

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés



Faculté des sciences et de la technologie Université
Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem

Thèse présentée pour l'obtention du
DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES
SPECIALITE : GENIE DES PROCÉDES

PAR

M^{elle} Nasséra SAÏM

**Traitement des liquides toxiques en écoulement film
par GLIDARC**

Date de soutenance : 02/06/2016 à 14:00h

Devant la commission de jury composé de :

Président :	EL Hadj ELANDALOUSSI	Professeur	Université de Mostaganem
Examineurs :	Abdelmadjid RAÏS	Professeur	Université de Sidi Belabes
	Noureddine GHALI	Maitres de Conférences A	Université de Saïda
Invité :	Ahmed ADDOU	Professeur	Université de Mostaganem
Encadreur :	Mouffok Redouane GHEZZAR	Professeur	Université de Mostaganem

ANNÉE UNIVERSITAIRE : 2015/2016

Dédicaces

À mon père

À ma mère

À mes frères et sœurs

À toutes ma famille

À tous ceux qui me sont chers

Je dédie ce modeste travail

Nasséra

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier le bon Dieu de m'avoir aidé à réaliser cette thèse.

*Le travail a été réalisé au Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement et de la Valorisation (S.T.E.VA), à l'Université de MOSTAGANEM, dirigé par le Professeur **F. ABDELMALEK**.*

*Mes vifs remerciements vont tout d'abord à Professeur **F. ABDELMALEK**, pour son suivi, pour son soutien, pour sa confiance et pour m'avoir fourni le cadre et les moyens nécessaires pour mener à bien ce travail de recherche, je lui suis profondément reconnaissante.*

*Je tiens à dire un grand merci à mon Encadreur Monsieur **R. M. GHEZZAR**, professeur à l'université de Mostaganem, pour toute l'aide et le soutien dans tous les instants. Merci pour sa disponibilité pendant les manipulations et sa patience durant la rédaction de cette thèse, ainsi que pour son encadrement... Bref, merci pour tout.*

*Je tiens à remercier Monsieur **A.ADDOU**, Professeur à l'université de Mostaganem, qui a bien voulu faire partie des membres de jury.*

*Je remercie Monsieur **H. EL ANDALOUSSI** professeur à l'université de Mostaganem, d'être mon président de jury, je lui exprime ma profonde reconnaissance et mes vifs remerciements.*

*Je suis infiniment reconnaissante à Monsieur **A. Raïs Professeur** à l'université de Sidi Belabes, pour l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté de faire partie du jury.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur **N. GHALI**, Maître de conférences A à l'université de Saïda, pour avoir accepté d'évaluer ce travail.*

Je voudrais aussi remercier ma famille, pour le soutien et l'aide inconditionnel qu'elle m'apporte chaque jour.

*Je ne saurais passer sous silence la cordiale collaboration dont j'ai bénéficiée de la part de mes collègues du Laboratoire de (S.T.E.VA), en particulier à **FATIMA, LEILA, NADIA, NABILA, ABDELLAH, SID-AHMED, ALI, AICHA, BATOUL, OUIZA, SAFIA, SOUMIA, et MERIEM**.*

Je voudrais remercier toute personne qui m'a aidé de près ou de loin à réaliser ce travail. Je remercie tous mes enseignants de chimie de l'université de Mostaganem.

*Enfin un immense merci à **S. SLAMANI** pour m'avoir supporté. Merci à toi d'avoir toujours été là à mes côtés quel que soit mon humeur. Merci de m'avoir soutenu et encouragé tout au long de cette thèse.*

LISTE DES ABRÉVIATIONS

C°	Degré Celsius
μM	Micromole
A	Absorbance
AG25	Acide Vert 25
BC	Bande de Conduction
BET	Brunauer Emet Teller
BV	Bande de Valence
COT	Carbone Organique Total
CT	Carbone Organique
DEC	Décoloration
DEG	Dégradation
DCO	Demande chimique en Oxygène
e-	électron
ENH	Electrode Normal à Hydrogène
eV	Electro Volts
GAD-FF	Gliding Arc Discharge-Falling Film
g L⁻¹	Gramme par Litre
H	Heure
I	Intensité du courant
IRTF	Infra Rouge à Transformée de Fourier
k_{app}	Constante de vitesse apparente
L	Litre
Mn	Minute
mL	Millilitre
POA	Procédé d'Oxydation Avancée
S	Seconde
UV	Ultra Violet
V	Volume
λ	Longueur d'onde (nm)

LISTE DES FIGURES

Chapitre I : Généralité sur les techniques électriques pour le traitement des eaux

Figure I.1. Tension de claquage obtenue pour différents gaz en fonction du produit p.d.....	2
Figure I.2. Température des électrons et des espèces lourdes dans le plasma.....	3
Figure I.3. Schéma des électrodes à barrière diélectrique.....	5
Figure I.4. Schéma des électrodes à effet couronne.....	5
Figure I.5. Phases caractéristiques de l'évolution d'une décharge glissante.....	6
Figure I.6. Mécanisme de formation des espèces en phase plasma.....	7
Figure I.7. Mécanisme de formation des espèces en phase plasma et liquide.....	8
Figure I.8. Répartitions des espèces en deux grandes familles en fonction de leurs durées de vie.....	9
Figure I.9 : Réacteur à film liquide tombant.....	18

CHAPITRE II PROCÉDURES ANALYTIQUES

Figure II.1 : Spectrophotomètre OPTIZEN 2021.....	27
Figure II.2. Courbe d'étalonnage des nitrites.....	31
Figure II.3. Courbe d'étalonnage des nitrates.....	32
Figure II.4. Compresseur d'air.....	34
Figure II.5. Analyseur multi N/C.....	34
Figure II.6. Schéma de principe de la spectroscopie XPS.....	35
Figure II.7 : Force régissant l'équilibre d'une goutte posée sur une surface.....	38
Figure II.8. Réflexion sur une interface de Fresnel.....	39
Figure II.9. Interféromètre de Michelson.....	40

Chapitre III : Traitement par glidarc de l'AG25 en solution aqueuse en écoulement film

Figure III.1 : Photographie globale du réacteur GLIDARC troisième génération.....	43
Figure III.2. Schéma du glidarc III - Coupe latérale.....	46

Figure III.3. Structure chimique de l'AG25.....	47
Figure III.4. Spectre d'absorption UV/Visible de l'AG 25 (80 μ M)	48
Figure III.5. Effet du pH sur la décoloration de l'AG25.....	48
Figure III.6. Les canaux de la plaque.....	51
Figure III.7. Variation de la décoloration(a) et de la dégradation(b) en fonction de nombres de cycles et des angles d'inclinaison. $\omega = 1 \text{ L.h}^{-1}$, $\Delta = 3 \text{ mm}$, $d = 5.5 \text{ cm}$, $V = 180 \text{ mL}$, $Q_{\text{air}} = 700 \text{ L h}^{-1}$	51
Figure III.8. Variation de la décoloration et de la dégradation en fonction de nombres de cycles et de la largeur des canaux. $\omega = 1 \text{ L.h}^{-1}$, $\alpha = 45^\circ$, $d = 5.5 \text{ cm}$, $V = 180 \text{ mL}$, $Q_{\text{air}} = 700 \text{ L h}^{-1}$, $\Delta_i = i \text{ mm}$	53
Figure III.9. Évolution de la décoloration et la dégradation en fonction de nombres de cycles a différent débit volumique $\alpha = 45^\circ$, $\Delta = 3 \text{ mm}$, $d = 5.5 \text{ cm}$, $V = 180 \text{ mL}$, $Q_{\text{air}} = 700 \text{ L h}^{-1}$, $\omega_i = i \text{ L.h}^{-1}$	54
Figure III.10. (a) Évolution du pH d'une eau distillée au cours du temps, (b) Évolution de la conductivité d'une eau distillée au cours du temps. $V = 180 \text{ mL}$, $Q = 700 \text{ L/h}$, $\alpha = 45^\circ$, et $d = 5,5 \text{ cm}$	55
Figure III.11. Évolution de la concentration des ions NO_2^- et NO_3^- formés lors du traitement de l'eau distillée. $V = 180 \text{ mL}$, $Q = 700 \text{ L/h}$, $\alpha = 45^\circ$ et $d = 5,5 \text{ cm}$	55
Figure III.12. (a) Évolution du pH de l'AG25 en fonction du temps de traitement. (b) Évolution de la conductivité de l'AG25 en fonction du temps de traitement.....	57
Figure III.13. Spectre UV/Visible en fonction du temps de traitement par GAD-FF.....	58
Figure III.14. Courbe d'étalonnage de l'AG25.....	59
Figure III.15. (a) Suivi de la concentration résiduelle en fonction du temps de traitement plasmagène; (b) Taux de décoloration en fonction du temps de traitement plasmagène.....	60
Figure III.16. Modélisation cinétique selon le pseudo premier ordre.....	61
Figure III.17. Schéma de l'interface Plasma- Film.....	63
Figure III.18. Évolution de la DCO en fonction du temps	64
Figure III.19. Evolution de la concentration résiduelle et de la dégradation pour les trois GAD $\alpha = 45^\circ$, $\omega = 1 \text{ L h}^{-1}$, $\Delta = 3 \text{ mm}$, $d = 5.5 \text{ cm}$, $Q_{\text{air}} = 700 \text{ L h}^{-1}$, $V = 180 \text{ mL}$	65

CHAPITRE IV

GAD-TIO₂ DE L'AG25 EN SUSPENSION ET SUPPORTÉ

Figure IV.1. La structure en cristal de TiO ₂	70
Figure IV.2. Mécanisme d'excitation et de fonctionnement d'un catalyseur.....	70
Figure IV.3. Mécanisme de dégradation d'une molécule organique.....	71
Figure IV.4. Optimisation de la dose de TiO ₂	76
Figure IV.5. Plasma-disparition de l'AG25 en présence de TiO ₂ en suspension (a) concentration résiduelle, (b) % décoloration.....	77
Figure IV.6. Plasma-dégradation de l'AG25 en présence de TiO ₂ en suspension (a) la dégradation, (b) % la cinétique de la dégradation.....	78
Figure IV.7. Schéma de la configuration interne de l'enceinte de pulvérisation cathodique magnétron et du principe de fonctionnement général.....	81
Figure IV.8. Spectre UV/visible d'AG25. (V = 180 mL, Q = 700 L.h ⁻¹ , d = 5.5 cm, α=45°, et ω=1L/h).....	83
Figure IV.9. Plasma- disparition de l'AG25 en présence de TiO ₂ supporté. (V = 180 mL, Q = 700 L.h ⁻¹ , d = 5.5 cm, α=45°, et ω=1L/h).....	84
Figure IV.10. Dégradation plasmacatalyse supporté de l'AG25. (V = 180 mL, Q = 700 L. h ⁻¹ , d = 5.5 cm, α=45°, et ω=1L/h).....	85
Figure IV.11. Mécanisme de transfert des espèces actives.....	87
Figure IV.12. Apparition des ions sulfates.....	90
Figure IV. 13. Spectre XPS d'un filament de l'AG25 supporté. Les lignes en pointillées et en rouge représentent les recompositions des pics.....	91
Figure IV.14. Spectre Infrarouge de TiO ₂	92
Figure IV.15. Spectres DRX de : TiO ₂ P25.....	93
Figure IV.16. Etude de la stabilité du TiO ₂ dans le traitement de l'AG25 α=45°, ω = 1 L h ⁻¹ , Δ = 3 mm, d = 5.5 cm, Q _{air} = 700 L h ⁻¹ , V= 180 mL.....	95
Figure IV.17. La concentration des métaux dans la solution d'AG25 a la fin du troisième cycle α = 45°, ω = 1 L h ⁻¹ , Δ = 3 mm, d = 5.5 cm, Q _{air} = 700 L h ⁻¹ , V= 180 mL.....	96

Sommaire

RESUME.....	1
INTRODUCTION GENERALE.....	1

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Généralité sur les techniques électriques pour le traitement des eaux

INTRODUCTION	1
I.1. Décharges électriques « plasma »	1
I.2. Réactivité dans les plasmas.....	2
I.2.1. Les collisions élastiques	2
I.2.2. Les collisions inélastiques	2
I.3. Amorçage de la décharge dans le gaz : Loi de paschen	2
I.4. Classification des plasmas	3
I.4.1. Les plasmas thermiques.....	4
I.4.2. Les plasmas non thermiques (froids).....	4
I.4.3. Les plasmas tièdes.....	4
I.4.3.1. Décharges à barrière diélectrique DBD.....	4
I.4.3.2. Décharge a effet couronne.....	5
I.4.3.3. Décharge glissante « GLIDARC ».....	6
a. Définition	6
b. principe du glidarc	6
c. Modèle physique de l'arc glissant.....	6
I.5. Production des espèces réactives en phase plasma.....	7
I.5.1. Nature des radicaux et des espèces stables formés dans la phase plasmagène.....	10
I.5.2. Espèces radicalaires et ioniques à courte durées de vie.....	10
I.5.3. Espèces stables à longue durée de vie	12
I.5.3.1. Espèces oxygénés.....	12
I.5.3.2. Espèces azotées.....	13
I.6. Paramètres influençant la formation des espèces en phase gazeuse	14
I.6.1. Puissance injectée.....	14
I.6.2. Nature du gaz plasmagène	14
I.7. Différentes applications du glidarc.....	15
I.7.1. Traitements des effluents gazeux.....	15
I.7.2. Traitement des effluents liquides.....	15
I.7.3. Traitement des surfaces.....	15
I.7.4. Destruction des microorganismes.....	15
I.8. Etat de l'art sur le traitement des liquides par le procédé plasma.....	15
I.8.1. Procédé GLIDARC.....	16
a. Dispositif du réacteur ouvert (type I).....	16
b. Dispositif avec réacteur fermé (type II).....	17
I.8.2. Performances des réacteurs glidarc.....	18
I.8.3. Démarche poursuivie dans cette thèse.....	18
I.9. Conclusion.....	19

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre II : Procédures analytiques

INTRODUCTION.....	26
II.1. Méthodologie analytique	26
II.1.1. Mesure de pH.....	26
II.1.2. Principe de la spectrophotométrie UV/Visible.....	26
II.1.3. Mesure de la Demande Chimique en Oxygène (DCO)	28
II.1.4. Dosage des nitrites – méthode de ZAMBELLI	29
II.1.5. Dosage des nitrates- Méthode de salicylate de sodium	31
II.1.6. Analyse par chromatographie ionique	33
II.1.7. Mesure du Carbone Organique Total (COT).....	33
II.1.8. Spectroscopie de Photons X (XPS).....	34
II.1.9. MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE (BET)	35
II.1.9.1. Préparation des échantillons.....	36
II.1.9.2. Opérations.....	36
II.1.10. L'angle de contact	37
II.1.11. L'ellipsométrie spectroscopique.....	38
II.1.11.1 Définition.....	38
II.1.11.2 Principe.....	39
II.1.12 Spectroscopie Infrarouge.....	39
II.1.13 Diffraction des rayons X.....	41
II. 2. Conclusion.....	41
Références bibliographiques.....	42

Chapitre III : Traitement par glidarc de l'AG25 en solution aqueuse en écoulement film

INTRODUCTION.....	43
III.1. Description de réacteur GLIDARC troisième génération	43
III.1.1. Générateur haute tension	44
III.1.2. Compresseur et debimetre	44
III.1.3. Barboteur	44
III.1. 4. Plaque d'écoulement (Δ , α).....	44
III.1.5. Pompe péristaltique (ω).....	45
III.1.6. Réservoir (V).....	45
III.1.7. Lés électrodes.....	45
III.2. Réacteur à film liquide tombant (GAD-FF)	46
III.3. OPTIMISATION DU NOUVEAU REACTEUR GLIDARC.....	47
III.3.1. Polluant	47
III.3.1.1. Généralité.....	47
III.3.1.2. Propriétés physiques et chimiques.....	47
III.3.1. 3. Spectre d'absorption UV/ Visible.....	47
III.3.1. 4. Influence du pH sur la décoloration de l'AG25.....	48
III.3.2. Mode opératoire.....	49
III.3.3. Les paramètres optimaux.....	49

III.3.3.1. Diamètre de la buse d'admission du gaz plasmagène (ϕ).....	50
III.3.3.2. Distance inter électrodes (e).....	50
III.3.3.3. Gaz plasmagène.....	50
III.3.3.4. Distance électrode-cible (d).....	50
III.3.3.5. Débit du gaz plasmagène (Q).....	50
III.3.3.6 Influence de l'angle d'inclinaison (α).....	50
III.3.3.7. Influence de la largeur du canal (Δ).....	52
III.3.3.8. Influence de la vitesse de circulation (ω).....	54
III.4.MISE EN ÉVIDENCE DES PROPRIÉTÉS DU PLASMA D'AIR HUMIDE.....	55
III.5. Traitement d'un film de solution aqueuse d'AG25 par plasma – GLIDARC III.....	57
III.5.1. Préparation des solutions.....	57
III.5.2. Suivi par spectrophotométrie UV/Visible.....	58
III.5.3. Évolution de la concentration résiduelle.....	59
III.5.4. Etude de la cinétique de la décoloration de l'AG 25.....	60
III.5.5. Suivi de la dégradation par DCO.....	63
III.6.Etude comparative.....	64
III.7.Conclusion.....	66
Références bibliographiques.....	67

Chapitre IV : GAD-TiO₂ de l'AG25 en suspension et supporté

INTRODUCTION.....	69
IV.1.La photocatalyse hétérogène.....	69
IV.1.1. Généralités.....	69
IV.1.2. Propriétés et applications du TiO ₂	69
IV.1.3. Principe de la photocatalyse.....	70
IV.1.4.Paramètre influençant la photocatalyse hétérogène.....	72
IV.1.4.1. Forme cristalline.....	72
IV.1.4.2. Etat de la surface.....	72
IV.1.4.3. Effet du pH.....	72
IV.1.4.4. Influence de la concentration en catalyseur.....	73
IV.1.4.5. Influence de la température.....	73
IV.1.4.6 Influence du support de photocatalyseur.....	73
a) Influence de la nature chimique du support.....	73
b) Influence de la géométrie du support.....	74
IV.1.5. TiO ₂ en suspension ou supporté.....	74
IV.2. Traitement plasmacatalyse hétérogène de l'AG25 en suspension.....	75
IV.2.1. Préparation des échantillons.....	75
IV.2.2 Détermination de la quantité optimale de TiO ₂	76
IV.2. 3. Cinétique de décoloration et de dégradation.....	77
IV.2.3.1. Évolution de la décoloration et la concentration résiduelle.....	77
IV.2.3.2. Etude de la dégradation.....	78
IV.3. Traitement plasmacatlytique de l'AG 25 supporté.....	79
IV.3.1. Dépôt de couche mince de TiO ₂ par pulvérisation.....	79
IV.3.1.1. Choix de la méthode de préparation.....	79
IV.3.1.2. Principe de fonctionnement.....	80
IV.3.2. Evaluation de l'activité plasmacatalytique.....	83
IV.3.2.1. Etude de la décoloration.....	83
a)Suivi par spectrophotométrie UV-visible.....	83

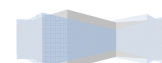
b) Evolution de la concentration résiduelle.....	84
IV.3.2.2. Etude de la dégradation.....	85
a)Suivi par COT.....	85
b) Apparition des ions sulfates.....	89
IV.3.3. Caractérisation du dépôt de TiO ₂	90
a)Caractérisation du dépôt de TiO ₂ en XPS.....	90
b) Spectroscopie Infrarouge.....	92
c) Diffraction des rayons X.....	92
IV.3. 4. Etude de la stabilité du dépôt.....	93
IV.3.5. Présence des ions métalliques.....	95
IV.4. Conclusion.....	97
Références bibliographiques.....	98
CONCLUSION GENERALE.....	104
ANNEXES.....	106

Résumé

Le colorant anthraquinonique Acide Vert 25 (AG25) a été traité par un plasma non thermique généré par un nouveau Glidarc, conçu pour le traitement des films liquides tombants. Les espèces gazeuses formées dans la décharge, et particulièrement les radicaux $\bullet\text{OH}$, induisent des effets d'oxydation assez forts pour dégrader les molécules réfractaires. Le nouveau design a été exclusivement mis en œuvre pour traiter des films liquides en écoulement continu. Des expériences d'optimisation ont pu déterminer les paramètres déterminants pour un fonctionnement plus efficace du nouveau dispositif. Dans ce dernier, la cellule en verre a été supprimée et remplacée par une plaque en acier inoxydable, lieu de la recirculation des liquides à traiter suivant une rainure permettant de véhiculer le film aqueux. La suppression de la cellule de verre a permis de s'affranchir de la réfrigération du liquide à traiter, ce qui permet de diminuer le coût du procédé en question. Toutes ces caractéristiques associées, encouragent à extrapoler le procédé en question à une plus grande échelle (pilote et/ou industrielle). Entre autre, ce procédé se prête facilement aux couplages avec les techniques de dépollution des eaux. Dans ce travail, le colorant AG25 a été traité par différents procédés, plasmachimie, et plasmacatalyse hétérogène (TiO_2 en suspension et supporté). Les résultats ont montré que les maximums de décoloration et de dégradation ont été atteints pour le traitement plasmacatalyse hétérogène supporté. La décoloration du film de colorant ($80 \mu\text{M}$) a atteint 98 % au bout de 60 mn et la COT a diminué de 73% pour le même temps de traitement. Par contre, en absence du catalyseur supporté, la décoloration était de 95 % au bout de 3 h de traitement, alors que la réduction de COT atteint 63% pour la même durée.

Le nouveau dispositif pour le traitement des films liquides est prometteur et peut faire l'objet d'une application à une plus grande échelle.

Mots clés : Plasma, GAD-FF, Film tombant, Dégradation, XPS, AG25, DRX, IRTF, TiO_2 supporté.

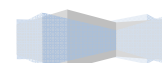


Abstract

The anthraquinone dye Acid Green 25 (AG25) was treated by a non-thermal plasma generated by a new GlidArc, designed for the treatment of liquid films falling. The gaseous species formed in the landfill, especially the radicals' $\bullet\text{OH}$, induce sufficiently strong oxidizing effects to degrade refractory molecules. The new design has been exclusively used to treat liquid films in continuous flow. Optimization experiments could determine the key parameters for more efficient operation of the new device. In the latter, the glass cell was removed and replaced by a stainless steel plate, instead of the recirculating liquid to be treated along a groove for conveying the aqueous film. Removal of the glass cell has to overcome the refrigeration from the process stream, which allows to decrease the cost of the process in question. All these features combined, encourage extrapolate the process in question to a larger scale (pilot and / or industrial). Among other things, this process lends itself easily to coupling with water decontamination techniques. In this work, the AG25 dye was treated by different process, plasmachime, plasmacatalyse heterogeneous (TiO_2 suspended and supported), and plasmacatalyse homogeneous (Fenton). The results showed that the maximum decolorization and degradation were achieved for the heterogeneous supported plasmacatalyse treatment. The dye film discoloration ($80 \mu\text{M}$) reached 98% after 60 min and the TOC fell by 73% in the same processing time. By cons, in the absence of the supported catalyst, discoloration was 95% after 3 h of treatment, while reducing TOC reached 63% for the same period.

The new device for liquid films of you treatment is promising and may be subject to an application on a larger scale.

Keywords: Plasma, GAD-FF, falling Film, degradation, XPS, AG25, XRD, FTIR, TiO_2 supported.

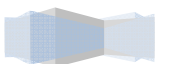


المخلص

تمت معالجة الملون (AG25) بواسطة بلازما غير الحرارية التي يولدها الجهاز الجديد، المصمم لمعالجة الملوثات السائلة العمودية السقوط. الأنواع الكيميائية الناتجة عن البلازما (الحالة الرابعة للمادة)، وخصوصا منها الراديكالية •OH لها تأثيرات مؤكسدة قوية بما يكفي لتحلل الجزيئات. وقد تم تصميم هذا الجهاز خصيصا لعلاج الملوث السائل الذي تتدفق باستمرار. فلقد تم إحداث تغييرات على الجهاز السابق. فهذا الأخير، تم تعويض غطاءه الزجاجي بصفحة من الفولاذ المقاوم للصدأ، فبدلا من استعمال حجم معين داخل الحوض الزجاجي، يتم الاستعانة بمضخة لضخ السائل ومروره عبر المسالك الموجودة في الصفحة. و هذا دون اللجوء إلى عملية التبريد. كل هذه الميزات المجتمعة، تجعل له أهمية صناعية، لكن في البداية يجب البحث عن القيم الأمثل الخاصة بالجهاز والتي تسمح بإعطاء نتائج أحسن في معالجة الملوثات. من جهة أخرى، قمنا بإضافة محفزات مثل TiO_2 لمعالجة الملون AG25، وأظهرت النتائج التي تم تحقيقها في إزالة اللون، و التفكك أن الملون يختفي تماما في وجود TiO_2 مطلي على الصفحة فكانت النتائج بعد 60 دقيقة و الخاصة بالملوث اختفاء كلي للمركبات العضوية و تحولها بفعل البلازما إلى مواد معدنية.

في الأخير يمكن استعمال هذا الجهاز الجديد في معالجة المياه الملوثة ' فهذا الأخير يمكن استعماله في المجال الصناعي.

الكلمات المفتاحية : بلازما , التدفق العمودي, الملون AG25, التفكيك, TiO_2 المطلي, GAD-FF , XPS , DRX





Introduction générale



Chapitre I

**Généralités sur les techniques électriques pour le
traitement des eaux**



Chapitre II

Procédures analytiques



Chapitre III

**Traitement par glidarc de l'AG25
en solution aqueuse en écoulement film**



Chapitre IV

**GAD-TiO₂ de l'AG25 en suspension
et supporté**



Conclusion générale



ANNEXES

Au cours du XX^{ème} siècle, les rejets domestiques et industriels ainsi que les pollutions d'origine agricole ont grandement contribué à la dégradation de la qualité des eaux de surface et souterraines. Ces diverses pollutions ne sont pas sans impact sur le milieu naturel et la santé humaine. Une réglementation de plus en plus stricte s'est progressivement mise en place au fil des ans. Pour répondre à ces contraintes, des efforts importants ont été portés vers la diminution des rejets polluants par la mise en place de technologies propres et la dépollution d'effluents gazeux et d'eaux usées avant leur rejet dans le milieu naturel.

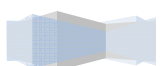
Depuis toujours, le traitement des eaux usées s'est fait de manière biologique. Se basant sur l'autoépuration naturelle des eaux, l'homme a alors construit des systèmes de traitement biologique de plus en plus perfectionnés. Cependant, les stations de traitement biologiques ne peuvent pas traiter les substances difficilement biodégradables ou toxiques. Actuellement, dû au faible éventail de technologies de traitement *in situ* disponibles pour le traitement d'effluents contenant entre 1 et 10 g/L de DCO, une grande quantité d'industries ne peuvent traiter les eaux usées correctement. Des solutions simples et peu coûteuses sont alors fortement exigées pour que ces dernières puissent remplir les conditions exigées.

Durant la dernière décennie, beaucoup de recherches ont porté sur une nouvelle classe de techniques d'oxydation: les procédés d'oxydation avancée (POA). Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluants organiques toxiques et "biologiquement récalcitrants". Ces procédés reposent sur la formation *in situ* des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que Cl_2 , ClO_2 ou O_3 . La caractéristique de non sélectivité vis à vis des substrats à attaquer, leur permet de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques.

Les techniques électriques sont de plus en plus utilisées pour générer ce type de radicaux. La décharge glissante appelée communément 'glidarc' est l'une de ces techniques, permettant des espèces plasmagènes réactives dont les propriétés sont essentiellement oxydantes et acidifiantes. Les deux premières générations de 'glidarc' fonctionnent en mode discontinu et en régime non permanent. Il est constitué de deux électrodes semi elliptiques soumises faisant partie d'un circuit électrique (9 KV, 0.1 A).

La flamme plasmagène, générée entre les deux électrodes, lèche la surface du liquide contenu dans une cellule à double paroi conçue en verre. Pour assurer la diffusion des entités oxydantes, la cible liquide est agitée magnétiquement par un barreau aimanté. Ce design est exclusivement utilisé à l'échelle du laboratoire et par conséquent ne peut faire l'objet d'une application à l'échelle pilote ou industrielle. À cette échelle, les volumes à traiter sont plus importants et le régime d'écoulement est continu. Pour atteindre cet objectif, nous avons remodelé le dispositif en question, ceci en procédant aux changements suivants : (i) la cellule en verre a été supprimée et remplacée par une plaque inoxydable, où le liquide à traiter s'écoule en film tombant par gravitation, (ii) une pompe péristaltique permettant la recirculation et le refoulement du liquide et (iii) les électrodes, composantes intrinsèques du 'glidarc', ont été maintenues dans le nouveau design, avec un léger changement de disposition.

Dans ce travail, le nouveau dispositif plasmagène pour le traitement des films liquides, a été utilisé pour la minéralisation des eaux renfermant un colorant anthraquinonique acide vert 25 (AG25).



Afin de cerner le sujet, le manuscrit a été scindé en deux grandes parties. La première est bibliographique et comporte un chapitre. Dans sa deuxième expérimentale, nous passons en revue l'essentiel des résultats obtenus lors de cette thèse.

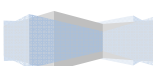
Dans la première partie du mémoire (chapitre I), nous présentons une synthèse bibliographique sur les décharges électriques particulièrement le plasma d'air humide.

Dans le second chapitre, nous avons précisé les différentes méthodes expérimentales employées lors de cette étude.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats de l'optimisation du nouveau réacteur par le dosage des ions nitrites, et nitrates, ainsi les résultats de l'oxydation du film tombant d'AG25, par le plasma.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de la dégradation en solution aqueuse d'AG25, par le procédé plasma/ TiO_2 en suspension et supporté.

Le travail se termine par une conclusion qui récapitule les principaux résultats obtenus au cours de cette étude.





Chapitre I

**Généralités sur les techniques électriques pour le
traitement des eaux**

**CHAPITRE I :
GÉNÉRALITÉ SUR LES TECHNIQUES ÉLECTRIQUES POUR LE TRAITEMENT
DES EAUX**

INTRODUCTION

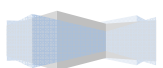
L'objectif de ce premier chapitre est d'effectuer une courte synthèse bibliographique sur les différentes décharges électriques à pression atmosphérique. Ces décharges électriques générant un plasma froid hors équilibre, nous commençons dans un premier temps par quelques rappels et généralités sur les plasmas. Nous rappellerons les différents paramètres et processus physiques qui interviennent au sein des plasmas et qui permettent ainsi de les classer. Dans un second temps, nous allons présenter les décharges glissantes.

I.1. Décharges électriques « plasma »

Le plasma est le quatrième état de la matière représentant près de 99% de l'univers, ils existent soit à l'état naturel (couronne solaire, soleil intérieur des étoiles, ionosphère, intérieur des nains blanches...), soit au laboratoire ou ils sont généralement produits par des décharges électriques [1]. Cette dénomination a été employée pour la première fois par les américains I. LANGMUIR et L.TONKS pour décrire la région centrale d'une décharge électrique. En fait, le plasma est considéré comme un système ouvert en interaction avec la source d'énergie (générateur électrique), la source de gaz et les parois du réacteur chimique. Ce gaz ionisé renferme des atomes et des ions dans l'état fondamental ou dans l'état excité, des électrons et des photons qui proviennent de la désexcitation des états excités [2].

Les espèces légères sont les électrons qui sont fortement accélérés par les champs électriques ou magnétiques alors que les espèces lourdes sont constituées par des ions, des molécules, des radicaux et des atomes. Toutes ces espèces sont dans des états électroniques excités, ou bien à l'état fondamental donnant lieu à des mélanges d'espèces artificiels, instables et complexes constituant le plasma [3].

De nos jours, les décharges électriques dans les gaz suscitent un regain d'intérêt qui tient à leurs applications potentielles, déjà mises en œuvre au laboratoire et dans l'industrie, comme le LASER, panneaux d'affichage, microélectronique, sidérurgie, traitement de surface et dépollution des effluents gazeux et liquides. Ces applications sont basées sur l'utilisation des espèces présentes dans le plasma, telles que les électrons, les ions et les espèces neutres.



I.2. Réactivité dans les plasmas

Dans les plasmas se trouvent des particules qui rentrent en collisions les une avec les autres [4]. Ceci peut être généré en fournissant de l'énergie à un gaz, en appliquant par exemple un champ électrique intense conduisant à l'ionisation du gaz. Cette dernière se fait par le transfert de l'énergie cinétique des électrons aux molécules neutres du gaz, et dans ce cadre il existe deux types de collisions entre ces éléments :

I.2.1. Les collisions élastiques, sont responsables de la conduction et de la diffusion de la chaleur. Elles conduisent essentiellement à un changement de trajectoire des particules et des transferts d'énergie cinétique, sans modification des énergies internes [5].

I.2.2. Les collisions inélastiques, sont responsables de changements au niveau de l'énergie interne des molécules, de la nature des particules (ionisation, dissociation, attachement électronique, etc.), en fonction de l'énergie cinétique des électrons. Ces collisions participent à la réactivité chimique des plasmas [5].

I.3. Amorçage de la décharge dans le gaz : Loi de Paschen

La tension de claquage définie par la tension minimale pour déclencher une décharge, la pression du gaz et la distance inter-électrode jouent un rôle déterminant sur l'amorçage de la décharge. La relation qui lie ces trois grandeurs est appelée : **la loi de Paschen**. Cette loi qui dépend de la nature du gaz plasmagène est représentée par la courbe caractéristique (figure I.1)

$U_c = f(p.d)$, où p est la pression du gaz en pascal et d la distance inter-électrode en m [6].

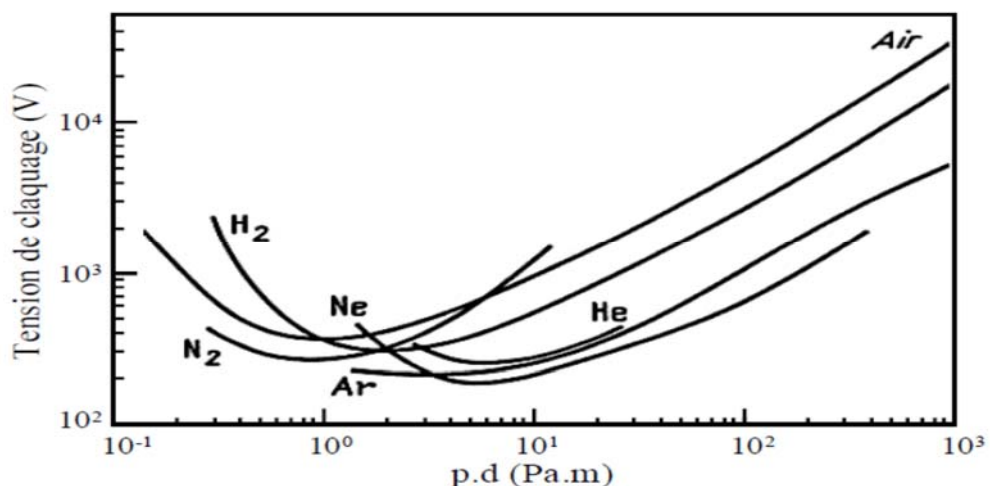
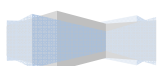


Figure I.1. Tension de claquage obtenue pour différents gaz en fonction du produit $p.d$



L'enseignement qui peut ressortir de la (figure I.1) est qu'à pression atmosphérique ($p = 1,013 \times 10^5$ Pa), les courbes qui représentent les différents gaz passent par un minimum pour une distance inter électrode d'environ $10 \mu\text{m}$ ($p \cdot d = 0,5$ à 5 environ). Ceci nous indique que la production de décharges à pression atmosphérique dans des conditions usuelles ($d \geq 1\text{mm}$), la tension de claquage est une fonction croissante de la distance inter électrode.

I.4. Classification des plasmas

Au sein du plasma, il n'y a pas toujours un équilibre thermodynamique entre les espèces mais un état stationnaire dans lequel chaque espèce de particules a une énergie caractérisée par une température T . Celle-ci est définie par l'énergie cinétique moyenne [7].

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

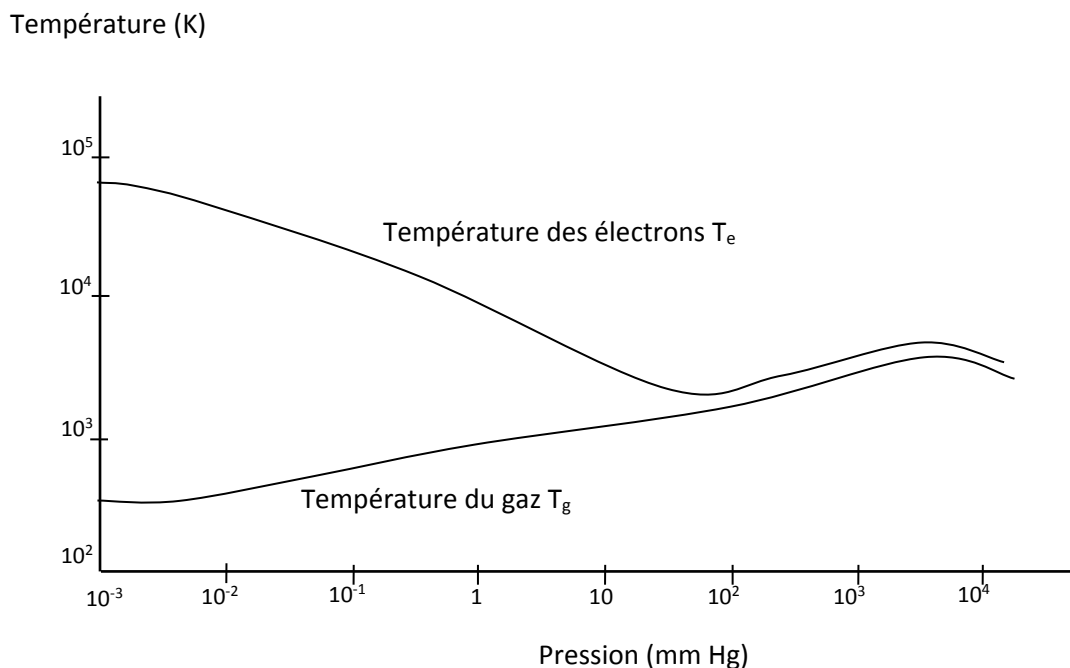
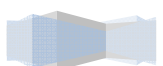


Figure I.2. Température des électrons et des espèces lourdes dans le plasma.



D'après la (figure I.2), il existe deux grands types de plasmas, les plasmas thermiques dans le domaine des hautes pressions et les plasmas froids aux basses pressions [7,8].

I.4.1. Les plasmas thermiques

Les plasmas thermiques sont obtenus à hautes pressions ($P \geq 1$ atm) et à des températures élevées [9]. Ils sont riches en ions et sont caractérisés par un équilibre thermodynamique local (ETL) réalisé entre les électrons et les espèces lourdes. Leurs températures avoisinent les 10000 K. Ces plasmas nécessitent des énergies considérables, et ils sont générés le plus souvent au moyen des torches à plasma et d'arcs électriques [7].

I.4.2. Les plasmas non thermiques (froids)

Ce sont des plasmas obtenus sous pression réduite (10^{-1} atm), qui sont hors équilibre thermodynamique. La température électronique est beaucoup plus élevée que la température du gaz qui ne dépasse pas les 1000 K ; ces plasmas sont générés au moyen des décharges luminescentes, des décharges radiofréquences et des décharges micro-ondes [9].

I.4.3. Les plasmas tièdes

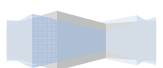
Il existe une troisième catégorie de plasma où l'ETL n'est pas rigoureusement réalisé et elle est difficile à répertorier dans le diagramme de la (figure I.2). En effet, ce type de plasma a la particularité d'être généré à pression atmosphérique avec une température proche de la température ambiante. Certains auteurs l'appellent plasma tiède. Il est obtenu via l'effluvage électrique qui regroupe quelques techniques intéressantes : décharge à barrière diélectrique (DBD), décharges à effet couronne et décharge glissante.

Cette dernière nous intéresse essentiellement à cause de sa simplicité, sa facilité de mise en œuvre et son coût peu élevé, comparée aux autres procédés d'oxydation [9].

I.4.3.1. Décharge à barrière diélectrique (DBD)

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

Le diélectrique permet d'éviter le passage à un régime d'arc et assure un fonctionnement transitoire de la décharge. Lorsque la tension appliquée aux électrodes est suffisamment importante, des phénomènes d'ionisation par effet d'avalanche apparaissent. Les électrons naturellement présents dans le gaz vont être accélérés par le champ électrique et vont, par collision, créer de nouveaux électrons : c'est la phase d'avalanche. Les charges apparues modifient localement le champ électrique.



Ces charges, en se propageant selon les lignes de champ, laissent une trainée ionisée (streamer) qui correspond au canal d'une micro-décharge dont le rayon est d'environ 100 μm .

La durée de vie d'une micro-décharge est de l'ordre de la dizaine de nanosecondes [10].

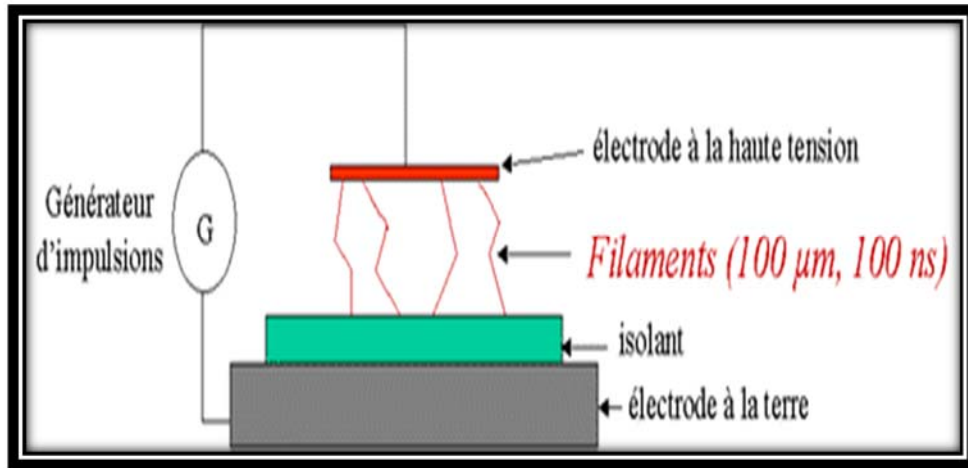


Figure I.3. Schéma des électrodes à barrière diélectrique

I.4.3.2. Décharge à effet couronne

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

La création du canal ionisé (streamer) est identique à celle observée dans une DBD. Mais l'extinction de la décharge se produit dans les zones où le champ électrique est trop faible pour maintenir l'ionisation [10].

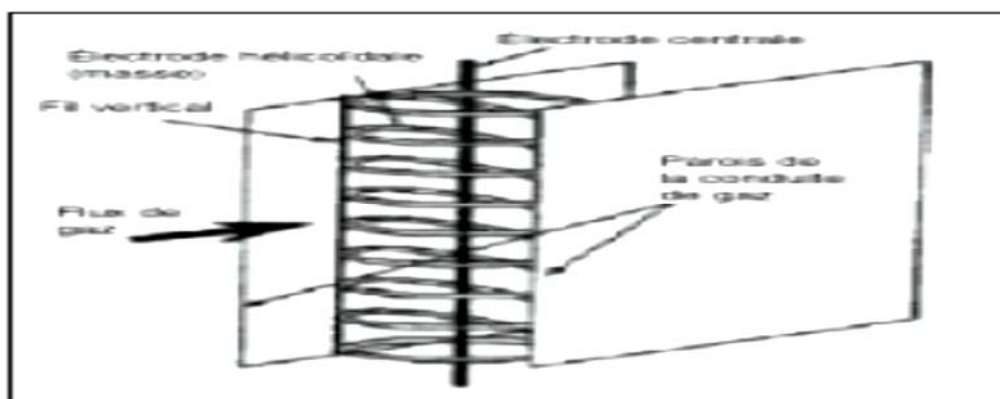
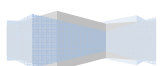


Figure I.4. Schéma des électrodes à effet couronne.



I.4.3.3. Décharge glissante « GLIDARC »

a. Définition

Le glidarc est un plasma non thermique obtenu par effluage électrique du type arc glissant. Contrairement à la décharge couronne, cette technique permet d'utiliser de fortes puissances (plusieurs kW) [11], et par conséquent une production plus importante d'espèces actives. Ces critères permettent d'envisager des applications industrielles en vue de dépollution.

b. Principe du glidarc

Ce type de dispositif a été proposé par Czernichowski (GREMI, Orléans) [12,13]. Le principe de base consiste à appliquer une différence de potentiel très élevée de l'ordre de 9 KV entre deux électrodes divergentes disposées symétriquement autour d'un flux gazeux. Un arc électrique s'amorce au minimum d'écartement des électrodes, et glisse, sous l'effet du flux, le long de celle-ci tout en s'allongeant grâce à leur divergence [14]. La décharge génère ainsi un panache très riche en espèces actives. Lorsque la longueur, et donc la résistance électrique de la décharge, est suffisamment élevée, cette dernière s'éteint et une nouvelle décharge prend naissance au minimum d'écartement. Cette nouvelle décharge peut aussi court-circuiter la précédente.

C. Modèle physique de l'arc glissant

Il a été développé par Fridman. [15,16] Il repose sur l'acquisition simultanée, par le système, de deux propriétés différentes : celle d'un plasma thermique en équilibre et celle d'un plasma « froid » hors équilibre. Ces deux types distincts peuvent être délimités dans l'espace par rapport au point d'amorçage de l'arc électrique, comme le montre la figure (I.5)

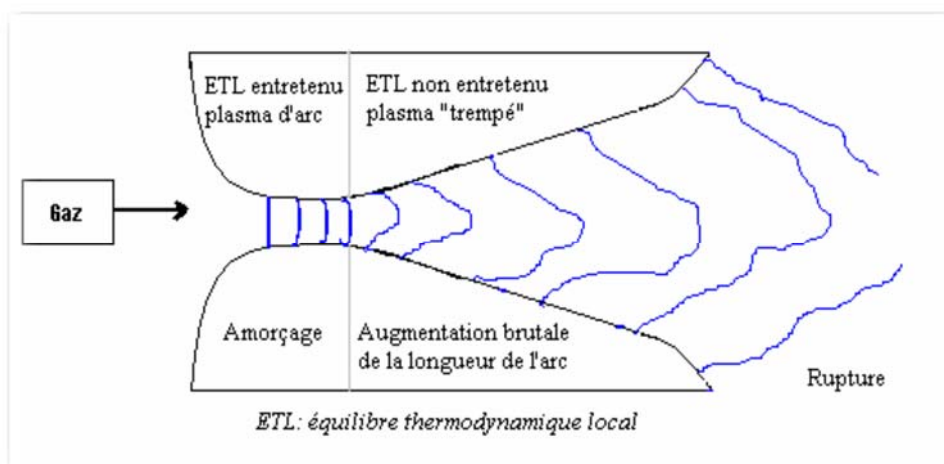
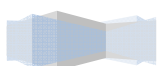


Figure I .5 . Phases caractéristiques de l'évolution d'une décharge glissante.



Dans la zone d'amorçage de l'arc électrique, l'énergie fournie par le générateur à haute tension, dépensée dans l'arc par effet joule, compense la puissance évacuée par conduction thermique. Cette phase est en équilibre thermodynamique, par conséquent la température des électrons est égale à celle des particules lourdes.

Au fur et à mesure que l'arc s'étale le long des électrodes, la puissance électrique dissipée par effet joule ne compense plus la puissance évacuée par conduction thermique. La décharge évolue brutalement vers un plasma hors équilibre. La température des électrons, 10000 K, est plus importante que celle des espèces lourdes, 1500-3000 K. Au cours de cette deuxième phase, l'effluve électrique débute. 75 à 80 % de l'énergie totale mise en jeu dans la décharge est dépensée dans la phase hors équilibre.

I.5. Production des espèces réactives en phase plasma

Sous l'effet donc d'un champ électrique généré entre au moins deux électrodes, on parvient à produire des électrons qui sont des vecteurs des plusieurs réactions d'amorçage et de la formation des espèces au sein d'une décharge plasma. Ceci tant pour les plasmas thermiques que pour les plasmas non thermiques [17].

Les différents types de réactions qui se produisent au sein du plasma peuvent donc se regrouper en termes de réactions d'excitation, d'ionisation, de dissociation, de recombinaison et d'autres. Ces réactions se regroupent en deux grands processus : le **processus primaire** étroitement lié à la physique de la décharge et le **processus secondaire** (figure I.6) [17-18].

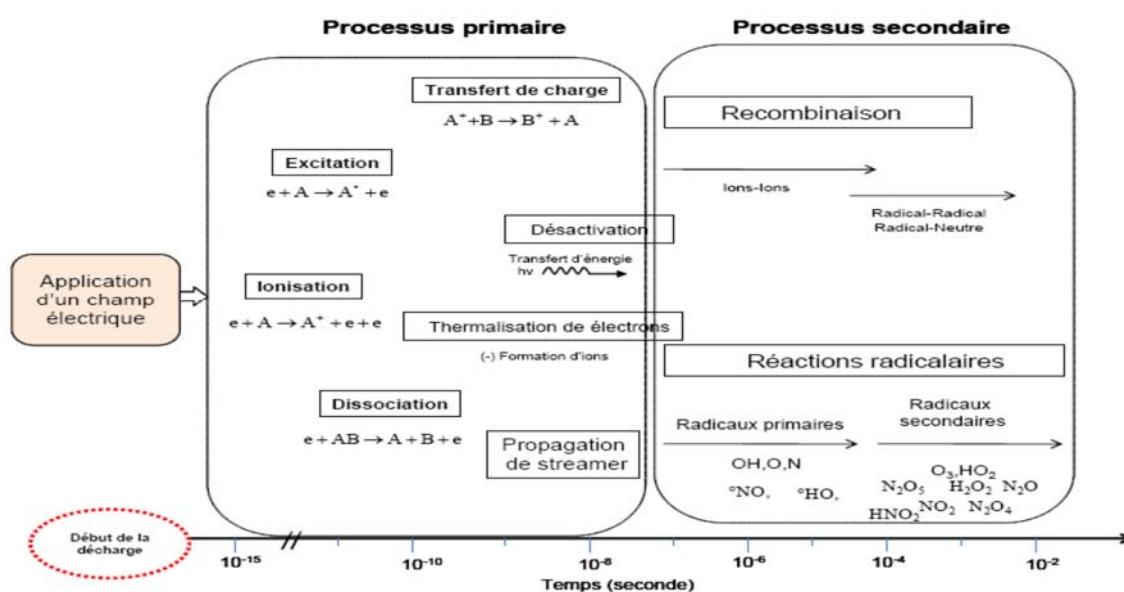
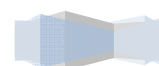


Figure I.6. Mécanisme de formation des espèces en phase plasma.



Le processus primaire regroupe des réactions d'ionisations et d'excitation initiées par les électrons produits en appliquant une différence de potentiel appropriée, suivie des réactions de transfert de charge et la propagation du streamer. Le temps de durée des phénomènes qui gouvernent le processus primaire est de l'ordre de la nanoseconde (ns). L'efficacité de ce processus est fonction de la nature de la décharge, du type du courant utilisé, des formes et de la nature des électrodes [19, 18, 20]. Les principales espèces résultantes du premier processus en ce qui concerne les plasmas atmosphériques sont les électrons, des radicaux atomiques, et des espèces ioniques ayant des charges positives et négatives.

Le second processus qui est la partie chimique du plasma est la suite logique des espèces produites dans le premier processus. C'est dans ce processus que les importantes réactions de formation des espèces actives et oxydantes ont lieu, Ces espèces peuvent se former par recombinaison des espèces et par des réactions radicalaires. Le temps maximum nécessaire de la création de ces espèces avoisine la milliseconde (ms).

Une fois, les espèces actives et réactives formées en phase gazeuse, elles peuvent soit se transférer en phase liquide pour former d'autres espèces réactives nouvelles et/ou accroître la concentration de certaine espèces : on peut rassembler ces interactions avec le liquide par un **troisième processus** (processus tertiaire). Voir figure (I.7).

