

Dégradation de colorants et de rejets industriels par plasma non thermique de type Glidarc *Degradation of industrial wastewater by Glidarc non- thermal plasma treatment*

F. ABDELMALEK¹; S. GHARBI¹; A. ADDOU^{1*}; J.L BRISSET²

¹ *Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement et de la Valorisation (STEVA), Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Université de Mostaganem. 27000 Mostaganem, Algérie.*

² *Laboratoire d'Electrochimie Interfaciale et de Chimie Analytique (LEICA), Faculté des Sciences, Université de Rouen, 76821 Mont-Saint-Aignan, France.*

ABSTRACT

Supranol 4 GL yellow and Nylosan F3 GL red are synthetic dyes widely used in the algerian textil industries and their effluents may cause serious problems which have to be taken into account. Classical treatment processes are not efficient and their toxicity in waste waters, frequently used by farmers, may result in serious health problems.

Our work deals with the oxidizing reactive species OH[°], O₂H[°], H₂O₂, O₃ O, generated by plasma in humid air of the gliding arc type in a closed reactor in order to degrade these two dyes. The liquid effluent of an Algerian textile industry using these two substances has been submitted to the same treatment. The parameters of the plasma setup such as the water saturated air flow, the inter electrodes distance, and the distance between the electrodes and the target have been optimised. Results obtained using UV/VIS spectroscopy and the chemical demand in oxygen (C.D.O) have shown a 92.5% degradation for supranol 4 GL yellow and 52.4% for Nylosan F3 GL red. The effluent has been degraded up to 70% for high concentrations while for more diluted effluent, we have reached 90%.

The degradation rate constants have been calculated for the three treated samples. The values obtained are 2.10⁻² min⁻¹ for the Supranol 4GL yellow, 3.10⁻² min⁻¹ for Nylosan F3 GL red and 8.7.10⁻² min⁻¹ for the effluent respectively.

KEYWORDS

Supranol 4GL yellow, Nylosan F3 GL red, textile effluent, gliding arc, humid air plasma, degradation.

RESUME

Le Jaune de Supranol 4GL et le Rouge Ecarlate Nylosane F3 GL sont des colorants de synthèse largement utilisés dans les industries algériennes de textile et leurs rejets posent suffisamment de problèmes pour qu'ils soient pris en charge. Les procédés classiques de traitement restent inefficaces et leur toxicité dans les eaux de rejets souvent utilisées par les agriculteurs peut engendrer des problèmes de santé assez graves.

Notre étude repose sur les espèces réactives oxydantes OH[°], O₂H[°], H₂O₂, O₃ O, générées par le plasma d'air humide de type glidarc dans un réacteur fermé pour dégrader ces deux colorants. Un rejet liquide d'une industrie algérienne de textile qui utilise ces deux colorants a été soumis au même traitement. Les paramètres du dispositif plasmagène ont été optimisés tels que le débit d'air saturé en humidité, la distance inter-électrodes et la distance électrodes - cible. Les résultats obtenus par spectroscopie UV/VIS et par mesure de la demande chimique en oxygène (D.C.O) ont montré une dégradation de 92,5% pour le Jaune de Supranol 4 GL et 52,4% pour le Rouge Ecarlate Nylosane F3,GL. Le rejet a été dégradé à plus de 70%.pour des fortes concentrations et au delà de 90% pour des faibles concentrations.

Les constantes de vitesse de dégradation ont été aussi calculées pour les trois échantillons traités. Les valeurs trouvées

étaient respectivement de $2.10^{-2} \text{ min}^{-1}$ pour le Jaune de Supranol 4GL, de $3.10^{-2} \text{ min}^{-1}$ pour le Rouge Ecarlate de Nylosane F3 GL et de $8,7.10^{-2} \text{ min}^{-1}$ pour le rejet.

MOTES CLES

Jaune de Supranol 4 GL, Rouge Ecarlate Nylosane F3 GL, rejet textile, glidarc, plasma d'air humide, dégradation.

1. Introduction

L'utilisation du Jaune de Supranol 4 GL (J.S 4 GL) et du Rouge Ecarlate Nylosane F3 GL (REN F3 GL) comme colorants synthétiques par l'industrie algérienne des textiles a une influence importante sur les eaux de rejets qui sont souvent utilisées par les agriculteurs comme eaux d'irrigation. Les procédés classiques de leur élimination [1] restent inadaptés à une réglementation de plus en plus sévère et la présence de ces colorants dans les rejets posent des problèmes de santé publique. A cet effet, nous avons exposé au traitement par plasma d'air saturé en humidité de type glidarc (décharge glissante) des solutions aqueuses de J.S , de R.E.N et de l'eau de rejet d'une industrie de textile utilisant ces produits dans leurs procédés de fabrication. Ce plasma appelé "plasma tiède" fonctionne à pression atmosphérique car l'équilibre thermodynamique local n'est pas établi et la température macroscopique des gaz est proche de l'ambiante[2,3]. Les espèces présentes dans le plasma dépendent de la nature du gaz; pour l'air humide, elles dérivent de N_2 , O_2 , et H_2O . Les autres espèces peuvent être conjecturées comme le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) , l'ozone (O_3) et les divers oxydes d'azote (NO_x) [4,5,6,7]. Plusieurs entités formées interviennent dans des systèmes oxydoréducteurs de potentiels normaux relativement élevés et qui confèrent au plasma son pouvoir oxydant. Les radicaux sont responsables d'une grande réactivité chimique due aux espèces gazeuses qui passent à des niveaux d'excitation induits par des transitions vibrationnelle , rotationnelle et électroniques.

Les propriétés acidifiantes favorisant l'oxydation proviennent de la formation des acides nitreux et nitrique. La combinaison de ces deux effets a été utilisée pour dégrader les deux colorants et l'eau de rejet.