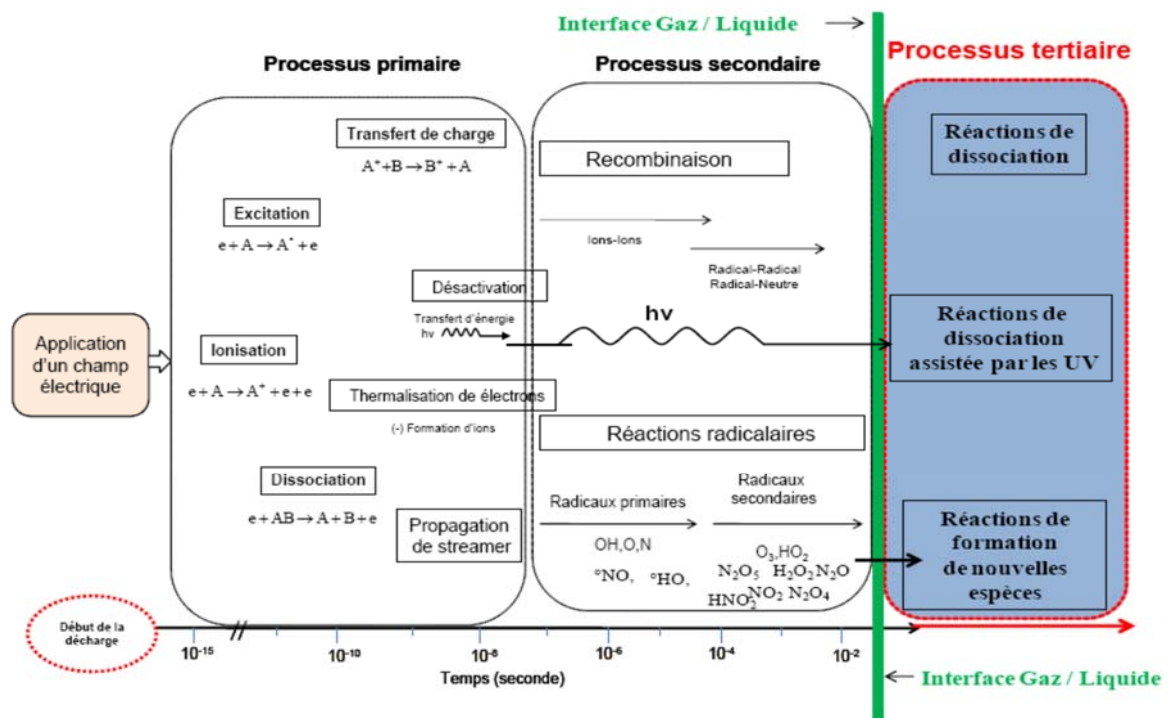


Figure I.7. Mécanisme de formation des espèces en phase plasma et liquide.

D'une manière générale, les espèces créées en phase gazeuse de la décharge peuvent se regrouper en deux grandes familles en fonction des de leurs durées de vie. La figure (I.8) nous montre les zones probables de ces deux familles.

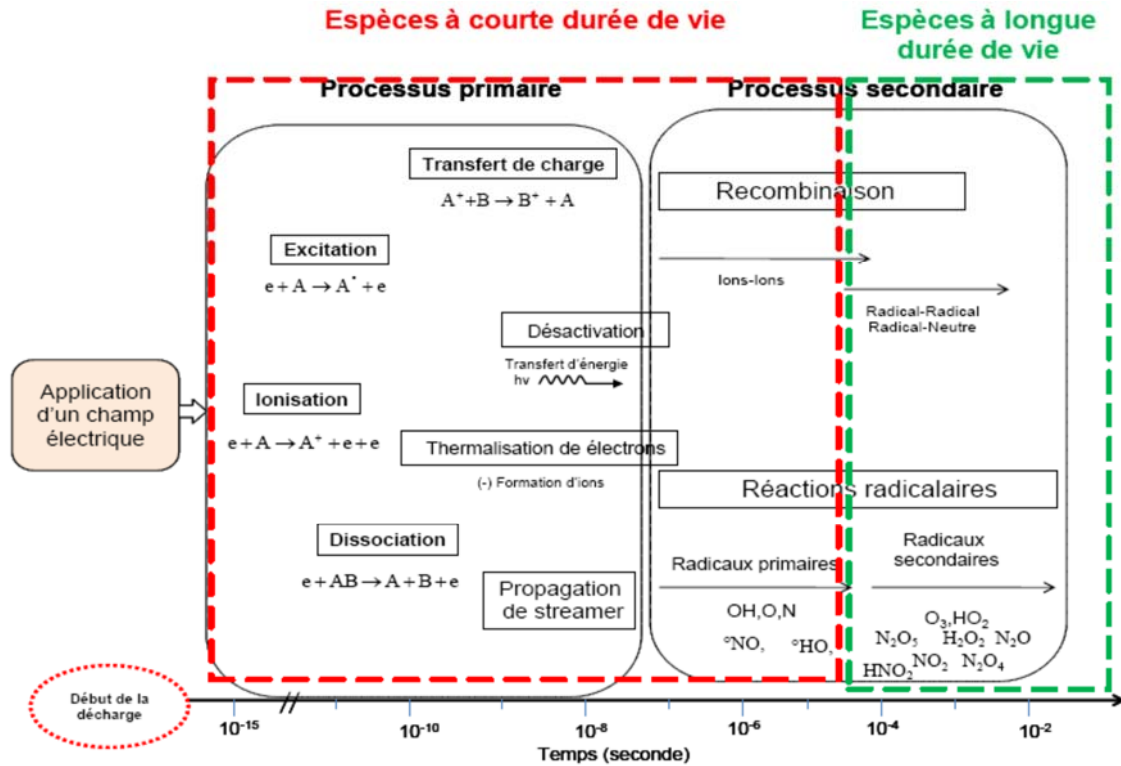
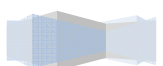


Figure I.8. Répartitions des espèces en deux grandes familles en fonction de leurs durées de vie

La famille des espèces très réactives à courte durée de vie et instable : Dans cette famille on peut avoir des radicaux atomiques et poly atomiques (exemple dans un plasma d'air humide, on peut avoir les $\bullet\text{OH}$, $\text{O}\bullet$ etc.)

La famille des espèces à longue durée de vie : Ces espèces sont plus stables que les espèces à courte durée de vie (dans un plasma d'air sec, l' O_3 et les NO_x sont des exemples typiques). Les espèces formées en phase gazeuse dépendent fortement de la nature du gaz plasmagène.

Pour la suite de cette partie, nous nous intéresseront essentiellement aux espèces créées par les plasmas non thermiques d'air sec ou humide. L'air étant est un gaz plasmagène très complexe compte tenu de sa composition (oxygène, azote et/ou H_2O , etc.), chaque molécule du milieu produira des réactions d'excitation, d'ionisation, de dissociation, d'attachement par des chocs avec des électrons fortement accélérés.

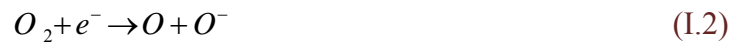


I.5.1. Nature des radicaux et des espèces stables formés dans la phase plasmagène

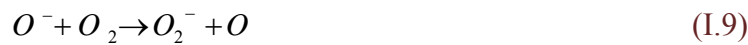
La spectroscopie d'émission effectuée sur les décharges plasmas non thermiques révèle la présence de radicaux monoatomiques (O^{\bullet} , H^{\bullet} pour de l'air humidifié, etc.), des radicaux et d'ions poly atomiques comme NO^+ , H^{\bullet} , OH^{\bullet} , $\bullet HO_2$, et d'espèces stables comme le NO , O_3 , NO_2 , NO_3 , N_2O_5 , etc. [21,20-22]

I.5.2. Espèces radicalaires et ioniques à courte durées de vie

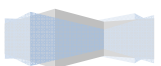
Par définition, les radicaux sont des espèces suffisamment instables (courte durée de vie) possédant au moins un électron célibataire [23]. De prime abord, les molécules présentes dans l'air sec (N_2 , O_2) peuvent se dissocier immédiatement après avoir subit une excitation par les électrons énergétiques produits par le plasma selon les mécanismes suivants [23, 20, 24-25] :



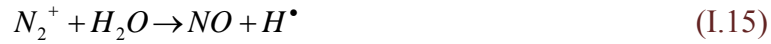
Les molécules monoatomiques (neutres, chargées ou radicaux) formées, peuvent initier la formation d'autres espèces à courte durées de vie comme les ions O^+ , O_2^- , NO^+ suivant les réactions :



Si la décharge est établie dans l'air humidifié qui comporte une certaine teneur en eau, certaines réactions supplémentaires peuvent se produire favorisant la formation des radicaux (H^{\bullet} , OH^{\bullet} , $\bullet OH_2$).



Le radical H^\bullet peut se former suivant les réactions :

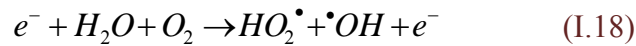
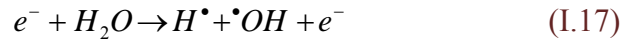


La formation des radicaux hydroxyles ($\bullet OH$), est attribuée à trois processus essentiels qui impliquent la molécule d'eau [26, 27, 28] :

-Attachement électronique :



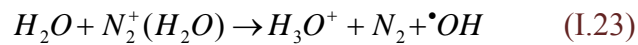
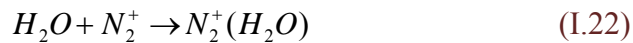
-Dissociation par impact électronique :



-Dissociation de la molécule d'eau par $O(^1D)$:



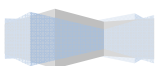
En outre, les espèces obtenues par dissociation directe des molécules N_2 et O_2 peuvent réagir directement avec la molécule d'eau pour former le radical OH^\bullet en phase gazeuse suivant les réactions [29,30, 31] :



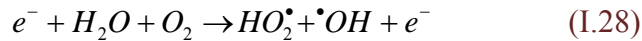
En plus des radicaux NO et $\bullet OH$, les radicaux HO_2^\bullet sont susceptibles d'être formés en plasma atmosphérique (air humide). Ce radical se forme par recombinaison du radical H^\bullet et de la molécule d'oxygène.



Le radical HO_2^\bullet peut également se former par la recombinaison de l'ozone avec OH^\bullet selon la réaction :



Les radicaux OH• peuvent aussi se former par des réactions radicalaires (I.27) et par des réactions de dissociation par impact électronique de la molécule d'eau en présence de l'oxygène (I.28) :



I.5.3. Espèces stables à longue durée de vie

Les espèces à longue durée de vie pouvant se former en phase plasma non thermique d'air (air sec ou air humide) peuvent être regroupées en deux catégories :

- les espèces oxygénées
- les espèces azotées

I.5.3.1. Espèces Oxygénées

L'ozone et le H₂O₂ sont les espèces oxygénées réactives à longue durée de vie les plus prépondérantes en phase plasma non thermique dans de l'air sec et humide.

- Formation de l'ozone [32, 33-34]

Généralement les plasmas non thermiques conduisent à la production de l'ozone à travers la présence de l'oxygène atomique libre issu de l'ionisation de la molécule de dioxygène (I.4).

Le radical libéré va se recombiner avec le dioxygène (O₂) pour former l'ozone selon l'équation (I.29) :

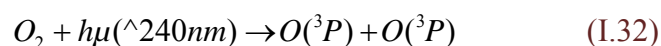


L'ozone peut aussi se former par transfert de charge suivant les réactions :

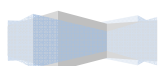


La présence des rayonnements UV dans la décharge peuvent également favoriser la formation de l'ozone. Le mécanisme est le suivant :

- Dissociation de la molécule de dioxygène (O₂) sous l'action des rayonnements UV suivant la réaction :



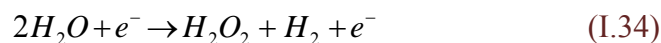
- L'oxygène formé (O (^3P)) se recombine avec le dioxygène pour former la molécule de l'ozone



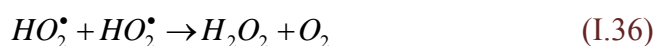
- Formation du H₂O₂ [19, 35, 31]

Plusieurs mécanismes conduisent à la formation du H₂O₂ (peroxyde d'hydrogène) communément appelé eau oxygénée. On peut avoir entre autres :

- Par impact électronique de la molécule d'eau suivant la réaction



- Par recombinaison des radicaux OH[•] et des radicaux [•]HO₂



- Par recombinaison du radical [•]HO₂ avec le H₂

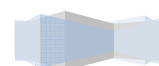
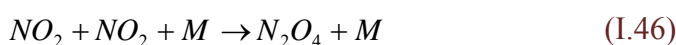


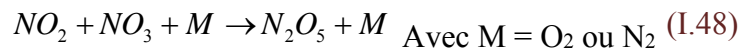
I.5.3.2. Espèces azotées [32,23, 36,37]

Les atomes N qui résultent de la dissociation de la molécule d'azote vont déclencher une chaîne de création des divers oxydes d'azotes. Parmi ces oxydes, on peut citer le NO qui peut être considéré comme un radical stable. Les mécanismes de formation du monoxyde d'azote sont variés, on peut néanmoins énumérer quelques uns :

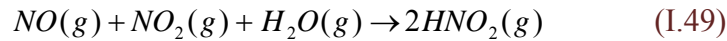


Le NO formé, peut se recombinaison ou réagir avec certaines espèces oxygénées pour former d'autres espèces azotées dérivées tels que : le NO₂, N₂O₄, N₂O₅, N₂O₃, NO₃ etc. Les équations présentées sont les synthèses des réactions communes à tous les modèles élaborés pour décrire la cinétique de décomposition de l'azote. Ces équations sont :





La présence de la vapeur d'eau dans la zone de décharge, peut également favoriser la formation du HNO₂ dans la phase gazeuse suivant la réaction :



I.6. Paramètres influençant la formation des espèces en phase gazeuse

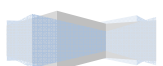
La production des espèces réactives dans un plasma dépend de la puissance injectée dans la décharge et de la nature du gaz plasmagène utilisé [38].

I.6.1 Puissance injectée

Pour générer une décharge plasmagène, le premier geste technique à effectuer c'est mettre les deux bornes d'électrodes sous tension, ce qui va engendrer une puissance électrique. Certaines décharges nécessitent un apport élevé en puissance et d'autres n'ont besoin que de faibles apports énergétiques, ce qui affecte la variation de la thermique de la décharge. La température influence drastiquement la nature, la réactivité et la stabilité de certaines espèces. Les travaux de B. Eliasson et al (1991) [39] ont montré que pour une densité d'énergie faible correspondant à des températures faibles, on produirait majoritairement l'ozone au dépend des oxydes d'azotes. Quand la densité d'énergie augmente (température élevée), la production d'ozone dans la décharge diminue : à forte énergie, la production des oxydes d'azotes est favorisée.

I.6.2 Nature du gaz plasmagène

La nature des espèces générées par la décharge est directement liée à la composition du gaz plasmagène utilisé [38]. Pour l'oxygène, on produirait les espèces oxygénées telles que le radical O[•], l'ozone (O₃), etc. Par contre, si l'on utilise de l'air sec (N₂+O₂), on aura une interaction entre les molécules de l'azote et de l'oxygène pour former des espèces tels que : O[•], O₃, NO_x, N[•], [•]NO, etc. Si la décharge est établie dans l'air humide, d'autres interactions supplémentaires entre l'O₂, le N₂ et le H₂O peuvent exister et favoriser par la suite la formation de nouvelles espèces très réactives telles que : les radicaux [•]OH et [•]OH₂ [39].



I.7. Différentes applications du Glidarc

Des études récentes ont établi la possibilité d'utiliser le plasma Glidarc pour réaliser des réactions en phase liquide, gazeuse et solide et de les adapter à la dépollution des composés organiques

I.7.1. Traitements des effluents gazeux

Plusieurs études ont porté sur l'utilisation des décharges glissantes pour le traitement des polluants à l'état gaz. Czernichowski. A a permis de montrer l'efficacité du Glidarc pour la destruction de l'hydrogène sulfuré (H₂S) et des mercaptans dans l'air avec une efficacité avoisinant les 100% moyennement un coût énergétique relativement faible [40]. D'autres équipes se sont intéressées au traitement des composés organiques volatiles [41,42]. Les résultats obtenus prouvent l'efficacité des décharges glissantes pour la dégradation de ce type de composés.

I.7.2. Traitement des effluents liquides

Le Glidarc a été notamment utilisé pour les traitements des effluents liquides. On cite par exemple le la minéralisation du tributylphosphate (TBP) qui présente un taux d'efficacité de dégradation de l'ordre de 45% [43] ou encore la minéralisation de la nicotine utilisée comme un insecticide où on note une dégradation de 50% de ce polluant en 5 heures de traitement [44]. Doubla. A et al. 2007 ont montré aussi que le Glidarc s'avère aussi efficace pour la dépollution et la biodécontamination d'effluents de brasserie [45]. En 10 minutes de traitement seulement, la Demande Biologique en Oxygène diminue de 98 % pour l'effluent le plus chargé.

I.7.3. Traitements des surfaces

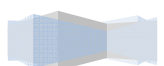
Le Glidarc a été utilisé comme dispositif expérimental de simulation de la corrosion atmosphérique de différents métaux [46-47]. En effet, il a permis d'étudier l'oxydation accélérée de ces matériaux et de tester le pouvoir protecteur des inhibiteurs de corrosion à la surface.

I.7.4. Destruction des microorganismes

Le Glidarc permet aussi de détruire les microorganismes tels que *Erwina spp* et *staphylococcus epidermidis* [48-49]. D'après ces études, on élimine totalement ces bactéries sans apparition de colons résistants en quelques minutes seulement de traitement.

I.8. État de l'art sur le traitement des liquides par le procédé plasma

Nous présentons dans cette partie une brève bibliographie sur le procédé plasma de type Glidarc utilisé dans notre laboratoire **STEVA** pour la dépollution des liquides.



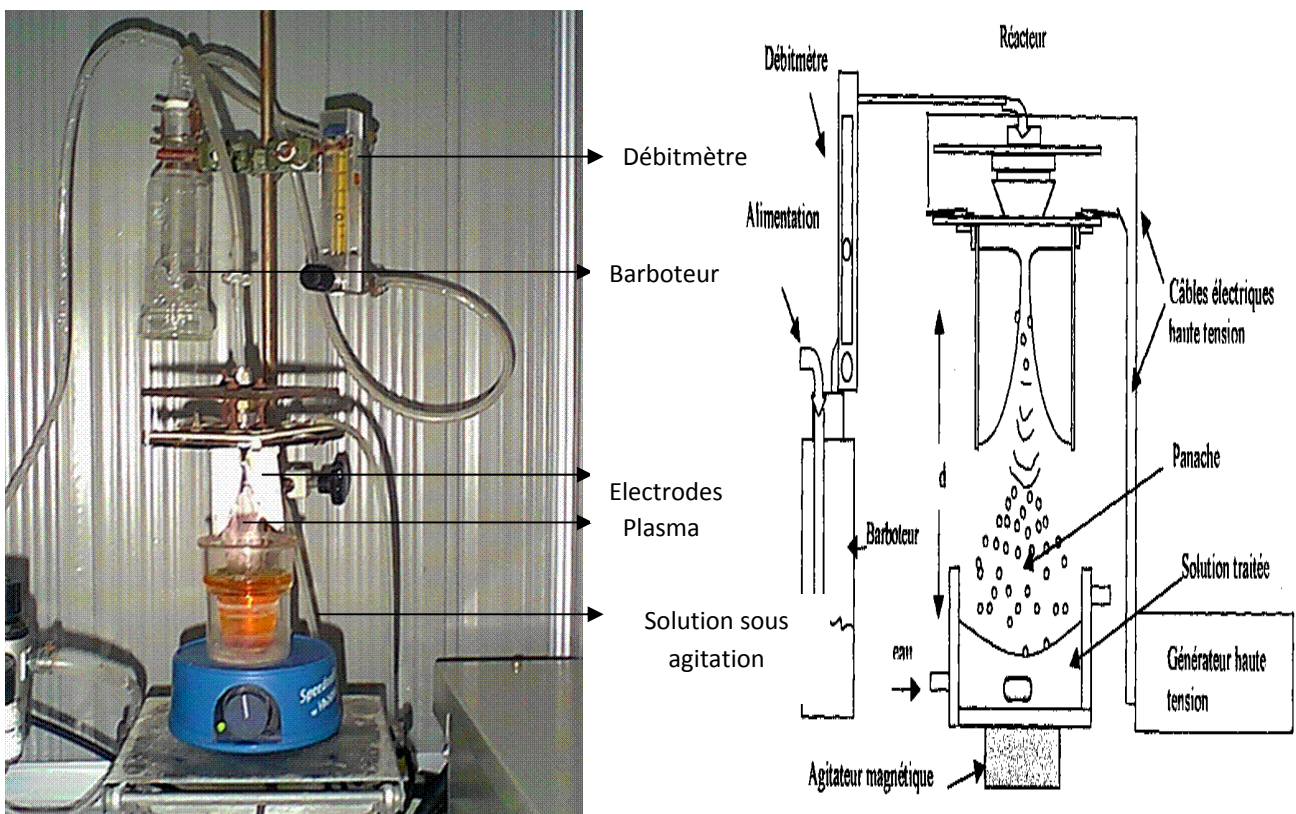
I.8.1. Procédés Glidarc

L'utilisation du procédé Glidarc pour la dépollution a pris un essor important après les travaux de Czernichowsky sur le traitement des gaz [46]. Dès lors, plusieurs configurations appliquée pour le traitement des liquides ont vu le jour.

Nous disposons dans notre laboratoire (STEVA) de deux types de dispositifs plasmagènes : le premier doté d'un réacteur ouvert (Réacteur type I), le second fonctionnant avec un réacteur fermé (Réacteur de type II)

a) Dispositif du réacteur ouvert (Type I) :

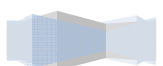
La **photographie I.1** représente un dispositif adapté aux traitements des solides et liquides, mais possède un majeur inconvénient, une évaporation importante de la solution à traiter et la perte des espèces plasmagènes limitant la réactivité, de même que le temps de traitement.



(a)

(b)

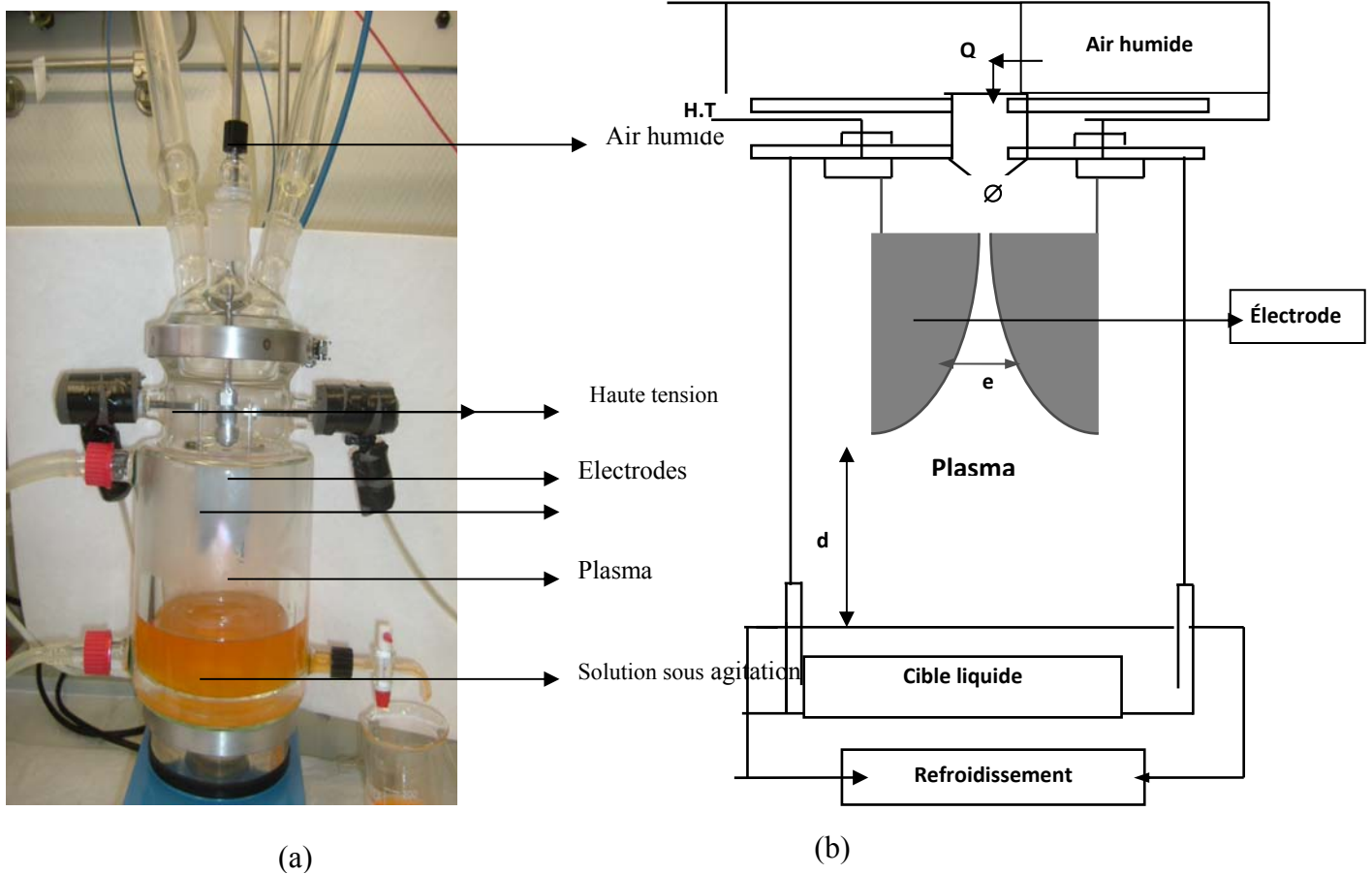
Photographie I.1. (a) et schéma (b) du réacteur ouvert.



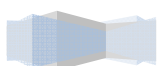
b) Dispositif avec réacteur fermé (TypeII) :

un réacteur plus performant **photographie I.2** a été développé par l'équipe du laboratoire LEICA de l'université de ROUEN sous la direction du Professeur J.L BRISSET. C'est un réacteur clos qui permet de centraliser les espèces diffusantes vers la cible à traiter, de condenser les vapeurs d'eau, d'avoir une capacité plus importante, de prolonger les temps de traitement et d'avoir en conséquence une grande réactivité.

Cette adaptation a permis de traiter un bon nombre de polluants organiques récalcitrants en phase aqueuse et des rejets industriels liquides [50]. Néanmoins, elle présente des limites d'ordre techniques vis-à-vis de son extrapolation à une échelle pilote ou industrielle.



Photographie I.2. (a) et schéma (b) du réacteur fermé [50]



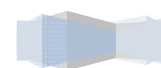
I.8.2. Performances des réacteurs glidarc

L'action oxydante du plasma sur de nombreux polluants organiques en phase aqueuse a été testée et a donné des résultats prometteurs. Des études élaborées dans notre laboratoire *STEVA* ont montré que le plasma généré au moyen du *glidarc* permet de dégrader l'atrazine, un pesticide toxique,^[51.52] divers colorants (orangé I, orange II^[53], vert malachite, indigo carmine, noir ériochrome T, jaune supranol ^[54], Acide vert 25, ^[55], bleu de furnol, Rouge congo), ^[56] des tensioactifs^[57] et aussi des rejets provenant de différentes industries (ENPC, BCR, SOITEX, SOACHLORE, Raffinerie)^[58.59.60] et cela a fait l'objet de plusieurs publications dans des revues internationales.

I.8.3. Démarche poursuivie dans cette thèse

L'objectif initial au départ de cette thèse, et dont le but de remédier ces problème était de développer une autre génération de 'Glidarc' appelée 'Glidarc III' (figure I.9) par Ghezzer el al. 2013^[61] pour traiter des liquides à l'état film et en régime d'écoulement continu et en système de boucles : la cellule en verre a été remplacée par une plaque inoxydable sur laquelle sont usinés des canaux rectilignes. Cette plaque constitue la partie fonctionnelle du dispositif c'est-à-dire le cœur du réacteur. Elle a la particularité d'être inclinée selon des angles différents allant de 0 à 90°. Elle est le siège de la réaction d'absorption entre le gaz ionisé (plasma) 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.

Le 'Glidarc' III a été optimisé en variant des paramètres extensifs par rapport à la configuration primitive, soient : largeur du canal, vitesse de circulation de la pompe et angle d'inclinaison de la plaque. Ensuite, nous avons procédé à la mise au point de la technique de traitement par décharge glissante. Des mesures chimiques et une étude de modélisation des ions diffusées ont ensuite été réalisées dans le but d'étudier la destruction des polluants par le nouveau dispositif.



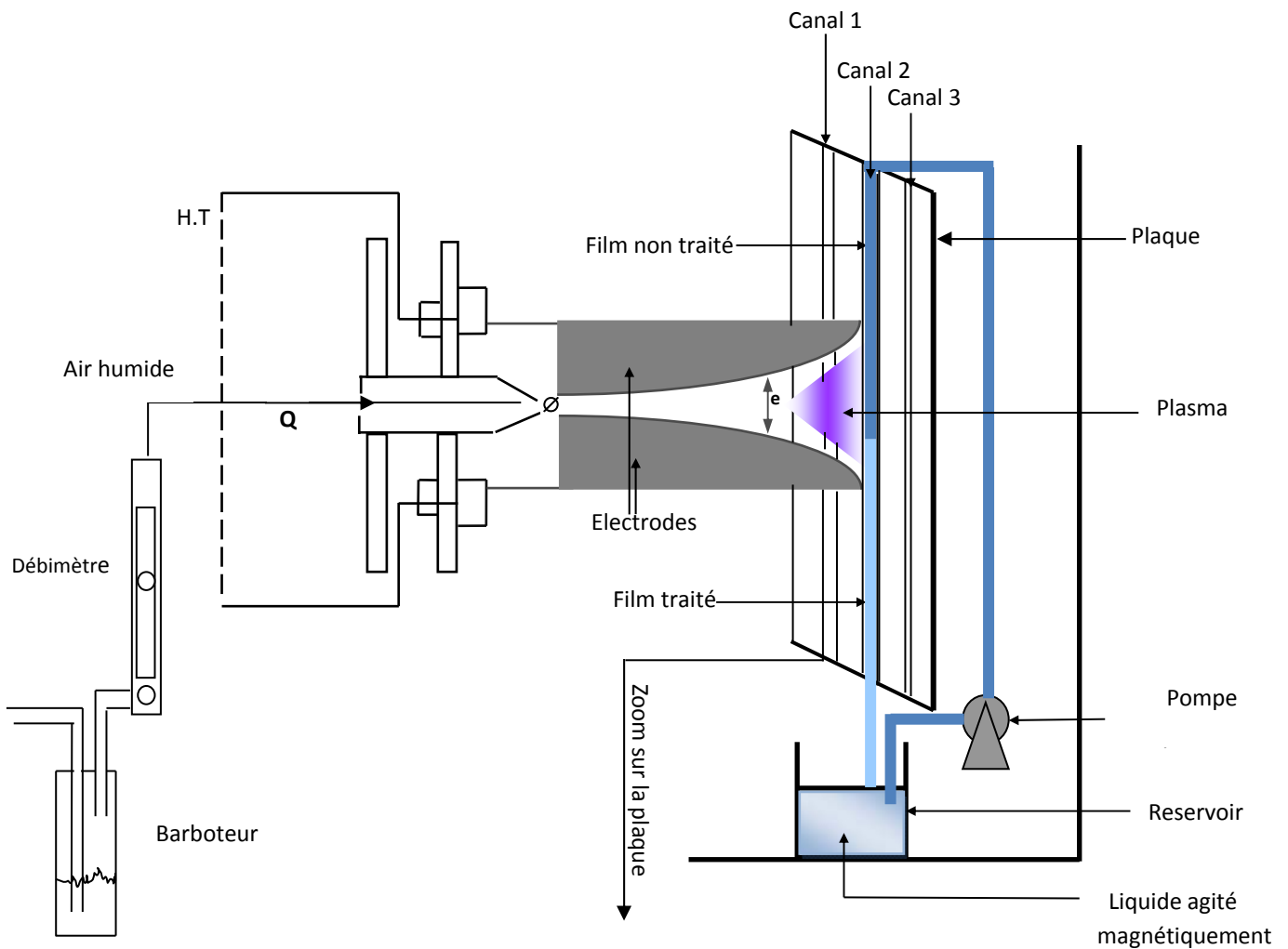


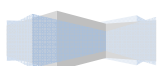
Figure I.9 : Réacteur à film liquide tombant.

I.9. Conclusion :

Le Glidarc est un dispositif expérimental simple, facile à réaliser et de cout de revient très faible. Il fonctionne à pression atmosphérique et peut utiliser de l'air comme gaz plasmagène. Les 80% d'énergie disponible dans la phase non thermique et les espèces gazeuses produites confèrent des propriétés chimiques hautement réactives au Glidarc.

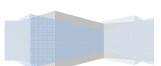
Les gaz plasmagènes utilisés couramment dans le Glidarc sont : l'oxygène, l'azote et l'air à différents degrés d'humidité.

Les propriétés fortes intéressantes du Glidarc vont nous permettre de dégrader un complexe Fe-EDTA-Na, ainsi que le colorant AG25. Cette dernière partie fera l'objet d'une comparaison avec une plusieurs techniques.



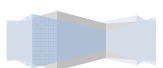
Au préalable une détermination des paramètres optimaux du nouveau réacteur a été établie, ainsi que l'élimination des polluants seront effectuées.

Les chapitres suivants décriront le matériel ainsi que les méthodes utilisées et les résultats obtenus au cours de ce doctorat.

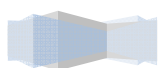


REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

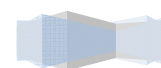
- [1] **techniques d'ingénieur** « technologie des plasmas »
- [2] **F. ABDELMALEK**, « Plasmachimie des solutions aqueuses. Application à la dégradation de composés toxiques », thèse de doctorat, université de MOSTAGANEM, 2003.
- [3] **D. RUSANOV, A.A. FRIDMAN**, « *Physics of chemically activ plasmas* », Edition Nauka, MOSCOW, (1986), pp: 416.
- [4] **E. Hnatiuc**, « Procédés électriques de mesure et de traitement des polluants », Tec & Doc Paris : Ed. INSBN: 2-7430-0578-5, (2002), 235-237.
- [5] **M. Iwasaki., M. Hara, H. Kawada, H. Tada, S. Ito.**, “Cobalt Ion-Doped TiO₂ Photocatalyst Response to Visible Light” , J. of Coll. Inter. Sci., 224, (2000), 202-204.
- [6] **M. Redolfi**, « Étude de l'oxydation de différents types d'hydrocarbures par des procédés utilisant des techniques de décharges électriques non-thermiques à pression atmosphérique : Application à la problématique du démarrage à froid ». Thèse: Génie des procédés: Paris XIII (2007), 240 p.
- [7] **S. Yesodharann**, « Supercritical water oxidation: An environmentally safe method for the disposal of organic wastes », Current Science, 82, (9), (2002), pp.1112- 1122.
- [8] **A.M Pointu, J. Perrin, J. Jolly** « Plasma froid de décharge, Propriétés électriques », Techniques de l'ingénieur, Traité : Génie électrique D2, Edition Technip, 2000.
- [9] **A. Czernichowski** « Traitement des effluent gazeux »,
- [10] **J.L Cormier** « dépollution des effluents gazeux », Image de la physique, 2003.
- [11] **A.A. Fridman, A. Petrousov, J.Chapelle, J.M.Cornier, A.Czernichowski, H.Lesueur, J. Stevefelt**, « Modèle physique de l'arc glissant », J.Phys.III France 4(1994) 1449-1465.
- [12] **H.Lesueur,A.Czernichowski,J.Chapelle**,journal de physique,coloque C5,Supplement au N° 18 ,Vol.51(1990) 57-64.
- [13] **H.Lesueur,A.Czernichowski,J.Chapelle**, « Dispositif de génération de plasma basse température par formation de décharges électriques glissantes »,Brevet français F.Pat. 2639172,1988.
- [14] **Handbook of chemistry and Physics**, 64th Ed.CRC Press, (1983-1984).
- [15] **D. Moussa, F. Moras, B. Benstaali, A. Addou, J.L Brisset**, « Interaction Plasma/solution : Quelques expériences simples et illustratives », Bull.Uni. Phys., 93, (1999), pp.223 – 236.



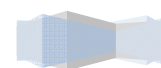
- [16] **A.A. Fridman**, 11th Int.Symp.Plasma Chem,Loughborough,Grande Bretagne,Ed.J.Harry,1 (1993) 257-262.
- [17] **B.Eliasson , U. Kogelschatz**, *IEEE Trans. Plasma Sc*, 19, (1991).
- [18] **H. H. Kim, G. Prieto, K. Takashima, S. Katsura, A. Mizuno**, Journal of Electrostatics, 55 (2002): 25-41.
- [19] **E. HNTIUC**. "Procédés électriques de mesure et de traitement des polluants", Tec&Doc,Paris (2002), pp.159-203.
- [20] **J.L. Brisset, B. Benstaali, D. Moussa, J. Fanmoe and E. Njoyim-Tamungang**, *Plasma Sources Sci. Technol.*, (2011), 20 034021, 12pp.
- [21] **R. Peyrous**, Simulation de l'évolution temporelle de diverses espèces gazeuses créées par l'impact d'une impulsion électronique dans de l'oxygène ou de l'air sec ou humide, Thèse de Docteur- Ingénieur, Université de Pau (1986), France.
- [22] **X.Tu, L.Yu, J.H.Yan, K.F.Cen, B.G.Chéron**, Physics of plasmas 16, 113506 (2009)
- [23] **A.Doubla** « Propriétés oxydo-réductrice des plasmas non thermiques d'air humide : application à la dépollution des eaux et à la corrosion de matériaux métalliques. HDR, Université de Rouen, Rouen (France), 2002
- [24] **C.M.Du, Y.W.Sun,X.F.Zhuang**, Plasma Chem Plasma Process 28 (2008) :523-533
- [25] **I.A Soloshenko, V.V Tsiolko, S.S Pogulay, A.G Kalyuzhnaya, V.Yu Bazhenov and A.I Schchedrin**, Plasma Sources Sci.Techno., (2009), 18 :045019 (15pp).
- [26] **M. A.Malik**, Plasma Chem Plasma Process. 30, (2010), P21-31
- [27] **F.J.Depenyou** « Étude du plasma d'arc électrique glissant à pression atmosphérique dans l'air humide : application à l'amélioration des propriétés anticorrosives d'un acier doux » thèse de doctorat en co-tutelle, université de ROUEN (France), 2007.
- [28] **J.Feng, Z. Zheng, Y.Sun, J.Luan, Z.Wang, L. Wang, J.Feng**, Journal of hazardous materials 154 (2008):1081-1089
- [29] **I.A Soloshenko, V.V Tsiolko, S.S Pogulay, A.G Terent'yeva, V.Yu Bazhenov ,A.I Schchedrin, A.V Ryabtev and A.I Kuzmichev** Plasma Sources Sci.Techno.16, (2007) :56-66
- [30] **C.M.Du, T.H.Shi, Y.W.Sun, X.F.Zhuang**, and Journal of hazardous materials 154 (2008):1092-1997
- [31] **M.A.Malik, A.Ghaffar, S.A.Malik**, Plasma Sources Sci.Technol, 10 (2001) 82-91



- [32] **A. Fridman**, Plasma Chemistry, United States of America, Cambridge University Press, 2008, 978p, ISBN-13 978-0-521-84735-3.
- [33] **J. Hoigné**. Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutant by ozonation and advanced oxidation processes. In: J. Hubrec, editor. The handbook of environmental chemistry quality and treatment of drinking water. Berlin: Springer, 1998
- [34] **J.G.Patil, T.Vijayan**, Journal of Physics: Conference Series 208 (2010) 012141
- [35] **A. Schütze, J.Y.Jeong, S.E. Babayan, P. Jaeyoung G.S, Selwyn, R.F Hicks**, “The atmospheric-pressure jet: a review and comparison to other plasma sources”, *IEEE Trans. Plasma Sc*, 26, (1998), pp. 1685-1694.
- [36] **J. Andrew, Sweeney, Y.A.Liu, Ind** .Eng.Chem.Res. (2001), (40) 2618-2627
- [37] **R. Atkinson, D.L.Baulch, R.A.Cox, J.N.Crowley, R.F.Hampson, R.G.Hynes, M.E.Jenkin, M.J.Rossi. J.Troe**, Atmos.Chem.Phys. 4 (2004), 1461-1738
- [38] **B.Eliasson , U. Kogelschatz**, *IEEE Trans. Plasma Sc*, 19, (1991).
- [39] **E. Odic** : Étude d’une décharge moyenne fréquence avec barrière diélectrique, ainsi que la réactivité chimique du plasma généré. Application au traitement d’effluents gazeux chargés en composés organiques volatils. Thèse de doctorat, Université Paris XI, Paris, 1998.
- [40] **Czernichowski. A**, *Oil. Gas. Sci. Technol.* 1999, Vol. 54, 337-355.
- [41] **Czernichowski. A, Czech. T.**, *Pol. J. Appl. Chem.* 1995, Vol. 39, 585-590.
- [42] **Cormier. J. M, Rusu. I.**, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2001, Vol. 34, 2798-2803.
- [43] **Moussa. D, Brisset. J. L**, *J. Hazard. Mater.* 2003, Vol. B102, 189.
- [44] **Tsagou-Sobze. E. B, Moussa. D, Doubla. A, Hnatiuc. E, Brisset. J. L.**, *J. Hazard. Mater.* (2008), Vol. 152, 446-449.
- [45] **Doubla. A, Laminsi. S, Nzali. S, Njoyim. E, Kamsu-Kom. J, Brisset. J. L.**, *Chemosphere.* (2007), Vol. 69, 332-337.
- [46] **Bellakhlal. N, Dachraoui. M.** *Mater. chem. Phys.* (2003), Vol. 82, 484.
- [47] **Depenyou Jr. F, Doubla. A, Laminsi. S, Moussa. D, Brisset. J. L**, Le Breton. J. M., *Corros. Sci.* (2008), Vol. 50, 1422-1432.
- [48] **Moreau. M, Feuilleley. M, Meylheuc. T, Chevalier. S, Orange. N, Brisset. J. L.**, *J. Appl. Microb.* (2005), Vol. 98, 1039-1046.
- [49] **Kamgang. J. O, Naitali. M, Herry. J. M; Bellon-Fontaine. M. N, Brisset. J. L**, Briandet. R, *In. Proc. Biofilms.* Arlington, 2005.

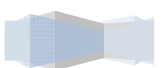


- [50] **M.R GHEZZAR**, « traitement d'un rejet industriel par plasma», thèse de doctorat, Université de MOSTAGANEM, 2007.
- [51] **R.TAYEBI** « dégradation d'un HAP par plasma d'air humide de type glidarc » mémoire magister, 2005, université de MOSTAGANEM.
- [52] **K. Khalifa; A. Khalifa; A. Belhakem; R. Maarouf; F. Abdelmalek, A. Addou**. "The adsorption of pentachlorophenol from aqueous solutions onto exchanged Al-MCM-41 materials", Adsorption Science & Technology (2004), 22(1) 1-12.
- [53] **F. ABDELMALEK, B. BENSTAALI, J.L. BRISSET AND A. ADDOU**«Plasma degradation of dyes orange II and malachite green in water by gliding arc». Oriental journal of Chemistry (2005), Volume 21, p21-24.
- [54] **F. ABDELMALEK; S. GHARBI; B. BENSTAALI; A. ADDOU; J.L BRISSET**, "Plasmachemical Degradation of Azo Dyes by humid air plasma: Yellow Supranol 4 GL, Scarlet Red Nylosan F3 GL and industrial waste", Research, (2004), 38.2338-2346.
- [55] **M R. GHEZZAR; F. ABDELMALEK; M. BELHADJ; N BENDERDOUCHE; A. ADDOU**. "Gliding arc plasma assisted photocatalytic degradation of anthraquinonic Acid green 25 in solution with TiO₂" Applied catalysis B, Environmental (2007) 72; 304-313
- [56] **M. HEDAYATULLAH**, «les colorants synthétiques», Presses universitaires de France, PARIS, PP:166.
- [57] **K.MAROUF KHELIFA**, « étude de certaines propriétés fondamentales du glidarc Elimination de polluants par le système combiné plasma catalyse et par adsorption », thèse de doctorat, université de Mostaganem, 2007.
- [58] **M. BELHADJ, M.R GHEZZAR, F. ABDELMALEK, A. BENAHMED, B. OUDDANE, A. ADDOU**. "Assessment of the Sediment Contamination by Heavy Metals of the Cheliff River, ALGERIA" Fresenius Environmental Bulletin (2006) 15(3), 186-192.
- [59] **F.ABDELMALEK;M.RGHEZZAR,M BELHADJ, A. ADDOU, J.L.BRISSET**. "Bleaching and degradation of Textile Dyes by Nonthermal Plasma Process at Atmospheric Pressure" Industrial & Engineering Chemistry Research (2006), 45(1), 23-29



[60] **M.R GHEZZAR, M. BELHAD, F. ABDELMALEK; A. RAIS; A. ADDOU.** “Degradation of wastewater by gliding arc discharge.” International Journal of Environment and Waste Management (2007) in press

[61] **M.R.Ghezzar, N. Saïm, S. Belhachemi, F. Abdelmalek, A. Addou** “New prototype for the treatment of falling film liquid effluents bygliding arc discharge part I: Application to the discoloration and degradation of anthraquinonic Acid Green 25”. International Journal of chemical engineering and processing (2013).





Chapitre II

Procédures analytiques

CHAPITRE II

PROCÉDURES ANALYTIQUES

INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous présentons les méthodes analytiques, ainsi que les conditions opératoires qui vont servir à notre travail.

II.1. Méthodologie analytique

Les principales techniques analytiques mises en œuvre au cours de l'étude sont :

- La spectroscopie UV/Visible pour suivi de la décoloration ;
- La méthode volumétrique pour la détermination de la demande chimique en oxygène (DCO) ;
- L'analyse colorimétrique pour évaluer la concentration des nitrites et des nitrates ;
- La méthode électrochimique pour la détermination du pH et de la conductivité ;
- Le carbone organique total ;
- La chromatographie ionique ;
- La spectroscopie de Photons X (XPS) ;
- B.E.T ;
- IRTF ;
- RX ;
- L'indice de réfraction ;
- L'angle de contact.

II.1.1. Mesure de pH

Le traitement d'une cible par le plasma d'air humide conduit à la diffusion d'espèces acidifiantes. La mesure du pH est donc systématique avant et après chaque traitement plasmagène.

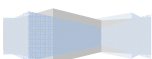
II.1.2. Principe de la spectrophotométrie UV/Visible

Une spectrophotométrie mesure la lumière absorbée par une solution (échantillon). Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de la proportionnalité énoncées par la loi de BEER-LAMBERT.

Principe

Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution d'un chromophore, une partie de celle-ci est absorbée par les solutés.

L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 .



On définit l'absorbance de la solution comme. [1]

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

Où :

A : Absorbance;

ε : Coefficient d'extinction molaire.

C : Concentration de l'échantillon.

l : Epaisseur de la cuve.

L'analyse de nos échantillons a été effectuée avec un spectrophotomètre UV/Visible 'OPTIZEN 2021' équipé d'une lampe de deutérium pour la zone comprise entre 190 et 350 nm, et une lampe halogène pour la zone spectrale comprise entre 350 et 1100 nm, ainsi qu'un détecteur à photodiodes (un pour le faisceau d'échantillon et un pour le faisceau de référence) et d'une cuve en quartz d'épaisseur égale à 1 mm. L'acquisition des spectres UV/Visible est effectuée grâce au logiciel « OPTIZEN VIEW ».

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

L'estimation des taux de décoloration (R%) sont estimés à partir des absorbances relevées au maximum d'absorption des spectres selon la formule

$$\text{Taux de décoloration R (\%)} = 100 * \frac{A_0 - A_t}{A_0} \quad (\text{II.2})$$

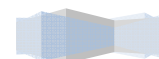
Où :

A_0 : Absorbance initiale de l'échantillon.

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



Figure II.1 : Spectrophotomètre OPTIZEN 2021.



II.1.3. Mesure de la Demande Chimique en Oxygène (DCO) ^[2]

Principe

La DCO (Demande Chimique en Oxygène) exprime la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique (biodégradable ou non) d'une eau. Ce paramètre offre une représentation plus ou moins complète des matières oxydables présentes dans l'échantillon (certains hydrocarbures ne sont, par exemple, pas oxydés dans ces conditions).

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

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

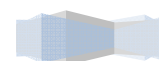
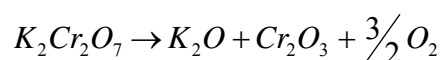
Un essai à blanc sera réaliser où l'eau à analyser sera remplacer par de l'eau distillée.

Mode opératoire

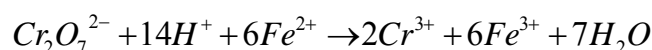
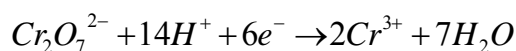
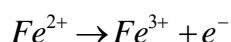
5 ml de la solution de bichromate de potassium (0,24 N) sont additionnés à l'échantillon. Le mélange est homogénéisé soigneusement puis mélangé à 15 ml d'acide sulfurique/sulfate d'argent en refroidissant avec précaution sous l'eau courante pour éviter toute perte de substances organiques volatiles. Puis la solution est soumise à une ébullition avec reflux pendant 2 heures sur une plaque chauffante. Après refroidissement. Le volume de l'échantillon est complété à 45 ml avec de l'eau distillée en suite titrée avec sulfate de fer (II) et d'ammonium en présence d'une ou deux gouttes de la solution ferroïne indicateur. La fin du dosage est détectée par le virement de la couleur verte au rouge violacé.

Equations mises en jeu

- ❖ Réaction (1) Oxydation des matières organiques par le dichromate de potassium



Réactions (2) d'oxydoréduction pour le dosage des ions $Cr_2O_7^{2-}$ qui n'ont pas réagi lors de la réaction (1) par les ions Fe^{2+}



L'équivalence de cette réaction s'observe lorsque la coloration de la solution passe du vert ou rouge violacé.

Résultats et interprétations

Pour l'essai à blanc on trouve une équivalence généralement en sel de Mohr de 9,6 à 9,8 ml.

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

$$DCO (mgd'O_2 / l) = \frac{8000 * C * (V_1 - V_2)}{V_0} \quad (II.3)$$

Où,

V_2 : Volume en mL de sel de Mohr versé pour l'échantillon ;

V_1 : Volume en mL de sel de Mohr pour l'essai à blanc ;

V_0 : Volume de la prise d'essai (ml) ;

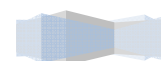
C : Titre de la solution de sel de Mohr versé pour l'échantillon (ml) ;

La mesure de la DCO permet d'évaluer la minéralisation des matières organiques due au traitement. Cette méthode permet d'estimer le taux de dégradation de chaque composé organique.

II.1.4. Dosage des nitrites – méthode de ZAMBELLI ^[3]

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

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



PARTIE EXPERIMENTALE
Chapitre II : Procédures analytiques

Réactifs

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

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

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

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

Courbe d'étalonnage

Dans 6 fioles introduire les différentes solutions filles étalon.

N°	T	I	II	III	IV	V
Solution fille étalon (ml)	0	1	5	10	15	20
Eau distillée	50	49	45	40	35	30
Réactif de Zambelli (ml)	2	2	2	2	2	2
Attendre 10 minutes						
Ammoniaque pure (ml)	2	2	2	2	2	2
$[\text{NO}_2^-]$ (mg/l)	0	0,046	0,23	0,46	0,69	0,92

Mode opératoire

Nous Prélevons 50 ml d'échantillon à analyser, nous ajoutons 2 ml de réactif de ZAMBELLI puis nous laissons reposer 10 minutes, ensuite nous introduisons 2 ml d'ammoniaque pur. La courbe d'étalonnage obtenue est représentée par la figure II.2.

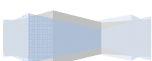


Tableau II .1. Absorbance à 435 nm en fonction de la concentration en nitrites

ABS _{435nm}	0,000	0,033	0,129	0,226	0,361	0,499
[NO ₂ ⁻] (mg)	0,000	0,046	0,230	0,460	0,690	0,920

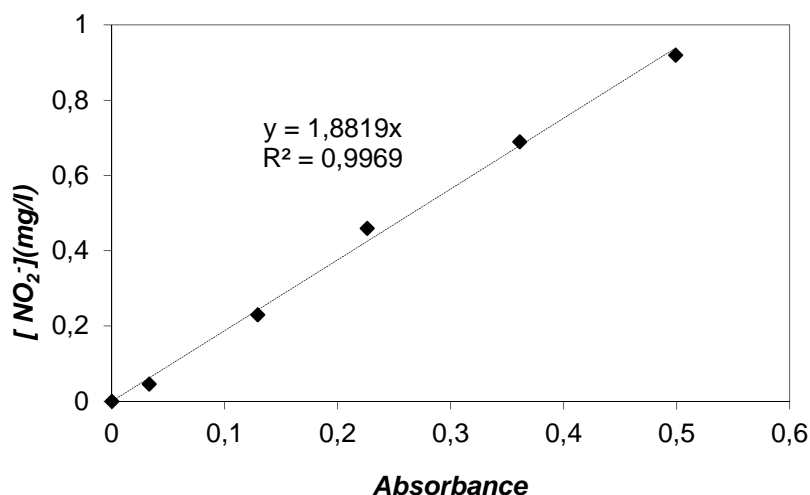


Figure II.2. Courbe d'étalonnage des nitrites.

II.1.5. Dosage des nitrates- Méthode de salicylate de sodium ^[3]

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

Réactifs

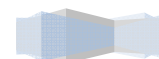
- Solution de salicylate a 0,5% à renouveler chaque 24 heures.
- Acide sulfurique (d=1,84)
- Solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate de sodium et potassium

Hydroxyde de sodium	400 g
Tartrate de sodium et potassium	60 g
Eau distillée	1000 ml

Faire dissoudre les sels et laisser refroidir

- Solution mère étalon à 0,1 g/l

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



Courbe d'étalonnage

Dans 5 fioles, nous introduisons les différentes solutions filles étalons,

N°	T	I	II	III	IV
Solution fille étalon (ml)	0	1	2	5	10
Eau distillée	10	9	8	5	0
[NO ₃ ⁻] (mg/l)	0,0	0,5	1,0	2,5	5,0
Salicylate de sodium (ml)	1	1	1	1	1

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

Mode opératoire

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

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

Pour une prise de 10 ml, la courbe d'étalonnage donne directement la teneur en azote nitrique exprimé en (mg/l). Pour obtenir la concentration des nitrates, nous multiplions par 3,9978.

La courbe d'étalonnage obtenue est montrée sur la figure II.3.

Tableau II .2. Absorbance à 415 nm en fonction de la concentration en nitrate.

ABS _{415nm}	0,000	0.078	0.290	0.618	1.248
[NO ₃ ⁻] (mg)	0,0	0,5	1,0	2,5	5,0

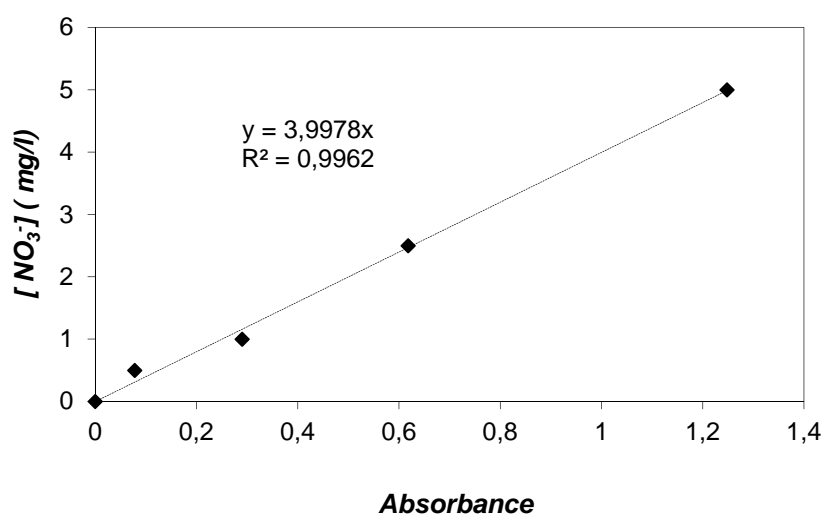
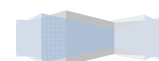


Figure II.3. Courbe d'étalonnage des nitrates.



II.1.6. Analyse par chromatographie ionique ^[4]

Cette technique de chromatographie est orientée vers la séparation des ions et des composés polaires. Pour cela on utilise des colonnes contenant des phases stationnaires comportant des sites ioniques pour qu'il se crée des interactions dipolaires avec les analytes à séparer.

Les ions inorganiques sont séparés et détectés à l'aide d'un détecteur de conductivité ou par détection UV indirecte.

Pour les expériences menées au laboratoire, nous avons utilisé un chromatographe ionique type METROHM (883 Basic IC plus) avec une détection conductimétrique non sélective.

La phase mobile (éluant) est un mélange de 1,8 mM de Na_2CO_3 et de 1,7 mM de NaHCO_3 . La colonne (METROSEP A 250/ 4.0) a une longueur de 250 mm. Cette colonne contient une phase stationnaire composée d'alcool polyvinylique avec des groupes ammonium. Le programme est commun à tous les anions qui ont une durée de 30 minutes. Le volume d'échantillon injecté est de 20 μL .

Cette technique a été utilisée pour l'analyse de quelques espèces plasmagènes et des sous produits de dégradation du colorant anthraquinonique type AG25.

II.1.7. Mesure du Carbone Organique Total (COT) ^[5]

Cette mesure permet de déterminer la pollution organique résiduelle présente en solution après le traitement oxydatif. Le carbone total (TC) est analysé par combustion catalytique à haute température de l'échantillon, produisant du CO_2 quantifié par spectrométrie infrarouge.

L'échantillon aqueux contenant aussi du carbone inorganique (IC) sous la forme de carbonate (CO_3^{2-}), d'hydrogénocarbonate (HCO_3^-) et de dihydrogénocarbonate (H_2CO_3), il est nécessaire soit d'en mesurer séparément la quantité (principe de la mesure TC-IC utilisée ici), soit d'éliminer ce carbone inorganique avant la mesure de TC par acidification préalable et dégazage sous balayage d'azote (principe de la mesure NPOC pour *Non Purgeable Organic Carbon* qui a pour inconvénient d'éliminer aussi les composés organiques volatils). Dans notre cas (le premier), le carbone organique total (COT) est obtenu par différence entre TC et IC.

L'équipement utilisé pour ces mesures (analyseur multi N/C) est représenté sur la figure II.5

Le tableau II.3 regroupe les différents compartiments de cet analyseur.

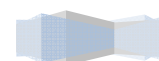


Tableau II.3. Les compartiments du COT- mètre (multi N/C 2100)

Caractéristiques générales	
Désignation /type	Analyseur multi N/C 2100
masse	Environ 28 Kg
Données de processus	
Principe d'attaque	Oxydation thermo-catalytique
Température d'attaque	Jusqu'à 950 °C, selon le catalyseur
Catalyseur	Pt(Al ₂ O ₃) pour multi N/C
Procédé de mesure	TC, TIC, TOC (méthode différentielle)
Volume d'échantillon	50-500µL
Alimentation des échantillons	Injection directe
Alimentation en gaz (compresseur)	Air synthétique ou oxygène Pression d'admission de 4-6 bar
Commande/évaluation : Logiciel multiWin	Graphique en temps réel, affichage du statut pendant l'analyse, représentation graphique des résultats de la mesure, impression des résultats.



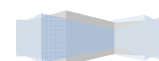
Figure II.4. Compresseur d'air



Figure II.5. Analyseur multi N/C

II.1.8. Spectroscopie de Photons X (XPS) : [6]

La spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) est une des techniques utilisées principalement pour connaître la composition élémentaire et l'état électronique et chimique des éléments contenus dans les 1 à 10 premiers nanomètres de la surface d'un matériau. Son principe est fondé sur l'irradiation d'un échantillon par des rayons X monochromatiques qui provoquent l'ionisation de ses atomes par effet photoélectrique (Figure II.6).



L'énergie cinétique E_c de ces photoélectrons est mesurée, ce qui donne le spectre de l'intensité des électrons en fonction de l'énergie mesurée. Lors de l'interaction avec l'atome, une partie de cette énergie sert à rompre la liaison, c'est l'énergie de liaison, E_L ; le reste est transféré à l'électron sous la forme d'énergie cinétique.

Le spectre en énergie cinétique présente donc des pics, et l'on peut déterminer l'énergie de liaison correspondant à chaque pic par la relation d'Einstein :

$$E_L = h\nu - E_C \quad (II.4)$$

L'énergie du photon X incident est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation des électrons de cœur que leur émission donne les pics XPS essentiellement caractéristiques de la nature de l'atome. Alors que l'information chimique (surtout le degré d'oxydation) est tirée des petits déplacements du pic XPS correspondant à la variation d'énergie entre couches de valence.

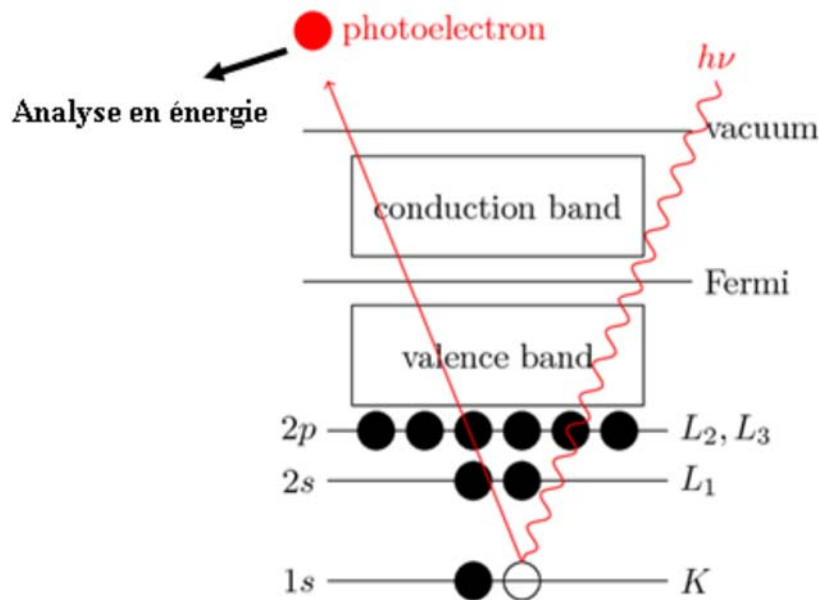
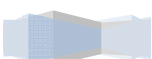


Figure II.6. Schéma de principe de la spectroscopie XPS.

L'analyse par XPS dans notre étude a été faite sur l'échantillon Plaque/TiO₂ à l'aide d'un instrument de type M-probe Apparatus (Surface Science Instruments) équipé d'une source monochromatique d'Al (1486.6 eV).

II.1.9. MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE (BET) ^[7]

La méthode consiste à déterminer le volume d'azote liquide nécessaire pour former une monocouche de molécule de ce gaz à la surface de l'échantillon.



Le principe est basé sur une théorie d'adsorption isotherme en multicouches de gaz qui a été développée par Braunauer Emmett et Teller en 1938.

La mesure est réalisée avec un appareil de marque, par construction de l'isotherme 4 point. Avant chaque essai, les poudres subissent un dégazage à 200°C pendant une durée de 5 heures.

Toutes les mesures obtenues sont déterminées à la température de l'azote liquide 195 °C.

II.1.9.1. Préparation des échantillons

- S'il s'agit des premières mesures de la journée, placer 3 tubes de test vides (avec leur bouchon) dans l'appareil de conditionnement d'échantillons sous flux de gaz et les laisser sécher sous un flux d'azote pendant 1h ou jusqu'à un poids constant. Sortir les tubes du four et les laisser refroidir durant 5 min. Un tube de test sera utilisé pour l'analyse et les deux autres pour calibrer le P_0 ;

- Au moyen de la balance analytique (précision de 0.1 mg), peser un tube de test vide avec son support et son bouchon. Noter soigneusement le résultat W_T [g];

- A l'aide de la spatule ajouter une quantité suffisante de poudre dans le tube de test. (La surface totale devrait être comprise entre 5 et 10 m²);

- Peser le tube de test contenant la poudre avec son support et son bouchon (précision de 0.1 mg). Noter soigneusement le résultat W_B g;

- Placer le tube de test avec son bouchon posé sur le tube sur le stand de conditionnement d'échantillons avec flux de gaz pour la durée nécessaire en fonction de la nature de l'échantillon. Sortir le tube de test du four et le laisser refroidir 5 min.

Placer le tube de test (avec bouchon) sur son support et peser (précision de 0.1 mg). Noter soigneusement le résultat W_C g;

- La masse de poudre à insérer dans le système de mesure peut être calculée à partir de :

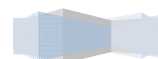
$$W_P = W_C - W_T \text{ (g)}$$

II.1.9.2. Opérations

- Lorsque l'échantillon est en train de sécher et d'être dégazé dans le stand de conditionnement d'échantillons, placer les deux autres tubes de test sur l'installation afin de procéder au P_0 (mesure de la pression de saturation) ; Remplir le Dewar avec de l'azote et le placer sur la plateforme au dessous des deux tubes de test;

- Appuyer sur le bouton blanc du clavier (2^{ème} fonction) puis "P0/." et enfin "Enter" – la calibration prend environ 10-15 min; P_0 est automatiquement enregistré.

- Remplacer le tube de test à droite sur l'instrument par le tube de test contenant l'échantillon;



- Contrôler le niveau d'azote dans le Dewar et si nécessaire ajouter de l'azote au Dewar;
 - Appuyer sur le bouton blanc du clavier (2^{ème} fonction) puis "Analyse/4 1" et enfin "Enter"
 - ✓ "Sample ID": taper le numéro de l'échantillon puis appuyer sur "Enter";
 - ✓ "Mass": taper la masse WP puis appuyer sur "Enter";
 - ✓ "Saturation pressure 738.52 mmHg" appuyer sur "Enter";
 - ✓ "Evacuation rate 50mmHg/min 50mmHg/min" appuyer sur "Enter";
 - ✓ Appuyer sur "Enter" pour commencer;
 - ✓ Une mesure standard prend entre 50 et 60 min.
 - Lorsque la mesure a commencé, ouvrir "Gemini.ht" à l'ordinateur, Ouvrir le menu "Transfert", sélectionné "Capturer le texte", puis avec Browse, sélectionner le dossier dans lequel sera enregistrée la mesure. Nommer l'échantillon Powder-Lotn «-BET-Experimentn »-Operator.txt, puis OK.
- Lorsque la mesure est terminée, ouvrir le menu "Transfert", sélectionner "Capturer le texte", et "Arrêter".
- Une fois la mesure terminée et enregistrée, sortir la poudre du tube de test, laver le tube à l'eau en utilisant le bain ultrasonique, le rincer à l'éthanol et le sécher à 60 °C dans le four.

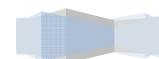
II.1.10. L'angle de contact ^[8]

Une des caractéristiques du vieillissement d'un dépôt sur une surface est la modification de ses propriétés hydrophile / hydrophobe.

La technique de l'angle de contact est couramment utilisée pour identifier les propriétés de mouillabilité de l'extrême surface d'un matériau (quelques Angströms). Une mesure par angle de contact est donnée par l'angle tangent que fait une goutte d'un liquide avec une surface solide. Cette mesure permet d'évaluer la tension à l'interface solide liquide aussi appelée énergie de surface.

La forme d'une goutte à la surface d'un solide est contrôlée par trois paramètres (Figure II.7) : (i) la tension interfaciale solide-liquide (γ_{SL}), (ii) la tension interfaciale solide-vapeur (γ_S) et (iii) la tension interfaciale liquide-vapeur (γ_L).

Ces trois grandeurs sont reliées par l'équation de Young : γ_S ($\gamma_{SL} = \gamma_L \cdot \cos\theta$)



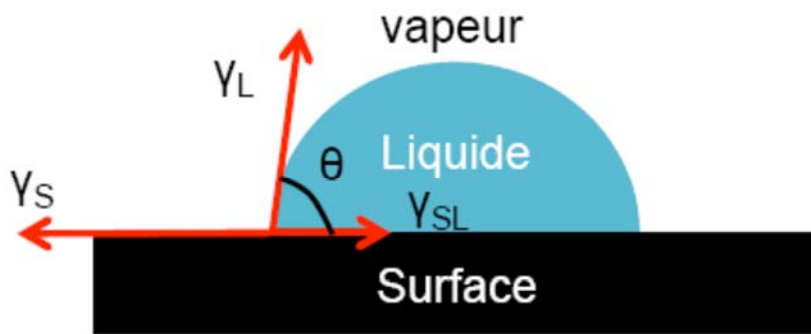


Figure II.7 : Force régissant l'équilibre d'une goutte posée sur une surface.

L'angle ainsi mesuré donne l'information sur le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface : une valeur faible de l'angle de contact ($\theta < 90^\circ$) indique une surface mouillable donc hydrophile, tandis qu'une grande valeur ($\theta > 90^\circ$) indiquera un matériau peu mouillable, donc hydrophobe.

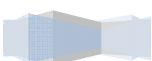
Les mesures de tension superficielle L/V sont réalisées au moyen de la lame de Wilhelmy. La lame de platine est fixée sur une balance de Kahn. La lame doit être placée à environ 5 mm de la surface du liquide à mesurer. La mise à zéro est effectuée dès que la lame touche la surface du liquide. La lame commence une phase d'immersion à une vitesse et à une profondeur données. Le logiciel calcule ensuite la tension superficielle L/V du liquide. Le tensiomètre utilisé est un GBX 3S. La précision de mesure est de $\pm 0,2$ mN/m.

II.1.11. L'ellipsométrie spectroscopique

II.1.11.1 Définition

L'ellipsométrie est une technique optique précise, consistant à mesurer la modification de la polarisation d'un faisceau à la réflexion sur une surface ou un échantillon. Cette technique d'analyse et de caractérisation, non destructive, est précise et très sensible. La mesure ellipsométrique comporte trois étapes indispensables : l'étalonnage de l'instrument, la mesure proprement dite et l'analyse des données.

L'ellipsométrie spectroscopique effectue des mesures sur tout un spectre et concerne des structures complexes : multicouches, rugosité (interface, homogénéité...). Les domaines d'application de l'ellipsométrie sont de plus en plus larges. Elle s'annonce déjà comme un outil de prédilection des nanotechnologies. Par ailleurs de nombreuses applications sont envisagées telles que la photoélasticimétrie en mécanique, l'optique cristalline, la saccharimétrie en chimie, la mesure de l'effet Faraday en magnétisme et la mesure des effets Kerr en électricité.



II.1.11.2 Principe

Considérons une onde électromagnétique plane polarisée arrivant sur l'interface, supposée plane, entre deux milieux (0) et (1) (figure II.8). Une partie de l'onde est transmise ou « réfractée », et une autre partie est réfléchie. Le plan de la figure II.8 est appelé plan d'incidence. Le champ électrique E_i de l'onde incidente peut être écrit comme la somme de deux composantes orthogonales : la première, appelée polarisation p, d'amplitude complexe E_{ip} , est dans le plan d'incidence et la seconde, appelée polarisation s, d'amplitude complexe E_{is} , est orthogonale au plan d'incidence (1). On peut décomposer de la même façon le champ électrique E_r et le champ transmis E_t .

Nous n'étudierons ici que l'onde réfléchie, mais il est possible de définir également des coefficients de transmission [9]. Les coefficients de réflexion r_p et r_s sont des grandeurs complexes et correspondent respectivement aux polarisations p et s.

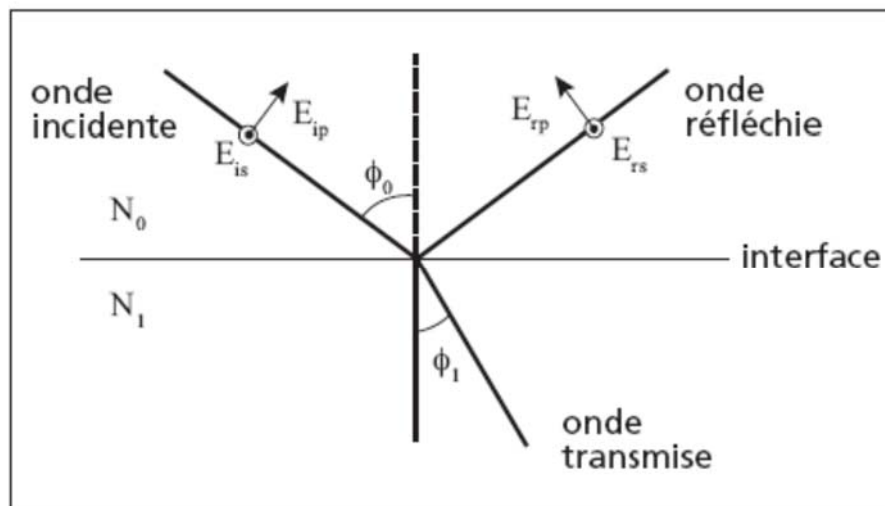
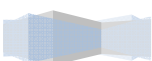


Figure II.8. Réflexion sur une interface de Fresnel.

II.1.12 Spectroscopie Infrarouge [7]

La spectrométrie infrarouge est une méthode d'analyse destructive, basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques de longueurs d'ondes λ comprises entre 1 et 1000 μm , soit nombre d'ondes $\nu = \frac{1}{\lambda}$ compris entre 1 et 10^{-3} m^{-1} . La partie la plus riche en informations et la plus accessible du point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge (λ comprise entre 2.5 et 25 μm soit ν compris entre 0.04 et 0.4 cm^{-1}). Les absorptions dans ce domaine forment une sorte d'empreinte spectrale des composés caractéristiques des liaisons inter atomiques qui le composent.



Dans le proche et le moyen infra rouge, l'absorption de la lumière à pour origine l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques. L'absorption de rayonnement dans ce domaine provoque les vibrations et les rotations moléculaires. Ces vibrations sont essentiellement localisées dans les groupements fonctionnels mais n'atteignent pas le reste de la molécule ; de tels groupements fonctionnels peuvent ainsi être identifiés par leur bande d'absorption.

Pour comprendre le principe de l'acquisition d'un spectre infra-rouge, on suit le trajet du faisceau lumineux. Il est émis par une source adaptée, puis dirigé vers l'échantillon à travers un système optique. Le faisceau de lumière transmis est mesuré par un détecteur et le signal obtenu est amplifié puis enregistré.

Nous avons appliqué cette technique analytique sur les échantillons de TiO_2 , par un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Ce dernier, contrairement au spectromètre dispersif, ne possède pas de monochromateur mais un interféromètre de Michelson dont le schéma est représenté sur la figure II.9 :

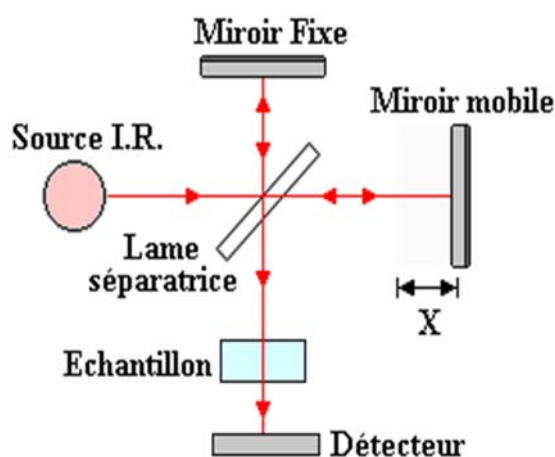
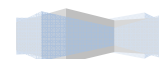


Figure II.9. Interféromètre de Michelson.

C'est une lame séparatrice partageant le faisceau issu de la source en deux faisceaux, l'un dirigé vers un miroir fixe, l'autre vers un miroir mobile. Ce miroir se déplace (sur une distance X), les deux faisceaux se recombinent après la séparatrice avec une différence de trajet optique (X). Un aller-retour du miroir permet une analyse simultanée de toutes les longueurs d'onde du rayon IR incident. L'énergie reçue par le détecteur correspond alors à la figure d'interférences obtenue par recombinaison des deux faisceaux, appelée interférogramme, modulée par l'absorption par l'échantillon.



II.1.13 Diffraction des rayons X ^[7]

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. La diffraction n'ayant lieu que sur la matière cristalline, on parle donc de radiocristallographie. Pour les matériaux non-cristallins, il s'agit de diffusion.

La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction des rayons X.

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule de Bragg :

$$2 \times d \times \sin \theta = n \times \lambda \quad (\text{II.5})$$

Avec :

d = distance interréticulaire;

θ = demi-angle de déviation;

n = ordre de réflexion ;

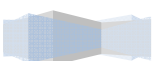
λ = longueur d'onde des rayons X.

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller (hkl), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices. Nous avons utilisé cette technique pour analyser le TiO₂.

II.2. Conclusion :

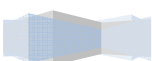
Les différentes techniques d'analyses utilisées pour résoudre le problème posé dans cette thèse ont été présentées dans ce chapitre. Concernant la partie expérimentale de ce travail, les analyses ont été effectuées sur les échantillons en phase liquide et en phase solide. Ceci en utilisant le nouveau type de réacteur Glidarc.

Les techniques variées utilisées dans ce travail, nous ont permis d'avoir un champ élargi d'informations pour une étude pointue et rigoureuse.



Références bibliographiques

- [1] **L. Pierre, D. Raphy**, «Spectrophotométrie», Ecublens, 1994.
- [2] **AFNOR**, « la qualité de l'eau, tome II », NFT 90-102, 1999.
- [3] **J. Rodier**, « Analyse des eaux de l'eau. Eaux naturelles. Eaux résiduaires. Eaux de mer »,
- [4] **Diop A., Pastore P., Magno F.**, Détermination des ions nitrites et ammonium dans les eaux de puits de Pikine (Dakar) par la chromatographie ionique, Can. Orstom. Sér. Pédol. 26 (1991) 3.
- [5] **Filipa Aleksandrova Velichkova** « Vers un procédé Fenton Hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques » Thèse doctorat, 2014.
- [6] **Mr. Ridha DJELLABI** « Contribution de la photocatalyse à l'élimination des polluants industriels » thèse de doctorat ,2015.
- [7] **N. Haddou** : « Optimisation des paramètres plasmagènes pour le traitement des effluents liquides » Thèse doctorat, université de Mostaganem ,2014.
- [8] **Olivier Lesage** « Développement d'un procédé d'oxydation avancée pour le traitement d'effluents aqueux contaminés par des polluants réfractaires : Étude d'un procédé de décharge plasma à pression atmosphérique couplé à un catalyseur supporté » Thèse doctorat, université LAVAL, 2014.
- [9] **R.M.A. Azzam and N.M. Bashara**, in "Ellipsometry and polarized light", North Holland, 1986.





Chapitre III

**Traitement par glidarc de l'AG25
en solution aqueuse en écoulement film**

CHAPITRE III

Traitement par glidarc de l'AG25 en solution aqueuse en écoulement film

INTRODUCTION

La dépollution des eaux contaminées par des colorants, s'avère nécessaire aussi bien pour la protection de l'environnement que pour l'éventuelle réutilisation de ces eaux non biodégradables. Le plasma peut être utilisé pour atteindre à ce but. Dans notre laboratoire, cette entité oxydante est générée par deux générations de GLIDARC: GLIDARC I et GLIDARC II. Le premier type est usuellement appelé 'réacteur ouvert' et le deuxième est souvent dénommé 'réacteur fermé'. Les deux types de réacteurs fonctionnent en régime stationnaire et leurs designs ne leur permettent pas de les extrapoler à l'échelle pilote ou encore à l'échelle industrielle. Pour rendre la démarche réalisable, nous avons apporté des modifications dans le dispositif plasmagène. Il est à signaler que les paramètres électriques n'ont pas fait l'objet de changements.

Dans ce chapitre nous présentons la nouvelle conception du *GLIDARC III*. Ce nouveau réacteur est principalement destiné à traiter des films liquides en écoulement gravitaire et en régime permanent, en faisant circuler le liquide à traiter le long d'une plaque inoxydable.

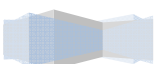
III.1. Description du réacteur GLIDARC de la troisième génération

La Figure III-1 présente une photographie globale du réacteur GLIDARC de la troisième génération. Il est constitué :

- ❖ d'électrodes,
- ❖ d'un générateur,
- ❖ d'un compresseur,
- ❖ d'un barboteur,
- ❖ d'un débitmètre,
- ❖ d'une enceinte,
- ❖ d'une plaque inox,
- ❖ d'une pompe péristaltique.



Figure III.1 : Photographie globale du réacteur GLIDARC troisième génération.



III.1.1. Générateur haute tension :

Un générateur électrique est un dispositif permettant de produire de l'énergie électrique à partir d'une autre forme d'énergie. Dans le cas de cette étude, nous avons utilisé un générateur de 9000 V de voltage et 100 mA d'ampérage. ^[1]

III.1.2. Compresseur et débitmètre

Un compresseur est ce qui comprime (presse, opprime, réduit à un plus faible volume). Le terme est utilisé pour désigner toute machine qui, grâce à une augmentation de pression, est en mesure de déplacer des fluides compressibles tels les gaz.

Le compresseur non seulement parvient à déplacer les fluides, mais aussi à modifier la densité et la température du fluide compressible. Les compresseurs sont utilisés dans différents domaines, tels que dans les conditionneurs (appareils d'air climatisé), les réfrigérateurs, les turboréacteurs et certains systèmes de production d'électricité.

Un débitmètre est un appareil destiné à contrôler le débit d'air et de carburant qui sont injectés dans le moteur ^[2].

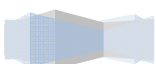
III.1.3. Barboteur :

C'est le vase où l'on fait barboter un gaz. La vapeur est lancée par un même tube dans un ajutage en verre qui est relié avec la douille du barboteur par un long boyau de caoutchouc ^[1]

III.1.4. Plaque d'écoulement (Δ , α)

La circulation du film liquide est effectuée sur une plaque fabriquée en acier inoxydable, dont les dimensions sont

($L = 300$ mm, $\ell = 150$ mm, $p = 5$ mm). Elle est le siège même de l'interaction plasma-film. Comme le montre la figure ci-contre, elle comporte trois canaux de longueurs identiques $L = 300$ mm et de profondeurs égales $\Lambda = 1$ mm mais de largeurs différentes soient $\Delta = 1, 2$ et 3 mm. Le canal assure un écoulement homogène et régulier du film liquide et l'oriente. Cette plaque peut être inclinée avec différents angles α tel que $0^\circ < \alpha < 90^\circ$.



III.1.5. Pompe péristaltique (ω)

La pompe péristaltique est un type de pompe volumétrique utilisée pour pomper une variété de fluides. Le fluide est contenu dans un tuyau ou un tube flexible monté à l'intérieur du corps de la pompe. Le principe de pompage effectif, appelé péristaltisme, est basé sur la compression et la décompression alternative du tuyau ou du tube, qui a pour effet l'aspiration du contenu et la propulsion du produit contenu dans la pompe. Ce procédé transforme une pompe péristaltique en une pompe doseuse ou à débit mesuré de grande précision, avec une quantité égale de liquide dosé à chaque fois. ^[1]

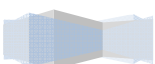
III.1.6. Réservoir (V)

Le liquide à traiter est emmagasiné dans un réservoir de capacités volumiques variables, voire illimitées ^[1].

III.1.7. Electrodes

Les électrodes utilisées sont en aluminium d'une pureté d'environ 98%. Leur conductivité électrique est de l'ordre de $38,2 \cdot 10^6$ mS/cm. Le métal des électrodes peut être obtenu par récupération des déchets d'aluminium, ce qui rend leur coût supportable pour un procédé de dépollution.

Les deux plaques parallèles et rectangulaires d'aluminium, ont été préalablement traitées avec un papier abrasif au niveau de leur surface, dans le but d'homogénéiser celles-ci et d'éliminer les impuretés et les dépôts qui peuvent les contaminer. Les électrodes sont extraites du réacteur, après chaque manipulation de traitement dans le but de les examiner, et de les nettoyer, étant donné que les résidus de décomposition des polluants peuvent se déposer sur leur surface ^[3].



III.2. Réacteur glidarc pour films liquides tombants (GAD-FF)

Un plasma d'air humide a été généré par un nouveau réacteur à décharge glissante désigné GAD-FF, afin de traiter des films liquides tombants sous l'effet de la gravité. Ce dispositif a la spécificité de fonctionner en régime continu. Ces caractéristiques toutes réunies permettent une extrapolation à une plus grande échelle, pilote ou industrielle. La cellule en verre a été supprimée et remplacée par une plaque inoxydable, ayant des canaux droits à différents largeurs (Figure III.2).

La plaque peut être inclinée de 0 à 90° par rapport à la position horizontale. C'est l'emplacement de la réaction d'absorption entre le gaz ionisé (plasma) et le liquide tombant le long du canal. Ce fluide est pompé d'un réservoir à l'aide d'une pompe péristaltique.

L'air est comprimé dans un barboteur pour être saturé en eau et passer ensuite à travers une buse d'admission. Un arc électrique s'établit entre deux électrodes divergentes au minimum d'écartement (peu de millimètres) et à une différence de tension appropriée (autour 10 kV). L'arc est poussé horizontalement par le flux d'air le long des électrodes pour éclater en panache. Un nouvel arc se forme et évolue de la même manière.

Le plasma ainsi généré lèche la surface de la solution à traiter en diffusant des espèces très réactives. Ainsi de nombreuses réactions prennent place à l'interface plasma-solution. Les différentes réactions ont été citées dans le chapitre précédent ^[4].

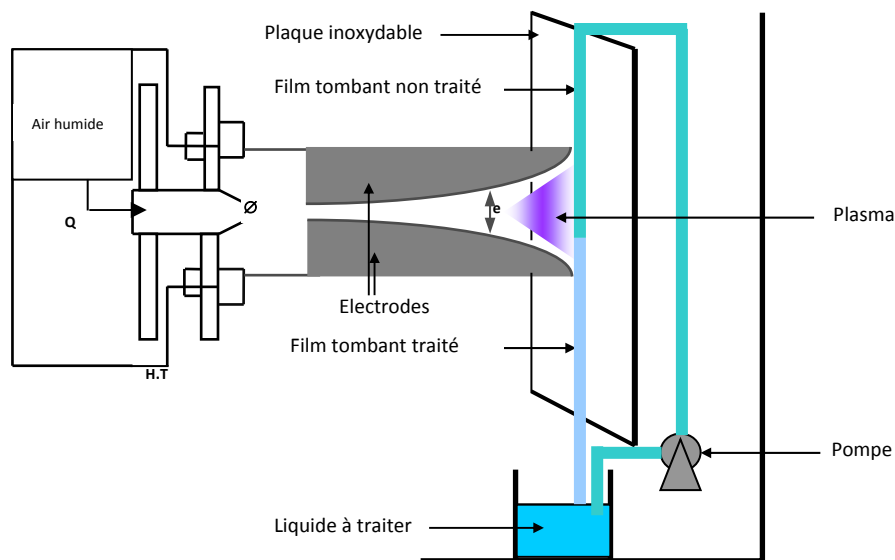
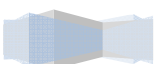


Figure III.2. Schéma du glidarc III - Coupe latérale-



III.3.OPTIMISATION DE GAD-FF

III.3.1. Polluant

III.3.1.1.Généralités

Le colorant Acide vert 25(AG25 est de structure anthraquinonique (Figure III.3) est appelé acide Toluènesulfonique, 6, 6' – (1,4-Anthraquinonylenemino) sel disodique [5].

Les colorants anthraquinoniques sont caractérisés par un chromophore (liaison C=O) et représentent la deuxième classe des colorants utilisés dans l'industrie après les colorants azoïques.

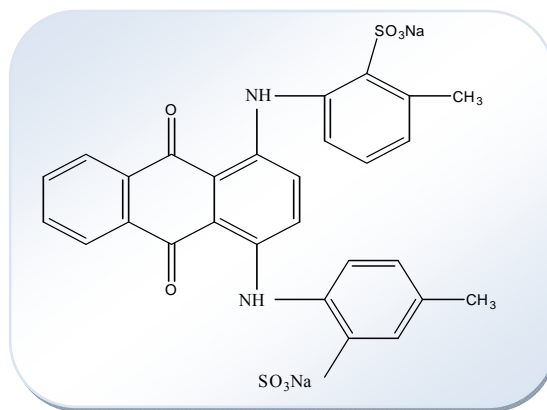


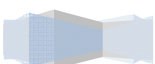
Figure III.3.Structure chimique de l'AG25.

III.3.1.2. Propriétés physiques et chimiques

- **Nom UIPAC** : acide Toluènesulfonique, 6,6'-(1,4-Anthraquinonylenemino) sel sodique [5]
- **Formule brute** : C₂₈H₂₀N₂O₈S₂Na₂
- **Masse molaire** : 622.57 g/mol.
- **Couleur** : vert.
- **Odeur** : inodore.
- **Solubilité** : soluble dans l'eau (28 g/l).

III.3.1.3. Spectre d'absorption UV/ Visible

Le spectre d'absorption UV/Visible de l'AG25 non traité montre que le colorant présente des absorptions dans les régions du visible et de l'ultraviolet. La figure (III.4) présente le spectre en question.



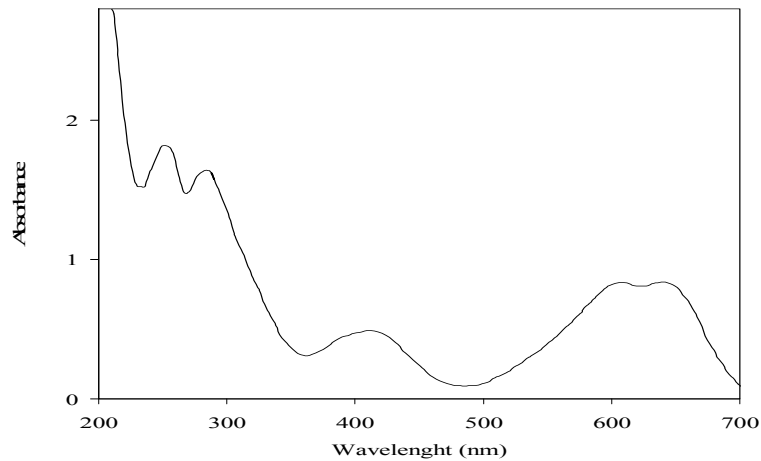


Figure III.4. Spectre d'absorption UV/Visible de l'AG 25 (80 μ M).

Ce spectre est caractérisé par une bande bifide dans la région du visible dont les absorbances maximales correspondent à 609 et 643 nm est une bande située à 409 nm. Les bandes dans la région de l'ultraviolet sont localisées respectivement à 254 et 284 nm et sont attribués aux cycles benzéniques substitués par les groupements SO_3^- et à la partie anthraquinonique [6].

La disparition de la couleur d'une solution de colorant est due à la dégradation du chromophore de la structure moléculaire. Elle peut être affectée à un changement de pH. Pour faire la part des choses, une expérience 'témoin' est menée hors plasma.

III.3.1.4. Influence du pH sur la décoloration de l'AG25

Le traitement plasmagène a un double effet oxydant et acidifiant. Certains colorants sont décolorés par une modification du pH. C'est pour cette raison que nous avons tenu à étudier l'effet du pH sur la décoloration de l'AG25. Dans ce sens nous avons préparé une série d'échantillons de colorant à différents pH, par l'ajustement du pH par l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Après, les valeurs d'absorbance sont relevées à $\lambda_{\text{max}} = 643$ nm. Les résultats sont traduits sur la figure III.5

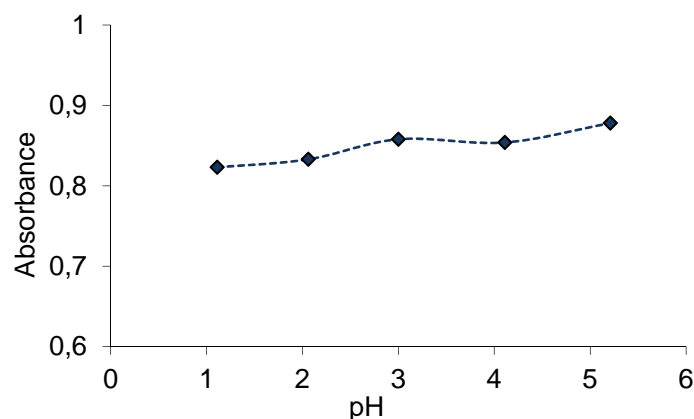
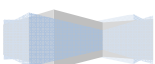


Figure III.5. Effet du pH sur la décoloration de l'AG25.



Une modification du pH affecte de façon négligeable l'absorbance du colorant. De ce fait, la diminution observée au niveau des spectres UV/Visibles est due à la propriété oxydante des espèces plasmagènes. Nous tenons à signaler que la dégradation plasmagène est due principalement aux radicaux hydroxyles dont le potentiel d'oxydoréduction est maximal (2.85V/ENH). [7]

III.3.2. Mode opératoire

Une quantité connue d'AG25 a été dissoute dans 180 mL d'eau distillée pour obtenir une solution de concentration 80 μ M. Le traitement plasmagène du film aqueux se fait en 12 cycles accompli dans un temps théorique calculé selon l'équation III.1.

$$t(\text{min}) = 60 * \frac{V(L)}{\omega (L h^{-1})} \quad (\text{III.1})$$

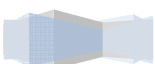
Pour un volume de 180mL d'AG25 (80 μ M) et une vitesse de refoulement 1 L/h, la durée d'un cycle de traitement est égale à 10.8 min. Cependant, les expériences ont prouvées quelle peuvent atteindre 15min. ceci est due à la nature des liquides à traiter (solutions, solvants, etc.) et qui ont des caractéristiques physico-chimiques différentes (la masse molaires, la densité, la concentration, etc.) Impliquant une circulation appropriée à chaque fluide. Un cycle de traitement dure 15 minutes.

Les échantillons d'AG 25 traités sont analysés par spectrophotométrie UV/Visible dans un domaine de longueur d'onde entre 200 et 700 nm réalisé sur un spectrophotomètre (OPTIZEN 2021). Cette analyse consiste à suivre la décoloration en fonction du temps d'exposition au plasma.

La concentration résiduelle du colorant traité a été déterminée par spectrophotométrie à $\lambda_{\text{max}} = 643$ nm en utilisant une courbe d'étalonnage. En parallèle, la dégradation est évaluée par la mesure de la demande chimique en oxygène (DCO), utilisant la méthode au bichromate de potassium selon la procédure standard AFNOR NFT 90-101 [8].

III.3.3. Les paramètres optimaux

Les trois générations de *GLIDARC* présentent des possibilités intéressantes pour le traitement des liquides et des surfaces solides ou polymériques. De ce fait, certains paramètres doivent être pris en considération, tels que : la distance inter-électrodes, le débit du gaz plasmagène, le diamètre de la buse d'admission, la distance électrode-cible et la nature du gaz plasmagène. Les premières générations du dispositif plasmagène ont fait l'objet d'optimisation des paramètres de fonctionnement. [9-10]



III.3.3.1. Diamètre de la buse d'admission du gaz plasmagène (ϕ)

Le diamètre de buse est en relation directe avec le flux du jet du gaz plasmagène. Plus il est étroit, plus les espèces actives sont mobiles et diffusent significativement dans la cible. Cette dernière capte plus d'espèces par unité de temps. Le paramètre en question a été optimisé pour les deux premières générations de GLIDARC.

Étant intrinsèque au GLIDARC, le diamètre de la buse n'a pas subi de changement dans le nouveau design. Il restera égal à 1 mm dans l'actuel design.

III.3.3.2. Distance inter électrodes (e)

Selon la distance entre les électrodes, nous obtenons un volume plasmagène plus au moins important. Ainsi, un écartement de 2 mm, conduit à un volume considérable. D'autre part, 5 mm constitue la distance maximale, à partir de laquelle l'arc électrique s'éteint. Ce paramètre fondamental n'a, lui aussi, subi aucun changement dans le GLIDARC III.

III.3.3.3. Gaz plasmagène

Les gaz plasmagènes utilisés peuvent être l'oxygène, l'azote, l'air, etc. Pour notre travail, nous avons utilisé de l'air saturé en eau, pour minimiser le coût du traitement et pour générer des espèces $\bullet\text{NO}$ et $\text{HO}\bullet$.

III.3.3.4. Distance électrode-cible (d)

Le rapprochement des électrodes de la cible, conduit à une diffusion plus rapide des espèces, ce qui permet de minimiser le temps de traitement. Cependant, cette distance doit être relative au débit du gaz plasmagène pour assurer un écoulement homogène du film.

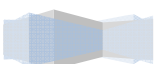
Dans ce nouveau réacteur « d » a été fixée à 5.5 cm, cette valeur est « suffisante » pour l'établissement d'une synergie entre le panache plasmagène et le film liquide.

III.3.3.5. Débit du gaz plasmagène (Q)

Lorsque le débit est élevé, les espèces actives migrent rapidement vers la cible à traiter. La variation du débit entraîne un changement de couleur du volume plasmagène. Pour un faible débit d'air, 360 L/h, nous obtenons une couleur jaune pâle qui peut être associée à un plasma d'azote. Par contre, un débit élevé, entre 700 et 900 L/h, génère une couleur rose, caractéristique d'un plasma d'oxygène. Dans ce travail le débit d'air a été fixé à une valeur de 700L/h.

III.3.3.6 Influence de l'angle d'inclinaison (α)

L'influence de l'angle d'inclinaison de la plaque sur le traitement a été étudiée en circulant une solution d'AG25 sur le canal $\Delta_3 = 3$ mm (figure III.6) en maintenant la vitesse de circulation ω constant ($\omega = 1\text{L/h}$), L'angle d'inclinaison α a été changé de 0 à 90°.



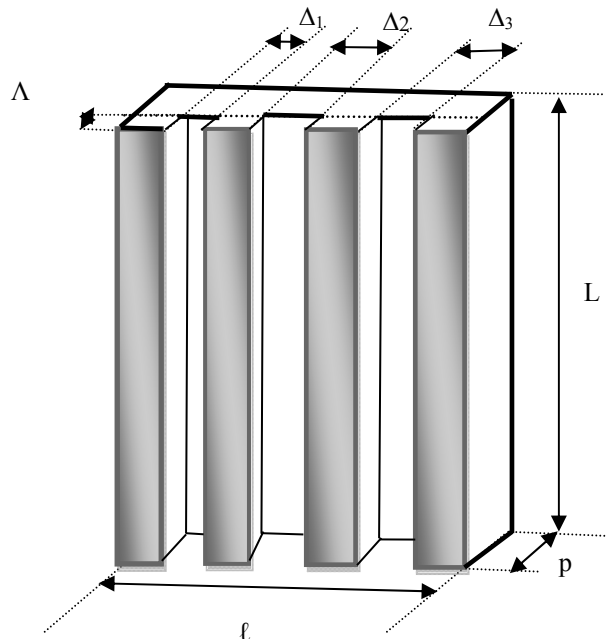


Figure III.6. Les canaux de la plaque.

Les résultats obtenus pour la décoloration et la dégradation en fonction du nombre de cycles sont montrés dans la figure III.7.

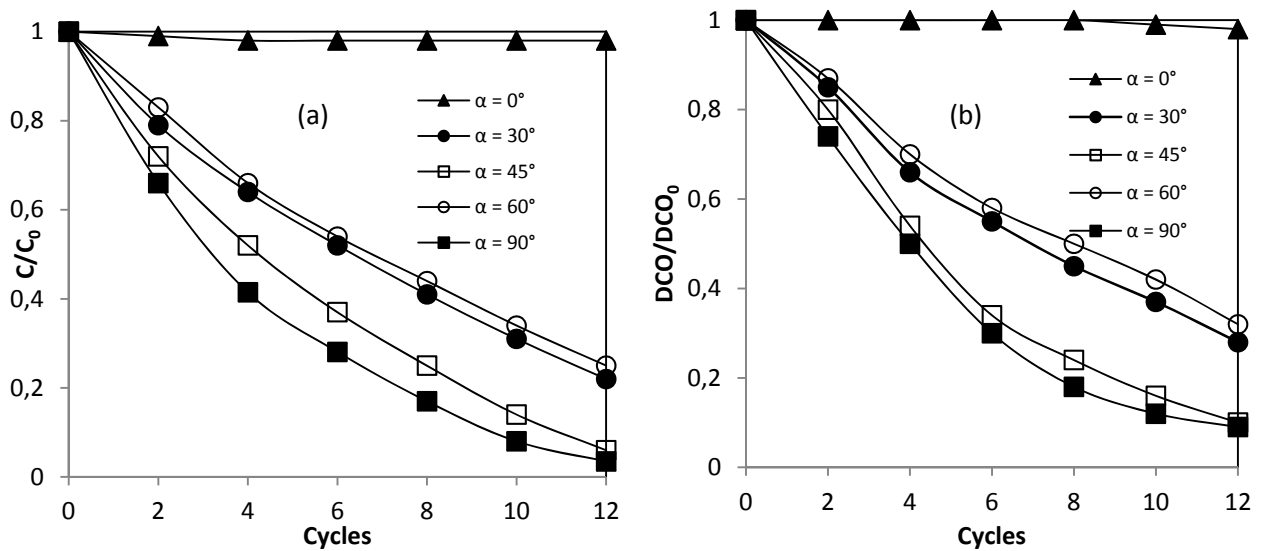
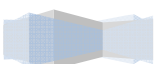


Figure III.7. Variation de la décoloration(a) et de la dégradation(b) en fonction de nombres de cycles et des angles d'inclinaison.

$$\omega = 1 \text{ L.h}^{-1}, \Delta = 3 \text{ mm}, d = 5.5 \text{ cm}, V = 180 \text{ mL}, Q_{\text{air}} = 700 \text{ L h}^{-1}.$$



Au bout de 12 cycles de traitement, les taux de décoloration et de la dégradation atteignent (95 et 90%) pour l'angle $\alpha = 45^\circ$ et (96 et 91%) pour $\alpha = 90^\circ$ respectivement.

Ces valeurs sont plus importantes que ceux obtenues à l'inclinaison $\alpha = 30^\circ$ (72 et 70%) et $\alpha = 60^\circ$ (70 et 68%). Pour la position horizontale c.à.d. $\alpha = 0^\circ$, aucune décoloration ou dégradation significative ne s'est produite, et ceci est dues à l'absence de contact entre le plasma et le film.

La position verticale ($\alpha = 90^\circ$) donne une efficacité comparable à celle de la position médiane ($\alpha = 45^\circ$). Cependant, les observations ont prouvé que la position réglée à cet angle produit une plus grande stabilité du film et induit une synergie entre l'écoulement et le plasma. Toutefois, à la position verticale ($\alpha = 90^\circ$) nous avons observé l'apparition de régions sèches dans le canal. Par conséquent, la zone traitée devient plus petite que la zone d'échange disponible. Le choix de l'angle de contact doit non seulement tenir en compte de l'efficacité d'élimination du polluant, mais également des observations réalisées durant les expérimentations.

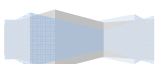
Il est donc plus sensé et plus pragmatique de réaliser les traitements à la position $\alpha = 45^\circ$ pour les raisons suivantes: (i) le film liquide est plus stable; (ii) la surface de contact est plus importante, ce qui permet de traiter une grande partie de film, et (iii) un temps de vie plus élevé pour la pompe qui exige une force d'entraînement minimale dans le cas d'un angle $\alpha = 45^\circ$.

Selon les travaux effectués par Maron et al ^[11], l'écoulement et la rupture des films liquides d'eau sur les plaques inox inclinées était plus avantageux pour le processus d'absorption gaz COV -liquide. Dans le même contexte, ces auteurs ont démontrés par des techniques appropriées que cet angle était techniquement plus adapté à une extrapolation industrielle.

III.3.3.7. Influence de la largeur du canal (Δ)

Les paramètres vitesse de circulation et angle d'inclinaison ont été maintenus constants ($\omega = 1$ L/h, $\alpha = 45^\circ$), et en faisant varier la largeur du canal Δ .

La figure III.8 donne l'évolution de la DCO et la variation de la décoloration en fonction du nombre de cycles à différents largeur.



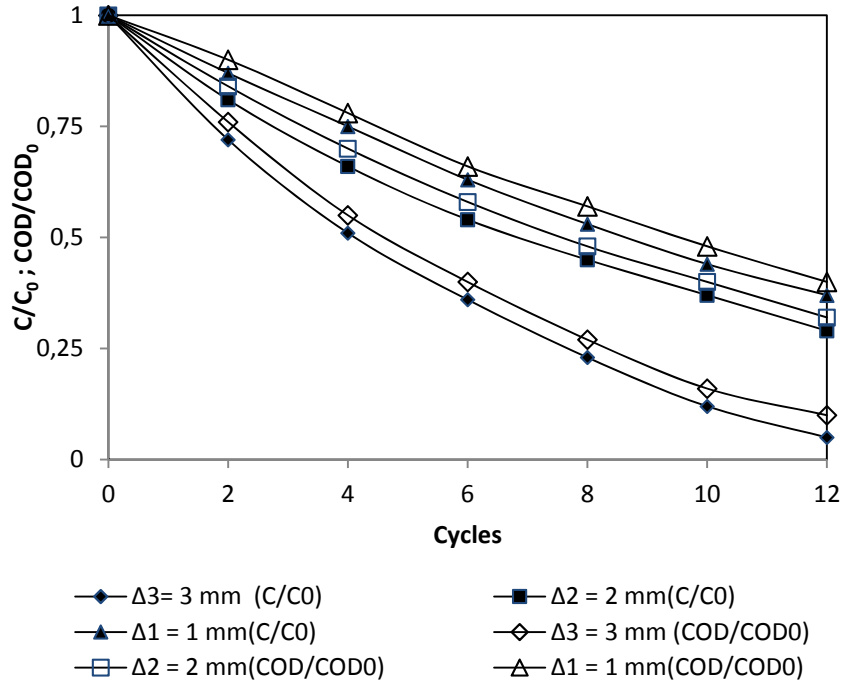


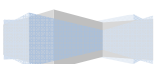
Figure III.8. Variation de la décoloration et de la dégradation en fonction de nombres de cycles et de la largeur des canaux.

$$\omega = 1 \text{ L.h}^{-1}, \alpha = 45^\circ, d = 5.5 \text{ cm}, V = 180 \text{ mL}, Q_{\text{air}} = 700 \text{ L h}^{-1}, \Delta_i = i \text{ mm}.$$

Les résultats montrent que le meilleur traitement a été obtenu avec la largeur du canal correspondant à $\Delta_3 = 3 \text{ mm}$. La décoloration et le taux de dégradation étaient, respectivement, de 95 et 90% pour $\Delta_3 = 3 \text{ mm}$; 71 et 68% pour $\Delta_2 = 2 \text{ mm}$; 63 et 60% pour $\Delta_1 = 1 \text{ mm}$.

Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que plus le film est large, plus il est stable et facile à se concentrer sur le canal. Ceci conduit à une intensification de transfert de matière entre le gaz ionisé (plasma) et le film aqueux.

Durant les expériences, nous avons remarqué qu'un front liquide de forme triangulaire orienté vers le bas a été formé dès les premières secondes de la mise en circulation du liquide. Cette disposition frontale, causant la rupture du film, dure plus longtemps pour les canaux les plus étroits soient Δ_1 et Δ_2 . Ryu et al (2002) ^[12] ont démontré que les dimensions des micros canaux affectent l'efficacité du processus de l'absorption de gaz par le film liquide tombant. L'étude a montré que plus la largeur du canal est grande plus l'absorption de gaz par le liquide sera meilleure. Ceci se traduit logiquement par un transfert plus significatif sur la surface de contact.



III.3.3.8. Influence de la vitesse de circulation (ω)

Par analogie avec ce qui a été entrepris en optimisant l'angle et la largeur du canal, une solution d'AG25 a été traitée avec des vitesses d'écoulement ω égales à 1, 2 et 3 L/h. Les autres paramètres plasmagènes ont été maintenus constants ($\alpha = 45^\circ$ et $\Delta = 3\text{mm}$). La figure III.9 illustre l'évolution de la décoloration et la dégradation en fonction des cycles de traitement à différentes vitesses de circulation.

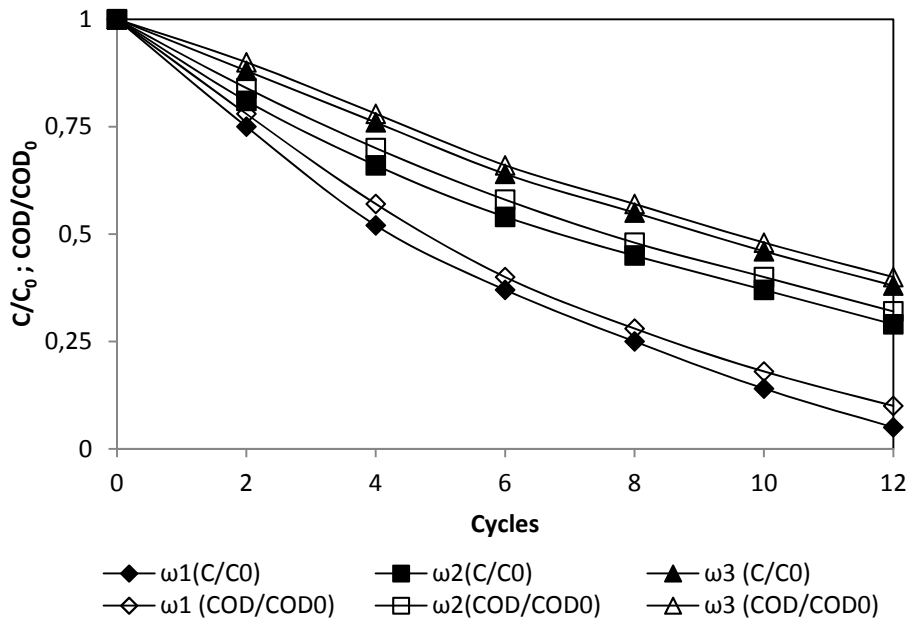
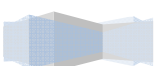


Figure III.9. Évolution de la décoloration et la dégradation en fonction de nombres de cycles a différent débit volumique

$$\alpha = 45^\circ, \Delta = 3 \text{ mm}, d = 5.5 \text{ cm}, V = 180 \text{ mL}, Q_{\text{air}} = 700 \text{ L h}^{-1}, \omega_i = i \text{ L.h}^{-1}.$$

Les résultats prouvent que plus la vitesse de circulation du liquide est lente, plus le traitement est efficace. Au bout de 12 cycles de traitement, des vitesses de circulation de 1, 2 et 3 L/h donnent des pourcentages de décoloration de 95, 70 et 68%, respectivement. Les mêmes vitesses donnent des taux de dégradation de 90, 68 et 60 %, respectivement. Ceci est expliqué par le fait que lorsque la solution s'écoule avec une vitesse relativement faible de l'ordre de 1 L/h, les espèces plasmagènes sont en mesure de diffuser dans le film. Ceci est confirmé par le travail de Zanfiri et de Gavrilidis [13] stipulant que le transfert de matière peut avoir lieu dans une zone autre que celle de la phase aqueuse. En effet, le panache plasmagène comportant une grande variété d'espèces réactives, adhère plus facilement au film tombant quand la vitesse d'écoulement est relativement petite. Dans ce cas là, le temps de diffusion des espèces plasmagènes sera suffisant pour arriver au bout du film liquide.



III.4. MISE EN ÉVIDENCE DES PROPRIÉTÉS DU PLASMA D'AIR HUMIDE

En se basant sur les résultats d'optimisation, une eau distillée a été traitée par plasma – GLIDARC III durant 180 min. Une partie des espèces plasmagènes diffusées dans le film tombant, sont analysées dans des intervalles de temps réguliers. Les paramètres mesurés sont le pH, la conductivité et les concentrations des ions NO_2^- et NO_3^- , principales entités générées par plasma d'air humide.

Un volume de 180 mL d'eau distillée est soumis à l'effluage électrique avec un débit d'air $Q = 700 \text{ L/h}$, un angle d'inclinaison $\alpha = 45^\circ$, et à une distance $d = 5,5 \text{ cm}$ entre la surface du liquide et le plasma. A des intervalles de temps réguliers de 30 mn, des prélèvements sont effectués afin de suivre l'évolution des entités plasmagènes ci-dessus citées.

Les figures III.10 et III.11 illustrent les variations instantanées du pH, de la conductivité et de la concentration des ions nitrites et nitrates, respectivement.

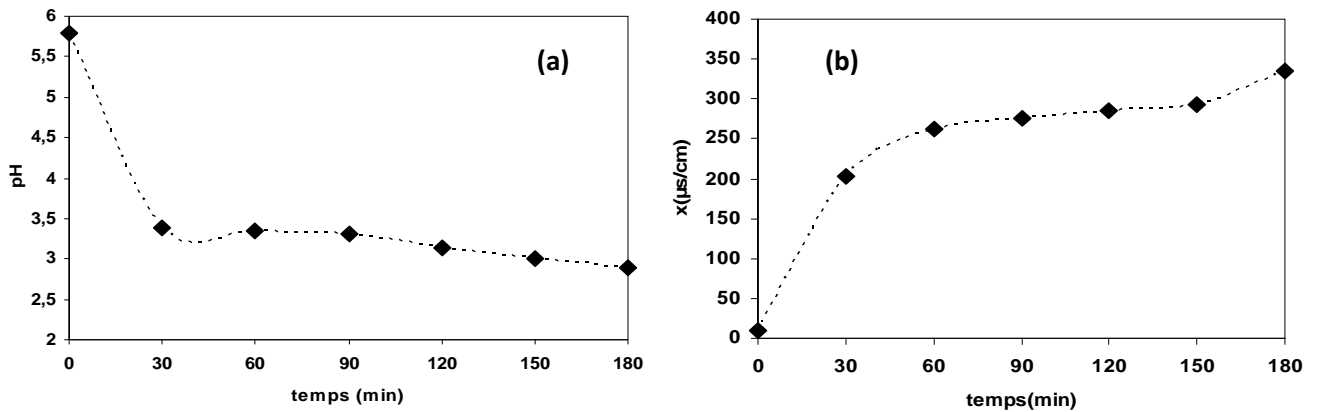


Figure III.10. (a) Évolution du pH d'une eau distillée au cours du temps, (b) Évolution de la conductivité d'une eau distillée au cours du temps. $V = 180 \text{ mL}$, $Q = 700 \text{ L/h}$, $\alpha=45^\circ$, et $d = 5,5\text{cm}$

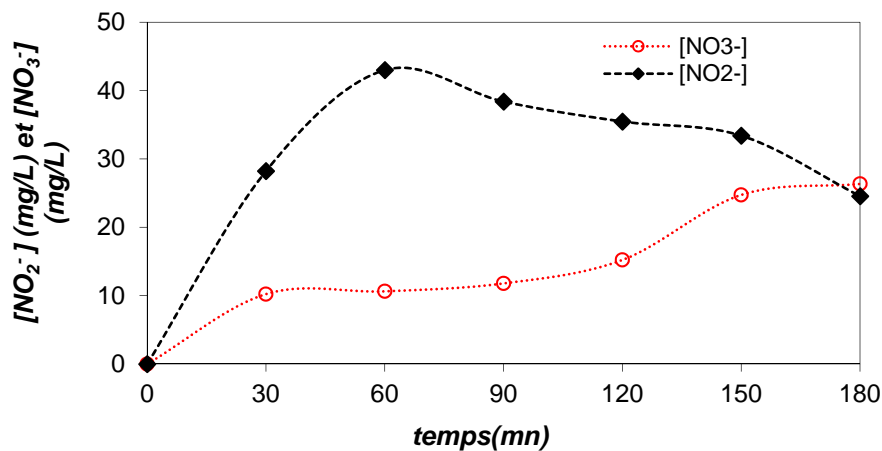
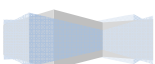


Figure III.11. Évolution de la concentration des ions NO_2^- et NO_3^- formés lors du traitement de l'eau distillée. $V = 180 \text{ mL}$, $Q = 700 \text{ L/h}$, $\alpha=45^\circ$ et $d = 5,5 \text{ cm}$.



La figure (III.10.a) montre qu'après 30 mn d'exposition au plasma d'air humide, le pH décroît de 5,8 à 3,4 puis continue à diminuer progressivement au cours du traitement pour atteindre une valeur de l'ordre de 2,9 après 180 mn de traitement.

La chute brusque du pH dans les premières 30 mn s'explique par la diffusion massive des espèces azotées type HNO₂ et HNO₃ dont le pouvoir acidifiant n'est pas à démontrer. Benstaali *et al.* [14] ont expliqué la diminution progressive du pH au cours du traitement, par le fait que l'augmentation du temps de traitement favorise la production, davantage, des espèces actives qui diffusent dans la solution aqueuse. Parmi ces espèces, NO[•], NO₂, N₂O₄ et N₂O₅ sont formées dans la phase gazeuse et à l'interface du plasma/ film liquide. [15] D'autre part, les espèces NO₂, N₂O₄ et N₂O₅ sont hydratées dans le milieu aqueux pour générer les acides HNO₂ et HNO₃ responsables de l'effet d'acidification du milieu.

La concentration des ions NO₃⁻ augmente proportionnellement en fonction du temps de traitement, alors que les ions NO₂⁻ augmente jusqu'à atteindre un maximum de 43 mg/L au bout de 60 min, au-delà, la concentration diminue. Ce phénomène observée dans le traitement du film aqueux est retrouvée dans le cas du traitement des liquides en réacteur batch. Un maximum de 122.2 mg/L en nitrites est observé au bout de 5 mn d'effluage. Après ce temps une diminution progressive prend place, en faveur de la formation des ions nitrates, qui au bout de 2 heures de traitement atteignent la concentration de 246.3 mg/L. [16]

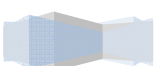
Cette diminution est due à l'oxydation des ions NO₂⁻ en ions NO₃⁻. [17] En effet, l'acide nitreux réagi avec les radicaux [•]OH pour former l'acide nitrique (réactions III.1 et III.2).



L'acide nitreux est un intermédiaire formé au début du traitement, puis diminué pour former de l'acide nitrique. Ce dernier est un produit final et sa concentration augmente au cours de la décharge dans la phase liquide [18,19].

L'eau distillée est un milieu transparent vis-à-vis des espèces plasmagènes et n'est pas siège de réaction chimique. Dans ce qui suit nous nous proposons d'étudier l'impact de ces espèces sur un film de solution du colorant anthraquinonique AG25.

Par comparaison avec le Glidarc II, le traitement d'une eau distillée par glidarc II a provoqué la chute du pH de 5.8 à 4,1 pour 30 minutes d'exposition au plasma [20]. Ce qui prouve que les espèces plasmagènes diffusent mieux dans le cas de la nouvelle configuration de Glidarc.



Ce résultat est expliqué par l'épaisseur du film liquide très réduite par rapport à celle qu'on applique dans la première génération de Glidarc. La réduction en question est de 1/40 pour un rapport : épaisseur film GAD III/épaisseur film GAD II.

L'augmentation de l'acidité de l'eau est accompagnée par une augmentation de la conductivité comme le montre la figure (III.10.b). En effet, elle atteint 350 $\mu\text{s}/\text{cm}$ au bout de 3 h de traitement. Le glidarc de deuxième génération génère une conductivité de 4070 $\mu\text{s}/\text{cm}$ pour 60 mn d'exposition ^[20]. Ceci est expliqué par la diffusion des espèces atomiques (N, O, H) ou moléculaires (N_2 , H_2O , O_2 , NO_2 , N_2O_5 , O_3 , etc.) fragmentées donnant lieu à des anions et des cations et présence d'un flux important d'électron ^[21].

III.5. Traitement d'un film de solution aqueuse d'AG25 par plasma – GLIDARC III

III.5.1. Préparation des solutions

Les expériences sont basées sur l'utilisation d'un plasma d'air humide généré par le GLIDARC III afin d'éliminer les molécules d'AG25.

Une quantité connue de colorant a été dissoute dans 180 mL d'eau distillée pour obtenir une solution de concentration bien définie. Le traitement plasmagène (GAD) se fait à des temps de 30, 60, 90, 120, 150 et 180 mn.

Les paramètres plasmagènes, déjà optimisés, sont maintenus fixes pour toutes les expérimentations ($Q = 700 \text{ L/h}$, $d = 5.5 \text{ cm}$, $\omega = 1 \text{ L/h}$ et $\alpha = 45^\circ$).

Afin d'évaluer leurs efficacités respectives, les traitements par GAD sont suivis d'un certain nombre d'analyse tels que : pH, conductivité, spectrophotométrie UV/Visible et demande chimique en oxygène (DCO). Les figures (III.12.a) et (III.12.b) expriment respectivement la variation du pH et de la conductivité en fonction du temps.

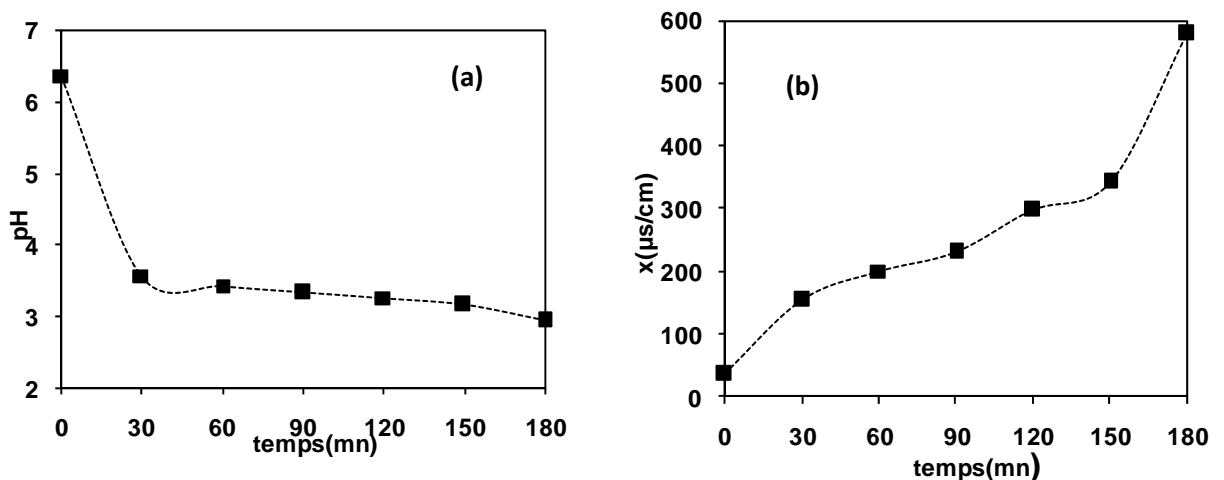
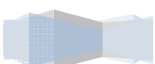


Figure III.12. (a) Évolution du pH de l'AG25 en fonction du temps de traitement. (b) Évolution de la conductivité de l'AG25 en fonction du temps de traitement.



La figure (III.12.a) montre que le pH du film tombant diminue avec le temps de traitement. En effet, il chute substantiellement dès les 30 premières minutes de traitement passant ainsi de 6.37 à 3.57. Ce temps passé, le pH continu à diminuer progressivement pour atteindre une valeur de 2.95 en fin de traitement. Le plasma engendrerait apparemment une forte acidité de la solution traitée, ceci est dû à la présence des acides nitreux et nitriques issus de la diffusion des espèces plasmagènes dans le milieu. Le profil de variation observé est similaire à celui que Ghezzar et al. [22] ont obtenu lors du traitement d'AG25 par plasma-Glidarc II dans un réacteur batch.

La diffusion des espèces ioniques tels que les nitrites et les nitrates, engendre naturellement une augmentation de la conductivité électrique du système. La figure (III.12.b) atteste cette observation puisque la conductivité de l'AG25, initialement égale à 35 $\mu\text{S}/\text{cm}$, atteint 580 $\mu\text{S}/\text{cm}$ au bout de 180 mn de traitement par plasma-glidarc III. Comparé au traitement par glidarc II en réacteur batch, la conductivité a atteint 720 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour le même temps de traitement [23].

Les changements observés au niveau du pH et de la conductivité ne restent pas sans impact sur des solutions colorées traitées par plasma. Dans la logique des choses, et comme il est signalé dans beaucoup de travaux, ces changements se traduisent assez souvent par la réduction de la couleur et l'abatement de la DCO. Ceci a été bien vérifié dans la suite de notre travail.

III.5.2. Suivi par spectrophotométrie UV/Visible

Les échantillons traités à différents temps sont analysés par spectrophotométrie UV/Visible. Cette analyse consiste à faire un balayage de longueur d'onde de 200 nm à 700 nm sur un spectrophotomètre UV/Visible. Les spectres des solutions traitées sont regroupés sur la figure (III.13) Le spectre de l'AG25 non traité est inséré sur la figure afin de mieux apprécier nos résultats.

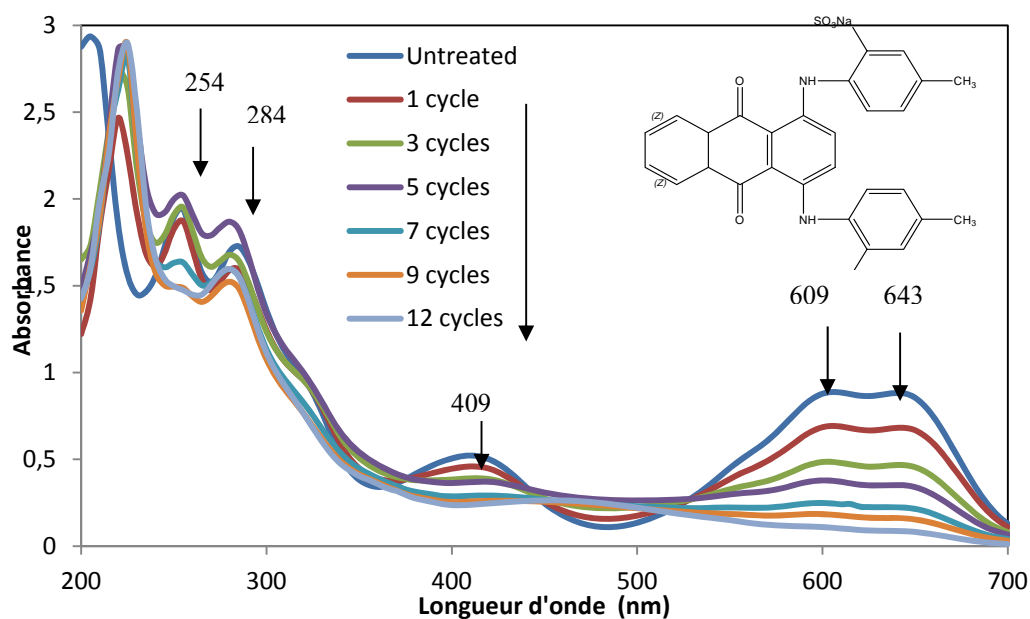
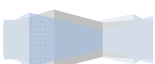


Figure III.13. Spectre UV/Visible en fonction du temps de traitement par GAD-FF.



Nous constatons la formation et la disparition de quelques pics au cours du traitement par plasma d'air humide. Le plus important c'est la diminution graduelle de l'intensité du pic caractéristique de l'AG25 situé à 643 nm en fonction du temps. Ceci se traduit par la dégradation du chromophore, groupement responsable de la couleur de la molécule d'AG 25.

III.5.3. Évolution de la concentration résiduelle

Tout d'abord une solution mère de 240 μM a été préparée. À partir de cette dernière, une série de solution filles de concentration bien déterminées ont été préparées. Chaque solution a été analysée par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 643 nm. Cette courbe (Figure III.14) permet de déterminer la concentration résiduelle du polluant après chaque traitement.

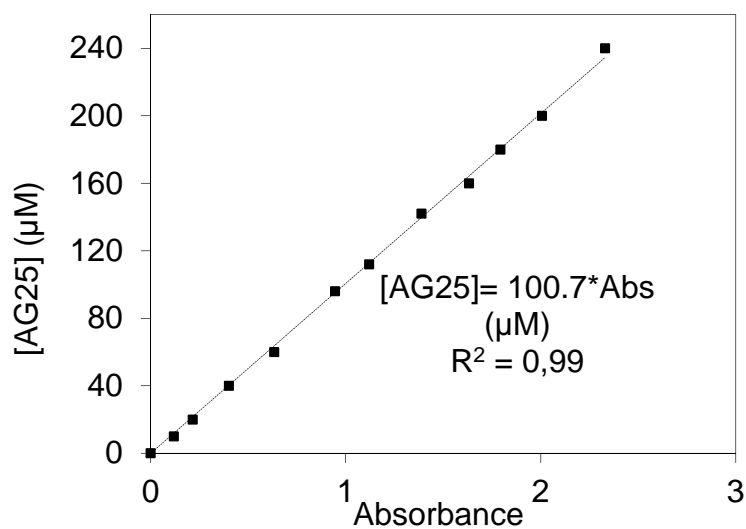
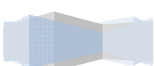


Figure III.14. Courbe d'étalonnage de l'AG25.

La courbe est une droite avec un coefficient de corrélation égale à 0,9989, représentant ainsi un bon ajustement linéaire. Dans le reste du travail, l'on utilisera l'équation $[\text{AG25}] = 100.71 \times \text{Abs}$ pour déterminer les concentrations résiduelles du colorant au cours du traitement par plasma. Les résultats sont représentés sur la figure III.15.



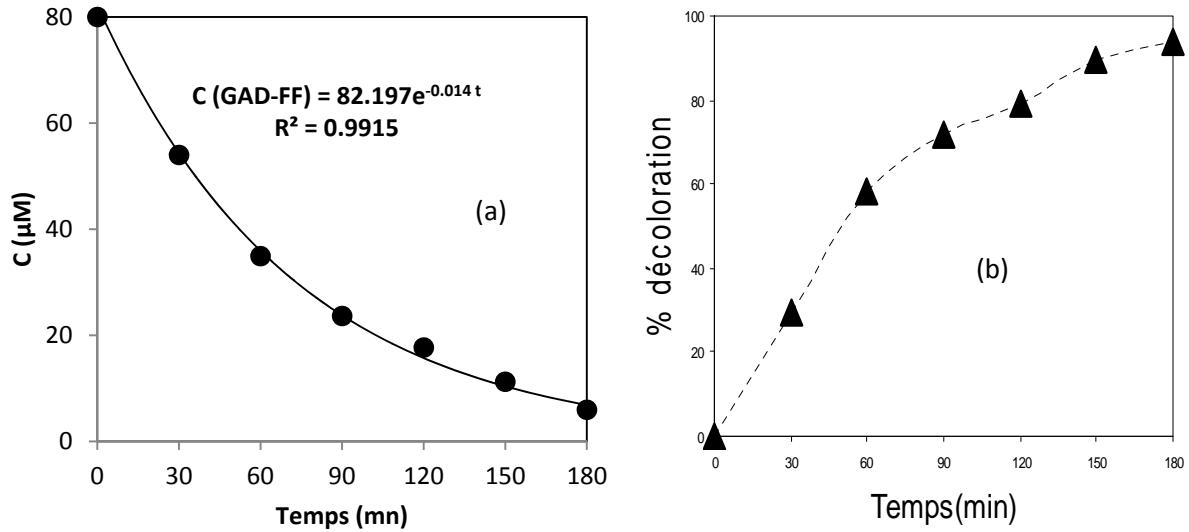


Figure III.15. (a) Suivi de la concentration résiduelle en fonction du temps de traitement plasmagène; (b) Taux de décoloration en fonction du temps de traitement plasmagène.

Le traitement du colorant a donné 95% de taux de décoloration au bout de 3 h de traitement. Ceci s'est traduit par la réduction de la concentration initiale du colorant avec le même taux pour le même temps. Des travaux antérieurs [22] montrent le même pourcentage de décoloration pour le même temps de traitement mais dans un réacteur plasma de deuxième génération. Il est clair maintenant que le nouveau procédé atteint les mêmes objectifs que le réacteur batch connu sur ses performances. A ce stade, on peut envisager de remplacer les anciennes configurations par le nouveau réacteur dans le cas du traitement des colorants anthraquinoniques.

Pour faire valoir ces résultats, la recherche de la loi de vitesse de la décoloration (ordre et constante de vitesse) est impérative pour une éventuelle modélisation du transfert des différentes espèces.

III.5.4. Etude de la cinétique de la décoloration de l'AG 25

L'étude de la cinétique permet d'apprécier l'efficacité du traitement en déterminant la constante de vitesse k et l'ordre de la réaction n. Pour leurs déterminations, nous avons effectué utilisé l'équation différentielle de premier ordre (Eq.III.3).

$$-\frac{d[\text{colorant}]}{dt} = k[\text{colorant}]^n \quad (\text{III.3})$$

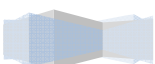
Où :

n : ordre de la réaction ;

t : temps de traitement ;

k : constante de vitesse ;

[Colorant] : concentration de l'AG25.



En supposant que la vitesse de décomposition de A suit une loi cinétique d'ordre 1, (Eq.III.3) deviendra (Eq.III.4) :

$$-\frac{dC}{dt} = kC \quad \text{(III.4)}$$

L'intégration de cette équation avec les conditions initiales ($t = 0, C = C_0$) donne le logarithme népérien du rapport entre la concentration initiale de l'échantillon non traité et la concentration résiduelle du même échantillon traité au temps t (Eq.III.5). Cette concentration est obtenue à partir de l'absorbance à 643 nm et de la courbe d'étalonnage de la figure (III.14)

$$\frac{C}{C_0} = e^{-kt} \quad \text{(III.5)}$$

Où : C_0 : concentration initiale de l'AG25 ;

C : concentration résiduelle de l'AG25 après un temps de traitement (t) ;

k : constante de vitesse ;

t : temps de traitement.

Nous avons tracé (C/C_0) en fonction du temps de traitement t . La figure III.16 illustre cette variation. La pente de la courbe représente la constante de vitesse de disparition de l'AG25 en fonction du temps de traitement par plasma-GLIDARC III.

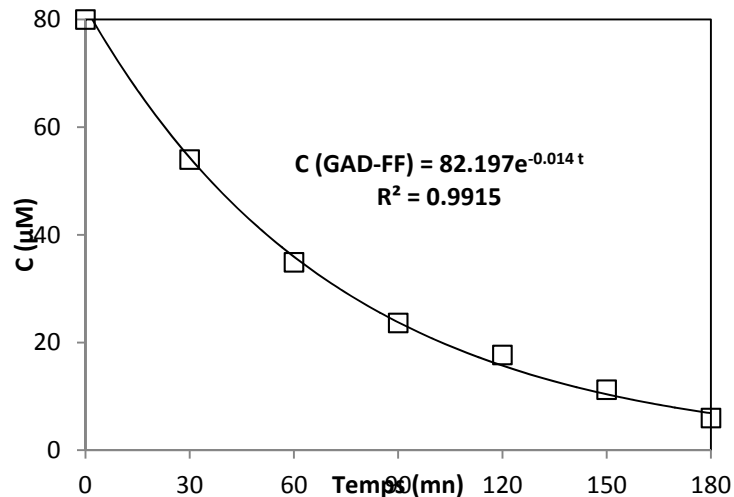
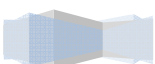


Figure III.16. Modélisation cinétique selon le pseudo premier ordre.

La décoloration suit une cinétique de pseudo premier ordre avec une constante de vitesse de 0.014 min^{-1} . Comparée au traitement par plasma-Glidarc II, cette valeur est de 0.015 min^{-1} [22].



Le traitement par glidarc II a permis de traiter l'AG25 en solution aqueuse, en deux étapes successives. Une première assez lente à cause de la difficulté avec laquelle diffusent les espèces plasmagènes dans un liquide dont l'épaisseur (profondeur) est de l'ordre de 4 cm.

Dans notre cas, c'est-à-dire lors du traitement en écoulement film, la diffusion devient plus facile dans un milieu dynamique et moins dense, avec une épaisseur avoisinant les 1 mm. Pour bien saisir le sens de cette interprétation, nous proposons le schéma III.1 qui interprète le mécanisme approprié à la diffusion des espèces plasmagènes dans les deux types de réacteur.

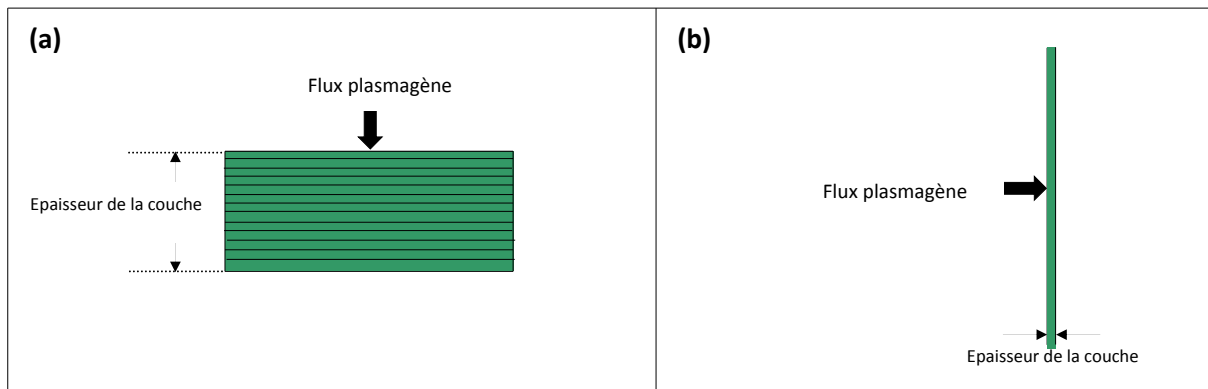


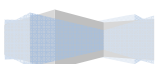
Schéma.III.1. Diffusion des espèces plasmagène : (a) régime permanent, (b) écoulement film.

En effet, le flux plasmagène pénètre plusieurs étages successifs dans le cas du glidarc II pour attaquer les sites actifs de la molécule à traiter. Par ailleurs, dans l'actuel disign, le même flux traverse un seul étage dont la section est relativement fine, ce qui permet de pénétrer aisément la couche limite du film.

La figure III.17 schématise le mécanisme approprié de la diffusion des espèces plasmagènes principalement $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}_2$, $\text{O}_2\cdot$, $\text{NO}\cdot$ et la cible liquide. Selon cette théorie, la résistance de transfert d'une espèce plasma P est entièrement située à l'interface liquide -plasma. Une fois les espèces actives croisent cette couche, ils diffusent dans le film dont l'épaisseur δ est égale à la profondeur du canal de la plaque (figure III.6). Dans ce travail il est égal à 1-2 mm afin d'optimiser la migration de l'espèce active dans la partie liquide. Par contre, dans les réacteurs GAD I et GAD II, l'épaisseur $\delta = 40$ mm (tableau III.4), ce qui rend la couche limite très résistante vis-à-vis un transfert gaz-liquide. La Figure III.17 montre les concentrations d'une espèce P du plasma pour les différents cas.

[P]: concentration d'une espèce plasmagène dans le plasma (gaz ionisé);

[P]₁ : concentration d'une espèce plasmagène dans l'interface plasma-film;



$[P]_2$: concentration d'une espèce plasmagène dans le film;

$[P]_3$: concentration d'espèce plasmagène dans l'interface film-plaque;

$[P]_4$: concentration d'espèce plasmagène en aval du film.

Selon la théorie du double film : $[P] < [P]_1 < [P]_2 < [P]_3 < [P]_4$ Cette séquence de la concentration des espèces plasmagènes confirme l'idée que plus l'épaisseur de la couche de transfert est importante, plus il y a une résistance contre la diffusion de plasma. De ce fait, il y aura moins d'espèces P de plasma capables de réagir avec les sites actifs de la molécule pour le GAD I et GAD II.

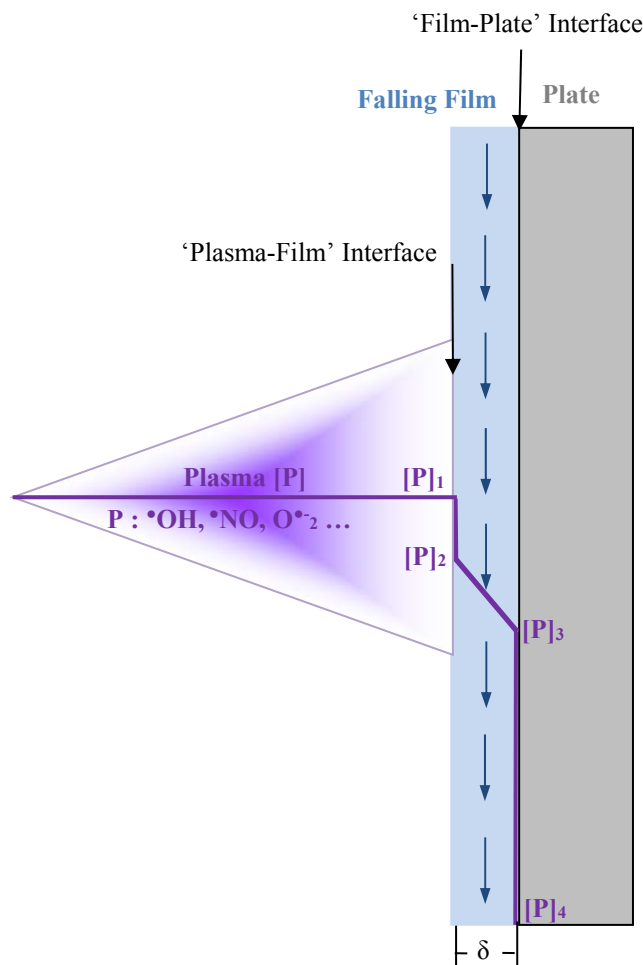
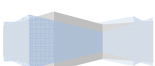


Figure III.17. Schéma de l'interface Plasma- Film.

La disparition des molécules de l'AG25 lors du traitement plasmagène, se fait en faveur de l'apparition d'autres composés moins complexes. Ceci a été constaté dans la figure III.13, qui montre l'apparition de nouveaux pics. Pour confirmer ce résultat, des mesures de DCO sont effectuées sur les mêmes échantillons analysés par UV/Visible.

III.5.5. Suivi de la dégradation par DCO

La décoloration indique que la molécule du colorant se dégrade mais n'implique pas forcément la minéralisation. Pour suivre la dégradation, nous avons mesuré la demande chimique en oxygène en fonction de la durée du traitement.



Dans le cas d'une minéralisation totale de l'AG25 on obtient la réaction III.6



La formule qui Donne la demande chimique en oxygène théorique est la suivante (III.7):

$$DCO = 32000 * \alpha * C \quad (III.7)$$

α : coefficient stœchiométrique de l'O₂;

C : concentration molaire du colorant.

La valeur de DCO théorique trouvée est de 89,6 mg d'O₂.L⁻¹. Tandis que, la valeur expérimentale pour la même concentration est de 103.16 mg d'O₂.L⁻¹.

Le profil de variation de la DCO en fonction du temps de traitement, est illustré par la figure III.18.

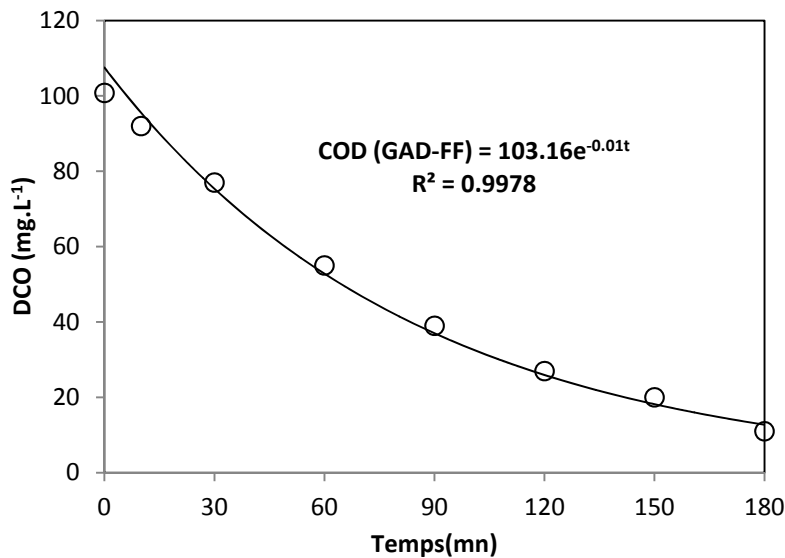


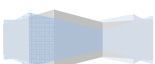
Figure III.18. Évolution de la DCO en fonction du temps.

D'après ces résultats, il est possible d'affirmer que le plasma d'air humide est une technique efficace pour la dégradation des polluants organiques. Après 180 min de traitement, le taux de dégradation a atteint les 90% avec une constante cinétique de 0,01 mn⁻¹. Le plasma généré par glidarc II a permis d'atteindre un taux d'abattement de la DCO 91% pour le même temps de traitement [22]. Cet abattement traduit la minéralisation de la molécule mère en faveur de la formation de sous produits de dégradation.

III.6. Étude comparative

La figure III.19 et le tableau III.4 récapitulent les différents résultats obtenus lors du traitement du colorant AG25 par les trois configurations de Glidarc.

Un temps de traitement de 180 mn, la décoloration a atteint 96% pour GAD II et 95% pour GAD-FF, avec des constantes de vitesse de 0,0015 et 0,014 mn⁻¹, respectivement. Ces résultats



montrent les deux réacteurs possèdent des efficacités très voisines. Cependant, il est essentiel de signaler que le GAD II fonctionne par un débit d'air de 900 L/h tandis que le GAD-FF opère avec un débit de 700 L/h. Cette différence de débit peut être un paramètre décisif pour la mise en pilote du procédé électrique.

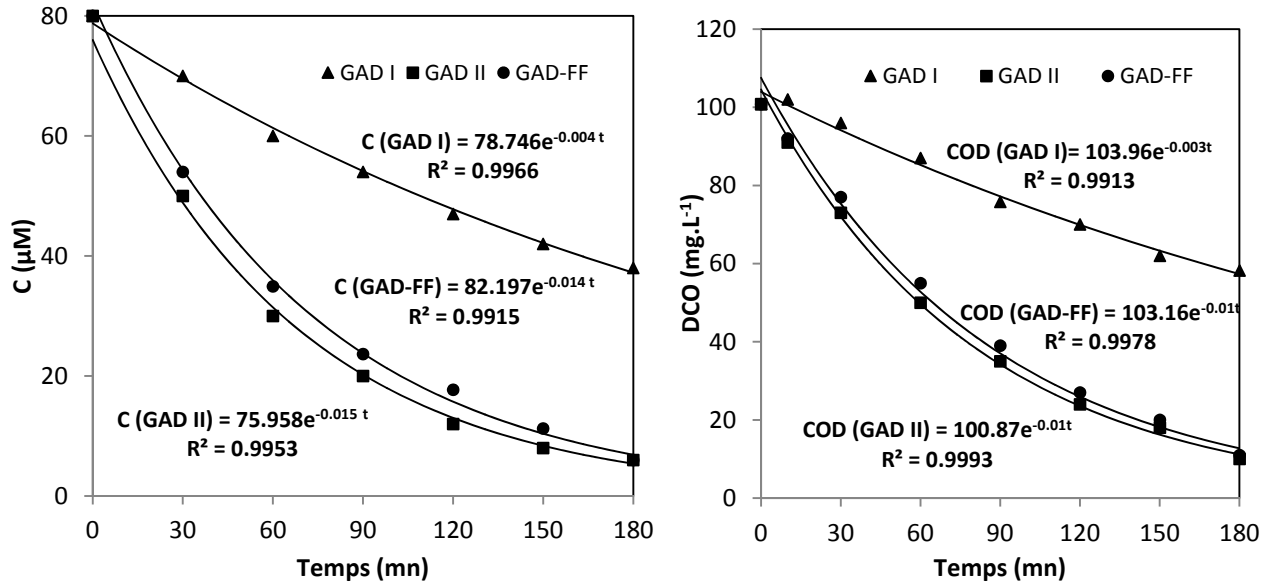
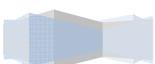


Figure III.19. Evolution de la concentration résiduelle et de la dégradation pour les trois GAD

$$\alpha = 45^\circ, \omega = 1 \text{ L h}^{-1}, \Delta = 3 \text{ mm}, d = 5.5 \text{ cm}, Q_{\text{air}} = 700 \text{ L h}^{-1}, V = 180 \text{ mL}.$$

Tableau III.4. Comparaison entre les trois générations de Glidarc

Paramètre	GADI	GAD II	GAD-FF
Pourcentage de décoloration(%)	49	96	95
$K_{\text{app}} (\text{min}^{-1})$ DEC	0.004	0.015	0.014
Pourcentage de dégradation(%)	40	91	90
$K_{\text{app}} (\text{min}^{-1})$ DEG	0.003	0.01	0.01
Débit d'air humide (L.h ⁻¹)	900	900	700
Temps de traitement (min)	180	180	180
Energie consommée (kwh/0.0498g d'AG25)	1.2	1.2	1.2
Coût d'énergie € /1g d'AG25	2.34*	2.34**	2.34**
Masse spécifique consommé (SMC) (kwh/1g d'AG25)	134	134	134



Le coût énergétique des systèmes utilisés a été calculé pour des fins d'extrapolation à une échelle pilote. L'énergie électrique consommée par les différentes configurations a été mesurée par un compteur numérique. C'est une fonction linéaire du temps de traitement avec 1,2 kWh pour 180 min.

Il serait intéressant de calculer la puissance électrique pour traiter 1 g de colorant dans les conditions opératoires précédentes. Pour cela, une quantité de 8,96 mg d'AG25 a été dissoute dans un volume de 180 mL d'eau, afin d'obtenir une concentration de 80 μ M. La masse spécifique de consommation (SMC), exprimée en kWh/g, est déterminée à partir de la relation suivante :

$$\frac{1.2\text{kwh}}{0.00896 \text{ g(AG25)}} = 134\text{kwh/1g}$$

Avec un prix unitaire de l'ordre de 238 dinars Algériens équivalents à 2.30 €.

Il convient de noter que les trois dispositifs GAD I, GAD II et GAD-FF, et pour la même durée de traitement, consomment la même puissance électrique avec des taux de dégradation différents (40% pour GAD I, 90% pour GAD et II GAD-FF).

III.7. Conclusion :

Un plasma d'air humide a été généré par un nouveau réacteur à décharge glissante « glidarc », afin de traiter des films liquides tombant par gravité sur un canal de largeur connue et circulant le long d'une plaque inoxydable, qui peut être inclinée de 0 à 90°.

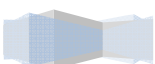
Une solution aqueuse d'un colorant anthraquinonique AG25 a fait l'objet d'application sur le réacteur en question, afin de tester sa performance. Les résultats obtenus sont du même ordre de grandeur que ceux trouvés avec le GAD II dans les travaux précédents.

Le nouveau dispositif GAD-FF a été développé afin d'étendre le champ d'application de la décharge glissante et améliorer le traitement des films liquides. Cette application vise essentiellement à amener le dispositif en question à l'échelle pilote et/ou industrielle.

Les résultats d'optimisation du nouveau prototype donnent :

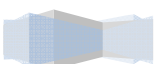
- * Angle d'inclinaison du plaque $\alpha = 45^\circ$
- * Taux de circulation du film liquide $\omega = 1\text{L/h}$;
- * Largeur du canal $\Delta = 3 \text{ mm}$;
- * Débit du gaz plasmagène $Q = 700\text{L/h}$.

Ce type de procédé peut faire l'objet d'une application à l'échelle pilote et industrielle, et éventuellement insérable dans une chaîne de traitement ordinaire.

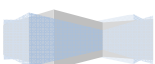


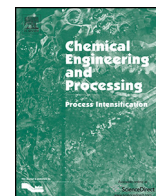
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] www.wikipedia.org
- [2] www.lesdefinitions.fr
- [3] **M.ADJIBRILLAH** « Éléments de conception d'un générateur électrique pour l'alimentation d'un dispositif à décharge à barrière diélectrique », thèse de doctorat université de TOULOUSE, (2011).
- [4] **M.R.Ghezzar, N. Saïm, S. Belhachemi, F. Abdelmalek, A. Addou** “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”. International Journal of chemical engineering and processing, (2013).
- [5] **Réactifs produits chimiques**, Merck, 250, D-64293, Allemagne, Frankfurter stabe, (2000)
- [6] **M.ZHU, X.HUANG, H.SHEN**, « Aromatic azo compounds as spectrophotometric kinetic assay substrate for HRP », Talanta.53, 927-935, (2001).
- [7] **N.EPPOLIAN, H.C.CHOI, S.SAKTHIVEL, B.ARABINDOO, V.MURUGESAN**, “Solar/ UV induced photocatalytic
- [8] **AFNOR**, « la qualité de l'eau, tome II », NFT 90-102, (1999)
- [9] **B.Benstaali, D.Moussa, A.Addou, J.L.Brisset**, Eur.Phys.J.AP, p171-179,4 (1998).
- [10] **B.Benstaali, D.Moussa, L.Sauvage, A.Addou, B.G.Chéron, J.L.Brisset**, 6 th Int.Symp. “On High Pressure Low Temperature Plasma Chem, Hakone VI, Cork, Ireland, Ed. T. Herbert, U. Murphy, Plasma Ireland LTD ,p41-46 (1998).
- [11] **D. Maron Molaem, G. Ingel, N. Brauner**, Wettability and break-up of thin film on inclined surfaces with continuous and intermittent feed, Desalination 42, p 87–96, (1982).
- [12] **J.H. Ryu, D.H. Choi, S.J. Kim**, Numerical optimization of the thermal performance of a microchannel heat sink, International Journal of Heat and Mass Transfer 45 p2823–2827, (2002).
- [13] **M. Zafir, A. Gavrilidis**, Carbon dioxide absorption in a falling film microstructured reactor: experiments and modeling, Industrial & Engineering Chemistry Research 44, p1742–1751, (2005).
- [14] **Benstaali B., Moussa D., Addou A., Brisset J. L.**, Plasma treatment of aqueous solutes: some chemical properties of a gliding arc humid air, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 4 p171 179, (1998).



- [15] **Moussa D., Abdelmalek F., Benstaali B., Addou A., Hnatiuc E., Brisset J.L.**, Acidity control of the gliding arc treatments of aqueous solutions: application to pollutant abatement and bio decontamination, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 29 189–200,(2005).
- [16] **F. Abdelmalek**, « Plasmachimie des solutions aqueuses. Application à la dégradation de composés toxiques », thèse de doctorat, Université de Mostaganem, (2003).
- [17] **Khelifa M. K., Abdelmalek F., Khelifa A., Belhadj M., Addou A., Brisset J. L.**, Reduction of nitrite by sulfamic acid and sodium azide from aqueous solutions treated by gliding arc discharge, *Sep. Purif. Technol.* 50 ,373–379, (2006).
- [18] **Liou M.J., Lu M.C., Chen J.N.** Oxidation of explosives by Fenton and Photo-Fenton processes. *Wat. Res.*, 37, 3172-3179, (2003).
- [19] **Zhang Y, Zhou M, Hao X, Lei L.** “Degradation mechanisms of 4-chlorophenol in a novel gas–liquid hybrid discharge reactor by pulsed high voltage system with oxygen or nitrogen bubbling”. *Chemosphere.* 67 (2009).
- [20] **K. Marouf Khelifa**, « Etude de certaines propriétés fondamentales du glidarc Elimination de polluants par le système combiné plasma catalyse et par adsorption », thèse de doctorat, Université de Mostaganem, (2007).
- [21] **Burlica R, Kirkpatrick M.J, Locke B.R.** “Formation of reactive species in gliding arc discharges with liquid water”. *J. Electrostat.*, 64 ,35–43,(2006).
- [22] **M .R. Ghezzar; F. Abdelmalek; M. Belhadj; N Benderdouche; A. Addou.** “Gliding arc plasma assisted photocatalytic degradation of anthraquinonic Acid Green 25 in solution with TiO₂” *Applied Catalysis B, Environmental* 72; 304-313,(2007).
- [23] **M.R. Ghezzar**, « Traitement par plasma glidarc de composés toxiques et de rejets industriels», thèse de doctorat, Université de Mostaganem, (2007).





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



M.R. Ghezzar^a, N. Saïm^a, S. Belhachemi^a, F. Abdelmalek^{a,b}, A. Addou^{a,*}

^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

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 July 2012

Received in revised form 12 April 2013

Accepted 12 June 2013

Available online 20 June 2013

Keywords:

Gliding arc discharge treatment

Reactor model

Laminar falling film

Anthraquinonic dye AG 25

ABSTRACT

Gliding arc discharge (GAD) reactors are continuously in progress in order to improve the treatment efficiency of recalcitrant compounds. However, up to now, they remain difficult to transfer to industrial applications because of some technical constraints in their design. In this study, a new efficient prototype is proposed for the treatment of gravity falling film shaped of liquid effluents. The liquid flow rate is now continuous as the tank containing the solution to be treated is replaced by an inclined plate along which flows the liquid. The various working parameters are optimized and the new prototype efficiency is tested on discoloration and degradation of the anthraquinonic Acid Green 25. The optimized values obtained are: the liquid flow rate $\omega = 1 \text{ Lh}^{-1}$, the plate tilt angle $\alpha = 45^\circ$ and the channel width $\Delta = 3 \text{ mm}$. The rates of discoloration and degradation reach 95% and 90% respectively after 12 cycles (180 min) of plasma exposition. The GAD in the presence of humid air generates highly oxidizing radical species such as $\cdot\text{OH}$ with a standard potential $E^\circ[(\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2.85 \text{ V/SHE}]$ and its reducer agent H_2O_2 [$E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.68 \text{ V/SHE}$].

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The application of water treatments techniques using advanced oxidation processes (AOP) and adaptable to the industrial needs, is a challenge for scientists. Among these techniques, the electric discharges are good alternatives for the treatments of refractory organic pollutants [1–4]. Their advantages being that they generate very reactive in situ species with high oxidizing power.

Many experimental devices have been used in laboratory and proposed for applications at more or less large scale. These devices are characterized by appropriate electrical power supply modes. Among the most utilized techniques, there are (i) the electron beams reactors [5–7]; (ii) the corona discharges [8–10]; (iii) the dielectric barrier discharges (DBD) [11,12]; and (iv) the gliding arc discharges (GAD) [13–20].

Emerging processes using electrical discharges plasma are very often used and applied to various fields. The GAD, i.e., a technique that operates close to ambient temperature and atmospheric pressure, has been successfully applied to the degradation of liquid solutes [14–20] for pollution abatement and for surface treatment

in order to obtain high corrosion protection (for example for steels) [21,22]. At first, the previous GAD reactor configuration involved an open cell (GAD I). Then, it has been replaced by a closed reactor (GAD II). But, as it works at discontinuous rate, it is hardly adaptable to industrial applications.

In the presence of humid air the GAD generates highly oxidizing radical species such as $\cdot\text{OH}$ with a standard potential $E^\circ(\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2.85 \text{ V/standard hydrogen electrode}$. Other species (e.g., $\cdot\text{NO}$ and their derivatives, such as peroxy nitrite ONOO^-) are also formed and participate to the oxidizing character of the plasma $E^\circ(\text{ONOO}^-/\text{NO}_2) = 2.44 \text{ V/standard hydrogen electrode}$ [23].

In this work a new prototype of GAD reactor is developed to be used for the treatment of liquid effluents shaped in falling film. Its efficiency is tested on the discoloration and the degradation of an anthraquinonic dye Acid Green AG25 ($\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$). Working parameters (channel width, flow rate and tilt angle of the plate) values of the new prototype are optimized. Results of the efficiency treatment are compared to those obtained with previous GAD devices.

2. Materials and methods

2.1. Dye

The Acid Green 25 (AG25) purchased from 'Argos organic' had analytical purity. AG25 is an anthraquinonic dye ($\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$,

* Corresponding author at: BP 188, University of Mostaganem, 27000, Algeria. Tel.: +213 45206472; fax: +213 45206472.

E-mail addresses: a.addou@univ-mosta.dz, ahmedaddou1@gmail.com (A. Addou).

2 Na; $M_m = 622 \text{ g mol}^{-1}$; $\lambda_{\max} = 643 \text{ nm}$) and the solutions were prepared using ultra pure distilled water.

2.2. Gliding arc discharge apparatus prototypes

2.2.1. GAD I and II

Different configuration of GAD reactor involving the same principle of plasma production have been developed for the treatment of liquids [13,14]. The first reactor (GAD I) consisted in an open thermostated water cooled cylindrical pyrex glass cell of reduced volume (125 mL) containing the liquid sample to be treated by plasma (Fig. 1a).

In order to improve the treatment, the cell was removed and replaced by a thermostated closed reactor able to treat volumes ranging from 180 to 200 mL and using vapor condensation refrigerants. This second device (GAD II) has led to many works (Fig. 1b).

However, these two prototypes have a common disadvantage: they are not applicable to industrial treatments because of (i) the limited volume of liquid that can be treated, (ii) its stationary flow rate, and (iii) the reactor fragility.

2.2.2. Falling film GAD (GAD-FF)

Aiming to have a flexible, easy to use and adaptable method for industrial applications, a new prototype able to treat liquid effluent with continuous flow rate was developed. As it was conceived in order to treat the liquid flow as a laminar film falling by gravity it was denoted GAD-FF (Fig. 1c). The pyrex reactor of GAD I and II was replaced by a stainless steel plate having straight channels of different widths (Fig. 1d). The plate can be inclined from 0 to 90° with respect to the horizontal. It is the site of the absorption reaction between the ionized gas (plasma) and the falling film along the channel. This liquid is pumped from a tank using a peristaltic pump.

The compressed air is driven to a bubbler for saturation with water and goes through an inlet nozzle. An electric arc is produced between two diverging electrodes at a minimum gap (few millimeters) and a suitable voltage difference (around 10 kV). The arc is put away from the ignition point by the feeding gas flow and sweeps along the maximum length of the electrode gap, forming a large plasma plume. A new arc then appears and develops according to the same procedure.

The resulting phase is a plasma at atmospheric pressure and quasi-ambient temperature. It is oriented toward the center of

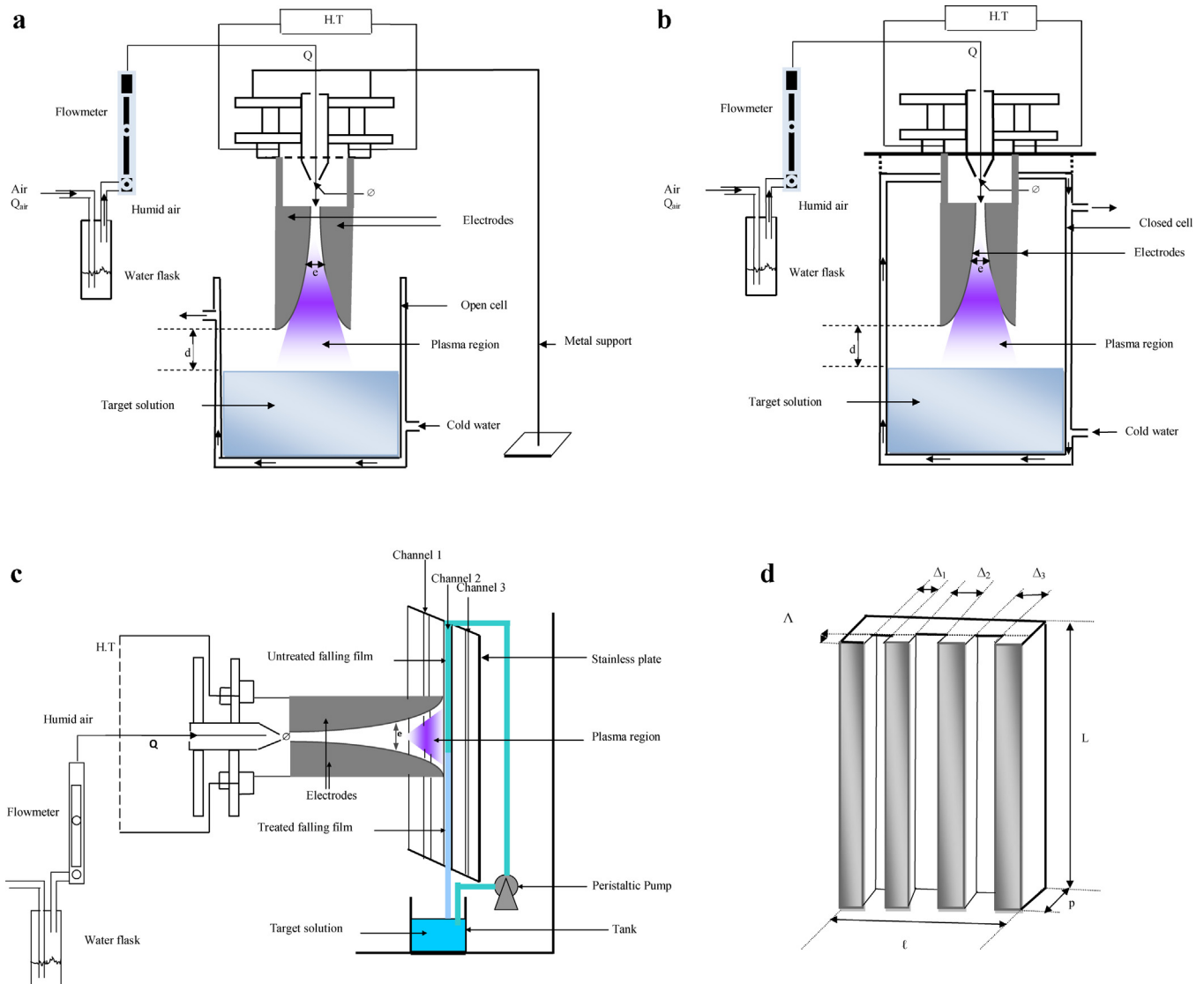


Fig. 1. Schemes of the gliding arc discharge GAD: (a) GAD I, (b) GAD II, (c) GAD-FF, and (d) plate-channels.

symmetry of a channel made on a stainless steel plate and licks the liquid falling film along the channel. The plate is set at an angle α with respect to the horizontal and is facing the two electrodes. The recycling of the liquid to be treated is done with a peristaltic pump. The liquid is taken from a tank of variable volume.

2.2.3. Working parameters

2.2.3.1. Plasma parameters. Parameters acting on plasma efficiency involved the nozzle diameter of plasma gas (Φ), the inter-electrode distance (e), the nature of the plasma gas, the electrode-film distance (d) and the gas flow rate (Q) and are relevant to all GAD devices at present [13,14]. They were subject to optimization in previous works [14–20] and have been maintained constant in this work.

- (i) Diameter of the inlet nozzle of the plasma gas (Φ) The nozzle is directly related to the flux of the plasma gas jet. Its size increases with the active species mobility and the diffusion toward the target to be treated. The inlet nozzle diameter equal to $\Phi = 1$ mm [13–20].
- (ii) Distance inter electrodes (e) The plasma plume volume depends on the distance (e) between the electrodes and requires to be stable. Such a stability was obtained for $e = 3$ mm. However, the distance of 5 mm was the distance at which the electric arc is out.
- (iii) Plasma gas The plasma gas used throughout all our works was essentially air saturated with water to minimize the treatment cost and generate active $\bullet\text{NO}$ and $\bullet\text{OH}$ radicals.
- (iv) Distance electrode-film (d) Bringing the electrodes nearer to the target leads to a faster diffusion of the species and enables to minimize the treatment time. However, this distance must be relative to the plasma gas rate to insure a regular flow of film inside the channel and to avoid its breaking. In this new reactor configuration, the distance was fixed to 5.5 cm, which is the optimal value enabling a good diffusion of the plasma species and a homogeneous flow along the circulation plate.
- (v) Plasma gas flow rate (Q) When the rate flow is ranging from 700 to 900 L h⁻¹, the characteristic pink color of oxygen plasma can be observed and the reactive plasma species migrate rapidly toward the target to be treated [23,24]. For weaker rates (below 600 L h⁻¹), the plume becomes light yellow, characteristic color of nitrogen plasma leading to a slower diffusion. In this work, the gas flow rate was equal to 700 L h⁻¹.

2.2.3.2. GAD-FF parameters. Parameters added in the frame of GAD-FF development are the plate channel device, the peristaltic pump and the reservoir of the liquid to be treated.

- (i) Plate channel device parameters (Δ, α) The liquid falling film circulation was performed on a stainless steel plate (length $L = 300$ mm, width $\ell = 150$ mm, thickness $\varepsilon = 5$ mm). This plate is the seat of the plasma-film interaction. It consists of three channels: the length is equal to the one of the plate, the depth is equal to 2 mm and the three channels have different widths Δ equal to 1, 2, 3 mm respectively (Fig. 1d). The channel provides a homogeneous and regular flow of liquid film. The plate can be tilted by an angle α which varies from 0 to 90° with regard to the horizontal plane.
- (ii) Peristaltic pump (ω) The liquid flow is provided by a peristaltic pump whose circulation rate (ω) can be set according to the treatment efficiency.
- (iii) Tank volume (V) The volume of liquid to be treated is taken from a tank of variable volume and is not limited. In this work, the volume to be treated was maintained equal to 180 mL as this value is identical to the one used in our previous works

[13–21] and allows to compare the results. Table 1 summarizes the functional parameters of the different GAD used.

2.3. Plasma chemistry

The reactive species of the GAD depend on the plasma gas nature. In the case of humid air, the discharge in (N₂–O₂–H₂O) gives the following products with various concentrations: $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{OH}_2$, O₂, H₂, H₂O₂, $\bullet\text{H}$, $\bullet\text{O}$, O, O₃, N₂, $\bullet\text{NO}$, NO₂, N₂O and other excited species resulting from the breaking of O=O and O–OH bonds with relatively weak energies [25,26].

Collision, addition, dissociation and transformation reactions occur, producing molecules which diffuse in the liquid target to be treated. This section summarizes the different species which may be formed and react with the liquid effluent to be treated.

2.3.1. Formation of radicals $\bullet\text{OH}$

The most preponderant species in the GAD of humid air is the radical hydroxyl $\bullet\text{OH}$. It is very reactive and with a single electron has the character of attracting electrons [27,28]. It is a weak acid with a pK_a of 11.9 in the couple $\bullet\text{OH}/\text{O}^{\bullet-}$. Hydroxyl radicals are known to be entities diffusing poorly with a diffusion coefficient close to 2×10^{-5} cm² s⁻¹ [29]. They react nearly where they are produced. They have a strong reactivity on organic compounds [29,30].

Their formation takes place:

- (i) Through water vapor which is decomposed by electron collisions following the reaction [30]:



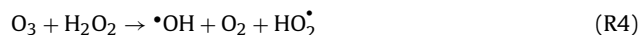
- (ii) By collision with atomic oxygen O:



- (iii) By H₂O₂ photon absorption:



- (iv) By decomposition of ozone by hydrogen peroxide:



- (v) Formation of oxygenated water [30,31]
- (vi) Hydrogen peroxide H₂O₂ can be formed at low temperature in the GAD.

- (vii) By combination of $\bullet\text{OH}$:



- (viii) By combination of HO₂[•]



- (ix) By dissociation and recombination:



2.3.2. Formation of reactive nitrogen species

Since the dissociation energy of nitrogen is high, the molecules of N₂ being in an excited state can interact with atomic oxygen to give $\bullet\text{NO}$ [26,31–33].

- (i) Dissociation of N₂ with one excited electron:



- (ii) Transfer of excitation and recombination state:



Table 1
Functional parameters for three devices of gliding arc discharge.

Functional parameters	Gliding arc discharge (GAD)		
	GAD I	GAD II	GAD- FF
Nozzle diameter ϕ (mm)	2	1	1
Distance inter electrode e (mm)	3	3	3
Distance electrode-film d (cm)	5	5	5.5
Humid air flow rate Q (L h ⁻¹)	975	700–900	700
Circulation rate ω (L h ⁻¹)	0	0	1
Thickness of the transfer layer δ (mm)	40	40	2
Volume to be treated (mL)	125	From 180 to 300	Not limited
Electrical circuit	9000 V–100 mA	9000 Volts–100 mA	9000 V–100 mA
Nature of the reactor	Pyrex glass. Open device	Pyrex. Glass Closed device	Steel plate
Discharge disposal	Vertical	Vertical	Horizontal
Nature of the flow	Stationary	stationary	Non stationary
Angle of inclination of the plate (°)			45
Width of the slot (mm)	–	–	3
Cooling	With	With	Without
Shape of the target liquid	Cylindrical	Cylindrical	Falling Film

(iii) Dissociation and recombination of N₂



(iv) By oxidation of nitrogen:



(v) Conversion of NO:



(vi) Dissociation of HNO₂ in aqueous medium:



(vii) Transformation to NO₂ by •OH:



(viii) Conversion of NO₂ and dissociation of HNO₃ in aqueous medium:



2.3.3. Reactions between NO and the radicals •OH and HO₂•

Peroxyxynitrite ion is suspected to be a supplementary oxidant playing an important role in the treatments by GAD [34–36]. It is an isomer of nitric acid obtained by action of nitrogen species and hyper oxide ion O₂•⁻.



The peroxyxynitrous acid can be dissociated into NO₂ and •OH or become an isomer of nitric acid [36–38].

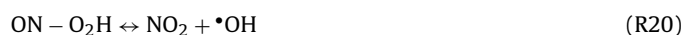
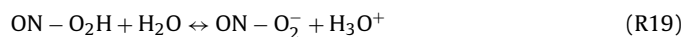


Table 2 shows the standard potential values of some redox couples present in the GAD of humid air [39].

2.4. Analysis

A known quantity of AG25 was dissolved in 180 mL of distilled water in order to obtain a 80 μM solution. The treatment of aqueous

film was done in 12 cycles accomplished in a theoretical time calculated according to Eq. (1).

$$t(\text{min}) = 60 \times \frac{V(\text{L})}{\omega(\text{L h}^{-1})} \quad (1)$$

For 180 mL of the AG25 (80 μM) and a circulation rate of 1 L h⁻¹, the theoretical circulation time for a cycle was equal to 10.8 min. However, the experiments showed that this time can reach 15 min. This difference is due to the different nature of the liquids to be treated (solutions, solvents, etc.) which have different physico-chemical characteristics (molar mass, density, concentration, etc.) implying a circulation time proper to each fluid. Consequently, a time of 15 min was retained to define the real duration of a treatment cycle by GAD-FF ($t_{\text{cycle}} = 15 \text{ min}$).

The samples of AG25 (80 μM) were analyzed by UV/visible spectroscopy (double beam OPTIZEN 2021 spectrophotometer) in a range of wavelength ranging from 200 to 700 nm. This analysis consisted of tracking the discolouration as a function of the exposition time (number of cycles) to the plasma. The AG25 concentration of each treated sample was determined at the maximum absorption wavelength ($\lambda_{\text{max}} = 643 \text{ nm}$, [0,100 μM], $\epsilon = 88.600 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$) using a calibration curve. In parallel, the degradation was evaluated by measuring the chemical demand of oxygen (DCO), using the method of potassium dichromate according to the standard procedure AFNOR NFT 90–102 [40].

The discolouration (DEC) and the degradation (DEG) rates were calculated by formulae (2) and (3) respectively:

$$\% \text{DEC} = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \quad (2)$$

Table 2
Standard potential values of some redox couples present in the GAD of humid air.

Ox + ne ⁻	↔	Red	E° (V/ENH)
•OH + H ⁺ + e ⁻	↔	H ₂ O	2.85
H ⁺ + ON - OO ⁻ + e ⁻	↔	NO ₂ + •OH	2.44
O _{gas} + 2H ⁺ + 2e ⁻	↔	H ₂ O	2.42
O ₃ + 2H ⁺ + 2e ⁻	↔	O ₂ + H ₂ O	2.07
•OH + e ⁻	↔	OH ⁻	2.02
HO ₂ • + 3H ⁺ + 3e ⁻	↔	2H ₂ O	1.70
H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻	↔	2H ₂ O	1.68
O ₃ + 2H ⁺ + 2e ⁻	↔	3H ₂ O	1.51
HO ₂ • + 6H ⁺ + 6e ⁻	↔	H ₂ O ₂	1.50
O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻	↔	2H ₂ O _(liq)	1.23
NO ₂ + H ⁺ + e ⁻	↔	HNO ₂	1.09
NO ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻	↔	NO + H ₂ O	1.05
NO ₃ • + 3H ⁺ + 2e ⁻	↔	HNO ₂ + H ₂ O	0.96
NO ₃ • + 4H ⁺ + 3e ⁻	↔	NO + 2H ₂ O	0.92

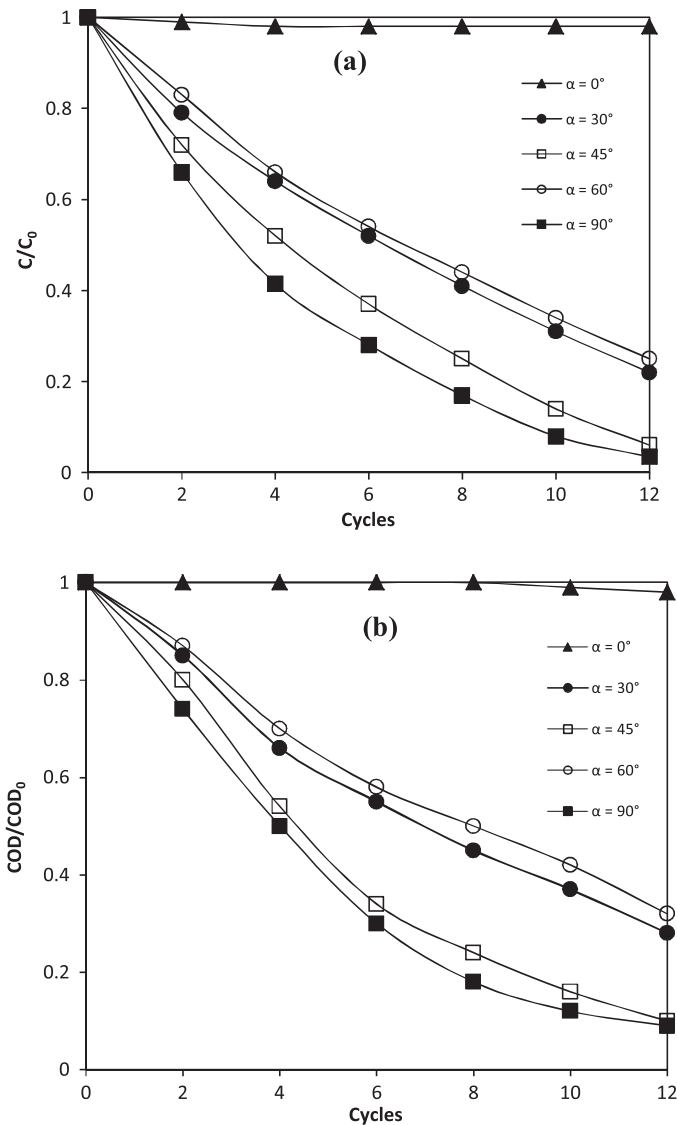


Fig. 2. Discolouration (a) and degradation (b) versus treatment time (number of cycles) and inclination angles: $\omega = 1 \text{ L h}^{-1}$, $\Delta = 3 \text{ mm}$, $d = 5.5 \text{ cm}$, $V = 180 \text{ mL}$, $Q_{\text{air}} = 700 \text{ L h}^{-1}$.

and

$$\% \text{DEG} = \left(1 - \frac{\text{COD}}{\text{COD}_0}\right) \times 100 \quad (3)$$

where C_0 : AG25 concentration at time $t = 0$; C : AG25 concentration at time t ; COD_0 : AG25 COD at time $t = 0$; COD : AG25 COD at time t .

3. Results and discussion

3.1. Optimization of plasma parameters

3.1.1. Influence of the tilt angle (α)

The influence of the tilt angle (α) of the plate on the treatment was studied by circulating the AG25 solution on the channel $\Delta_3 = 3 \text{ mm}$ (Fig. 1d) by maintaining the circulation rate constant at $\omega = 1 \text{ L h}^{-1}$. The inclination angle (α) was varied from 0 to 90° with respect to horizontal plane. The results obtained for the discolouration and the DCO versus the number of cycles are shown in Fig. 2.

For 12 treatment cycles, the rates of discolouration and degradation are (95 and 90%) for $\alpha = 45^\circ$ and (96 and 91%) for $\alpha = 90^\circ$.

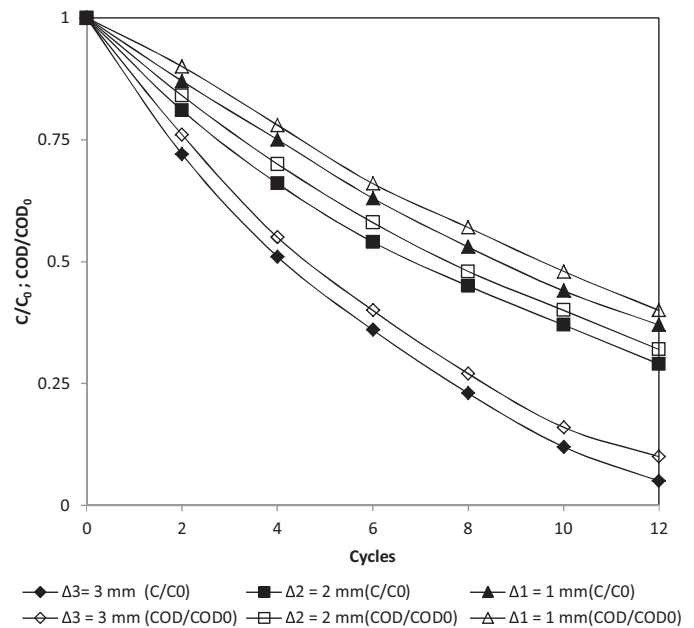


Fig. 3. Discolouration and degradation versus treatment time (number of cycles) and width of channels: $\omega = 1 \text{ L h}^{-1}$, $\alpha = 45^\circ$, $d = 5.5 \text{ cm}$, $V = 180 \text{ mL}$, $Q_{\text{air}} = 700 \text{ L h}^{-1}$, $\Delta_i = 1 \text{ mm}$.

These values are more important than those obtained at the plate inclination of 30° (72 and 70%) and 60° (70 and 68%). For the horizontal position set at $\alpha = 0^\circ$, no significant discolouration or degradation occurred, which is predictable given the absence of contact between the plasma and the film.

The vertical position ($\alpha = 90^\circ$) gives an efficiency comparable to the medium position relative to $\alpha = 45^\circ$. However, the observations showed that the position set at this angle ($\alpha = 45^\circ$) produces a greater stability of the film and induces a synergy between the flow and plasma plume. However, at the vertical position of the plate ($\alpha = 90^\circ$) some streams appear generating dry regions in the channel. Consequently, the treated zone becomes smaller than the available exchange area.

The choice of the contact angle must not only take into account the efficiency of the pollutant elimination, but also some observations during the experiments. From this work, it is more judicious to realize the treatments at the position $\alpha = 45^\circ$ for the following reasons: (i) the liquid film is stable; (ii) the more important contact surface enables to treat a big part of the film, and (iii) a great lifetime of the pump with respect to the vertical position which requires a considerable driving force. Works done by Maron et al. [41]** on the wetting and the breaking of water liquid films on an inclined plate revealed that an inclination angle between 0 and 45° was more advantageous for the traditional falling film process. In emerging processes, and more especially in the study about coupling between the gas absorption by a liquid and the distillation to treat COV, it was also noticed that an inclination angle equal to 45° was technically more suitable for an industrial extrapolation of the process and cheaper [42].

3.1.2. Influence of the channel width Δ

The circulation rate of the solution of AG25 was always maintained equal to $\omega = 1 \text{ L h}^{-1}$ and the inclination angle was fixed at 45° , only the channel width Δ was variable. The discolouration variations of AG25 and the evolution of COD versus treatment time for different widths Δ , are shown in Fig. 3.

The results show that the best treatment was obtained with the channel width corresponding to $\Delta_3 = 3 \text{ mm}$. Indeed, discolouration and degradation rates were respectively equal to 95 and 90%

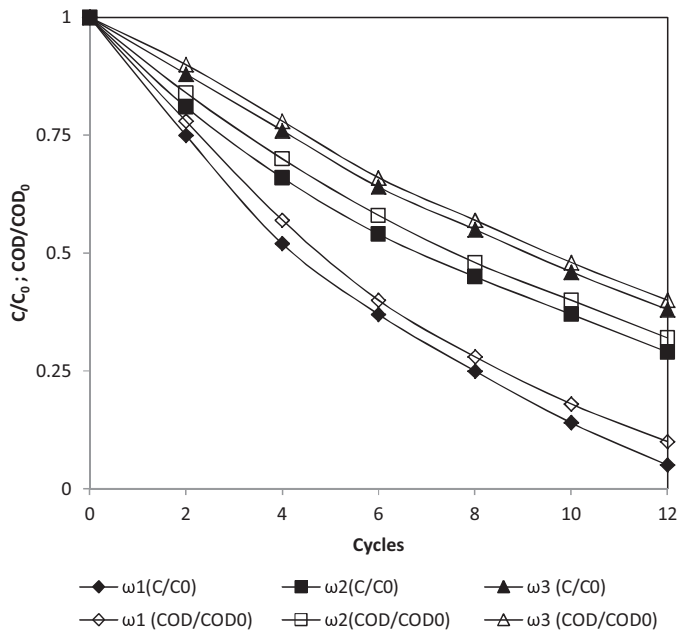


Fig. 4. Discolouration and degradation versus treatment time (number of cycles) and circulation velocities: $\alpha = 45^\circ$, $\Delta = 3$ mm, $d = 5.5$ cm, $V = 180$ mL, $Q_{\text{air}} = 700$ L h $^{-1}$, $\omega_i = 1$ L h $^{-1}$.

for $\Delta_3 = 3$ mm, 71 and 68% for $\Delta_2 = 2$ mm then 63 and 60% for $\Delta_1 = 1$ mm.

These results could be explained by the fact that the wider the film is, the thinner it is. So, it is more stabilized and easy to canalize through the channel. This leads to an intensification of matter transfer between the ionized gas (plasma) and the aqueous film. During the experiments, it was noticed that a triangular liquid front get formed randomly whatever the channel width, and this during the first seconds from the start of the liquid circulation. Nevertheless, for the narrowest channels Δ_1 and Δ_2 , this aspect lasts longer causing the film tearing. Ryu et al. [43] have shown that the dimensions of the micro channels affect the efficiency of the process of gas absorption by a falling liquid film. The study showed that the greater the channel width is and the better the gas absorption by the liquid will be. This leads to a more significant transfer on the contact surface.

3.1.3. Influence of the circulation rate ω

The inclination angle of the plate was fixed at 45° and the liquid film flew through channel 3 mm width. Influence of liquid circulation rate was studied as a function of treatment time. The discolouration and the DCO rates are shown in Fig. 4. Results show that more the liquid circulation rate is slow, better is the treatment. For $\omega_1 = 1$ L h $^{-1}$, the discolouration and the degradation rates reach 95 and 90% respectively; for $\omega_2 = 2$ L h $^{-1}$, they are of the order of 70 and 68% and for $\omega_3 = 3$ L h $^{-1}$ they decrease to reach 68 and 60%.

It is likely that the liquid circulation rate affects the transfer speed of plasma radical reactive species in the aqueous film. Indeed, more circulation rate is high, more contact between the two phases is fast and less diffusion of reactive species in the liquid treat will be important. This is confirmed by the work of Zanfir and Gavriliadis [44] who explain that the matter transfer can take place in a zone other than the one of aqueous phase. So, more circulation rate is high and more the reactive species transfer can be done toward the plate and not toward the film, explaining the decrease of the treatment efficiency.

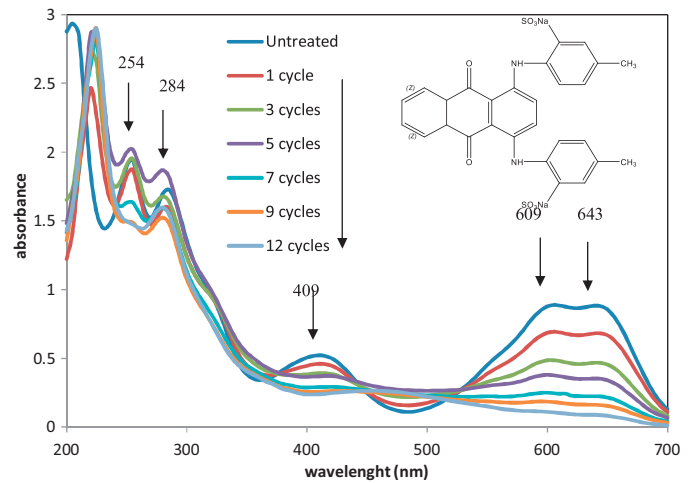


Fig. 5. Chemical structure of the AG25 and UV/visible spectra of the AG25 versus number of cycles: $\alpha = 45^\circ$, $\omega = 1$ L h $^{-1}$, $\Delta = 3$ mm, $d = 5.5$ cm, $Q_{\text{air}} = 700$ L h $^{-1}$, $V = 180$ mL.

3.2. Study of the AG25 treatment by GAD-FF

3.2.1. Study of the discolouration

Fig. 5 shows UV/visible spectra of the AG25 treated in the new prototype as a function of plasma exposition time. The structure of the studied molecule is also indicated. The spectrum UV/visible of the untreated AG25 shows that the colorant presents absorption bands both in visible and UV regions. It is characterized by a double band in the visible region whose maximum absorption corresponds to 609 and 643 nm and a band located at 409 nm. They are attributed to anthraquinonic group of the colorant molecule. The bands in the UV region are located at 254 and 284 nm and are respectively attributed to benzenic cycles and to those substituted by the SO_3^- groups.

The absorption bands located in the visible part of the spectrum decrease in intensity versus the number of cycles, and an important reduction is in particular observed the peak intensity of the AG25 located at 643 nm, giving evidence for the degradation of chromophore, responsible for the color of AG25 molecule. At the same time, the studied UV spectrum shows an increase of the absorption peaks intensity at 254 and 284 nm. This trend explains the probable production of aromatic cycles present in the original molecule of AG25 [18,45–47]. This last stage of cycles opening is a slow and difficult process to conceive.

The results give evidence for the oxidizing effect of hydroxyl radicals $\bullet\text{OH}$ on the active sites of the AG25 molecule in the aqueous film. These radicals are of non selective nature toward molecules to be degraded [48]. The discolouration reflects the concentration decrease of the studied molecule and a probable degradation of the colorant solution.

Fig. 6 shows the evolution of AG25 concentration in solutions treated with the three configurations of GAD.

The plasma reaction takes place between the AG25 molecules and the majority plasma species $\bullet\text{OH}$ and $\bullet\text{NO}$ [23,24]. This leads to the kinetic law given by Eq. (4)

$$-\frac{dC}{dt} = kC[\bullet\text{OH}][\bullet\text{NO}] \quad (4)$$

where k : rate constant (min^{-1}); t : treatment time (min); C : dye concentration (μM); $[\bullet\text{OH}]$: $\bullet\text{OH}$ concentration (μM); $[\bullet\text{NO}]$: $\bullet\text{NO}$ concentration (μM).

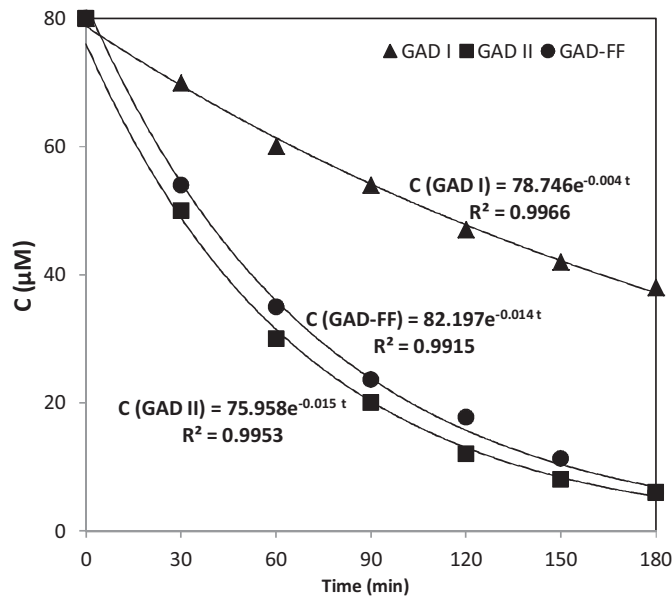


Fig. 6. Evolution of AG25 concentration versus treatment time for the three configurations: $\alpha = 45^\circ$, $\omega = 1 \text{ L h}^{-1}$, $\Delta = 3 \text{ mm}$, $d = 5.5 \text{ cm}$, $Q_{\text{air}} = 700 \text{ L h}^{-1}$, $V = 180 \text{ mL}$.

The $\bullet\text{OH}$ and $\bullet\text{NO}$ flux driven by the plasma gas being constant, implies the constancy of term $k[\bullet\text{NO}][\bullet\text{OH}] = k_{\text{app}}$. Eq. (4) will be written as Eq. (5):

$$-\frac{dC}{dt} = k_{\text{app}}C \quad (5)$$

The integration of 6 gives Eq. (5):

$$C = C_0 e^{-k_{\text{app}}t} \quad (6)$$

k_{app} : apparent rate constant (min^{-1}).

The discolouration reaction follows the kinetic law of pseudo first order proved by Eqs. (4)–(7).

Table 3 gives the different efficiencies of discolouration, the respective rate constants and the plasma gas flow rates for the different configurations of GAD. For 180 min of treatment, the discolouration reached 96 and 95% respectively in GAD II and GAD-FF with rate constants of 0.0015 and 0.014 min^{-1} . These results show that the efficiency of GAD-FF is comparable to the one of GAD II. However, it must be noted that the first works with a plasma gas rate of 700 L h^{-1} while the second operates with a more important one, equal to 900 L h^{-1} .

The GAD I reactor gave the lowest efficiency with only 49% of discolouration rate and a rate constant of 0.04 min^{-1} . Without cover in the GAD I, the plasma species get dispersed rather in ambient air than in the liquid target, explaining the weak efficiency.

Table 3
AG25 discolouration and degradation parameters for three devices of GAD.

GAD prototypes	GAD I	GAD II	GAD-FF
Discolouration (%)	49	96	95
$k_{\text{app}}^{\text{DEC}}$ (min^{-1})	0.004	0.015	0.014
Degradation (%)	40	91	90
$k_{\text{app}}^{\text{DEG}}$ (min^{-1})	0.003	0.01	0.01
Gas flow rate (L h^{-1})	900	900	700
Residence time (min)	180	180	180
Energy consumption (kWh/0.0498 g of AG25)	1.2	1.2	1.2
Energy cost (€)/1 g of AG25	2.34 ^a	2.34 ^b	2.34 ^b
Specific mass consumption (SMC) (kWh/1 g of AG25)	134	134	134

^a For only 40% of degradation.

^b For 90% of degradation.

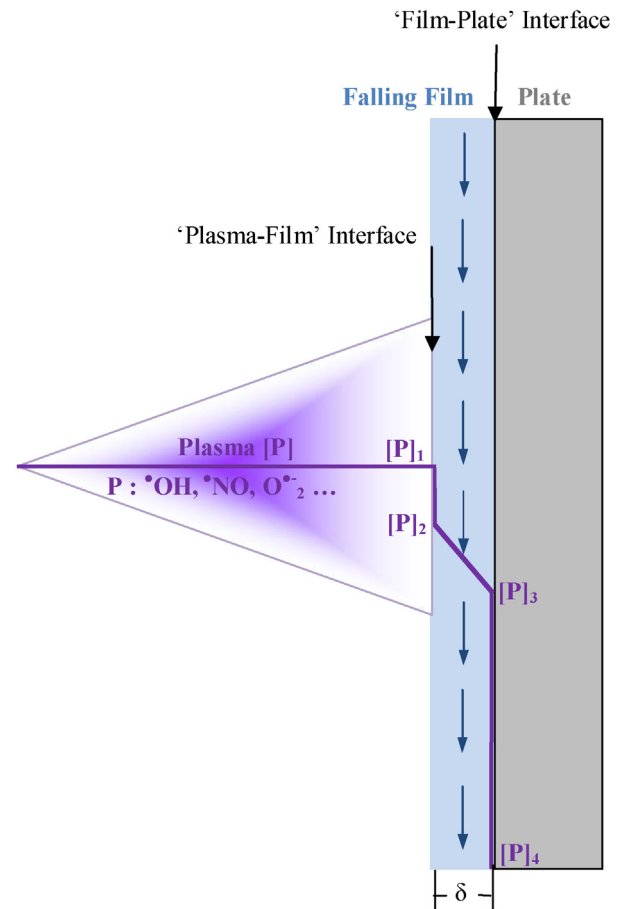


Fig. 7. Scheme of interfacial transfer 'Plasma-Film'.

To interpret physically these results, it would be interesting to focus the study on the plasma species migration toward the aqueous target with the different Glidarc. This migration can be explained by a mechanism of transfer phenomenon inspired from the double film model of Lewis and Whitman [49]. The mechanism involved, shown Fig. 7, is the interfacial transfer between the plasma jet containing mainly $\bullet\text{OH}$, OH_2^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$, $\bullet\text{NO}$ species and the liquid target. According to this theory, the transfer resistance of a plasma species P is entirely located at the plasma–liquid interface. Once the active species cross this layer, it diffuses in the film whose thickness noted δ is equal to the depth of the plate channel Δ (Fig. 1d). In this work it is equal to 2 mm in order to maximize the migration of oxidizing species in the liquid part. On the opposite, in the GAD I and GAD II reactors, the thickness $\delta = 40 \text{ mm}$ (Table 1) is equal to the liquid depth having a cylindrical shape. This thickness, 20 times more important than the liquid film, implies a bad diffusion of active species and slows down the migration speed of plasma species in the liquid phase. The Fig. 7 shows the concentrations of a plasma specie P for the different cases.

$[P]$: concentration of a plasma specie in the plasma (ionized gas);
 $[P]_1$: concentration of a plasma specie in the plasma–film interface;
 $[P]_2$: concentration of a plasma specie in the film;
 $[P]_3$: concentration of plasma specie in the film–plate interface;
 $[P]_4$: concentration of the plasma specie downstream the film.

According to the double film theory: $[P] < [P]_1 < [P]_2 < [P]_3 < [P]_4$. This decreasing sequence of the plasma species concentration confirms the idea that more important the thickness of the transfer

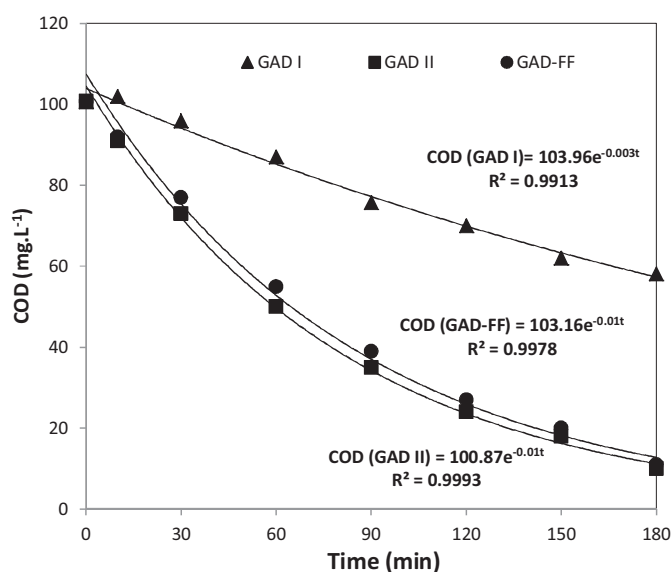


Fig. 8. Evolution of COD versus treatment time for the three GAD configuration: $\alpha = 45^\circ$, $\omega = 1 \text{ L h}^{-1}$, $\Delta = 3 \text{ mm}$, $d = 5.5 \text{ cm}$, $Q_{\text{air}} = 700 \text{ L h}^{-1}$, $V = 180 \text{ mL}$.

layer is, more important is a resistance against the plasma diffusion. From this fact, there will be less plasma species P able to react with active sites of the molecule for GAD I and GAD II.

3.2.2. Study of the AG25 degradation

Different works [13–20] showed that the treatment by GAD is interpreted not only as the breaking of the chromophore responsible for the color, but also by the fragmentation of organic molecules in favor of the formation of other smaller and less harmful molecules [50]. This phenomenon commonly called degradation may be quantified by measuring the chemical demand in oxygen (COD) of effluents treated by plasma. In the case of total degradation of AG25; CO_2 and the mineral compounds are obtained according to the following the reaction:

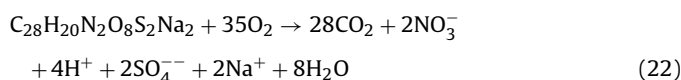


Fig. 8 illustrates the variation of the COD of AG25 ($80 \mu\text{M}$) solutions as a function of treatment time in the reactors GAD I, GAD II and GAD-FF. The curves obtained show kinetics of pseudo-first order as it is the case for discoloration.

Table 3 summarizes the degradation rates, the rate constants corresponding to this phenomenon and the plasma gas rates used for each plasma reactor. For a treatment during 180 min the degradation rates reach 91 and 90% respectively for GAD II and GAD-FF with an identical rate constant of 0.01 min^{-1} . Here also, the same efficiency as in the utilization of GAD II is obtained. The degradation is interpreted by an important fall of COD of aqueous solutions. This is due to the very high oxidation potential of plasma.

The general degradation mechanism involves the previous addition of $\bullet\text{OH}$ and $\bullet\text{NO}$ radicals on unsaturated bonds.

Saqib and Muneer [51] degrade Acid Green 25 by TiO_2/UV process and proposed probable pathways of degradation. The degradation products were analyzed by gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS).

Acid Green 25, upon the transfer of an electron, can form radical anion, which may undergo addition of a hydroxyl radical followed by ring cleavage to give the keto acid. Intermediate product may undergo ring cleavage followed by abstraction of a proton to give keto acid. This product, on transfer of an electron followed by

addition of a hydroxyl radical, may lose the phenyl ring to give the dicarboxylic acid.

The product, upon the transfer of an electron, can form the radical cation, which may undergo cleavage to give other probable fragmentation products. The formation of 4-aminonaphthalene sulphonic acid could also occur.

The radical species generated by the wet air GAD [50,52] such as $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2\text{H}$, O^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$, O^\bullet occur in the process of discoloration and degradation of AG25. These species in solution allow the formation of other oxidizing and acidifying substances which improve the efficiency of treatment such as H_2O_2 formed from the equations:



By diffusion in the liquid effluent to be treated, the nitrogen species can form peroxyntirite:



The peroxyntirite is known as an oxidizing agent rather strong ($E^\circ(\text{ONOO}^-/\text{NO}_2^-) = 2.44 \text{ V/SHE}$) and able to participates to the degradation process of organic pollutants [23,50].

4. Energy consumption

In order to evaluate the energy consumption, an electrical counter was placed on GAD I, GAD II and GAD-FF apparatus. The energy consumed was a linear function of time treatment and was estimated to 1.2 kWh for 180 min.

The AG25 solution contains 8.96 mg of solute in 180 mL of water in order to obtain, a concentration of $80 \mu\text{M}$. We can theoretically calculate the specific mass consumption (SMC) of the plasma process that is of $1.2 \text{ kWh}/0.00896 \text{ g(AG 25)} = 134 \text{ kWh}/1 \text{ g}$ of AG 25 with a cost of 238 DZD (Algerian Dinar) equivalents to 2.30 €.

It should be noticed that the three devices GADI, GAD II and GAD-FF consume the same energy cost to treat the AG25 dye, since the treatment time is the same (180 min), but the degradation rates differ (40% for GAD I, 90% for GAD and II GAD-FF).

5. Conclusion

A new prototype of treatment of liquid effluents by gliding arc discharge is developed and described. The liquid is treated in film shape falling by gravity through a channel of known width and circulating along a stainless steel plate which can be inclined from 0 to 90° with respect to horizontal plane. A first application implying the treatment of an AG 25 solution versus exposure time to the discharge is shown. The results obtained are of the same order of magnitude as those found with the GAD II in previous work.

The new device GAD-FF has been developed in order to intensify the process of gliding discharge and to improve effluents treatment under continuous rate and more especially to promote the implementation of this prototype in industry.

The optimized working parameters of this new prototype for a maximum yield are as follow:

- Inclination angle of the plate $\alpha = 45^\circ$;
- Circulation rate of liquid film $\omega = 1 \text{ L h}^{-1}$;
- Width of the channel $\Delta = 3 \text{ mm}$;
- Plasma gas flow $Q = 700 \text{ L h}^{-1}$.

With the help of the new design of Glidarc studied in this work, the process can be extrapolated to pilot and/or industrial scale. Works coupling the new GAD prototype with TiO₂ particles in order to intensify the plasma process are now in progress.

References

- [1] F. Alshamsi, A. Albadwawi, A.S. Alnuaimi, M.M. Rauf, M.A.S.S. Ashraf, Comparative efficiencies of the degradation of Crystal Violet using UV/hydrogen peroxide and Fenton's reagent, *Dyes and Pigments* 74 (2007) 283–287.
- [2] E. Bizani, K. Fytianos, I. Poulivos, V. Tsiroidis, Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide, *Journal of Hazardous Materials* 136 (2006) 85–94.
- [3] M. Catanho, G.R.P.J. Malpass, A. Motheo, Photoelectrochemical treatment of the dye reactive red 198 using DSA® electrodes, *Applied Catalysis B: Environmental* 62 (2006) 193–200.
- [4] G. Chen, M. Zhou, S. Chen, W. Chen, The different effects of oxygen and air DBD plasma by products on the degradation of methyl violet 5BN, *Journal of Hazardous Materials* 172 (2009) 786–791.
- [5] K. Kawamura, S. Aoki, H. Kimura, K. Adachi, T. Katayama, K. Kengaku, Y. Sawada, Pilot plant experiment on the treatment of exhaust gas from a sintering machine by electron beam irradiation, *Environmental Science & Technology* 14 (1980) 288–293.
- [6] P.M. Penetrante, M.C. Hsiao, J.N. Bardsley, B.T. Merritt, G.E. Vogtlin, A. Kuthi, C.P. Burkhart, J.R. Bayless, Identification of mechanisms for decomposition of air pollutants by non-thermal plasma processing, *Plasma Sources Science and Technology* 6 (1997) 251–259.
- [7] B.M. Penetrante, M.C. Hsiao, B.T. Merritt, G.E. Vogtlin, P.H. Wallman, Comparison of electrical discharge techniques for nonthermal plasma processing of NO in N₂, *IEEE Transactions on Plasma Science* 23 (1995) 679–687.
- [8] R.H. Amirov, J.O. Chae, Y.N. Desserietierik, E.A. Filimanova, M.B. Zhelezniak, Removal of NO_x and SO₂ from air excited by streamer corona: experimental results and modeling part 1, *Japanese Journal of Applied Physics* 37 (1998) 3521–3530.
- [9] W. Wang, J. Zhang, F. Liu, Y. Liu, Y. Wang, Study on density distribution of high-energy electrons in pulsed corona discharge, *Vacuum* 73 (2004) 333–339.
- [10] K. Yan, T. Yamamoto, S. Kanazawa, T. Ohkubo, Y. Nomoto, J.S. Chang, Control of flow stabilized positive corona discharge modes and NO removal characteristics in dry air by CO₂ injections, *Journal of Electrostatics* 46 (1999) 207–219.
- [11] B. Lu, X. Zhang, X. Yu, T. Feng, S. Yao, Catalytic oxidation of benzene using DBD corona discharges, *Journal of Hazardous Materials* 137 (2006) 633–637.
- [12] F. Huang, L. Chen, H. Wang, T. Feng, Z. Yan, Degradation of methyl orange by atmospheric DBD plasma: analysis of the degradation effects and degradation, *Journal of Electrostatics* 70 (2012) 43–47.
- [13] H. Lesueur, A. Czernichowski, J. Chapelle, French Patent 2,639,172 (1988).
- [14] F. Abdelmalek, S. Gharbi, B. Benstaali, A. Addou, J.L. Brisset, Plasmachemical degradation of azo dyes by humid air plasma: Yellow Supranol 4 GL, Scarlet Red Nylosan F3 GL and industrial waste, *Water Research* 38 (2004) 2339–2347.
- [15] F. Abdelmalek, M.R. Ghezzar, M. Belhadj, A. Addou, J.L. Brisset, Bleaching and degradation of textile dyes by nonthermal plasma process at atmospheric pressure, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45 (2006) 23–29.
- [16] F. Abdelmalek, R.A. Toress, E. Combet, C. Petrier, C. Pulgarin, A. Addou, Gliding arc discharge (GAD) assisted catalytic degradation of bisphenol A in solution with ferrous ion, *Separation and Purification Technology* 63 (2008) 30–37.
- [17] A. Doubla, L. Boubou Bello, M. Fotso, J.L. Brisset, Plasmachemical decolorisation of bromothymol blue by gliding electric discharge at atmospheric pressure, *Dyes and Pigments* 77 (2008) 118–124.
- [18] M.R. Ghezzar, F. Abdelmalek, M. Belhadj, N. Benderdouche, A. Addou, Gliding arc plasma assisted photo-catalytic degradation of anthraquinonic acid green 25 in solution with TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental* 72 (2007) 304–313.
- [19] M.R. Ghezzar, F. Abdelmalek, M. Belhadj, N. Benderdouche, A. Addou, Enhancement of the bleaching and degradation of textile wastewaters by Gliding arc discharge plasma in the presence of TiO₂ catalyst, *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 1266–1274.
- [20] M.R. Ghezzar, M. Belhadj, F. Abdelmalek, A. Raïs, A. Addou, Non-thermal plasma degradation of wastewater in presence of titanium oxide by gliding arc discharge, *International Journal of Environment and Waste Management* 2 (2008) 458–470.
- [21] F. Depenyou Jr., A. Doubla, S. Laminsi, D. Moussa, J.L. Brisset, J.-M. Le Breton, Corrosion resistance of AISI 1018 carbon steel in NaCl solution by plasma-chemical formation of a barrier layer, *Corrosion Science* 50 (2008) 1422–1432.
- [22] J. Wang, J. Xiong, Q. Peng, H. Fan, Y. Wang, G. Li, B. Shen, Effects of DC plasma nitriding parameters on microstructure and properties of 304L stainless steel, *Materials Characterization* 60 (2009) 197–203.
- [23] J.L. Brisset, D. Moussa, A. Doubla, E. Hnatiuc, G. Hnatiuc, G. Kamgang Youbi, J.M. Herry, M. Naïtali, M.-N. Bellon-Fontaine, Chemical reactivity of discharges and temporal post discharges in plasma treatment of aqueous media: examples of gliding arc discharge treated solutions, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47 (2008) 5761–5781.
- [24] B. Benstaali, P. Boubert, B. Cheron, A. Addou, J.L. Brisset, Density and rotational temperature measurements of the NO and OH radicals produced by a gliding arc in humid air and their interaction with aqueous solutions, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 22 (2002) 553–571.
- [25] R.A. Ruerhweinert, J.S. Hashman, J.W. Edwards, Chemical reactions of free radicals at low temperature, *Journal of Physical Chemistry A* 64 (1960) 1317–1322.
- [26] L. Delair, J.L. Brisset, B. Cheron, Spectral, electrical and dynamic analysis of a 50 Hz air gliding arc, *Journal of High Temperature Material Processes* 5 (2001) 381–402.
- [27] A. Imamura, K. Hirao, A molecular orbital approach to the electrophilicity of H and •OH radical, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 52 (1979) 287–292.
- [28] R. Peyroux, P. Pignolet, B. Held, Kinetic simulation of gaseous species created by an electrical discharge in dry or humid oxygen, *Journal of Physics D: Applied Physics* 22 (1989) 1658–1667.
- [29] L.M. Dorfman, G.E. Adams, Reactivity of the hydroxyl radical in aqueous solution, *National Standard Reference Data Series, National Bureau of Standard USA* 46 (1973).
- [30] H.C. Longuet-Higgins, C.A. McDowell, C.E.H. Bawn, A.S.C. Lawrence, O.S. Mills, General and physical chemistry, *Annual Reports on the Progress of Chemistry* 48 (1951) 7–86.
- [31] E.J. Land, M. Ebert, Pulse radiolysis of aqueous phenol, *Transactions of the Faraday Society* 63 (1967) 1181–1190.
- [32] J. Nahorny, D. Pagnon, M. Touzeau, Etude de la formation d'oxyde d'azote à partir des molécules excitées vibrationnellement, Internal report L. P. G. P., Université' Paris- Sud, Orsay.
- [33] G. Dorthe, Reactions of NO in the gas phase, in: Z. Alfassi (Ed.), *N Centered Radicals*, J. Wiley & Sons, Chichester, UK, 1998, pp. 1–38.
- [34] J.O. Edwards, R.C. Plumb, *The Chemistry of Peroxonitrites Progress in Inorganic Chemistry*, J. Wiley & Sons, Chichester, UK, 1994, pp. 599–635.
- [35] F. Moras, D. Seguin, B. Benstaali, A. Addou, B.G. Cheron, E. Hnatiuc, J.L. Brisset, Interaction between a non-thermal oxygenated plasma and aqueous solutions, in: *Proceedings of International Conference HAKONE*, 2000.
- [36] R. Burlicaa, M.J. Kirkpatrickb, B.R. Lockeb, Formation of reactive species in gliding arc discharges with liquid water, *Journal of Electrostatics* 62 (2004) 309–321.
- [37] A. Czernichowski, Gliding arc applications to engineering and environment control, *Pure and Applied Chemistry* 66 (6) (1994) 1301–1310.
- [38] M.S. Anthelman, F.J. Harris Jr., *The Encyclopedia of Chemical Electrode Potentials*, Plenum Press, New-York, 1982.
- [39] A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solution*, IUPAC and M. Dekker, New-York, 1984.
- [40] Collectif AFNOR, la qualité de l'eau, tome II, *Analyses organoleptiques. Mesures physico-chimiques. Paramètres globaux. Composés organiques*, NFT 90-102., Groupe Eyrolles S.A. AFNOR, 1999.
- [41] D. Maron Molaem, G. Ingel, N. Brauner, Wettability and break-up of thin films on inclined surfaces with continuous and intermittent feed, *Desalination* 42 (1982) 87–96.
- [42] N. Mhiri, Etude d'un procédé propre couplant l'absorption gaz/liquide microstructuré avec la distillation pour le traitement d'air chargé par composé organique volatil, 2005 (French thesis).
- [43] J.H. Ryu, D.H. Choi, S.J. Kim, Numerical optimization of the thermal performance of a microchannel heat sink, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 45 (2002) 2823–2827.
- [44] M. Zanfir, A. Gavriilidis, Carbon dioxide absorption in a falling film microstructured reactor: experiments and modeling, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 1742–1751.
- [45] E. Njoyim-Tamungang, P. Ghogomu, S. Laminsi, S. Nzali, A. Doubla, J.-L. Brisset, Coupling gliding discharge treatment and catalysis by oyster II powder for pollution abatement of surface waters, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 9773–9780.
- [46] F. Gnokam Zungang, A. Doubla, J.-L. Brisset, Temporal post-discharge reactions in plasma-chemical degradation of slaughterhouse effluents, *Chemical Engineering Communications* 98 (2010) 483–493.
- [47] I. Bouzaida, C. Ferronato, J.M. Chovelon, M.E. Rammahb, J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalytic degradation of the anthraquinonic dye, Acid Blue 25 (AB25): a kinetic approach, *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 168 (2004) 23–30.
- [48] E. Njoyim-Tamunganga, S. Laminsi, P. Ghogomu, D. Njopwouou, J.-L. Brisset, Pollution control of surface waters by coupling gliding discharge treatment with incorporated oyster II powder, *Chemical Engineering Journal* 173 (2011) 303–308.
- [49] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, Wiley International, Edition, 1960.
- [50] D. Moussa, F. Abdelmalek, B. Benstaali, A. Addou, E. Hnatiuc, J.-L. Brisset, Acidity control of the oxidation reactions induced by non thermal plasma treatment of aqueous effluents in pollutant abatement processes, *European Physical Journal: Applied Physics* 29 (2005) 189–199.
- [51] M. Saquib, M. Muneer, Photocatalytic degradation of CI Acid Green 25 and CI Acid Red 88 in aqueous suspensions of titanium dioxide, *Coloration Technology* 118 (2002) 307–315.
- [52] A. Doubla, S. Laminsi, S. Nzali, E. Njoyim-Tamungang, J. Kamsu-Kom, J.-L. Brisset, Organic pollutants abatement and biodecontamination of brewery effluents by non-thermal plasma at atmospheric pressure, *Chemosphere* 69 (2007) 332–337.



Chapitre IV

**GAD-TiO₂ de l'AG25 en suspension
et supporté**

CHAPITRE IV

GAD-TiO₂ DE L'AG25 EN SUSPENSION ET SUPPORTÉ

Introduction

Plusieurs études ont été menées sur la dégradation de différents polluants organiques par les procédés de décharge électrique à haute tension, tels que la décharge couronne et le plasma d'air humide "GLIDARC" et ont montré que ces procédés permettent de dégrader différentes molécules organiques. [1, 2,3, 4,5]. D'autres recherches ont tenté d'intensifier ces procédés et ce en les combinant avec d'autres procédés d'oxydation avancée, tels que le procédé Fenton [6,7], la photocatalyse hétérogène avec TiO₂ [8, 9, 10,11] ou même la combinaison des trois. [12] Par conséquent, dans cette partie du travail, nous avons étudié l'oxydation de l'AG25 par plasma d'air humide combiné avec la catalyse hétérogène TiO₂.

IV.1. Photocatalyse hétérogène

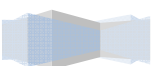
IV.1.1. Généralités

Le concept de la dégradation photocatalytique est simple, un semi-conducteur solide stable est irradié pour stimuler des réactions à l'interface solide/liquide [13]. L'excitation photonique conduit à la création de pair électron (e⁻)/ trou positif (h⁺) résultant du passage des électrons de la bande de valence (BV) du semi-conducteur à la bande de conduction (BC) à travers la bande interdite (BI). Ces paires «e⁻/h⁺» sont des systèmes oxydoréducteurs puissants qui conditionnent l'habilité des catalyseurs à détruire la plupart des polluants organiques adsorbés sur leurs surfaces.

IV.1.2. Propriétés et applications du TiO₂

Le blanc de titane est le plus utilisé, grâce à son taux important de couverture, sa grande inertie chimique, sa limpidité, sa durabilité et sa réfraction particulièrement élevée. Il reflète ainsi 96% de la lumière entrante. Il est appliqué dans de nombreux domaines: peintures, laques, encres d'imprimerie, matières plastiques, caoutchoucs, fibres synthétiques, papier, émaux, céramique, matériaux de construction, ciment, savon, cosmétiques, cuir, produits pharmaceutiques, denrées alimentaires, etc.

Le dioxyde de titane existe sous différentes formes cristallographiques selon la figure IV.1 : le rutile, l'anatase, la brookite, et un grand nombre de phases obtenues sous hautes pressions.



- Le rutile est un isolant qui a un réseau tétraédrique de cations;
- L'anatase est une structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygènes irréguliers;
- La brookite est orthorhombique avec une structure plus complexe.

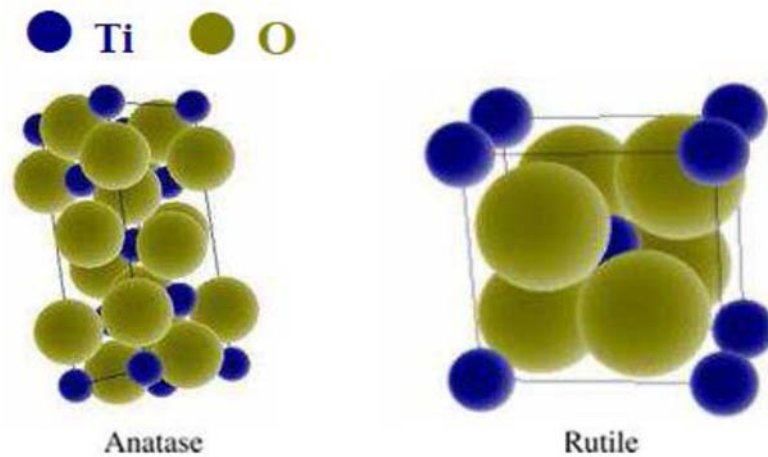


Figure IV.1. La structure en cristal de TiO₂ [13]

L'anatase et le rutile ont une activité photocatalytique intéressante. Toutefois, l'anatase est la forme la plus active car il a une bande interdite de 3,23 eV (385 nm) ; alors que le rutile, sa bande interdite est de 3,02 eV (411 nm). Dans certaines recherches, le TiO₂ est traité chimiquement afin d'accroître sa réactivité en abaissant sa bande interdite [13].

IV.1.3. Principe de la photocatalyse

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation de TiO₂ par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 400 nm. Le mécanisme de fonctionnement du TiO₂ est représenté sur la figure IV.2

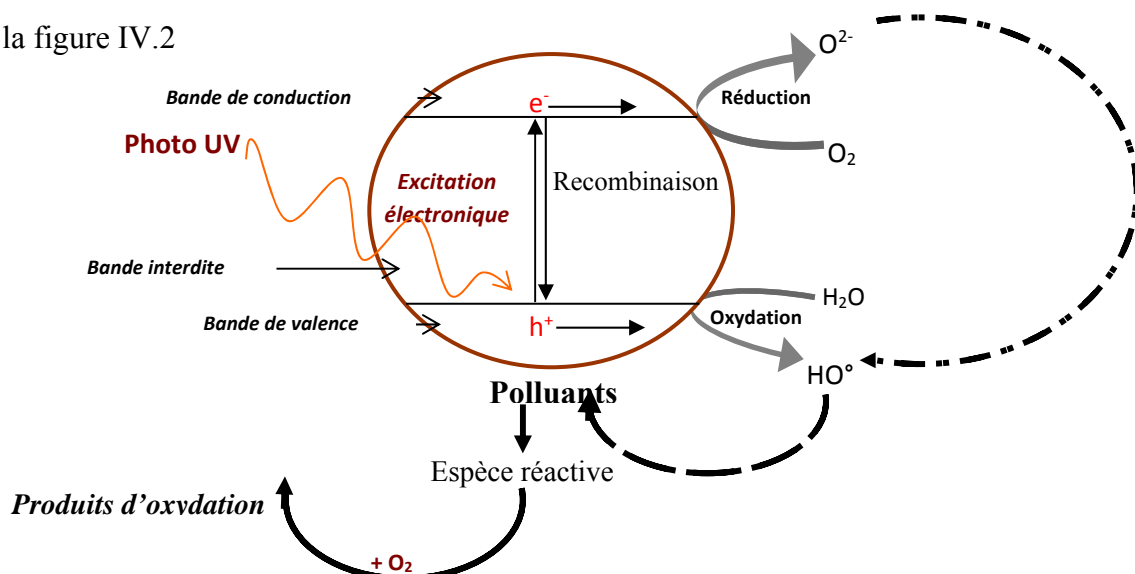
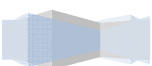
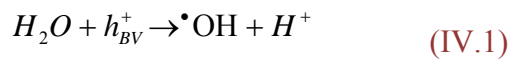


Figure IV.2. Mécanisme d'excitation et de fonctionnement d'un catalyseur. [14]



Un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (un trou positif h^+) et un site de réduction (un électron e^-).

Néanmoins, pour le dioxyde de titane, les trous positifs photoinduits sont moins nombreux que les électrons : $[h^+] < [e^-]$. Les trous positifs h^+ réagissent avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- et les produits organiques R adsorbés sur la surface du semi-conducteur en formant des radicaux hydroxyles et R^\bullet . Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former des radicaux oxydés selon le mécanisme suivant :



La recombinaison des charges trous positif/électrons est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode. La figure IV.3 présente le principe d'adsorption, d'oxydation et de désorption d'une molécule organique sur un film de catalyseur fixé sur un support. ^[14]

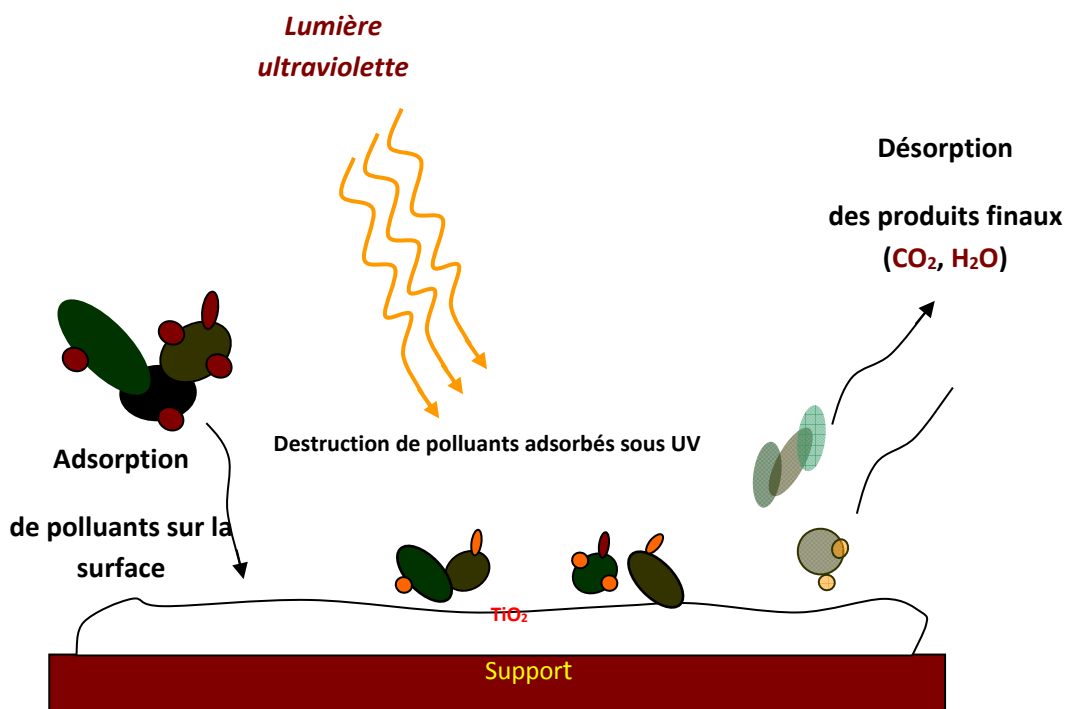
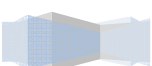


Figure IV.3. Mécanisme de dégradation d'une molécule organique ^[14].

L'efficacité des procédés d'oxydation avancés est due aux radicaux hydroxyles générés par cette technologie, le glidarc utilisé dans notre travail produit le $\bullet OH$, c'est pourquoi nous allons l'appliquer au traitement des solutions de colorants.



IV.1.4. Paramètre influençant la photocatalyse hétérogène

L'activité photocatalytique de TiO₂ dépend de plusieurs paramètres tels que la forme cristalline, l'état de surface, la température et le pH.

IV.1.4.1. Forme cristalline

Le TiO₂ existe sous trois formes cristallines principales. La brookite, de structure orthorhombique, n'est pas utilisée en photocatalyse en raison de son instabilité et de la difficulté à l'isoler. Les formes anatase et rutile, de structure quadratique, conviennent pour la photocatalyse, néanmoins l'anatase est plus photosensible [15]. En effet, les échantillons de TiO₂ ne contenant que la forme rutile sont les moins efficaces mais quand la proportion d'anatase augmente, l'activité photocatalytique peut être améliorée. La combinaison d'anatase et de rutile augmente l'efficacité de TiO₂ et en empêchant la recombinaison électron trou positif, c'est le cas du TiO₂ Degussa P25 [15].

IV.1.4.2. Etat de la surface

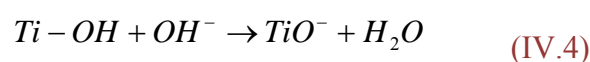
En photocatalyse, plusieurs étapes sont nécessaires pour le déroulement des réactions hétérogènes sur la surface du solide [16] :

- le transfert et la diffusion des réactifs vers la surface et leur adsorption ;
- la dégradation en phase adsorbée ;
- la désorption des substances ;
- la migration des substances hors de la zone interfaciale.

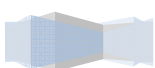
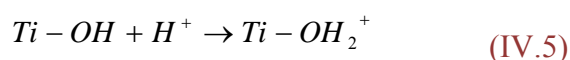
En conséquence, l'activité catalytique de TiO₂ ne peut pas être basée uniquement sur les niveaux d'énergie et les réactions d'oxydoréduction. La surface de TiO₂ joue également un rôle important dans la formation des espèces actives et dans l'adsorption des polluants présents dans le milieu. C'est pourquoi, l'état de surface, qui dépend du traitement initial du catalyseur, a fait l'objet de nombreux travaux [17,18].

IV.1.4.3. Effet du pH

Le pH est un paramètre important dans la photocatalyse, car il définit l'état de la surface de TiO₂. En effet, le point de charge nulle, noté PCN, est la valeur du pH pour laquelle la surface de TiO₂ est neutre et vaut environ 6,3 [19]. A pH >6,3, la surface du catalyseur est chargée négativement :



Alors qu'elle est chargée positivement, a pH < 6,3 :



Le pH n'a pas une grande influence sur la cinétique de disparition photocatalytique. Néanmoins, il a été montré que pour les substances à faible concentration, le taux de dégradation est élevé, à pH alcalin, certaines substances subissent une hydrolyse ce qui augmenterait la vitesse de dégradation [20]. Il a été également montré que les trous positifs sont considérés comme espèce principale d'oxydation à pH bas, tandis que les radicaux d'hydroxyle sont considérés comme espèce prédominante en milieu neutre et à pH élevé [21,22]. D'autre part, dans le cas d'une solution alcaline, le radical $\bullet\text{OH}$ est facilement généré par oxydation d'ions hydroxydes disponibles à la surface de TiO₂, impliquant, ainsi, une augmentation de l'efficacité du processus [23,24].

IV.1.4.4. Influence de la concentration en catalyseur

La concentration en catalyseur est déterminante surtout pour les systèmes à catalyseur en suspension. Dans ce cas, elle doit être suffisante pour adsorber un maximum de polluant mais ne doit pas être en excès pour limiter l'opacité de la solution au rayonnement [25].

IV.1.4.5. Influence de la température

La température n'affecte que très peu la cinétique de dégradation, une température ambiante permet des économies d'énergie [26].

IV.1.4.6 Influence du support de photocatalyseur

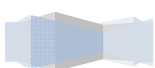
L'effet de la nature du support sur l'activité photocatalytique de l'anatase est largement décrit dans la littérature. Il est possible de distinguer cet effet dû à i) la nature chimique, ii) la géométrie du support.

a) Influence de la nature chimique du support

Fernandez et al. [27] ont étudié l'effet de l'utilisation de matériaux de natures chimiques différentes comme le verre, l'acier inoxydable et la silice pure (quartz) comme support du photocatalyseur TiO₂. Les films de TiO₂ ont été élaborés par *dip coating* sur verre et sur quartz, et par électrophorèse de P25 (Degussa) sur acier. L'épaisseur de TiO₂ sur les supports de verre et quartz était faible (100 et 200 nm). Les dépôts sur acier étaient très épais (de 13 à 27 μm).

Des essais de décomposition de l'acide malique les amènent à conclure que l'activité photocatalytique est liée à la pureté du support. Le dépôt sur silice est beaucoup plus actif que celui sur acier ou sur verre. Les impuretés cationiques Si^{+4} , Na^+ , Cr^{+3} , Fe^{+3} provenant du support du verre et de l'acier diffusent dans la couche de TiO₂, et créent des sites de recombinaison des porteurs de charge. Les auteurs remarquent également que la présence des ions est responsable de la mauvaise cristallisation des films.

La différence d'activité photocatalytique pourrait être due à la différence de cristallisation entre le quartz et verre. La faible activité du dépôt sur acier est principalement due à la présence du rutile,



formé après un traitement à 973 K ; elle est également liée à la diffusion des ions Cr⁺³ et Fe⁺³ (mis en évidence par analyse EDX) dans le film au cours du traitement thermique.

Sanchez *et al.* [28] ont proposé l'utilisation de supports en polymère P.E.T recouvert de silice afin d'en empêcher la photo-oxydation et d'en préserver la transparence. Ce système permet de décomposer efficacement des vapeurs de trichloréthylène sous irradiation UVA, mais le rayonnement UV détériore progressivement les supports de P.E.T.

b) Influence de la géométrie du support

Dans plusieurs travaux, des supports de formes variées ont été utilisés afin d'obtenir une grande surface recouverte par TiO₂. L'augmentation de la surface du contact polluant-TiO₂ améliore l'efficacité photocatalytique. Pour cette raison des supports type nid d'abeille, des tubes cylindriques (réacteurs annulaires) [29], des fibres (optiques [30], micro fibres de verre, fibres de carbone [31]), des billes de verre poreuses [32], [33] ou encore des membranes ont été utilisés. Une vue d'ensemble exhaustive des réacteurs et des configurations de photocatalyseurs supportés et en suspension est présentée par Dijkstra *et al.* [34]. Les avantages d'utilisation de supports de fort rapport surface/volume sont i) une faible perte de charge et ii) une haute efficacité photocatalytique [35]. Ces caractéristiques permettent leur industrialisation car le volume de gaz à traiter est grand et la réaction doit être rapide, avec des temps de contact de l'ordre de la seconde.

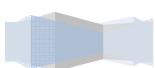
D'un autre côté, l'accessibilité des photons suffisamment énergétiques pour initier la réaction photocatalytique sur le TiO₂ dépend de la complexité de la forme géométrique du support. Un compromis entre l'optimisation de la configuration du catalyseur et l'absorption de la lumière UV doit être proposé. Ce compromis pourrait être l'utilisation de supports poreux de géométrie complexe, transparents à la lumière UV. C'est le cas des billes de verre poreuses, de la laine de fibres de verre, du quartz ou des fibres optiques, transparents au rayonnement UVA.

IV.1.5. TiO₂ en suspension ou supporté

La photocatalyse peut s'appliquer en solution ou en phase gazeuse en utilisant le catalyseur sous forme des particules en suspension ou supporté.

Des configurations de réacteur contenant des particules en suspension (type *slurry*) ont été proposées comme les plus efficaces par rapport aux catalyseurs immobilisés sur des supports solides [36].

La taille des particules influence deux caractéristiques importantes du photocatalyseur : sa surface spécifique et sa dispersion en solution. Diminuer la taille des particules augmente la surface de contact et améliore la dispersion de la poudre en solution, favorisant ainsi les interactions photons/catalyseur/polluant [37], [38], [39]. Cependant, l'emploi de poudres dispersées en solution



présente un inconvénient majeur : une fois la solution dépolluée, le catalyseur doit en être éliminé par filtration. Cette opération augmente la durée globale du traitement et le coût de l'installation. L'utilisation de particules en suspension (lit fluidisé), dans les systèmes de purification de l'air, est assez risquée car une filtration inefficace des particules nanométriques (fines) peut entraîner des problèmes respiratoires graves.

Pour éviter la filtration, la recherche s'est orientée vers des systèmes à catalyseur supporté sous forme de films minces. L'immobilisation du photocatalyseur sur un support inerte présente de nombreux avantages. Elle rend flexible le transport et la recharge du photocatalyseur (sous forme de filtre, par exemple), permet un flux continu des polluants, ne nécessite pas de système de filtration, et peut être utilisé pour des applications à petite et moyenne échelle, comme les purificateurs d'air en milieu domestique, en voiture, en bus ou dans le train. Toutefois, l'immobilisation d'un catalyseur sur un support génère des problèmes spécifiques. Pendant l'étape du chauffage pour fixer la couche mince, une partie de la structure poreuse disparaît sous l'effet du frittage. De plus, seulement une partie du catalyseur est en contact avec le polluant.

Dans le cas des suspensions de TiO₂, les particules ne pas sont illuminées de manière continue mais pendant de courts instants à cause de l'agitation, tandis que le catalyseur fixé sur un support est irradié en permanence sur toute sa surface jusqu'à une profondeur effective qui correspond à une épaisseur critique ^[40]. Il faut concevoir un dispositif qui permette l'irradiation efficace du catalyseur immobilisé et une configuration de support qui optimise la charge du catalyseur.

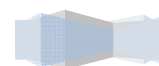
IV.2. Traitement plasmacatalyse en phase hétérogène de l'AG25 en suspension :

IV.2.1. Préparation des échantillons

Une suspension aqueuse de TiO₂ est préparée par addition d'une quantité donnée de catalyseur à 180 ml de solution aqueuse contenant le colorant, afin d'obtenir les doses respectives en catalyseur de 0.2 ; 0.4 ; 0.6 ; 0.8 ; 1g/l.

Avant d'exposer le mélange au traitement plasmagène, il est agité pendant 30 mn dans l'obscurité afin de réaliser l'équilibre d'adsorption.

Les temps de traitement varient dans un intervalle de 15 à 180 mn. Les échantillons sont centrifugés puis mesurées par spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde 643 nm.



IV.2.2. Détermination de la dose optimale de TiO₂

Une solution d'AG 25 (80 µM) a été soumise à la décharge électrique glissante sous un débit d'air fixé à 700 L/h et à une distance entre le film et l'arc glissant de 5,5 cm, selon les résultats obtenus lors de l'optimisation du dispositif.

Pour assurer le bon fonctionnement du procédé plasmacatalytique en phase hétérogène, les expériences ont été menées pour des doses de TiO₂ variant entre 0,2 et 1 g/L et ce pour des raisons purement technico-économiques. La figure IV.4 traduit la variation des taux de décoloration et de dégradation pour 60 mn de traitement GAD/TiO₂.

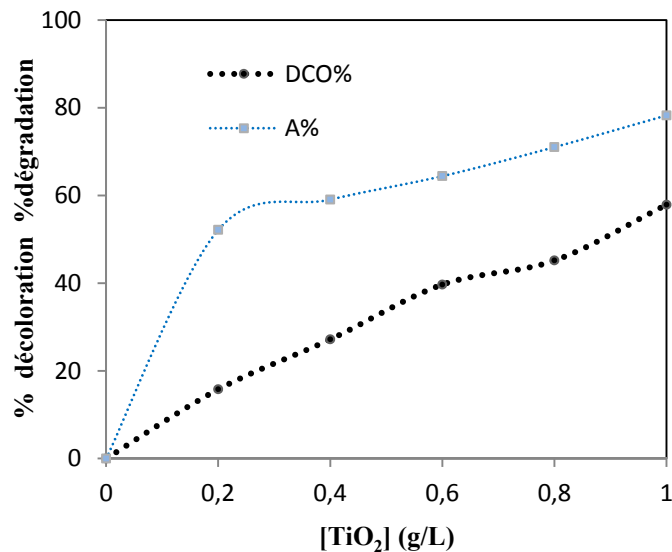
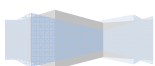


Figure IV.4. Optimisation de la dose de TiO₂.

Les taux de décoloration et de dégradation augmentent en fonction de la dose de TiO₂, et à une dose de 1 g/L ils atteignent 78 et 58%, respectivement. La mise en solution de TiO₂ engendre une production intensive d'OH radicalaire, principale espèce responsable de la dégradation des polluants organiques. Dans cette étude d'optimisation, la dose de TiO₂ a été limitée à 1 g/L pour conserver l'état de fonctionnement de la pompe et de minimiser les opérations post-traitement en relation avec la séparation solide-liquide. Par ailleurs dans les traitements GAD-batch ^[41], il a été largement constaté que la dose optimale de TiO₂ passait par un maximum puis déclinait sous l'effet de l'augmentation de dose. Cette tendance a été expliquée par l'effet écran du TiO₂ qui empêche les rayons UV à pénétrer la solution à traiter. Dans la nouvelle génération de Glidarc, le comportement en question est absent dans les gammes de doses permises (1-3 g/L). Ceci s'ajoute aux avantages de l'utilisation du réacteur GAD-FF pour le traitement des liquides réfractaires.



IV.2.3. Cinétique de décoloration et de dégradation

Une solution de colorant (80 μM) a été traitée par plasma d'air humide "GAD-FF" en présence de 1 g/L de photocatalyseur dispersé. Des prélèvements systématiques sont effectués entre 15 et 180 mn puis centrifugé, pour d'éventuelles analyses spectrophotométrique UV/Visible et de demande chimique en oxygène (DCO).

IV.2.3.1. Évolution de la décoloration et la concentration résiduelle

Pour suivre la décoloration nous étudions le tracé de la variation de la concentration résiduelle de l'AG25 en fonction du temps de traitement plasmacatalytique. Ce tracé est illustré par la figure IV.5.

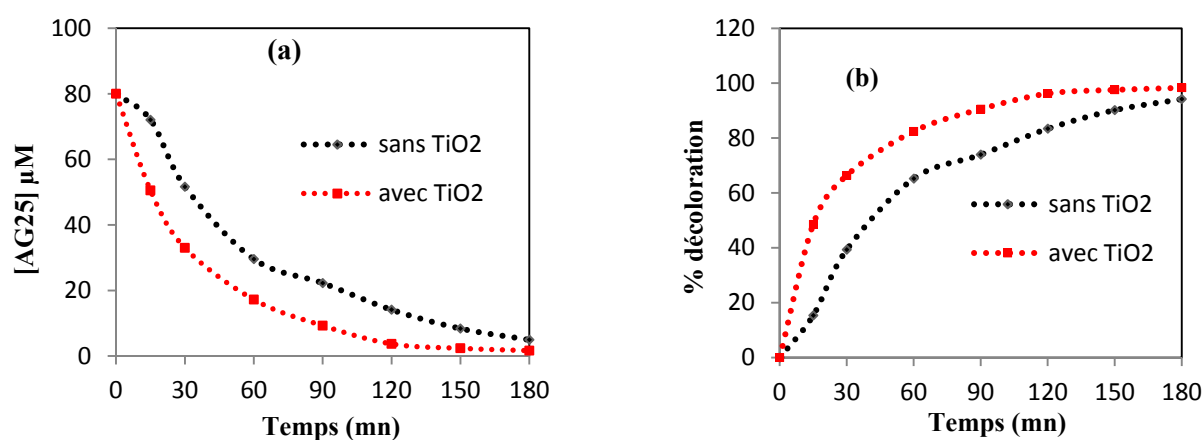


Figure IV.5. Plasma-disparition de l'AG25 en présence de TiO₂ en suspension

(a) concentration résiduelle, (b) % décoloration

Le traitement de l'AG25 par plasma/TiO₂ en suspension a permis d'atteindre un taux de décoloration de 80 % au bout de 60 mn. Un taux de 60% a été enregistré pour le traitement sans catalyseur. En parallèle, et après 3 h d'effluage électrique, on observe une diminution de la concentration initiale de 80 μM à 1.22 et 2.1 μM pour GAD et GAD-TiO₂, respectivement.

Les concentrations résiduelles sont de même ordre de grandeur, mais la cinétique d'élimination est plus prononcée dans le cas du traitement par GAD-TiO₂. En effet, les réactions d'élimination sont de pseudo-premier ordre avec des constantes de vitesses respectives de 0.014 et 0.0233 mn^{-1} .

L'intensification du procédé plasma en présence d'un photocatalyseur est due à la formation des trous positifs sur la surface de TiO₂ par des rayons UV provenant simultanément du plasma et de la lumière solaire. Ces trous oxydants possèdent un potentiel redox du même ordre que les radicaux hydroxyyles (2,8 Volts/ENH) qui viennent s'ajouter aux $\bullet\text{OH}$ générés par le plasma d'air humide ^[1].

IV.2.3.2. Etude de la dégradation

Pour vérifier le degré de cette efficacité, nous nous proposons d'étudier le comportement de la demande chimique en oxygène (DCO) face à la technique combinée plasma TiO₂. Les échantillons ayant subi une analyse spectrophotométrique, subissent en parallèle à l'analyse de la demande chimique en oxygène (DCO). La figure IV.6 exprime la variation de la DCO en fonction du temps de traitement en présence de la quantité optimale de TiO₂.

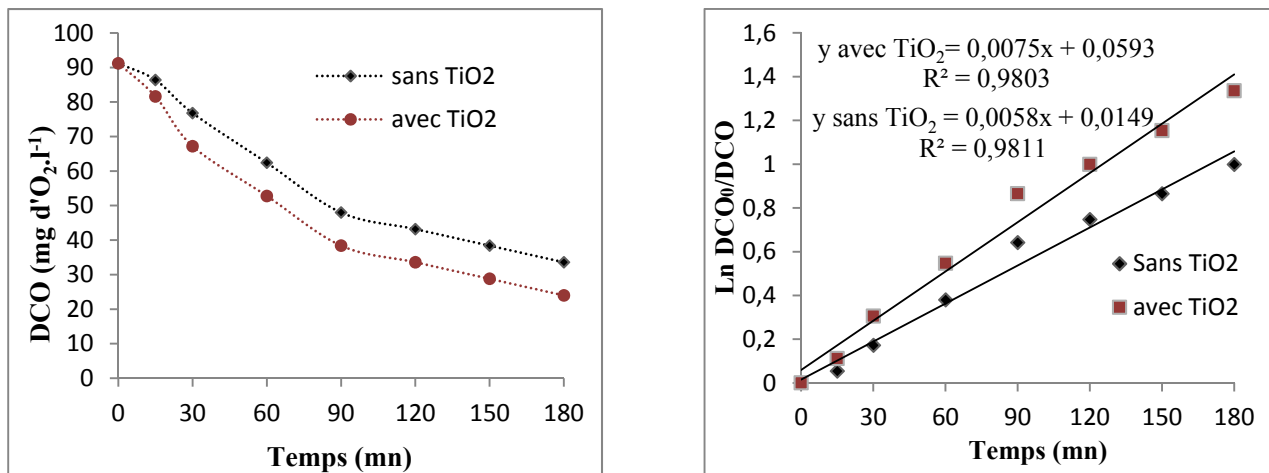


Figure IV.6. Plasma-dégradation de l'AG25 en présence de TiO₂ en suspension
(a) la dégradation, (b) % la cinétique de la dégradation

L'effluage électrique subit par la solution d'AG25 pendant 180 mn en présence de TiO₂ dans un écoulement film, fait chuter la DCO de 91.2 à 24 mg d'O₂/L avec un taux de dégradation de 74%. Sans TiO₂, ce taux était de 60% pour le même temps de traitement.

La réaction de dégradation se fait selon une cinétique de pseudo-premier ordre avec une constante de vitesse $k = 0.0075 \text{ mn}^{-1}$. Cette constante était de 0.01 mn^{-1} pour le traitement sans catalyseur.

Là aussi il est constaté une intensification du procédé électrique en présence de TiO₂ en suspension. Par contre, la photocatalyse en phase hétérogène pose deux problèmes majeurs : (i) la séparation du catalyseur de l'AG25 traité et (ii) la régénération de TiO₂.

La taille des particules pour la séparation rend le procédé difficilement rentable à grand échelle. La décantation pourrait être une solution mais cela suppose l'utilisation d'énormes réservoirs pour le stockage de la suspension et une utilisation différée de l'eau traitée.

Une des solutions à ce problème consiste à fixer le catalyseur sur un support approprié. Des travaux ont été réalisés ces dernières années entraînant d'une part l'utilisation de supports très variés (gel de silice, fibres optiques en quartz, fibre de verre, céramiques, etc.) et d'autre part le développement des méthodes de dépôt du catalyseur. En ce qui concerne ce travail de thèse, nous avons choisi de supporter le TiO₂ sur une plaque inox par un procédé plasma-sputtering.

IV.3. Traitement par GAD-FF en TiO₂ supporté

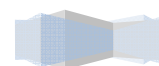
IV.3.1. Dépôt de couche mince de TiO₂ par pulvérisation

IV.3.1.1. Choix de la méthode de préparation

La technique de dépôt de films minces par pulvérisation cathodique (PVC) est l'un des procédés plasma le plus utilisé dans l'industrie microélectronique, notamment pour le dépôt de couches métalliques [42, 43, 44,45]. La particularité de ce procédé est de réaliser le dépôt d'un matériau hors équilibre thermodynamique : l'énergie nécessaire à la réaction est apportée par les espèces ionisées de la phase plasma et non sous forme thermique par chauffage comme c'est le cas en CVD. Ainsi, des dépôts de films minces denses et isolants peuvent être réalisés à des températures proches de la température ambiante, typiquement inférieures à 100 °C. De plus, la pulvérisation cathodique permet la fabrication de couches minces de matériaux complexes, tels que les alliages, ce qui n'est pas aussi aisé par évaporation sous vide. En effet, il n'est pas envisageable de prendre un échantillon massif de l'alliage, de le placer dans un creuset et de l'évaporer par simple chauffage, principalement du fait que les divers constituants de l'alliage ont des points de vaporisation différents et que le chauffage à une température donnée conduit obligatoirement à des émissions de vapeurs dans des proportions différentes de celles de la source.

Ceci entraîne une évolution de la composition de la source et par conséquent une évolution permanente de la composition de la vapeur et donc du dépôt. Or, les cibles utilisées en pulvérisation cathodique sont directement constitutives des matériaux alliés et permettent de reproduire au niveau de la couche une composition chimique quasi identique. Cependant, la distribution spatiale (dépendant de la masse molaire des différents éléments constitutifs du dépôt) n'est pas toujours la même d'un constituant à un autre et il faudra parfois ajuster les paramètres électriques de la source pour être le plus proche de la composition souhaitée.

En ce qui concerne ce travail, nous avons opté pour la pulvérisation cathodique magnétron pour l'élaboration des films minces. L'avantage principal de cette technique est qu'un plasma dense peut être formé près de la cathode à basse pression (< 0,7 Pa). Les ions peuvent alors être accélérés du plasma à la cathode avec des pertes d'énergie moindres. De plus, cette technique présente



l'avantage de reproduire pratiquement à l'identique en couche mince la composition initiale de la cible.

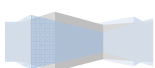
Elle offre aussi la possibilité de pouvoir déposer des films dont la composition, la structure, l'adhérence, l'épaisseur ou encore l'homogénéité sont contrôlables, du moins sur des substrats plans. Par contre, le fait de déposer des films ultra minces homogènes sur substrats cylindriques demande une adaptation des systèmes internes du réacteur. Des portes-substrats rotatifs planétaires ont d'ailleurs été conçus dans ce travail de thèse pour permettre le traitement de plusieurs échantillons au cours d'une même expérimentation, conduisant à l'accroissement du rendement de production des résistances. Enfin, la pulvérisation en atmosphère réactive (variante de la pulvérisation cathodique classique) a été utilisée pour la synthèse de couches de couverture d'oxyde d'aluminium (Al₂O₃) pour protéger les films résistifs [46,47].

IV.3.1.2. Principe de fonctionnement

Le principe est basé sur un procédé diode classique au cours duquel le matériau à déposer est éjecté de la surface d'un solide suite à son bombardement par des particules énergétiques (en général des ions apparaissant suite à l'application d'une différence de potentiel et à l'interaction des électrons avec les atomes du gaz neutre). Ce procédé est mis en œuvre sous une atmosphère raréfiée (pauvre en oxygène) établie grâce à un groupe de pompage permettant de travailler à basse pression. La seule différence avec un procédé diode classique réside dans l'utilisation d'un magnétron.

Le matériau à déposer se présente dans notre cas sous forme d'une cible plane circulaire. Celle-ci est reliée à une alimentation continue ou alternative selon le type de matériau à déposer. Un gaz neutre (argon) avec ou sans gaz réactif (azote, oxygène, acétylène, etc.) est ensuite introduit dans l'enceinte du bâti de pulvérisation. L'application d'une différence de potentiel de l'ordre de -300 V ou plus génère une décharge entre les électrodes conduisant à l'ionisation des atomes du gaz neutre.

Les ions Ar⁺ créés dans la décharge sont alors accélérés et acquièrent de l'énergie qu'ils libèrent lors de leur impact à la surface de la cible. Cela peut entraîner l'éjection d'un atome par transfert de quantité de mouvement, l'implantation de l'ion incident, la réflexion de l'ion incident neutralisé par transfert de charge et l'émission d'électrons qui serviront à entretenir la décharge. Le pompage dans l'enceinte est maintenu pour conserver une pression constante et une atmosphère riche en gaz neutre et constamment renouvelée. Les principaux paramètres jouant un rôle sur la qualité du dépôt sont la pression du gaz utilisé dans l'enceinte, les paramètres électriques de l'alimentation qui vont agir entre autre sur la vitesse de dépôt, et la température du substrat.



Le principe de fonctionnement de notre enceinte de pulvérisation est schématisé sur la (figure IV.7). Les différents éléments constitutifs du bâti sont représentés dont le circuit de refroidissement placé sous la cathode pour limiter l'échauffement des cibles et la position du porte-échantillon rotatif.

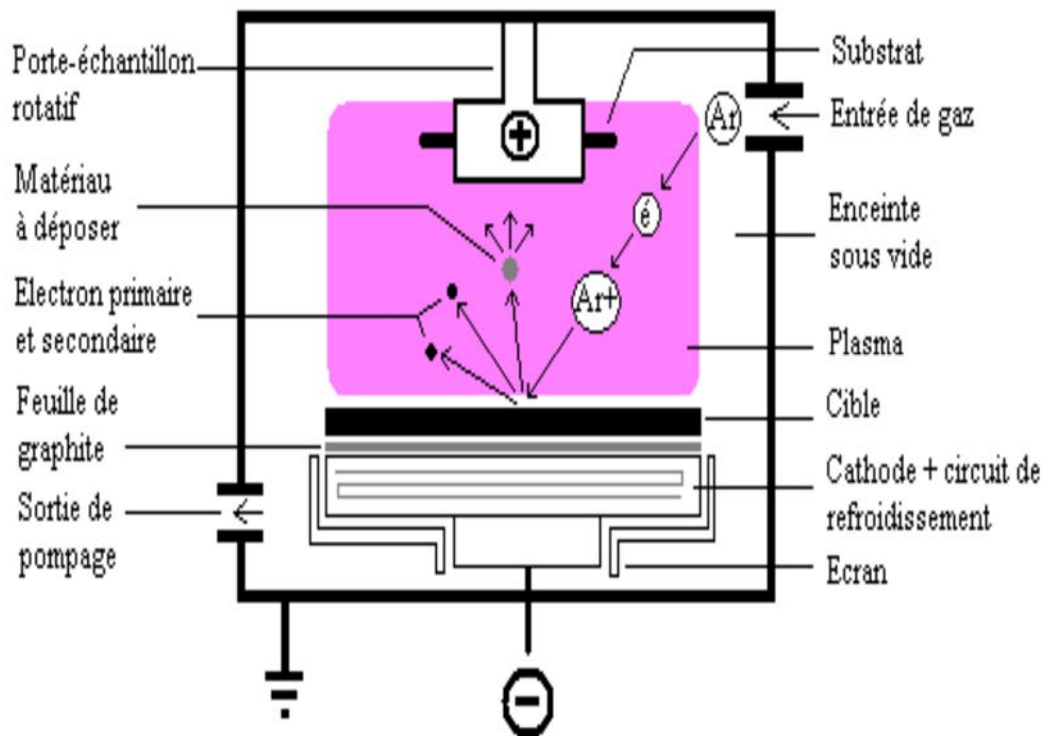


Figure IV.7. Schéma de la configuration interne de l'enceinte de pulvérisation cathodique magnétron et du principe de fonctionnement général ^[48]

Au sein du réacteur, les cibles sont disposées sur des soles en cuivre contenant les aimants du magnétron ainsi que le circuit de refroidissement. L'eau froide circule au sein de ces soles séparées des cibles par une fine feuille de graphite dont la conductivité thermique est très élevée.

Le schéma englobant le dépôt par plasma argon et le traitement de dépollution par plasma d'air humide utilisé dans cette étude est montré dans le schéma IV.1.

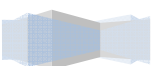
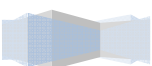




Schéma IV.1. Réacteur GAD-FF avec du TiO₂ déposé sur la plaque inox.



IV.3.2. Evaluation de l'activité plasmacatalytique

IV.3.2.1. Etude de la décoloration

a) suivi par spectrophotométrie UV-visible

La figure IV.8 représente les spectres UV-visible du colorant AG25 brut et celui traité sans avec TiO₂ supporté pour un traitement de 60 mn. Ce temps a été nécessaire pour la décoloration totale de l'AG25 en présence de TiO₂ supporté. Le spectre UV-Visible de l'AG25 traité par TiO₂ supporté.

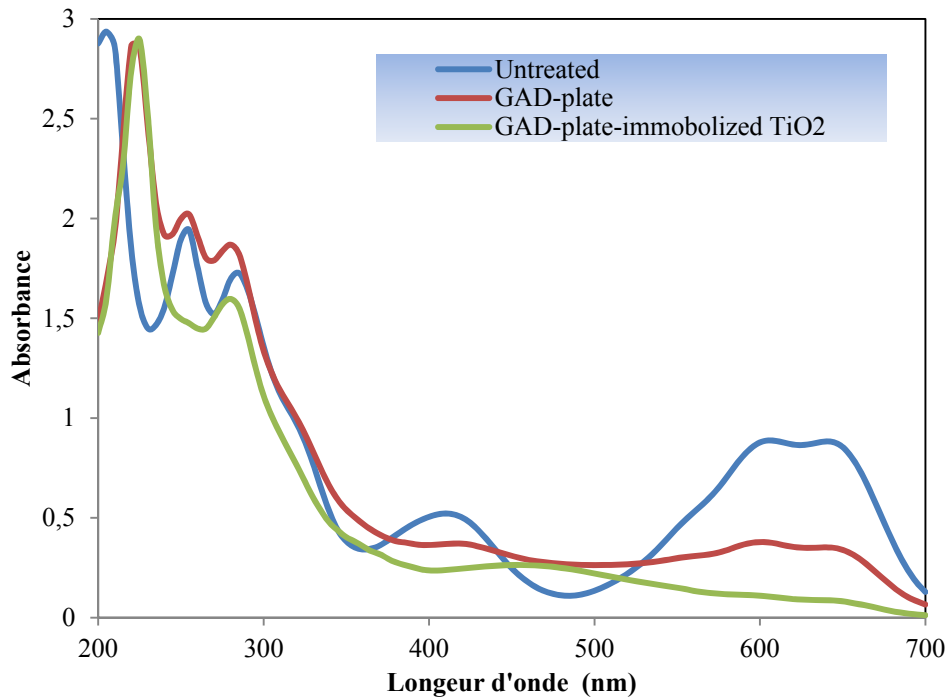
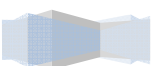


Figure IV.8. Spectre UV/visible d'AG25.
(V = 180 mL, Q = 700 L.h⁻¹, d = 5.5 cm, $\alpha=45^\circ$, et $\omega=1$ L/h).

Le traitement plasmagène en présence de TiO₂ supporté a engendrée la disparition des bandes caractéristiques de l'AG25 au bout de 60 mn de traitement par GAD-FF-TiO₂ supporté. C'est à dire une décoloration totale du colorant. Ce résultat spectaculaire n'a jamais été obtenu dans les procédés GAD-FF ou GAD-FF-TiO₂ dispersé, même pour des temps plus longs. La présence du catalyseur supporté améliore nettement le traitement plasmagène et donne une intensification substantielle au procédé électrique.



b) Evolution de la concentration résiduelle

Pour suivre la décoloration nous étudions le tracé de la variation de la concentration résiduelle du colorant en fonction du temps de traitement plasmacatalytique supporté. Ce tracé est illustré par la figure IV.9

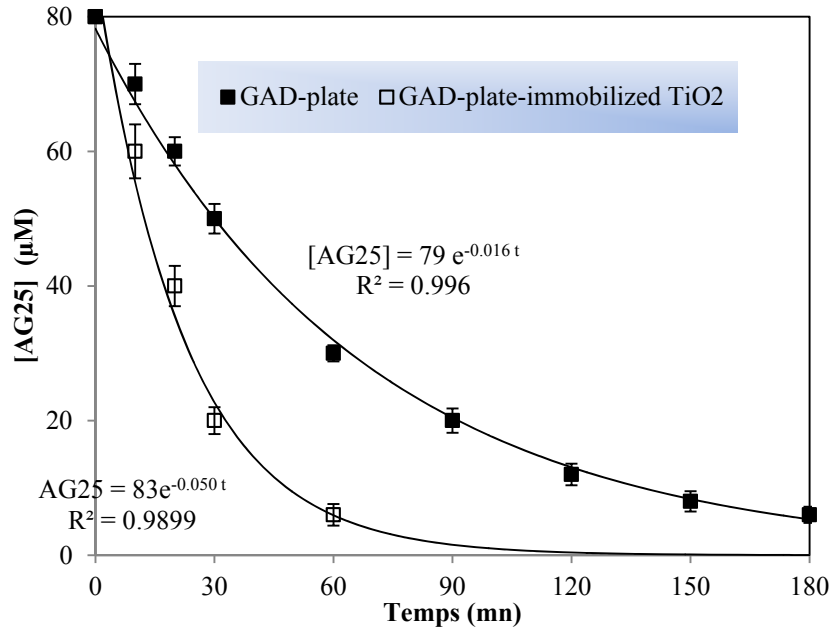
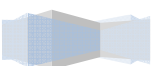


Figure IV.9. Plasma- disparition de l'AG25 en présence de TiO₂ supporté.

(V = 180 mL, Q = 700 L.h⁻¹, d = 5.5 cm, α=45°, et ω=1L/h).

Il est maintenant clair que le traitement plasmagène en présence de TiO₂ supporté a amélioré le procédé électrique. Il est bien de rappeler que l'AG25 (80 µM) a été totalement décolorée au bout de 180 mn de traitement sans catalyseur. Par contre en sa présence, 60 mn ont suffi pour une décoloration totale.

L'oxyde de titane supporté libère davantage d'OH radicalaires que celui dispersé en solution. Ceci est peut être expliqué comme suit : (i) une bonne diffusion des rayons UV provenant du plasma dans le TiO₂ film, ce qui permet d'exciter davantage sa surface et par conséquent améliorer l'activité photocatalytique ; (ii) meilleure imprégnation du TiO₂ par les molécules du colorant ce qui engendre une plus grande surface de contact ; et (iii) une auto-régénération plus rapide du TiO₂ déposé ce qui permet de libérer davantage de sites actifs.



IV.3.2.2. Etude de la dégradation

Les échantillons ayant subi une analyse spectrophotométrique, subissent en parallèle l'analyse du carbone organique totale (COT) et celle des ions sulfates.

a) Suivi par COT

Cette partie est consacrée au suivi de l'évolution du COT considérée comme l'un des paramètres indicateur de pollution et une preuve irréfutable de la dégradation. La figure IV.10 donne la variation du COT en fonction du temps pour les deux modes électriques.

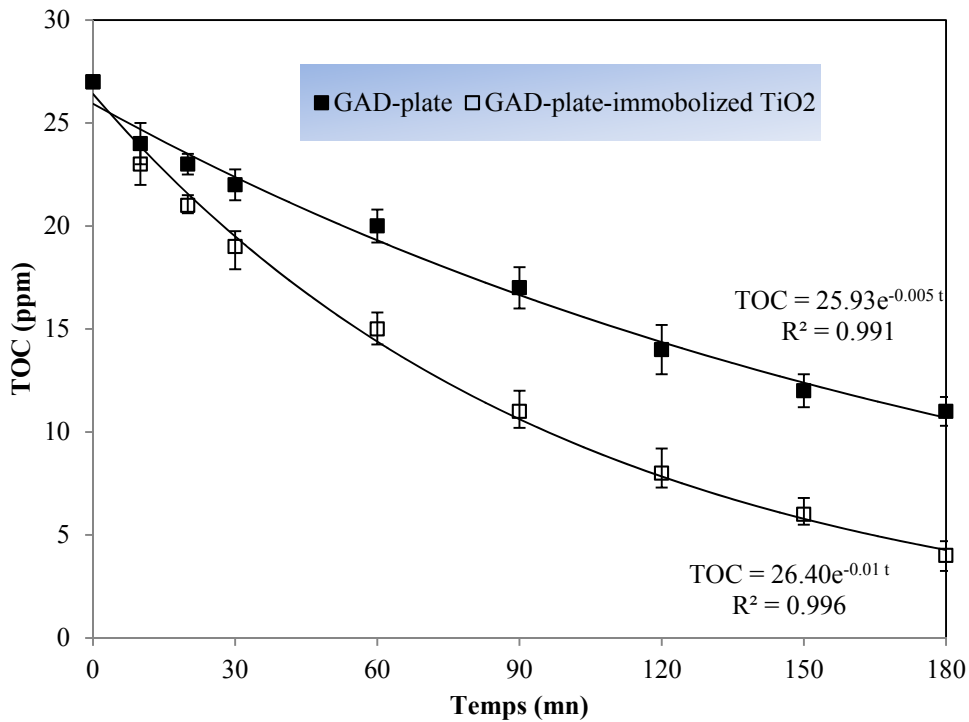


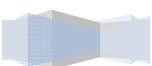
Figure IV.10. Dégradation plasmacatalyse supporté de l'AG25.

(V = 180 mL, Q = 700 L. h⁻¹, d = 5.5 cm, α=45°, et ω=1L/h).

L'effluage électrique subit par une solution d'AG25 pendant 60 mn en présence de TiO₂ supporté, a fait chuter le COT de 25 ppm à 4.9 ppm, soit un abattement de 87% contre 62% sans TiO₂. La présence de TiO₂ supporté à améliorer la dégradation par procédé GAD-FF. Ce résultat est justifié par les mêmes raisons qui ont aboutit à la décoloration.

Pour exprimer l'efficacité énergétique de la transformation de la molécule d'AG25, nous avons mesurés le rendement de la dégradation à 50% en utilisant la formule suivante [49] :

$$G_{50} = \frac{0.50 \times [TOC]_0 \times V}{P \times f \times t_{1/2}^2} \quad (IV.6)$$



Avec :

G_{50} : Efficacité énergétique du COT (ppm/j) ; $[COT]_0$: La concentration initiale du COT (ppm) ;

V : Volume de la solution d'AG25 (ml) ; P : La puissance (mW ou bien mj/s);

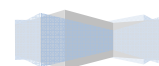
f : La fréquence (HZ) ; $t_{1/2}$: Temps de la demi réaction.

Le tableau IV.1 récapitule les paramètres cinétiques des deux processus GAD-plaque et GAD-plaque-TiO₂ lors du traitement de la molécule d'AG25.

Tableau IV.1. Paramètres cinétiques du traitement de l'AG25 par plasma.

		k (mn ⁻¹)	$t_{1/2}$ (mn)	G_{50} (ppm J ⁻¹)
Elimination de l'AG25	GAD-FF	0,050	120	$2,67 \cdot 10^{-6}$
	GAD-FF-TiO ₂	0,016	60	$10,6 \cdot 10^{-6}$
Elimination du COT	GAD-FF	0,005	140	$1,06 \cdot 10^{-12}$
	GAD-FF-TiO ₂	0,011	70	$4,25 \cdot 10^{-12}$

Nous constatons une amélioration du procédé GAD-FF en présence de TiO₂ supporté. Pour expliquer cette intensification, il est essentiel de mentionner le travail de Djakaou et al, 2014 ^[50] concernant le mécanisme de migration des espèces plasmagènes dans les solutions organiques. Le modèle mathématique de transfert de masse par diffusion-convection a été couplé à un modèle cinétique afin de décrire ce phénomène. L'étude prouve que la dégradation des composés organiques est fortement liée au rapport volatilité/solubilité de ces substances dans l'eau. Pour cela, trois polluants ont été traités: 1-Heptanol (fortement volatil), phénol (modérément volatil) et l'acide parachlorobenzoic, pCBA (très soluble). Le dernier composé est comparable à l'AG25 en termes de solubilité. Le mécanisme de migration des espèces plasmagènes dans le cas du traitement d'AG25 peut donc être assimilé au mécanisme de dégradation des molécules de pCBA dans l'eau. La figure IV.11 résume sommairement le mécanisme en question.



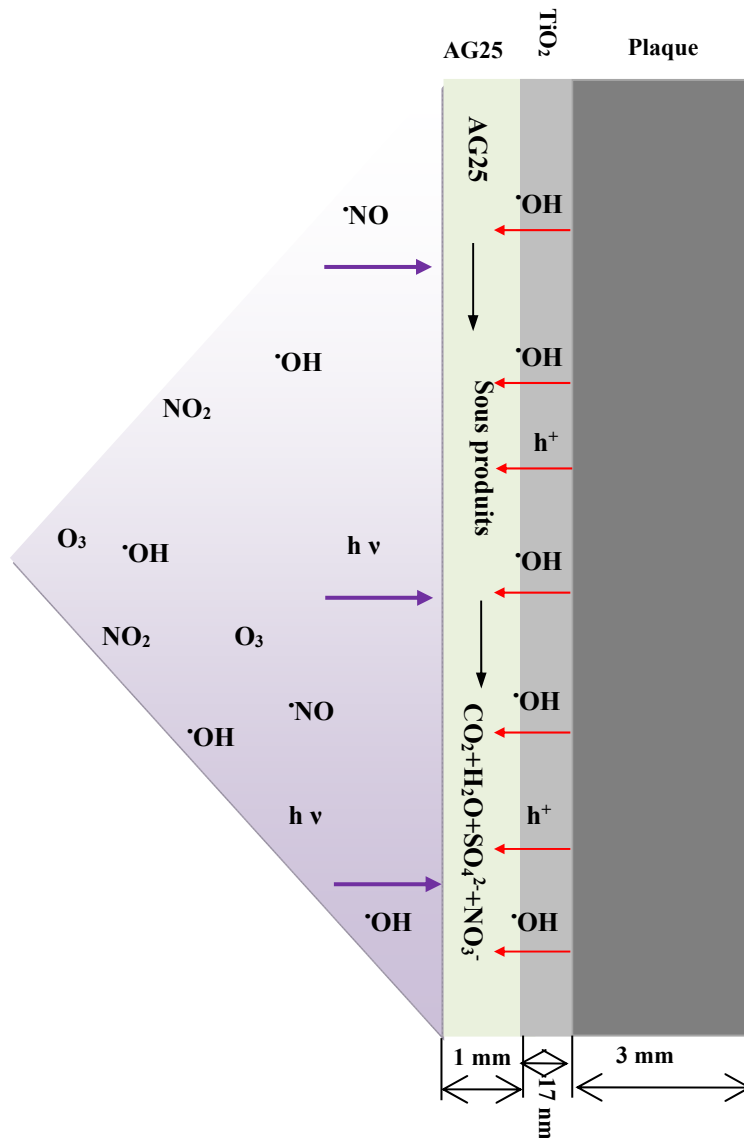


Figure IV.11. Mécanisme de transfert des espèces actives

Les espèces de O_2 , N_2 et de H_2O qui constituent l'air humide sont transformées en $\cdot OH$, $\cdot NO$, O_3 , NO_2 et N_2O_4 sous l'effet de la décharge électrique (900-1200 watts). Les radicaux d'hydroxyle présent dans la phase gazeuse actuellement dans le plasma sont transférés à la phase liquide de la solution AG25 selon les réactions du tableau IV.2.

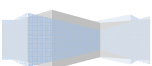
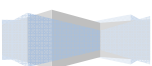


Tableau IV.2. Réactions plasmagènes en présence de l'AG25.

	Réactions	Références
Réactions plasma-chimiques	$\text{HO}^{\bullet(l)} + \bullet\text{OH}^{(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2^{(l)}$	(IV.7) [51,52]
	$\text{N}_2\text{O}_4^{(l)} \longrightarrow \text{NO}_2^{\bullet(l)} + \bullet\text{NO}_2^{(l)}$	(IV.8) [53]
	$\text{N}_2\text{O}_4^{(l)} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NO}_2^{- (l)} + 2\text{H}^+ + \text{NO}_3^{- (l)}$	(IV.9) [53]
	$\text{NO}_2^{- (l)} + \bullet\text{OH}^{(l)} \longrightarrow \text{NO}_2^{\bullet(l)} + \text{OH}^-$	(IV.10) [53]
	$\text{NO}_2^{- (l)} + \text{O}_3^{(l)} \longrightarrow \text{NO}_3^{(l)} + \text{O}_2$	(IV.11) [53]
	$\text{NO}_2^{\bullet(l)} + \bullet\text{OH}^{(l)} \longrightarrow \text{HOONO}^{(l)}$	(IV.12) [53]
	$\text{HOONO}^{(l)} \longrightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}^+$	(IV.13) [54]
	$\text{AG 25}^{(l)} + \bullet\text{OH}^{(l)} \longrightarrow \text{Pr oducts}$	(IV.14) [55]
Réactions Plasma-TiO ₂	$\text{TiO}_2 + (\text{h}\nu)_{\text{plasma-GAD}} \rightarrow \text{TiO}_2(\text{h}_{\text{VB}}^+ + \text{e}_{\text{CB}}^-)$	(IV.15) [56]
	$\text{TiO}_2(\text{h}_{\text{VB}}^+) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{H}^+ + \bullet\text{OH}$	(IV.16) [56]
	$\text{TiO}_2(\text{h}_{\text{VB}}^+) + \text{OH}^- \rightarrow \text{TiO}_2 + \bullet\text{OH}$	(IV.17) [56]
	$\text{TiO}_2(\text{e}_{\text{CB}}^-) + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + \bullet\text{OH}$	(IV.18) [56]
	$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2^{\bullet}$	(IV.19) [56]
	$\text{AG25} + \bullet\text{OH}_{(\text{TiO}_2)} \rightarrow \text{sous - produits}$	(IV.20) [56]
	$\text{AG25} + \text{h}_{\text{VB}}^+ \rightarrow \text{oxydation - produits}$	(IV.21) [56]
	$\text{AG25} + \text{e}_{\text{CB}}^- \rightarrow \text{réduction - produits}$	(IV.22) [56]

La résolution de l'équation de la diffusion couplée à ce mécanisme cinétique a permis de calculer la concentration des radicaux $\bullet\text{OH}$ dans la phase plasma. Cette espèce hautement active est le précurseur de toutes les réactions plasmagènes. Sa concentration a été calculée par



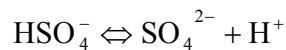
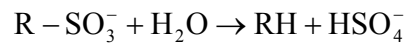
l'ajustement de différentes concentrations de ces radicaux pour obtenir un taux de dégradation semblable aux taux obtenus par les expériences.

Par cette approche, la concentration de ces espèces actives était égale à 40 ppm. Le TiO₂ déposé a amélioré le taux de dégradation, grâce aux $\bullet\text{OH}$ provenant de TiO₂ irradié par les UV plasma.

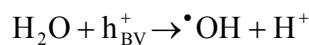
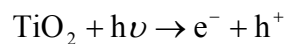
b) Apparition des ions sulfate

L'apparition des ions sulfate lors du traitement plasmagène, est une autre preuve de minéralisation [57,58]. En effet, les colorants contenant des atomes de soufre sous forme de sulfonates peuvent être minéralisés en ions sulfates par l'attaque des radicaux hydroxyles. L'attaque de $-\text{SO}_3^-$ par $\text{OH}\bullet$ est favorisée dans le cas où la molécule, par son orientation à la surface de TiO₂, est adsorbée par l'intermédiaire de ce groupe [59,60] selon le mécanisme suivant :

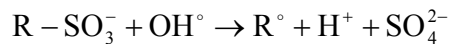
1. Hydrolyse photo assistée :



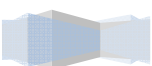
2. Photoactivation du catalyseur :



3. Attaque par les $\bullet\text{OH}$:



La figure IV.12 montre l'évolution des sulfates en fonction du temps en présence des quantités optimales de TiO₂.



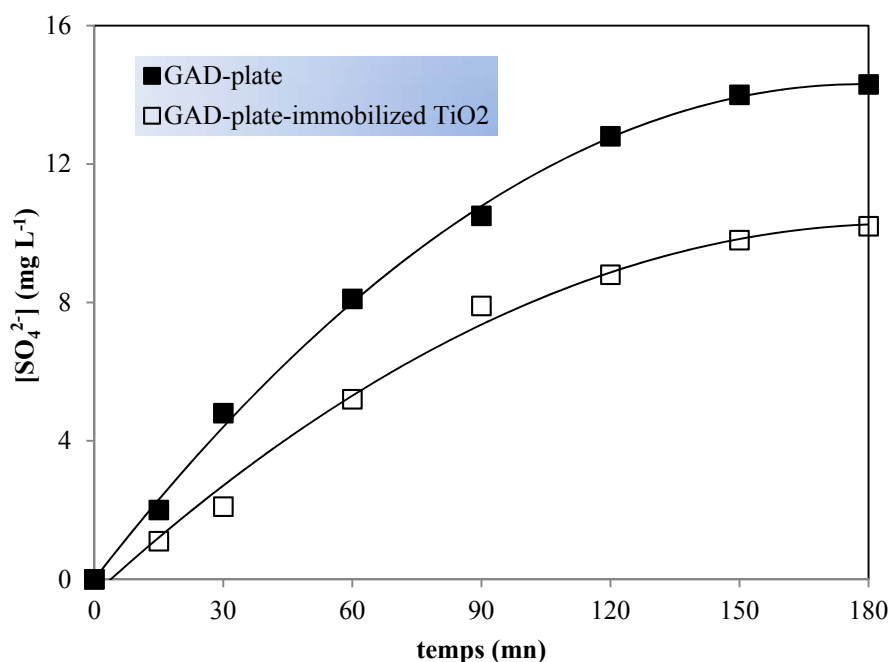


Figure IV.12. Apparition des ions sulfates.

Les résultats indiquent la formation de 94% de sulfates lors du traitement de la solution d'AG25 avec TiO₂ déposé, la concentration attendue, dans le cas d'une minéralisation totale est de 15.36 mg L⁻¹. Ce qui est probablement dû à une rupture de la liaison entre les groupements sulfonates et les cycles benzéniques de la molécule de colorant.

Selon de nombreux travaux [59,61], la formation des sulfates pourrait être inférieure à celle prévue par la stoechiométrie de la réaction de minéralisation du colorant. L'écart pourrait être dû à l'adsorption des ions à la surface du catalyseur.

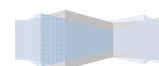
Dans le cas de notre étude, nous pouvons attribuer cet écart entre la valeur attendue et celle trouvée à ce phénomène d'adsorption favorisé par l'acidité du milieu (pH=1.1) [62].

IV.3.3. Caractérisation du dépôt de TiO₂

a) Caractérisation du dépôt de TiO₂ en XPS

Le spectre général de l'analyse XPS de l'échantillon plaque/TiO₂ est présenté sur la figure IV.13. Ce spectre renferme deux raies qui peuvent être attribuées à divers éléments.

Pour le titane, le spectre présente différents signaux des électrons provenant des orbitales 2s, 3s, 3p et 2p où le signal principal représentant le titane (Ti 2p) est celui à 458.5 eV [63].



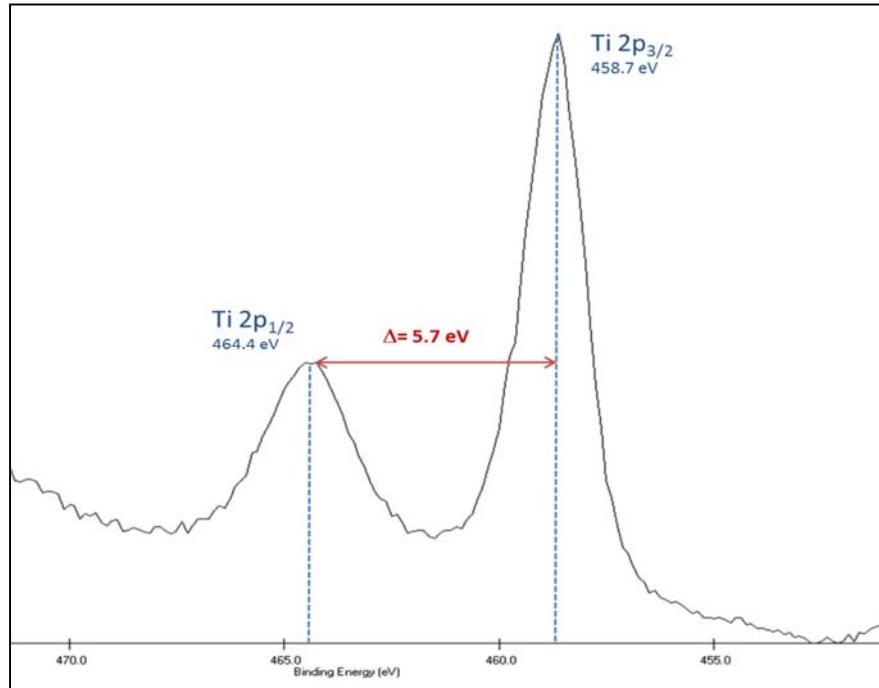


Figure IV. 13. Spectre XPS d'un filament de l'AG25 supporté. Les lignes en pointillées et en rouge représentent les recompositions des pics.

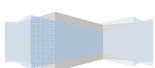
Nous observons que le titane existe sous forme d'un doublet spectral caractéristique des orbitales Ti 2p_{3/2} et Ti 2p_{1/2} à des énergies de liaison respectives de 458.5 et 464.2 eV indiquant la présence des espèces Ti⁴⁺ (TiO₂). [64]

A partir de ces résultats, il peut être conclu que le titane existe seulement sous l'état d'oxydation (IV). Néanmoins, les pics correspondant aux états (II) et (III) n'ont pas été observés dans le spectre d'haute résolution du Ti2p. Cela confirme que nos conditions de groupement appliquées ont permis d'élaborer uniquement le dioxyde de titane TiO₂ typique sur la surface de la plaque inox et non le TiO et le Ti₂O₃.

Le tableau IV.3 résume les principaux résultats de l'analyse XPS réalisés sur la plaque d'acier inoxydable avec et sans revêtement.

Tableau IV.3 : Résultats XPS

Échantillon	Référence XPS	O1s (%)	C1s (%)	Fe (%)	Cr (%)	Ti2p3 (%)	(%) N1s	Référence XPS-HR
Plaque inox	12K02pc7	32.4	61.1	5.0	1.4	-		
Plaque déposée	14c25pc1	46.4	34.5	-	-	18	1.2	14c25pc2



b) Spectroscopie Infrarouge

L'analyse du spectre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) du TiO₂ étudié nous a permis d'identifier deux signaux majoritaires. Le spectre en question est illustré par la figure IV.14

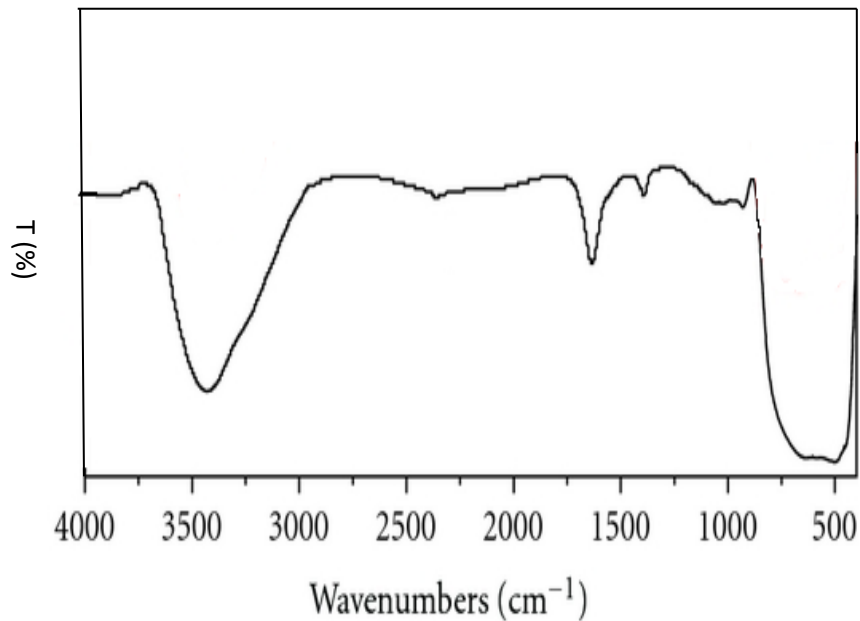


Figure IV.14. Spectre Infrarouge de TiO₂.

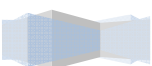
L'analyse des spectres infrarouge a permis d'identifier les signaux majoritaires, correspond au TiO₂-P25 : nous constatons un pic large à 3450 et un autre plus fin à 1650 cm⁻¹ correspondant respectivement aux groupes hydroxyles (O-H) et de l'eau chimisorbée en surface ^[65-66]. Une autre bande caractéristique se positionnant à proximité des 800 cm⁻¹ est attribuée à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison O-Ti présente dans Ti-O-Ti ^[67].

C) Diffraction des rayons X

Si l'échantillon contient de l'anatase et du rutile, les phases de TiO₂ peuvent être calculées par l'intégration numérique des intensités des pics de l'anatase (101) et du rutile (110) grâce à la formule suivante :

$$f_R = \frac{1,26 I_R}{I_A + 1,26 I_R} \quad (IV.23)$$

Où : I_R et I_A sont respectivement l'aire intégrée du pic caractéristique du rutile et de l'anatase. La figure IV.15 présente les diffractogrammes rayons X du TiO₂-P25.



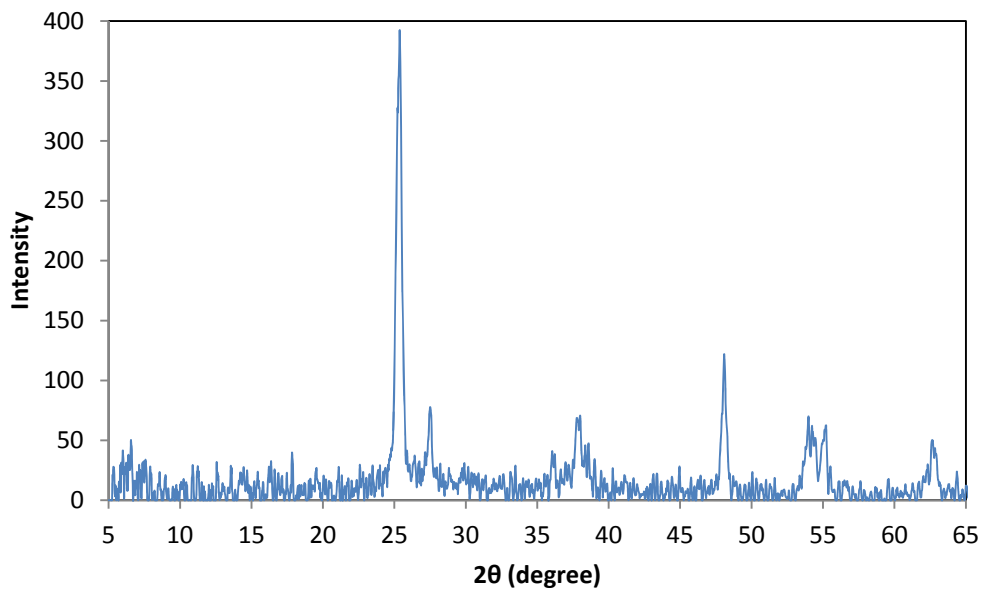


Figure IV.15. Spectres DRX de : TiO₂ P25.

Le TiO₂-P25 montre deux phases cristallines : anatase (A : 80% massique) et rutile (R : 20% massique).

La taille moyenne des cristallites a été évaluée à partir de l'élargissement des raies de diffraction, en utilisant la formule de Debye-Scherrer :

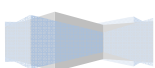
$$D = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (\text{IV.24})$$

Avec : $k = 0.9$; $\lambda = 15418 \text{ nm}$, β = largeur à mi-hauteur des pics en radian, θ est le demi angle en degrés.

Les pics de diffraction les plus intenses étant positionnés à $\theta = 25,3^\circ$ et $27,4^\circ$ correspondant à l'anatase et au rutile donnent des tailles moyennes de cristallites respectivement égale à 22,9 et 38,5 nm. [68]

IV.3. 4. Etude de la stabilité du dépôt

Il est connu que la réutilisation du photocatalyseur est une stratégie économique dans les stations de traitement des eaux usées. De ce fait, la réutilisation du TiO₂-supporté a été testée sous les mêmes conditions trois fois pendant 3 cycles.



Les résultats des taux de disparition d'AG25 après 180 mn de traitement pour chaque utilisation sont présentés dans la figure IV.16 démontrent qu'il est possible de réutiliser le TiO₂-supporté avec un rendement relativement important après la troisième utilisation (95 %). Les taux de dégradation sont 73, 73, et 71% pour les trois utilisations respectivement. Cette diminution du taux de décoloration et le rendement de dégradation avec la réutilisation du TiO₂-supporté peut être due à l'adsorption des photo-produits de la dégradation d'AG25 sur la surface du TiO₂-supporté ainsi par la perte de certaines particules du TiO₂ avec la manipulation. Cependant, en tenant compte de la méthode utilisée de la déposition du TiO₂, ce résultat indique une stabilité du TiO₂ relativement bonne qui permet sa réutilisation.

En parallèle, nous avons évalué la stabilité du catalyseur par le calcul de D.R selon la formule :

$$D.R(\%) = \frac{A(i) - A(1)}{A(1)} \quad (IV.25)$$

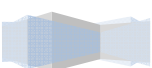
Où :

A (1): Taux de dégradation du premier cycle

A (i) : Taux de dégradation du i^{ème} cycle

Dans ce travail, la durée d'un cycle est égale à 180 mn, une solution d'AG25 a été traitée par le GAD-FF avec une plaque inox supporté. Par la suite la même plaque a été utilisée pour la deuxième et la troisième fois. Avec ce procédé, nous pouvons étudier la dépression de la plaque pendant 360 mn.

Des taux de déplacement de colorant ont été légèrement affectés par le nombre de cycles puisque les D.R étaient de 0, de 1 et de 2% pour le même ordre de l'épuisement de la plaque. Ces taux d'épuisement prouvent clairement que la surface de TiO₂ était stable même après 360 minutes de traitement GAD-TiO₂.



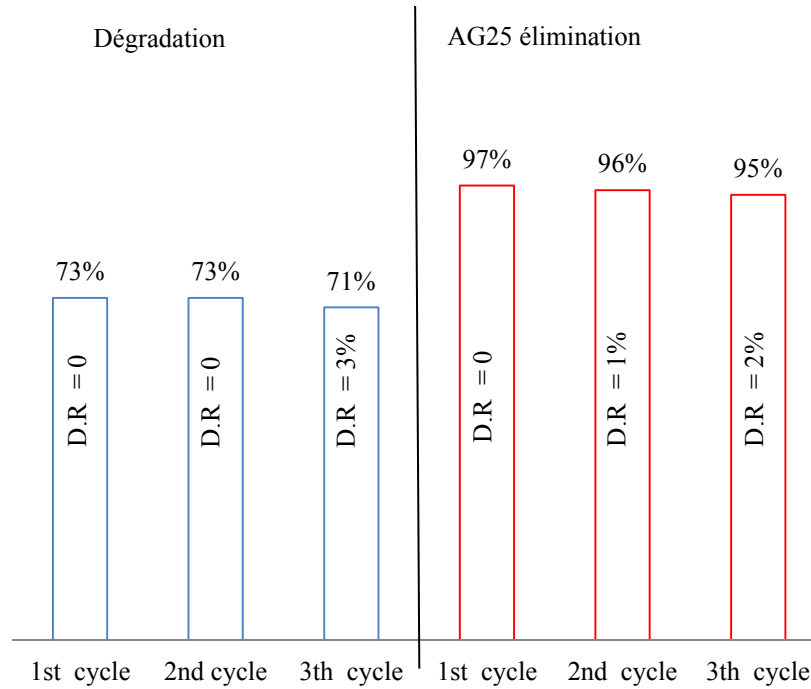
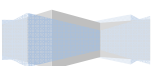


Figure IV.16. Etude de la stabilité du TiO₂ dans le traitement de l'AG25 $\alpha=45^\circ$, $\omega = 1 \text{ L h}^{-1}$, $\Delta = 3 \text{ mm}$, $d = 5.5 \text{ cm}$, $Q_{\text{air}} = 700 \text{ L h}^{-1}$, $V = 180 \text{ mL}$.

IV.3.5. Présence des ions métalliques

Il est clair que la présence de certains métaux avec l'AG25 peuvent influencer sur le traitement plasmacatalytique. En effet, le soluté doit être exempt des éléments métalliques (Ti, Cr et Fe). Dans ce cas la solution traitée aura une meilleure qualité si elle subira des traitements moins complémentaires. Dans la perspective d'évaluer leurs effets sur le rendement de la dégradation d'AG25, des tests ont été réalisés. Les résultats obtenus sont montrés dans la figure IV.17.

Les éléments cible sont: (i) Ti: présent dans le TiO₂ déposé ; et (ii) Fe et Cr: les constituants actuels dans la plaque inox comme il a été montré par analyse XPS (tableau IV. 3).



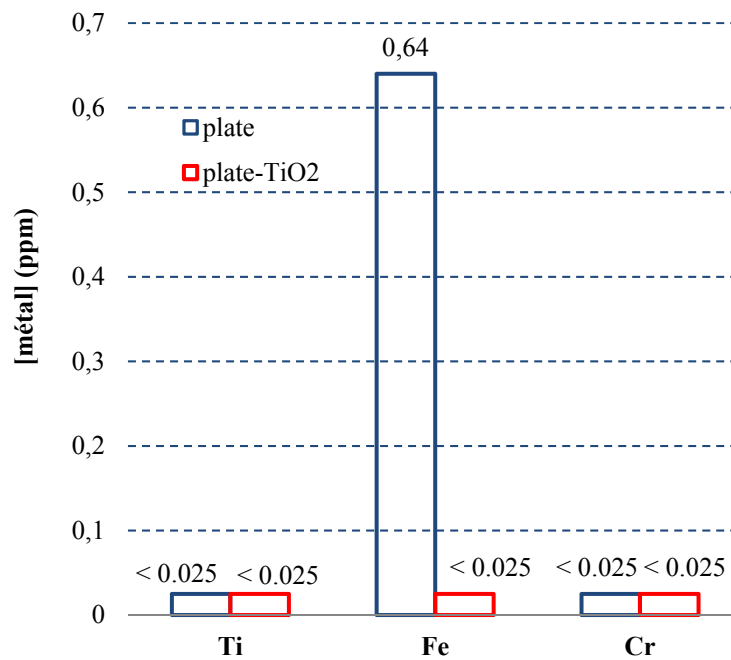
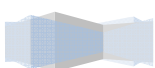


Figure IV.17. La concentration des métaux dans la solution d'AG25 a la fin du troisième cycle $\alpha = 45^\circ$, $\omega = 1 \text{ L h}^{-1}$, $\Delta = 3 \text{ mm}$, $d = 5.5 \text{ cm}$, $Q_{\text{air}} = 700 \text{ L h}^{-1}$, $V = 180 \text{ mL}$.

La plaque inox en absence du catalyseur a libéré 0.64 ppb de fer, par contre l'utilisation de la plaque déposée permet d'arrêter le dégagement du fer dans le liquide à traiter. de plus aucune trace de titane et de chrome n'ont été détectées, ce qui suggère que la plaque supporté résiste à la décharge électrique.

Les concentrations de ces métaux demeurent à l'état de traces ; de ce fait il est possible de dire qu'ils ne présentent aucune menace potentielle sur l'homme et l'environnement.

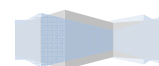


IV.4.Conclusion

Un montage expérimental a été inventé afin de réaliser des expériences de plasmacatalyse en lit fixe. Il a été montré que la réaction de décoloration plasmacatalytique du colorant AG25 en lit fixe avec du TiO₂ déposé en couche mince sur une plaque inoxydable est efficace malgré un détachement du dépôt de TiO₂.

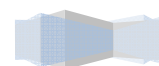
Les principaux autres résultats déduits des réactions plasmacatalytiques en lit fixe de TiO₂ sont :

- Une mise en évidence de l'activité plasmacatalytique du dépôt de TiO₂ par la méthode *PVC*, avec une épaisseur de 17nm de TiO₂ déposée sur la plaque.
- Un taux de décoloration et de dégradation très important pendant 60 minutes de traitement.
- Le processus GAD-FF-TiO₂ supporté peut être extrapolé à une plus grande balance sans impact dangereux sur l'environnement.

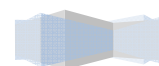


REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

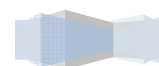
- [1] **Abdelmalek F., Gharbia S., Benstaali B., Addou A., Brisset J.L.**, “Plasmachemical degradation of azo dyes by humid air plasma: Yellow Supranol 4 GL, Scarlet Red Nylosan F3 GL and industrial waste”, *Water Res.* 38 (2004) 2339–2347.
- [2] **Du C.M., Shi T. H., Sun Y.W., Zhuang X. F.**, “Decolorization of Acid Orange 7 solution by gas–liquid gliding arc discharge plasma”, *J. Hazard. Mat.* 154 (2008) 1192-1197
- [3] **Doubla A., Bouba Bello L., Fotso M., Brisset J. L.**, “Plasmachemical decolourisation of Bromothymol Blue by gliding electric discharge at atmospheric pressure”, *Dyes and Pigments* 77 (2008) 118-124.
- [4] **Hammami S., Bellakhal N., Kallel M., Dachraoui M.**, “Mise au point d'un nouveau procédé de dépollution des effluents tunisiens de tannerie”: le plasma d'air humide, Brevet d'invention N° 18609, Tunisie 2007.
- [5] **Li J., Sato M., Ohshima T.**, “Degradation of phenol in water using a gas–liquid phase pulsed discharge plasma reactor”, *Thin Solid Films* 515 (2007) 4283–4288.
- [6] **Wang L., Jiang X., Liu Y.**, “Degradation of bisphenol A and formation of hydrogen peroxide induced by glow discharge plasma in aqueous solutions”, *J. Hazard. Mat.* 154 (2008) 1106–1114.
- [7] **Grymonpré David R., Sharma Amit K., Finney Wright C., Locke Bruce R.**, “The role of Fenton’s reaction in aqueous phase pulsed streamer corona reactors”, *Chem. Eng. J.* 82 (2001) 189–207.
- [8] **Hao X.L., Z.M. Hua, L.L. Cheng**, “Non-thermal plasma induced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol in water”, *J. Hazard. Mat.* 141 (2007) 475–482.
- [9] **Marouf-Khelifa K, Abdelmalek F, Khelifa A, Addou A.** “TiO₂-assisted degradation of a perfluorinated surfactant in aqueous solutions treated by gliding arc discharge”. *Chemosphere*, 70 (2008) 1995–2001.
- [10] **Li J., Zhou Z., Wang H., Li G., Wu Y.**, “Research on decoloration of dye wastewater by combination of pulsed discharge plasma and TiO₂ nanoparticles”, *Desalination* 212 (2007) 123–128.



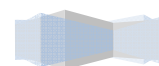
- [11] **M. R. Ghezzar; F. Abdelmalek; M. Belhadj; N Benderdouche; A. Addou.** “Gliding arc plasma assisted photocatalytic degradation of anthraquinonic Acid Green 25 in solution with TiO₂” *Applied Catalysis B, Environmental* (2007) 72; 304-313
- [12] **Dolan T.J.** “Electron and ion collisions with water-vapor, ”*J. Phys. D* 26 (1) (1993) 4–8.
- [13] **K. AITALI**, « Wastewater depollution by photocatalytic and biodegradation processes», communication, eau & développement durable, 2002, université Hassan II, MAROC.
- [14] **Y. NAGATA, M. NAKAGAWA, H. OKUNO, Y. MIZUKOSHI, B. YIM, Y. MAEDA**, «Sonochemical degradation of chlorophenols in water», *ULTRASONICS SONOCHEM.*, 7, 2000, pp.115 -120
- [15] **K.Tanaka,M.F.V.Capule ,T.Hisanaga**,*Chem,Phys,Letters*,187(1991)73.
- [16] **P.Pichat, J.M.Hermann ,N.Serpone ,E.Pelizetti** , “Photocatalysis fundamentals and applications”, Eds., wiley : New York (1989) 250-271.
- [17] **H.Y.Zhu,J.Y.Li,J.C.Zhao,G.J.Churchman**, “Photocatalysts prepared from layered clays and titanium hydrate for degradation of organic pollutants in water“ ,*Applied Clay Science* 28(2005) 79-88.
- [18] **M.S.Vohra, S.Kim,W.Choi**,”Effects of surface fluorination of TiO₂ on the photocatalytic degradation of tetramethylammouium” ,*J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 160(2003) 55-66.
- [19] **J.P.Jolivet**, “de la solution à l’oxyde“, *InterEditions /CNRS Ed.*1994.
- [20] **D.Bhartkande , V.Pangarkar ,A.Beenackers**,*J.Chem.Tech.Biotech.* 77(2001) 102-106.
- [21] **W.Z.Tang, C.P.Huang**, *Wat.Res.*29(1995) 745.
- [22] **S.Tunesi, M.Anderson**, *J.Phys.Chem.*95(1991) 3399.
- [23] **C. Galindo, P.Jaques , A.Kalt**,*J.Photochem Photobiol. A: Chem.*130 (2000) 35.
- [24] **M.S.T.Conçalves, A.M.F.Oliviera Campos, M.M.S.Pinto, P.M.S.Plasencia, M.J.R.P.Queiroz**, *Chemosphere* 39(1999) 781.



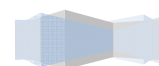
- [25] **D.Dionysiou, M.Suidan, E.Bekou, I.Baudin, J. Laine**, “Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 26 (2000) 153-171.
- [26] **T.Konovalova, L.Kispert, V. Konovalov**, “Surface modification of TiO₂ nanoparticles with carotenoids. EPR study “, *Journal of Physical Chemistry* 103 (1999) 4672-4677.
- [27] **A. Fernandez, G. Lassaletta, V. M. Jimenez, A. Justo, A. R. Gonzalez-Elipe**, J.-M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, *Applied Catalysis B: Environmental* 1995, 7, 49.
- [28] **B. Sanchez, J. M. Coronado, R. Candal, R. Portela, I. Tejedor, M. A. Anderson, D. Tompkins, T. Lee**, *Applied Catalysis B: Environmental* 2006, 66, 295.
- [29] **G. E. Imoberdorf, H. A. Irazoqui, O. M. Alfano, A. E. Cassano**, *Chemical Engineering Science* 2007, 62, 793.
- [30] **W. Choi, J. Y. Ko, H. Park, J. S. Chung**, *Applied Catalysis B: Environmental* 2001, 31, 209.
- [31] **B. Herbig, P. Lobmann**, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2004, 163, 359.
- [32] **M. Karches, M. Morstein, P. Rudolf von Rohr, R. L. Pozzo, J. L. Giombi, M. A. Baltanas**, *Catalysis Today* 2002, 72, 267.
- [33] **S.C. Jung, B.-H. Kim, S.-J. Kim, N. Imaishi, Y.-I. Cho**, *Chemical Vapor Deposition* 2005, 11, 137.
- [34] **M. F. J. Dijkstra, E. C. B. Koerts, A. A. C. M. Beenackers, J. A. Wesselingh**, *AIChE Journal* 2003, 49, 734.
- [35] **J. Zhao, X. Yang**, *Building and Environment* 2003, 38, 645.
- [36] **A. D. Modestov, O. Lev**, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1998, 112, 261.
- [37] **M. Fallet, S. Permpoon, J. L. Deschanvres, M. Langlet**, *Journal of Materials Science* 2006, 41, 2915.
- [38] **Z. Zhang, C.-C. Wang, R. Zakaria, J. Y. Ying**, *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 10871.
- [39] **A. J. Maira, K. L. Yeung, C. Y. Lee, P. L. Yue, C. K. Chan**, *Journal of Catalysis* 2000, 192, 185.
- [40] **M. L. Hitchman, F. Tian**, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2002, 538-539, 165.
- [41] **M.R.GHEZZAR** “Traitement par plasma glidarc de composes toxiques et de rejets industriels”, thèse de doctorat, université de Mostaganem ,2006.
- [42] **A. Billard, F. Perry**, “*Pulvérisation cathodique magnétron*”, *Techniques de l'ingénieur*, Réf. M-1654, 2005



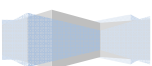
- [43] **D. M. Mattox**, “*Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*”, Noyes Publications, 1998.
- [44] **C. Manasterski**, « *La pulvérisation cathodique industrielle* », Presses polytechniques et universitaires romandes, 2005.
- [45] **L. Pawlowski**, « *Dépôts physiques* », Presses polytechniques et universitaires romandes, 2003.
- [46] **H. Dintner, R. Mattheis, G. Vogler**, “*The incorporation of oxygen during the reactive deposition of Ni Cr-O resistive films*”, *Thin Solid Films* vol.182, pp. 237-246, 1989.
- [47] **I. E. Klein et al.**, “*Mechanism of oxidation of thin Ni-Cr films*”, *Microelectronics Journal*, vol.19, n°6, pp. 17-23, 1988.
- [48] **Alexandre Morilhat** “Synthèse de couches minces résistives par pulvérisation cathodique magnétron pour l’élaboration de résistances étalons calculables en courant alternatif ”université de technologie Belfort –Montbéliard ,2011.
- [49] **H.-J. Wang, X.-Y. Chen**, “Kinetic analysis and energy efficiency of phenol degradation in a plasma-photocatalysis system”, *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 1888–1892.
- [50] **IYA-SOU Djakaou** « Élimination de solutés organiques polluants d’effluents liquides par plasma non thermique : comparaison des processus mis en jeu à l’interface liquide-plasma dans les procédés Glidarc et DBD », thèse de doctorat, Université PIERRE ET MARIE CURIE,2012.
- [51] **G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross**, “Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution”, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) 513–886.
- [52] **J.-L. Brisset, E. Hnatiuc**, “Peroxynitrite: a re-examination of the chemical properties of non-thermal discharges burning in air over aqueous solutions”, *Plasma Chem. Plasma Process.* 32 (2012) 655–674.
- [53] **D. Vione, V. Maurino, C. Minero, E. Pelizzeti**, “Phenol photonitration upon UV irradiation of nitrite in aqueous solution I: effects of oxygen and 2-propanol”, *Chemosphere* 45 (2001) 903–910.
- [54] **R. Atkinson, D. Baulch, R. Cox, R. Hampson, J. Kerr, J. Troe**, “Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: supplement IV. IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry”, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 21 (1992) 1125.
- [55] **I.-S. Djakaou, M.R. Ghezzar, M.E.-M. Zekri, F. Abdelmalek, S. Cavadias, S. Ognier**, “Removal of model pollutants in aqueous solution by gliding arc discharge. Part II: modeling and simulation study”, *Plasma Chem. Plasma Process.* 35 (2015) 143–157.



- [56] **I.K. Konstantinou, A.A. Triantafyllos**, “TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations”: a review, *Appl. Catal B: Environ.* 49 (2004) 1–14.
- [57] **S.Salman Ashraf, Muhammad A.Rauf ,Seham Alhadrami** “degradation of Methyl Red Fenton ‘s reagent and the effect of various salts”, *Dyes and pigments* .69,80-84, 2006.
- [58] **A.K.Gupta ,Anjali Pal,C.Sahoo**,“ photocatalytic degradation of a mixture of Crystal Violet (Basic Violet 3) and Methyl red dye in aqueous suspension using Ag⁺ doped TiO₂ .”*Dyes and pigments* 69,224-232, 2006.
- [59] **M.Karkmaz ,E.Puzenat,C.Guillard,J.M.Herrmann**,“ Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth Mineralization of the azo group to nitrogen”, *Applied Catalysis*.51,183-194,2004.
- [60]**E.Kusvuran,O.Gulnaz,S.Irmak,M.Osman,M.Atanur,H.Ibrahim,H.Yavuz,O.Erbatur** , “ Comparaison of several advanced oxidation processes for the decolorization of Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution .” , *Journal of Hazardous Matériaux* B109,85-93,2004.
- [61] **N.Daneshvar,D.Salari,A.R.Khatafe** , “ Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water : investigation of the effect of operational parameters.”; *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry* 157.111-116,2003.
- [62] **Habibi,M.H.;Hassazadeh,A.;Mahdavi,S.** “ The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three azo dyes in aqueous TiO₂ suspension.” *Journal of photochemistry*, 172,89,2005.
- [63] **J. Pouilleau, D. Devilliers, H. Groult, P. Marcus**, “Surface study of a titanium-based ceramic electrode material by X-ray photoelectron spectroscopy”, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 5645–5651.
- [64] **H. Kang, C.-S. Lee, D.-Y. Kim, J. Kim, W. Choi, H. Kim**, “Photocatalytic effect of thermal atomic layer deposition of TiO₂ on stainless steel”, *Appl. Catal. B: Environ.* 104 (2011) 6–11.
- [65] **C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt**, “ Investigation of the interaction between a sulfonated azo dye AO7/and a TiO₂ surface”, *Chemical Physics Letters* 307, pp. 397-406, 1999.
- [66] **P.L. Van Hoff, A.W. Andreus**, in: R.A. Baker, (Ed). “Organic substances and sediments in water: Processes and analytical ”, *Lewis, Michigan*, 2, p. 149, 1991.
- [67] **S. Lagergren**, “Zur theorie der sogenannten adsorption geloster Stoffe, *Kungliga svenska vetenskapsakademiens* ”, *Handlingar* band. 24, 1-39, 1998.



[68] **N. Haddou**, “Optimisation des paramètres plasmagènes pour le traitement des effluents liquides ”, thèse de doctorat, université de Mostaganem, 2014.





New prototype for the treatment of falling film liquid effluents by gliding arc discharge part II: Plasmacatalytic activity of TiO₂ thin film deposited by magnetron sputtering



Nacéra Saïm^a, Mouffok Rédouane Ghezzar^{a,*}, Cédric Guyon^b, Fatiha Abdelmalek^a, Michael Tatoulian^b, Ahmed Addou^a

^a Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement et de la Valorisation (STEVA), Faculté des Sciences et de la Technologie, Université de Mostaganem, BP 227, Mostaganem 27000, Algeria

^b Institut de Recherche de Chimie Paris, Equipe Procédés, Plasmas, Microsystèmes–2PM, CNRS UMR 8247, Chimie ParisTech, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 August 2015

Received in revised form 4 October 2015

Accepted 5 October 2015

Available online 9 October 2015

Keywords:

Intensification GAD-plate

TiO₂ deposition

Magnetron sputtering

AG25 dye

ABSTRACT

A new prototype of Gliding Arc Discharge (GAD) generating cold plasma at atmospheric pressure and ambient temperature was performed to treat pollutant liquid films. This study focuses on the intensification of the electrical process by the immobilization of a thin layer of TiO₂ inside the GAD reactor by magnetron sputtering technology. The deposited film was analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and the wettability was estimated by measuring the water contact angle (WCA).

Plasmacatalytic activity of the GAD-plate-immobilized TiO₂ was evaluated by the plasma-treatment of AG25 anthraquinonic dye dispersed in aqueous solution. The discoloration and the degradation rates have been largely improved by the synergetic effect between the plasma of humid air and the deposited TiO₂.

In the end of three successive cycles (3 × 120 min) of plasma-treatment, the TiO₂ depletion rate was between 2 and 3%, which means a good stability of the coated plate. No significant Fe, Cr and Ti concentrations were found after 360 min of GAD-discharge.

The electrical plasma-discharge intensified by the magnetron sputtering technology seems to be adapted to the degradation of organic compounds such as AG25 dye.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The permanent need to improve industrial processes in general and those of water treatment in particular pushes scientists to intensify these processes often opting for catalysis to reduce reaction time and energy costs of the operation. The electric techniques for water cleaning are increasingly studied to be inserted into wastewaters treatment chain. The Gliding Arc Discharge (GAD) is one of the most important of these processes which has evolved during the two last decades. Several authors [1–7] have successfully degraded some type of organic recalcitrant compounds using the basic prototype of GAD reactor. Others [8,9] have performed the design to improve the conversion rate of

pollutant by giving a pragmatic conception to the GAD reactor able to be extrapolated to industrial scale. Especially, to intensify this process, Ghezzar et al. [10] have combined TiO₂ particles to the plasma-GAD by degrading a model of anthraquinonic dye type Acid Green 25 (AG25). The same idea has been applied to treat real dye [11] and rubber [12] wastewaters. In this case, the TiO₂ photocatalyst has always been used in aqueous suspension dispersed in the GAD-batch reactor to have a great contact area between TiO₂ particles and the liquid to be treated. Operating in heterogeneous environments with relatively high concentrations (2–3 g L⁻¹) of TiO₂ [10–12] can be very restrictive and damaging for some industrial plant equipments such as pumps and pipes. To deal with this problem, Ghezzar et al. [9] have developed a new generation of GAD for the treatment of liquid films loaded with organic matter. This prototype nominated 'GAD-plate' contains a stainless plate where continually come together the plasma generated by the electrical system and the liquid film recirculated by the peristaltic pump. The major advantage of this configuration is the possibility of coupling GAD process with TiO₂ immobilized as thin film on the

* Corresponding author: Fax: +213 45206476.

E-mail addresses: m.ghezzar@univ-mosta.dz,

redouane.ghezzar@chimie-paristech.fr, ghezzar_redouane@yahoo.fr (M.R. Ghezzar).

structured steel plate. Another advantage of this design is the ability of the GAD reactor to be inserted at the end of the conventional chain water treatment, to degrade the recalcitrant organic compounds. In this case, the supported plate is considered as a spare part in the electrical GAD-reactor process and exchangeable when the TiO_2 particles are depleted.

This current second part deals with the plasmacatalytic performance of the new GAD prototype combined to an immobilized phase of TiO_2 on a steel plate. To our knowledge, TiO_2 has never been immobilized in the GAD reactor. The photocatalyst coating was performed by magnetron sputtering technology. The plasmacatalytic activity was tested by the discoloration and the degradation of AG25 anthraquinonic dye

in aqueous solution. At the end, the stability of the deposited TiO_2 was investigated to evaluate the use of the new reactor in long-term and its impact on the environment.

2. Materiel and methods

2.1. TiO_2 sputtering deposition

The magnetron sputtering technique is described by the scheme shown in Fig. 1a. All the sputter depositions were completed using a hybrid deposition system (Plasmionique HSPT520). Titanium oxide layer was elaborated through

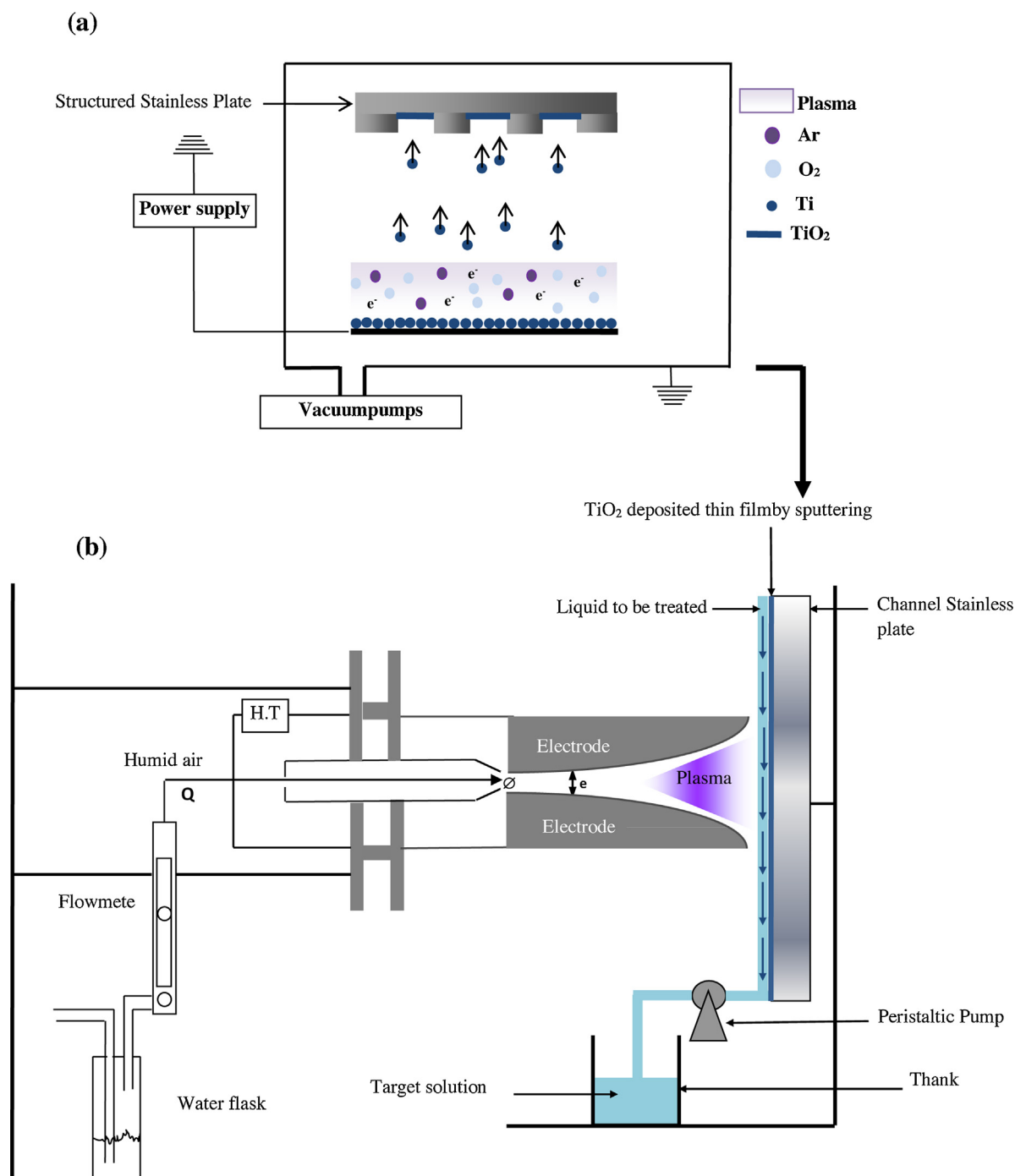


Fig. 1. (a) Sputtering Magnetron TiO_2 deposition process; (b) GAD-FF-Steel with plate- TiO_2 .

magnetron sputtering deposition. Steel substrates were fixed on a rotated substrate holder to provide a uniform deposition.

Using a pump, the vacuum was created in the chamber to reach a pressure of 5×10^{-6} Torr; then a mixture of Argon and Oxygen (2:1 mass flow ratio, Ar 20 sccm and O₂ 10 sccm) was introduced into the chamber to reach the desired work pressure of 5 mTorr.

Firstly, the steel surfaces were cleaned by argon/oxygen plasma pre-treatment in order to remove the low molecular weight fragments. This was done by applying a RF bias (13.56 MHz) on the substrate holder. Secondly, steel substrates were covered by a 10 nm thick titanium oxide layer using DC magnetron sputtering from a 2" Titanium target 99.97%, with an applied power of 200 W. The thickness of the deposited Titanium oxide layer was measured by spectroscopic ellipsometry (HORIBA JobinYvon i-HR320) on a silicon sample.

Water contact angle (WCA) measurements were performed by using a GBX-3S system. The advancing contact angle was measured three times on different areas of the sample, and a typical deviation of $\pm 3^\circ$ with respect to the mean value was observed. The reported value corresponds to the average of these three measurements.

The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses were performed with the PHI5600 XPS spectrophotometer-ci (Physical Electronics, Eden Prairie, MN, USA). The anode used is standard Aluminum (1486.6 eV) at 200 W for survey spectra without charge compensation. The high resolution spectra were performed with the anode MgK α (1253.6 eV) still without neutralizer. Analyses were performed at an angle of 45° with the surface. The analyzed surface is of 0.016 cm².

2.2. Plasmacatalytic activity measurement

The experiments of plasmacatalytic activity of the deposited TiO₂ for the degradation of Acid Green 25 (AG25: C₂₈H₂₀N₂Na₂O₈S₂) in water were performed by the third generation of Gliding Arc Discharge–Falling Film reactor (GAD-plate). TiO₂ particles were deposited by magnetron sputtering on the steel plate which is inserted in the reactor as it is shown in Fig. 1b. The working parameters of GAD-plate-TiO₂ were detailed previously [9]. In this paper, they are summarized in Table 1. The plasma gas used was the humid air (O₂, N₂ and H₂O) to generate OH, NO radicals with relatively low-cost GAD technology.

The AG25 dye was allowed to reach adsorption equilibrium with the catalyst in the reactor prior to the plasma-discharge.

The residual concentration of AG25 dye (80 μ M) was determined at $\lambda = 643$ nm by an UV–vis spectrophotometer using a double beam OPTIZEN 2021.

The degradation was followed by the analysis of total organic carbon (TOC) (Shimadzu de TOC-5000A).

The sulphate ions released during the degradation were analyzed by ionic chromatography using a Dionex DX500.

The discoloration and the degradation rates were calculated by Formulae (1) and (2) respectively:

$$\%DEC = \left(1 - \frac{A}{A_0}\right) \times 100 \quad (1)$$

$$\%DEG = \left(1 - \frac{TOC}{TOC_0}\right) \times 100 \quad (2)$$

where A and TOC are dye absorbance and total organic carbon concentration at a given time and suffix 0 indicates the initial value.

An argon ICP–AES spectrophotometer (Jobin-Yvon JY2000) was used to evaluate indirectly the stability of the catalyst by the measurement of the concentration of some metals (Fe, Ti and Cr) in the treated AG25 aqueous solution.

The pH was systematically measured after each treatment using a Consort multi-parameter-analyzer. Each solution was prepared by dissolving the commercial chemical product in distilled water. All chemicals used in the present work were of reagent grade and purchased from Sigma–Aldrich Company.

3. Results and discussion

3.1. Plasma-deposition of TiO₂ by magnetron sputtering

Fig. 2 illustrates high resolution spectrum of the Ti2p region for the surface of a coated stainless steel substrate. The binding energies of Ti2p_{3/2} and Ti2p_{1/2} are observed at 458.7 and 464.4 eV, respectively with a separation peak of 5.7 eV. According to the literature [13,14], we can confirm that the deposited material is Ti⁴⁺ (TiO₂). More particularly, Kang et al. [15] have obtained similar results when they have immobilized TiO₂ on a stainless steel by thermal atomic layer deposition (TA–ALD). The analyses have indicated that the pure Ti–O bond-related XPS peaks exist at Ti2p_{3/2} (located at 458.8 eV) and Ti2p_{1/2} (located at 464.3 eV) with a peak separation of 5.5 eV. Therefore, the authors have concluded that TiO₂ films were successfully coated on substrate.

Table 2 summarizes the main results of XPS analysis realized on the structured steel plate with and without coating during 1 hour of magnetron sputtering to obtain 17 nm of thickness film. The measurement of the contact angle with distilled water was used to evaluate the hydrophilicity of the surface after TiO₂ plasma-deposition. The high value of 70° indicates the hydrophilicity character of the film which can be explained by three phenomena: (i) the formation of hydroxyl groups on the TiO₂ surface involving photo-generated holes [15,16]; (ii) the presence of adsorbed water on the bridging site oxygen; (iii) and the stability of the hydroxyl groups on the surface of the bridging site oxygen [17].

The refractive index of the deposited film obtained was of 2.48, suggesting that the phase of TiO₂ is Anatase whose refraction index is situated between 2.48 and 2.56 according to the works realized by Fujishima et al. [18]. The Anatase phase is identified as the most effective range in photocatalysis activity [19,20].

3.2. Plasmacatalytic activity

3.2.1. Discoloration–AG25 elimination

Fig. 3a shows three UV/visible spectra of the AG25 solution (80 μ M): untreated, treated with plasma during 60 min and treated by plasma/deposited TiO₂ with the same duration. The spectrum UV/visible of the untreated AG25 shows that the colorant presents absorptions bands both in visible and UV regions. It is characterized by a double band in the visible region whose maximum absorption corresponds to 609 and 643 nm and a band

Table 1
Functional parameters for GAD-FF-plate plasma reactor.

Functional parameters	Values
Nozzle diameter ϕ (mm)	1
Distance inter electrode e (mm)	3
Distance electrode–film d (cm)	5.5
Plasma flow rate Q (Lh ⁻¹)	700
Water circulation rate ω (Lh ⁻¹)	1
Volume to be treated V (mL)	250
Electrical circuit (Voltage (Volts), Amperage (mA))	9000–100
Angle of inclination of the plate α	45°
Width of the slot Δ (mm)	3

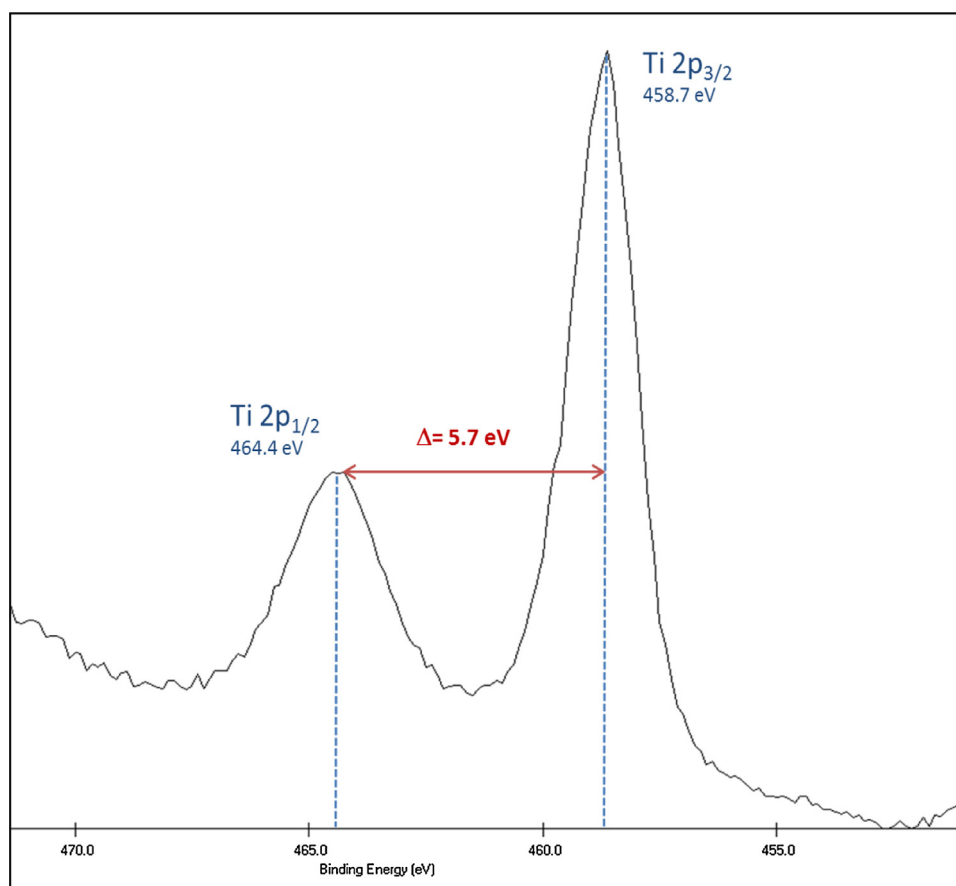


Fig. 2. High-resolution XPS spectrum of the Ti2p region for the surface of a coated stainless steel substrate.

Table 2

XPS results of the reference and the coated TiO₂.

Sample	Reference XPS—survey	O1s (%)	C1s (%)	Fe (%)	Cr (%)	Ti2p3 (%)	%N1s	Reference XPS – HR
Inoxydable Steel plate	12k02pc7	32.4	61.1	5.0	1.4			
Steal with TiO _x sputtering 200 W (1 h sputtering)	14c25pc1	46.4	34.5	–	–	18.0	1.2	14c25pc2

located at 409 nm. They are attributed to anthraquinonic group of the colorant molecule.

The bands in the UV region are located at 254 and 284 nm and are attributed to benzenic cycles and to those substituted by the SO₃⁻ groups, respectively.

The absorption bands (609, 643 and 409 nm) located in the visible part of the spectrum decrease in intensity whatever the mode of plasma treatment. For 60 min of plasma exposure, an important decrease was observed in the peak intensity of AG25 located at 643 nm: 60% for GAD-plate and 94% for GAD-plate-TiO₂. This reduction suggests the degradation of chromophore group responsible for the color of AG25 molecule. On the other hand, the UV part of the AG25 spectrum, treated by GAD-plate process shows an increase in the absorption peaks intensity. This tendency explains the probable plasma-production of aromatic cycles present in the original molecule of AG25 [10,21]. This last stage of cycles opening is a slow and difficult process to conceive. However, in presence of the deposited TiO₂, the absorption bands located at 254 and 284 nm present an important decrease. This phenomenon is frequently attributed to the adsorption of the intermediate products on the surface of TiO₂ particles [10,21,22].

Fig. 3b presents the elimination of AG25 molecule versus the treatment time. The profiles obtained are exponentials ($C = C_0 e^{-kt}$) indicating that the elimination reaction is a pseudo first order with AG25 molecule since the plasma-flow of NO and OH radicals is constant.

As mentioned in Table 3, the apparent rate constants are equal to 0.016 and 0.050 min⁻¹ for GAD-plate and GAD-plate-TiO₂, respectively. The elimination rate was of 94% after 180 min of plasma-treatment by GAD-plate. The same elimination rate was reached after 60 min by GAD-plate-TiO₂ processes.

We notice that: (i) the increase and/or the decrease of the absorption bands in the Uv/vis spectrum (ii) and the apparition of a new band at 226 nm are indicating a probable plasma-degradation of AG25 molecule.

3.2.2. Degradation

AG25 elimination results from the destruction of the chromophoric group characterized by λ_{max} 643 nm while degradation concerns bond breaking in the aromatic part of dye (C–C; C C; C–N, C–S; C=N).

The TOC measurements indicate the progress of mineralization of organic compounds during AOPs treatment. Fig. 4 shows the kinetic of TOC elimination of AG25 dye (80 μM) treated separately

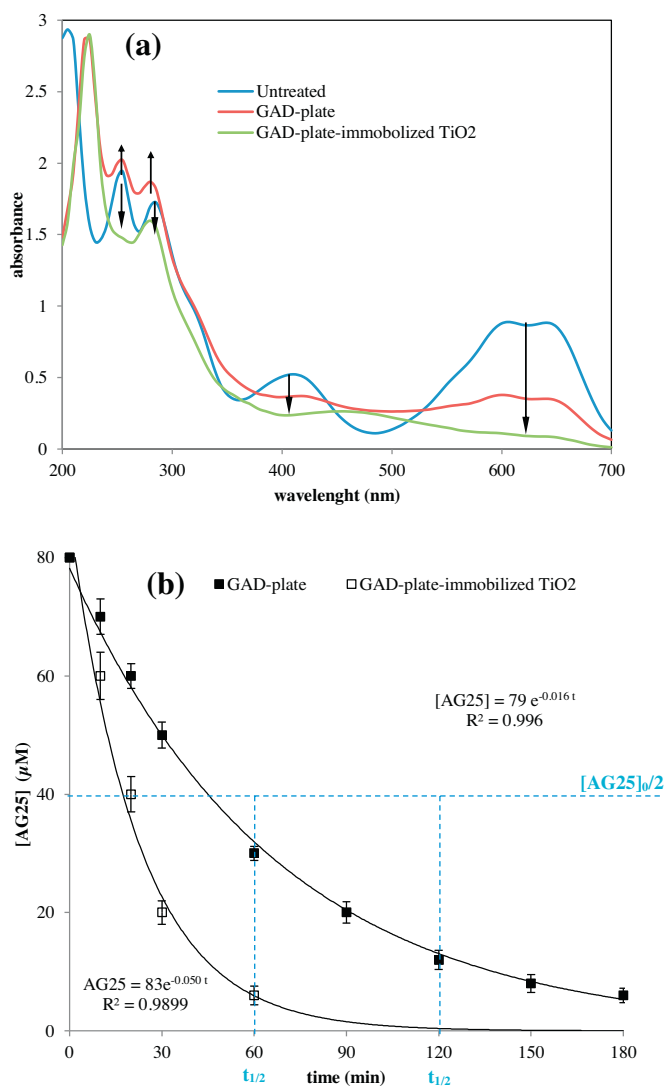


Fig. 3. (a) UV/Visible spectra of the AG25 at 60 min; (b) Evolution of AG25 concentration versus treatment time. Plasma producing parameters: $\alpha = 45^\circ$, $\omega = 1 \text{ L h}^{-1}$, $\Delta = 3 \text{ mm}$, $d = 5.5 \text{ cm}$, $Q_{\text{air}} = 700 \text{ L h}^{-1}$, $V = 180 \text{ mL}$.

Table 3
Kinetic constants of the plasma-treatment of AG25.

		$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (min)}$	$G_{50} \text{ (ppmJ}^{-1}\text{)}$
AG25 elimination	GAD-plate	0.050	120	$2.67 \cdot 10^{-6}$
	GAD-plate-TiO ₂	0.016	60	$10.6 \cdot 10^{-6}$
TOC elimination	GAD-plate	0.005	140	$1.06 \cdot 10^{-12}$
	GAD-plate-TiO ₂	0.011	70	$4.25 \cdot 10^{-12}$

by GAD-plate and GAD-plate-TiO₂ processes. The profiles obtained show kinetics of pseudo-first order as it is the case of the AG25 plasma-elimination profiles.

The analyses by TOC show that for GAD-plate process, a time exposure of 180 min led to a degradation rate of 59% with an apparent constant rate of 0.005 min^{-1} ; against 85% with an apparent constant rate of 0.010 min^{-1} by GAD-plate-TiO₂ process.

The presence of TiO₂ photocatalyst has then improved the plasma chemical treatment. This can be explained by the availability of the OH radicals produced simultaneously from plasma and TiO₂ particles [10,11].

The degradation of organic compounds could be divided into three distinct stages: primary, acceptable and ultimate. Primary TOC degradation brings about structural change in the parent compounds which may improve biodegradability; acceptable TOC degradation reduces the toxicity to satisfactory levels; and ultimate TOC degradation results in complete mineralization of organic compounds to carbon dioxide, water and other inorganics [23]. In the case of AG25 dye treated by GAD-plate-TiO₂, we can classify the degradation in the 'satisfactory' level since 84% of degradation rate is obtained in the end of the treatment.

The yield value at 50% of AG25 degradation is used to express the energy efficiency of the molecule transformation in the GAD-FF and/or GAD-FF-TiO₂ processes. The calculating formula is expressed as follows [24]:

$$G_{50} = \frac{0.50 \times [\text{TOC}]_0 \times V}{P \times f \times t_{1/2}^2} \quad (3)$$

where G_{50} is the energy efficiency of 50% TOC removal (ppmJ^{-1}), $[\text{TOC}]_0$ is the initial concentration of TOC of AG25 solution (ppm), V is the AG25 solution volume (mL), P is the GAD discharge power (mW or mJ s^{-1}), f is the GAD frequency (Hz) and $t_{1/2}$ is the time required for 50% AG25 degradation (min).

Table 3 summarizes the kinetic parameters of the two processes i.e., G_{50} , k and $t_{1/2}$. As it is mentioned in this table, both k and G_{50} of AG25 dye obtained in the GAD-plate-immobilised-TiO₂ process are higher than those in the GAD-plate process. In the same time, $t_{1/2}$ of the first reactor is smaller than the second one. This comparison indicates a synergy between deposited TiO₂ and plasma-GAD technique. To explain this synergy, it is essential to mention the work of Djakaou et al. [25] about the mechanism of migration of plasma-species in organic aqueous solution. The mass transfer model of diffusion-convection was coupled to a proposed kinetic model in order to describe the phenomenology. The study shows that the degradation of organic compounds is strongly linked to the volatility/solubility ration of these substances in water. Indeed, three cases were treated: 1-Heptanol (highly volatile), phenol (moderately volatile) and parachlorobenzoic acid, pCBA (poorly volatile). The last case is in accordance with the plasma-treatment of AG25 dye in aqueous solution, since it is a very soluble compound in water such as pCBA. The mechanism of migration of plasma-species to degrade AG25 dye can therefore be assimilated to the plasma-degradation mechanism of pCBA molecules in water. This mechanism is summed up in the scheme of Fig. 5. In fact, O₂, N₂ and H₂O species which constitute the humid air are transformed into OH, NO, O₃, NO₂, and N₂O₄ under the effect of an electric source (900–1200 W). Hydroxyl radicals in the gas phase present in the plasma are transferred to the AG25 solution liquid phase according to reaction. Two hydroxyl radicals OH can react in the liquid phase to produce the H₂O₂ the hydrogen peroxide (R1). NO₂ and N₂O₄ can be transferred in the liquid phase. The N₂O₄ is dissociated in water in two NO₂ species (R2). The reaction (R3) shows that the hydrolysis of N₂O₄ can also give NO₂⁻ and NO₃⁻ ions in the liquid phase. Nitrite ions react with OH to give more of NO₂ in water (R4), and/or react with O₃ to produce nitrate ions (R5) in water. The NO₂ radicals produced by reactions (R6) and (R7) and reacting with OH give the peroxyxynitrous acid ONOOH (PON) according to reaction (R8).

The resolution of the equation of diffusion-advection-reaction coupled with this kinetic mechanism has permitted to calculate the concentration of OH radicals in the plasma phase.

This species is the precursor of all plasma reactions as it is mentioned in Table 4. Its concentration was calculated by the fitting of several concentrations of the radical to obtain the experimental degradation rate. By this approach, the concentration of these active species was equal to 40 ppmv. The presence of

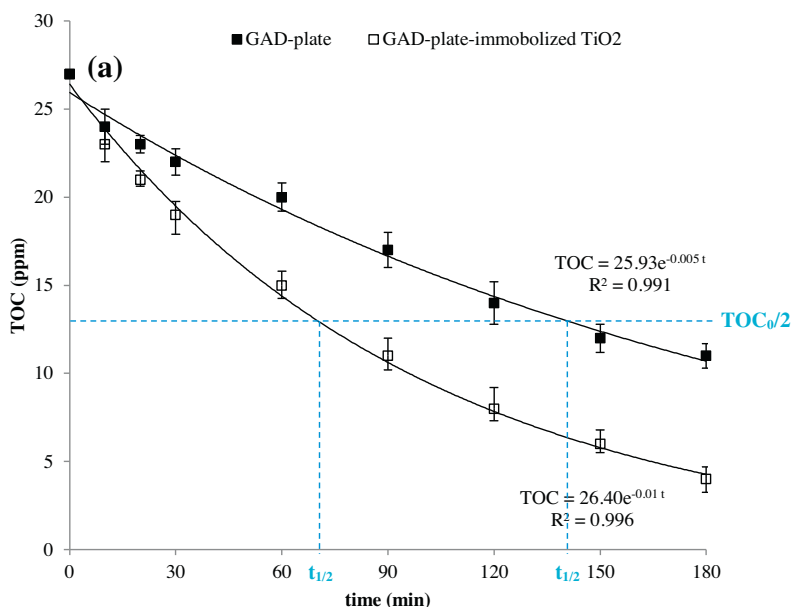


Fig. 4. TOC removal versus treatment time; Plasma producing parameters: $\alpha = 45^\circ$, $\omega = 1 \text{ L h}^{-1}$, $\Delta = 3 \text{ mm}$, $d = 5.5 \text{ cm}$, $Q_{\text{air}} = 700 \text{ L h}^{-1}$, $V = 180 \text{ mL}$.

the supported TiO_2 has improved the degradation rate, thanks to the additional contribution of OH radicals produced in water. These radicals are generated by the supported TiO_2 irradiated by the UV coming from plasma-GAD.

Due to its very strong oxidizing (standard redox potential +2.8 volts), the resulting OH radical can oxidize most of the anthraquinonic dyes to the mineral end-products. The detailed mechanism of the process has been discussed previously in the literature [30–32]: the conduction band electrons (e^-) and valence band holes (h^+) are generated when supported TiO_2 particles are irradiated with light energy greater than its band gap energy. The plasma-generated electrons could reduce the dye or react with electron acceptors such as O_2 adsorbed on the Ti(III)-surface or dissolved in water, reducing it to superoxide radical anion O_2^- . The plasma-generated holes can also oxidize the organic molecule to form R^+ , or react with OH^- or H_2O oxidizing them into OH radicals [33,34]. Together, with other highly oxidant species such as peroxide radicals, they are presented to be responsible for the heterogeneous TiO_2 plasma-degradation of organic substrates as AG25 dye.

The total plasma-degradation of AG25 molecules suggests a massive release of sulfate ions in the aqueous solution, according to the following reaction:



Fig. 6 illustrates the variation of the sulphate ions in the solution as a function of treatment time in GAD-plate and GAD-plate- TiO_2 reactors.

In the case of total mineralization, the sulphate concentration would be equal to 15.36 mg L^{-1} . The GAD treatments in absence and in presence of TiO_2 have given 14.3 mg L^{-1} with a constant rate of 0.024 min^{-1} and 10.2 mg L^{-1} with a constant rate of 0.021 min^{-1} , respectively.

Indeed, the attack of R-SO_3^- by OH radical is favored if the molecule via its orientation on the surface of deposited TiO_2 is adsorbed via this group.

On the other hand, we have noticed that GAD-plate produced more sulphate ions than GAD-plate- TiO_2 with a faster kinetic. This can be explained by the adsorption of the sulphate ions on the deposited TiO_2 surface, especially in acid medium. The decrease in the pH from 5.1 to 2.1 favors the formation of TiOH_2^+ groups, which

tend to attract electrically sulphate ions and retain them on the surface of the photocatalyst [11,31]. It should be remarked that in absence of deposited TiO_2 the pH falls to 3.4 due to the migration of nitrous species as it is indicated by reactions ((R2)–(R7)).

3.2.3. Deposited TiO_2 stability

In order to evaluate the stability of the deposited catalyst, 3 cycling degradation tests were carried out using the plate- TiO_2 . The depletion rate of TiO_2 was evaluated by the following equation:

$$\text{D.R.(\%)} = \frac{A(i) - A(1)}{A(1)} \times 100 \quad (4)$$

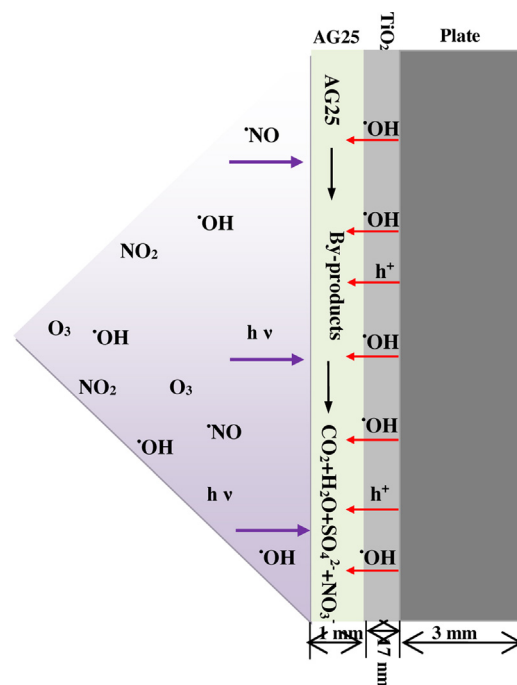


Fig. 5. Mechanism of migration of GAD-plasma species in the falling film TiO_2 deposited TiO_2 . Plasma producing parameters: $\alpha = 45^\circ$, $\omega = 1 \text{ L h}^{-1}$, $\Delta = 3.3 \text{ mm}$, $d = 5.5 \text{ cm}$, $Q_{\text{air}} = 700 \text{ L h}^{-1}$, $V = 180 \text{ mL}$.

Table 4
Major plasma reactions in AG25 aqueous solution.

	Reactions		References
Plasma-chemical reactions	$\text{HO}^{\bullet(1)} + \text{OH}^{\bullet(1)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2^{(1)}$	R1	[26,27]
	$\text{N}_2\text{O}_4^{(1)} \text{NO}_2^{\bullet(1)} + \text{N O}_2^{\bullet(1)}$	R2	[28]
	$\text{N}_2\text{O}_4^{(1)} + \text{H}_2\text{O} \text{NO}_2^{\bullet(1)} + 2\text{H}^+ + \text{NO}_3^{\bullet(1)}$	R3	[28]
	$\text{NO}_2^{\bullet(1)} + \text{O H}^{\bullet(1)} \text{NO}_2^{\bullet(1)} + \text{OH}^-$	R4	[28]
	$\text{NO}_2^{\bullet(1)} + \text{O}_3^{(1)} \text{NO}_3^{(1)} + \text{O}_2$	R5	[28]
	$\text{NO}_2^{\bullet(1)} + \text{O H}^{\bullet(1)} \text{HOONO}^{\bullet(1)}$	R6	[28]
	$\text{HOONO}^{\bullet(1)} \text{NO}_3^- + \text{H}^+$	R7	[29]
	$\text{AG25}^{(1)} + \text{OH}^{\bullet(1)} \text{Products}$	R8	[25]
Plasma-TiO ₂ reactions	$\text{TiO}_2 + (h\nu)_{\text{plasma-GAD}} \rightarrow \text{TiO}_2(h\nu_{\text{VB}}^+ + e_{\text{CB}}^-)$	R9	[30]
	$\text{TiO}_2(h\nu_{\text{VB}}^+) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{H}^+ + \text{OH}$	R10	[30]
	$\text{TiO}_2(h\nu_{\text{VB}}^+) + \text{OH}^- \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{OH}$	R11	[30]
	$\text{TiO}_2(e_{\text{CB}}^-) + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{OH}$	R12	[30]
	$\text{O}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2$	R13	[30]
	$\text{AG25} + \text{OH}_{(\text{TiO}_2)} \rightarrow \text{by-products}$	R14	[30]
	$\text{AG25} + h\nu_{\text{VB}}^+ \rightarrow \text{oxydation-products}$	R15	[30]
	$\text{AG25} + e_{\text{CB}}^- \rightarrow \text{reduction-products}$	R16	[30]

where, D.R is the depletion rate of TiO₂ (%), A(i) is the degradation or pollutant elimination rates (%) for the ith cycle and A(1) is the degradation or pollutant elimination rates (%) for the 1st cycle.

In this work, a cycle lasts 120 min. The dye solution is treated during a cycle by a coated plate, and then the treatment is carried out on the same plate a second time during another cycle. The treatment of a new sample is renewed on the same plate during a third cycle. With this procedure, we can study the depletion of the coated plate during 360 min.

As shown in Fig. 7, the photocatalyst displays the best of its plasmacatalytic activity during the three cycles of treatment. Indeed, the degradation was of 73% for the two first cycles and 71% for the last cycle. Consequently, the depletion rates (D.Rs) were of 0, 0 and 3%, for the 1st, 2nd and 3rd cycle, respectively. Dye Removal rates were slightly affected by the number of cycles since the D.Rs were of 0, 1 and 2% for the same sequence of depletion of the coated plate. These depletion rates show clearly that the TiO₂ surface was stable even after 360 min of GAD-plasma treatment. Another proof can confirm the result; it is the analysis of the concentration of metallic elements in the liquid after treatment.

Indeed, if the coated plate is not altered by the plasma species, the aqueous solution must be exempt from metallic elements (Ti, Cr and Fe). In this case, the treated solution will have a better quality and will undergo less complementary treatments.

The target elements are: (i) Ti: being present in the TiO₂ deposited thin layer; and (ii) Fe and Cr: constituents initially present in the steel plate as it is shown by XPS analysis (Table 2).

Fig. 8 shows the concentration of these metals in the end of the third cycle of GAD treatment, i.e., 3 h of utilization without applying another TiO₂ coating on the steel plate.

The steel plate without coating has liberated 0.64 ppm of iron in the treated AG25 solution. No trace of chromium has been detected in this case (<25 ppb). The use of TiO₂-coated plate was allowed to stop the release of iron in the liquid to be treated. No trace of titanium was detected (<25 ppb), which suggests that the coated plate resists to the GAD discharge after 3 h of treatment.

The presence of the coating seems to protect the steel plate from the aggression of plasma species. Having no preferential way and no

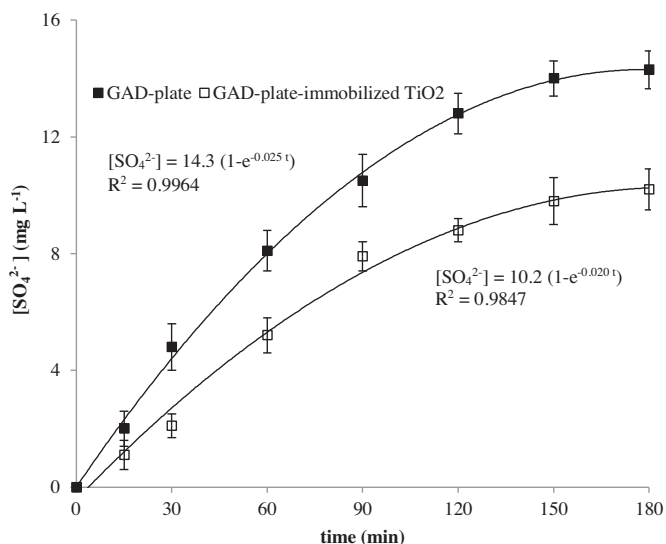


Fig. 6. Sulphate ions evolution versus treatment time. Plasma producing parameters: $\alpha = 45^\circ$, $\omega = 1 \text{ L h}^{-1}$, $\Delta = 3 \text{ mm}$, $d = 5.5 \text{ cm}$, $Q_{\text{air}} = 700 \text{ L h}^{-1}$, $V = 180 \text{ mL}$.

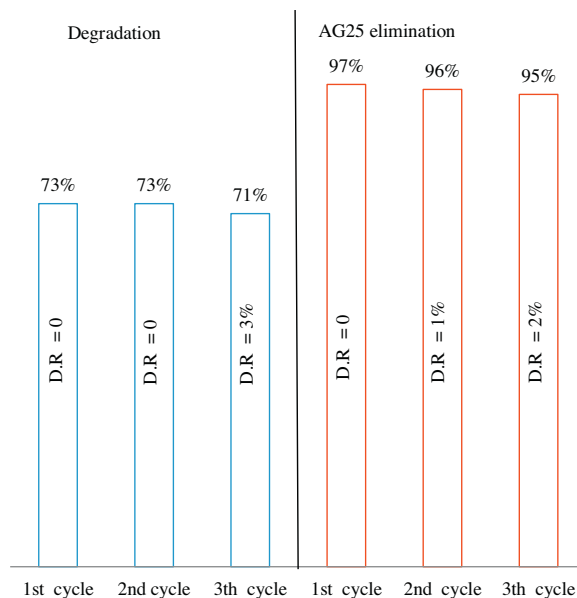


Fig. 7. TiO₂ stability: AG25 Degradation as function of the TiO₂ reuse. Plasma producing parameters: $\alpha = 45^\circ$, $\omega = 1 \text{ L h}^{-1}$, $\Delta = 3 \text{ mm}$, $d = 5.5 \text{ cm}$, $Q_{\text{air}} = 700 \text{ L h}^{-1}$, $V = 180 \text{ mL}$.

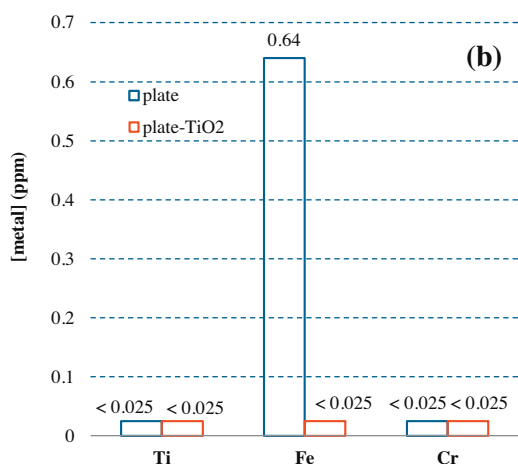


Fig. 8. Metal concentration in AG25 solution in the end of the third cycle (5 h of GAD treatment). Plasma producing parameters: $\alpha = 45^\circ$, $\omega = 1 \text{ L h}^{-1}$, $\Delta = 3 \text{ mm}$, $d = .5 \text{ cm}$, $Q_{\text{air}} = 700 \text{ L h}^{-1}$, $V = 180 \text{ mL}$.

selective reaction, active species such as $\cdot\text{OH}$ and $\cdot\text{NO}$ can attack simultaneously the plate and the liquid film to be treated [10,11].

Despite their presence in the AG25 aqueous solution, the concentrations of these metals remain very small and can be considered as trace metals.

4. Conclusion

A new process of Gliding Arc Discharge (GAD) for the treatment of liquid films was developed. In the present paper, this process was intensified to reduce the treatment time by incorporation of an immobilized TiO_2 in the GAD process.

- The TiO_2 was plasma-deposited on the steel plate, place of the plasma-reaction, by magnetron sputtering during 1 hour in the presence of a gas mixture (Ar , O_2). XPS analyses have shown that the deposited material was of TiO_2 . The refractive index was of 2.48 suggesting that the deposited TiO_2 is the Anatase phase. The thickness of the thin layer was of 17 nm.
- The plasmacatalytic activity was checked by the measurement of decolourization, degradation and sulphate ions liberation during GAD and GAD/ TiO_2 treatments. In all case, the coupled process was the most efficient since the reaction time was reduced from 180 to 60 min to obtain the same degradation rate.
- The deposited TiO_2 can be used 3 times without an important change of its catalytic activity. No significant Fe, Cr and Ti concentrations were found in any of the analyzed solutions after 180 min of GAD-discharge.
- The plasmacatalytic process in the presence of immobilized TiO_2 on stainless plate can be extrapolated at a greater scale without hazardous impact on the environment.

Acknowledgements

The authors thank 'Erasmus Mundus' for its financial help during Mr Ghezzar post-doctoral fellowship. In addition, the authors would like to thank E. Aubry (BIOEMCO) for the collaboration in physico-chemical analysis.

References

- [1] R. Burlica, M.J. Kirkpatrick, W.C. Finney, R.J. Clark, B.R. Locke, Organic dye removal from aqueous solution by glidarc discharges, *J. Electrostat.* 62 (2004) 309–321.
- [2] Sarah Pascal, David Moussa, Hnatiuc Eugen, Jean-Louist Brisset, Plasma chemical degradation of phosphorous-containing warfare agents simulants, *J. Hazard. Mater.* 175 (2010) 1037–1041.
- [3] F. Abdelmalek, R.A. Toress, E. Combet, C. Petrier, C. Pulgarin, A. Addou, Gliding Arc Discharge (GAD) assisted catalytic degradation of bisphenol A in solution with ferrous ions, *Sep. Purif. Technol.* 63 (2008) 30–37.
- [4] J.H. Yan, C.M. Du, X.D. Li, X.D. Sun, M.J. Ni, K.F. Cen, B. Cheron, Plasma chemical degradation of phenol in solution by gas–liquid gliding arc discharge, *Plasma Sources Sci. Technol.* 14 (2005) 637–644.
- [5] K. Marouf-Khelifa, F. Abdelmalek, A. Khelifa, A. Addou, Reduction of nitrite by sulfamic acid and sodium azide from aqueous solutions treated by gliding arc discharge, *Chemosphere* 70 (2008) 1995–2001.
- [6] A. Doubla, S. Laminsi, S. Nzali, E. Njoyim, J. Kamsu-Kom, J.-L. Brisset, Organic pollutants abatement and biodecontamination of brewery effluents by a non-thermal quenched plasma at atmospheric pressure, *Chemosphere* 69 (2007) 332–337.
- [7] J.L. Brisset, D. Moussa, A. Doubla, E. Hnatiuc, B. Hnatiuc, G. KamgangYoubi, J.M. Herry, M. Naïtali, M.-N. Bellon-Fontaine, Chemical reactivity of discharges and temporal post-discharges in plasma treatment of aqueous media: examples of gliding discharge treated solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 5761–5781.
- [8] R. Burlica, M.J. Kirkpatrick, W.C. Finney, J. Ronald Clark, B.R. Locke, Organic dye removal from aqueous solution by glidarc discharges, *J. Electrostat.* 62 (2004) 309–321.
- [9] M.R. Ghezzar, N. Saïm, S. Belhachemi, F. Abdelmalek, A. Addou, 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, *Chem. Eng. Process.* 72 (2013) 42–50.
- [10] M.R. Ghezzar, F. Abdelmalek, M. Belhadji, N. Benderdouche, A. Addou, Gliding arc plasma assisted photocatalytic degradation of anthraquinonic acid green 25 in solution with TiO_2 , *Appl. Catal. B: Environ.* 72 (2007) 304–313.
- [11] M.R. Ghezzar, F. Abdelmalek, M. Belhadji, N. Benderdouche, A. Addou, Enhancement of the bleaching and degradation of textile wastewaters by Gliding arc discharge plasma in the presence of TiO_2 catalyst, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 1266–1274.
- [12] M.R. Ghezzar, M. Belhadji, F. Abdelmalek, A. Raïs, A. Addou, Non-thermal plasma degradation of wastewater in presence of titanium oxide by gliding arc discharge, *Int. J. Environ. Waste Manage.* 2 (2008) 2458–2470.
- [13] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Mullenberg, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, in: G.E. Mullenberg (Ed.), Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, 1979, pp. 80–82.
- [14] J. Pouilleau, D. Devilliers, H. Groult, P. Marcus, Surface study of a titanium-based ceramic electrode material by X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 5645–5651.
- [15] H. Kang, C.-S. Lee, D.-Y. Kim, J. Kim, W. Choi, H. Kim, Photocatalytic effect of thermal atomic layer deposition of TiO_2 on stainless steel, *Appl. Catal. B: Environ.* 104 (2011) 6–11.
- [16] O. Baghriche, S. Rtimi, C. Pulgarin, C. Roussel, J. Kiwi, *Appl. Catal. B: Environ.* 131–131 (2013) 65–72.
- [17] G. Qin, Y. Zhang, X. Ke, X. Tong, Z. Sun, M. Liang, S. Xue, Photocatalytic reduction of carbon dioxide to formic acid, formaldehyde, and methanol using dye-sensitized TiO_2 film, *Appl. Catal. B: Environ.* 129 (2013) 599–605.
- [18] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *TiO_2 Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, BKC, Tokyo, 1999.
- [19] E. Vargas, R. Vargas, O. Núñez, A TiO_2 surface modified with copper(II) phthalocyanine-tetrasulfonic acid tetrasodium salt as a catalyst during photoinduced dichlorvos mineralization by visible solar light, *Appl. Catal. B: Environ.* 156–157 (2014) 8–14.
- [20] Z. Wang, W. Mao, H. Chen, F. Zhang, X. Fan, G. Qian, Copper(II) phthalocyaninetetrasulfonate sensitized nanocrystalline titanium photocatalyst: synthesis in situ and photocatalysis under visible light, *Catal. Commun.* 7 (2006) 518–522.
- [21] I. Bouzaida, C. Ferronato, J.M. Chovelon, M.E. Rammah, J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalytic degradation of the anthraquinonic dye, Acid Blue 25 (AB25): a kinetic approach, *J. Photochem. Photobiol. A* 168 (2004) 23–30.
- [22] M. Karkmaz, E. Puzenat, C. Guillard, J.M. Herrmann, Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amarant: mineralization of the azo group to nitrogen, *Appl. Catal. B: Environ.* 51 (2004) 183–194.
- [23] L.W. Lyman, W.F. Reehl, D.H. Rosenblatt, *Handbook of Chemical Propriety Estimation Methods Environmental Behaviour of Organic Compounds*, ACS, Washington DC, 1982, pp. 25–30.
- [24] H.-J. Wang, X.-Y. Chen, Kinetic analysis and energy efficiency of phenol degradation in a plasma-photocatalysis system, *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 1888–1892.
- [25] I.-S. Djakaou, M.R. Ghezzar, M.E.-M. Zekri, F. Abdelmalek, S. Cavadias, S. Ogner, Removal of model pollutants in aqueous solution by gliding arc discharge. Part II: modeling and simulation study, *Plasma Chem. Plasma Process.* 35 (2015) 143–157.
- [26] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) 513–886.
- [27] J.-L. Brisset, E. Hnatiuc, Peroxynitrite: a re-examination of the chemical properties of non-thermal discharges burning in air over aqueous solutions, *Plasma Chem. Plasma Process.* 32 (2012) 655–674.
- [28] D. Vione, V. Maurino, C. Minero, E. Pelizzetti, Phenol photolysis upon UV irradiation of nitrite in aqueous solution I: effects of oxygen and 2-propanol, *Chemosphere* 45 (2001) 903–910.

- [29] R. Atkinson, D. Baulch, R. Cox, R. Hampson, J. Kerr, J. Troe, Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: supplement IV. IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 21 (1992) 1125.
- [30] I.K. Konstantinou, A.A. Triantafyllos, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review, *Appl. Catal. B: Environ.* 49 (2004) 1–14.
- [31] F. Zhang, J. Zhao, T. Shen, H. Hidaka, E. Pelizzetti, N. Serpone, TiO₂-assisted photodegradation of dye pollutants II. Adsorption and degradation kinetics of eosin in TiO₂ dispersions under visible light irradiation, *Appl. Catal. B: Environ.* 15 (1998) 147–156.
- [32] P. Qu, J. Zhao, T. Shen, H. Hidaka, TiO₂-assisted photodegradation of dyes: a study of two competitive primary processes in the degradation of RB in an aqueous TiO₂ colloidal solution, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 129 (1998) 257–268.
- [33] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways, *Appl. Catal. B: Environ.* 42 (2003) 319–335.
- [34] M. Moreau, N. Orange, M.G.J. Feuilletoy, Non-thermal plasma technologies: New tools for bio-decontamination, *Biotechnol. Adv.* 26 (2008) 610–617.



Conclusion générale

Cette étude s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux. Elle a eu pour but d'étudier différents procédés d'oxydation avancée dans le domaine de la plasmachimie et de la plasmacatalyse en milieu hétérogène.

Dans le but d'étendre le champ d'application de la décharge glissante, les chercheurs du laboratoire STEVA ont eu le mérite de mettre en place un nouveau 'Glidarc' permettant le traitement des films liquides. Cette application vise essentiellement à amener le dispositif en question à l'échelle pilote et/ou industrielle.

Pour tester l'efficacité du nouveau procédé, un colorant anthraquinonique, en l'occurrence l'acide vert 25 (AG25), a été choisi comme molécule modèle.

Cette nouvelle génération de 'Glidarc', se prête plus facilement au couplage avec les autres procédés. Dans cette thèse, des particules de TiO_2 ont été mises en suspension, et supporté sur la plaque d'acier inoxydable avec le film tombant, rendant ainsi le milieu hétérogène.

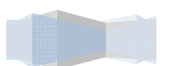
Le dispositif plasmagène 'Glidarc III' pour le traitement des films tombants a été optimisé pour opérer dans des conditions favorables pour la dégradation des molécules réfractaires. Ceci par le traitement d'un film d'AG25 en faisant varier les paramètres intensifs et extensifs du dispositif. Les résultats de cette optimisation donnent :

- Un débit du gaz plasmagène (Q) de 700 L.h^{-1} ,
- Une distance (d) plasma-film = 5.5 cm,
- Une vitesse de circulation (ω) de 1 L.h^{-1} .
- Un angle d'inclinaison (α) de 45° .

L'étude du traitement du film aqueux de colorant par plasma a révélé des résultats très prometteurs. En effet, trois heures de traitement ont donné une décoloration de 95% pour une solution d'AG25 ($80 \mu\text{M}$). La décoloration suit une cinétique de pseudo premier ordre avec une constante de vitesse de 0.014 mn^{-1} . En parallèle, la demande chimique en oxygène a chuté de 90 % selon une cinétique d'ordre un, avec une constante vitesse de 0.01 mn^{-1} .

Afin d'améliorer les performances du nouveau procédé plasmagène ('Glidarc III'), le TiO_2 a été ajouté à la solution de colorant, les résultats de cet hybride sont résumés comme suit :

En présence d'une concentration optimale de $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g/l}$, après une heure de traitement ont donné une décoloration de 80% pour une solution de $80 \mu\text{M}$ d'AG25, avec une constante de vitesse de 0.0233 min^{-1} . Dans les mêmes conditions opératoires, la DCO chute de 45% au bout de 60 mn, avec une constante de vitesse de 0.0075 mn^{-1} .



Pour échapper au défaut majeur engendré par l'utilisation du catalyseur en suspension aqueuse, la fixation du TiO_2 sur plaque inox par la méthode PVC (pulvérisation cathodique réactives) a été réalisée. La caractérisation des dépôts par XPS et BET a permis de montrer que le TiO_2 utilisé étaient de type anatase avec une surface de $0,016 \text{ m}^2/\text{g}$.

Les performances de ce TiO_2 supporté ont été comparées au procédé plasmacatalyse hétérogène en suspension aqueuse, et au procédé plasmachimie sur le colorant (Acide Vert) dans un réacteur GAD-FF 180mL dont les conditions optimales de fonctionnement ont été déterminées.

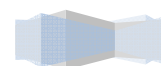
L'utilisation de TiO_2 supporté a nettement amélioré le traitement plasmagène. La dégradation atteint 85% au bout de 60minutes de traitement, avec une vitesse de réaction de 0.01 min^{-1} .

La dégradation des structures moléculaires de l'AG25 a permis la libération des ions sulfates. Le colorant contient initialement des atomes de soufre sous forme de sulfonâtes. Le traitement plasmacatalyse hétérogène supporté de l'AG25 a libéré 94 % des sulfates, au bout de 30mn.

Ces résultats peuvent être expliqués par une cinétique de formation des radicaux hydroxyles plus rapide dans le cas du procédé Plasma- TiO_2 supporté par rapport au procédé Plasma seul, en raison, d'une part de la présence des UV provient du plasma, et d'autre part, d'une production directe des radicaux hydroxyles par photolyse de TiO_2 .

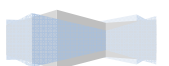
Les résultats issus de la modélisation ont montré que dans le cas d'AG25 le facteur limitant du procédé Glidarc est le transfert du polluant de la phase liquide vers la phase gazeuse. Le mécanisme de migration des espèces plasmagènes dans le cas du traitement d'AG25 peut donc être assimilé au mécanisme de dégradation des molécules de pCBA. En effet, les espèces de O_2 , N_2 et de H_2O qui constituent l'air humide sont transformées en $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{NON}$, O_3 , NON_2 et N_2O_4 sous l'effet d'une source électrique (900-1200 watts).

Les radicaux d'hydroxyle présent dans la phase gazeuse actuellement dans le plasma sont transférés à la phase liquide de la solution AG25.



Sur le plan application et perspective :

- ✚ Cette nouvelle génération de glidarc peut être facilement couplée avec d'autres techniques de traitement des eaux;
- ✚ Les paramètres plasmagènes peuvent être optimisés de façon à avoir une minéralisation totale des polluants;
- ✚ Le nouveau dispositif peut faire l'objet d'une application à l'échelle pilote et industrielle.





ANNEXES

Annexe 1 : Traitement plasmachimique de l'AG25

Tableau 1.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage de l'AG25.

Absorbance	0	0.119	0.216	0.401	0.633	0.945	1.12	1.388	1.632	1.793	2.006	2.33
C (μM)	0	10	20	40	60	96	112	142	160	180	200	240

Tableau 1.2. Concentration résiduelle de l'AG25 en fonction du temps.

		Temps (min)	0	30	60	90	120	150	180
C=80μM	C (μM)		80.00	59.22	34.95	23.67	17.72	8.56	5.24
	% décoloration		0.00	29.75	58.54	71.72	78.97	89.84	95
C=160 μM	C (μM)		160.00	127.60	96.58	58.41	45.52	30.52	18.43
	% décoloration		0.00	14.39	35.20	60.81	69.46	79.53	87.64
C=240 μM	C (μM)		240.00	183.59	159.73	114.00	107.76	82.58	49.35
	% décoloration		0.00	17.29	28.04	48.64	51.45	62.79	77.77

Tableau 1.3. Évolution de la DCO en fonction du temps de traitement.

		Temps (min)	0	30	60	90	120	150	180
C=80μM	DCO (mgd'O ₂ /L)		100.8	79	58	40	25	17	10
	% de dégradation		0	21.6	42.5	60.32	75.2	83.3	90
C=160 μM	DCO (mgd'O ₂ /L)		177.60	153.60	144.00	139.20	124.80	120.00	110.40
	% de dégradation		0	13.51	18.92	21.62	29.73	32.43	37.84
C=240 μM	DCO (mgd'O ₂ /L)		278.40	273.60	268.80	264.00	254.40	235.20	216.00
	% de dégradation		0	1.72	3.45	5.17	8.62	15.52	22.41

Annexe 2: Résultats expérimentaux de la spectrophotométrie

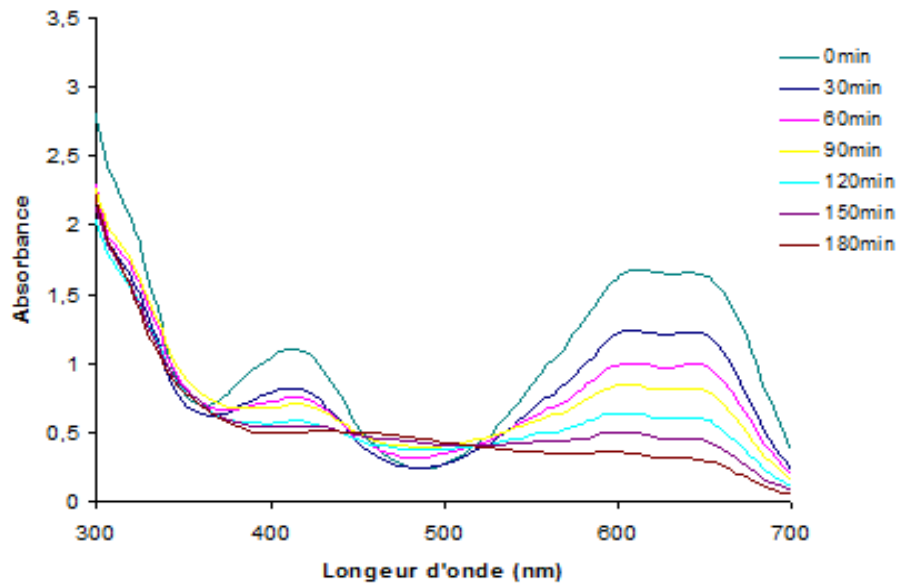


Figure 2.1. Spectre UV/Visible en fonction du temps de traitement plasmachimique (160µM)

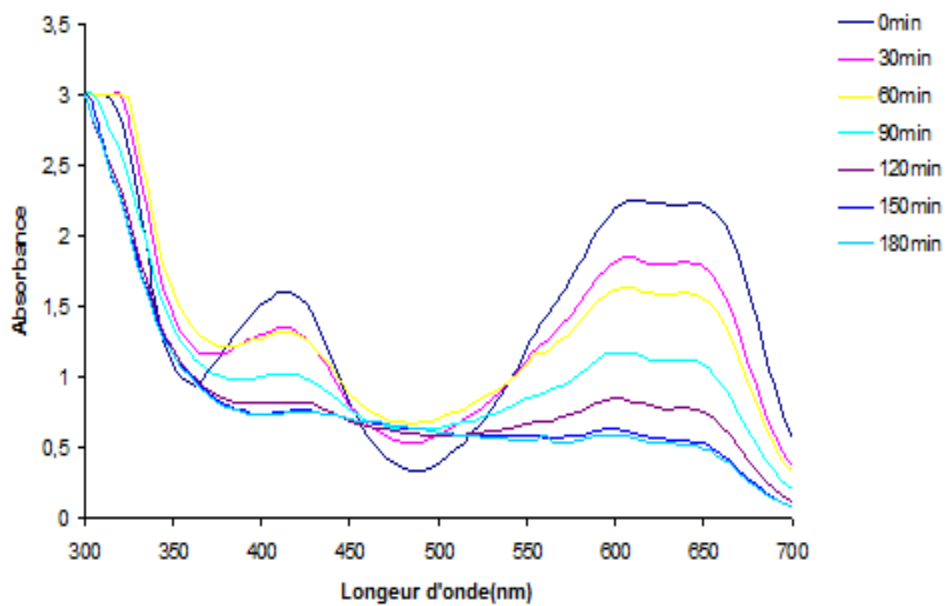


Figure 2.2. Spectre UV/Visible en fonction du temps de traitement plasmachimique (240µM)