2. Matériel et méthodes

Le dispositif expérimental du plasma à décharge glissante utilisé dans notre travail est représenté par la figure 1.

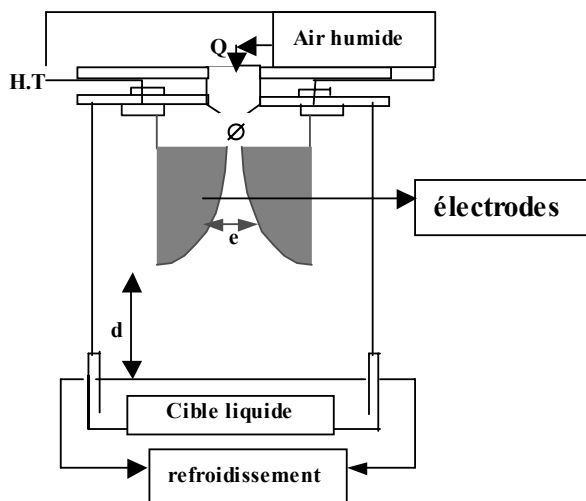


Figure 1: Schéma du dispositif plasmagène

L'air humide est injecté dans un réacteur grâce à une buse autour de laquelle sont disposées deux électrodes en aluminium de forme semi-elliptique (demi grand axe 40 mm et demi petit axe 15 mm). Sous l'effet du flux gazeux, l'arc se déplace le long des électrodes avant d'éclater en panache. Un nouvel arc se reforme alors et le processus est reproduit. Le panache du plasma lèche la surface liquide qui fonctionne en point d'arrêt. Les entités réactives portées par le plasma réagissent à l'interface plasma-solution pour y former des produits de réaction. Le processus de diffusion dans le liquide est facilité par la convection de la phase liquide sous l'effet du flux gazeux et par agitation à l'aide d'un barreau magnétique. L'ensemble (électrodes et buse) est fixé sur un support isolant et le dispositif fonctionne à la pression atmosphérique.

Le réacteur est constitué d'une cuve de 77 cm de diamètre intérieur et d'une contenance maximale de 170 mL munie d'une double enveloppe refroidie par circulation d'eau. Le générateur utilisé délivre un courant alternatif de 10 kV et de 100 mA. L'air acheminé dans la buse est humidifié par barbotage dans un flacon de Durand. Les paramètres géométriques du réacteur glidarc ont été optimisés à un écartement inter électrodes $e = 2$ mm, à une distance cible - électrodes $d = 5$ cm et un diamètre de la buse $\varnothing = 1$ mm [8]. Le débit d'air a été maintenu égal à 900 litres.heure⁻¹.

Le traitement des colorants et du rejet sont effectués en fonction du temps d'exposition à l'effluage électrique en maintenant tous les paramètres constants.

Les temps de traitement étaient de: 5-15-30-45-90-105-120-135-150-165 et 180 minutes pour le J.S 4 GL et de: 5-15-30-45-60-75-90-105-120 minutes pour le R.E.N. F3 GL. Pour le rejet nous avons travaillé à 5-10-15-30-40-60-75-90-105-120-150-180 minutes. La fin du traitement est imposée par l'apparition de produits qui saturent aux faibles longueurs d'onde.

La dégradation des produits est suivie par spectrophotométrie UV/VIS par balayage entre 200 et 600 nm et par mesure de la demande chimique en oxygène. Les produits d'analyse sont tous des produits Merk. Nous avons utilisé des solutions à 20 mgL⁻¹ en colorant correspondant à une DCO initiale 480 mg d'O₂ L⁻¹ pour le jaune de supranol et de 76 mg d'O₂ L⁻¹ pour le rouge écarlate de nylosane. Les rejets industriels I et II possèdent une DCO initiale respectivement de 1008 mg d'O₂ L⁻¹ et de 576 mg d'O₂ L⁻¹.

Les colorants nous ont été fournis par une usine de fabrication de textile (Soitex) en Algérie.

3.Résultats et discussion

Le Jaune de Supranol 4 GL

La figure (2) donnant l'évolution des spectres d'absorbance en fonction du temps de traitement montre la bande

d'absorption à 405 nm correspondante à la fonction azo $-N=N-$ caractéristique de ce type de colorant. Un deuxième pic relativement faible à 326,5 nm et un épaulement à 244 nm sont observés sur le spectre (a).

Les intensités des pics diminuent sous l'effet de l'effluage électrique. On note la disparition totale de la bande d'absorption caractéristique du Jaune de Supranol au bout de 105 minutes (g). Cette disparition coïncide avec la décoloration totale de la solution et l'apparition d'un léger épaulement à 311 nm qui se décale vers 300 nm. Il s'atténue définitivement après 180 minutes de traitement (l). Les pic à 326,5 et 244 nm disparaissent respectivement au bout de 5 minutes (b) et 30 minutes de traitement (d).

Le taux de dégradation évalué par la diminution de la bande principale du colorant à 405 nm est déterminé par le logarithme népérien des absorbances en fonction du temps. La cinétique de disparition obtenue est de premier ordre avec une constante de vitesse égale à $0,02 \text{ min}^{-1}$ ($3,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) figure (3).

Pour la concentration étudiée à 20 mg L^{-1} , il a été impossible de suivre par spectrophotométrie l'apparition de produits formés absorbants à 311 nm. Néanmoins, le traitement d'une solution plus diluée à 5 mg L^{-1} donné à la figure (4) nous a permis de déterminer la cinétique de leur apparition. La courbe obtenue à la figure (5) est une droite linéaire de premier ordre avec une constante de formation égale à $7,8 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($1,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$).

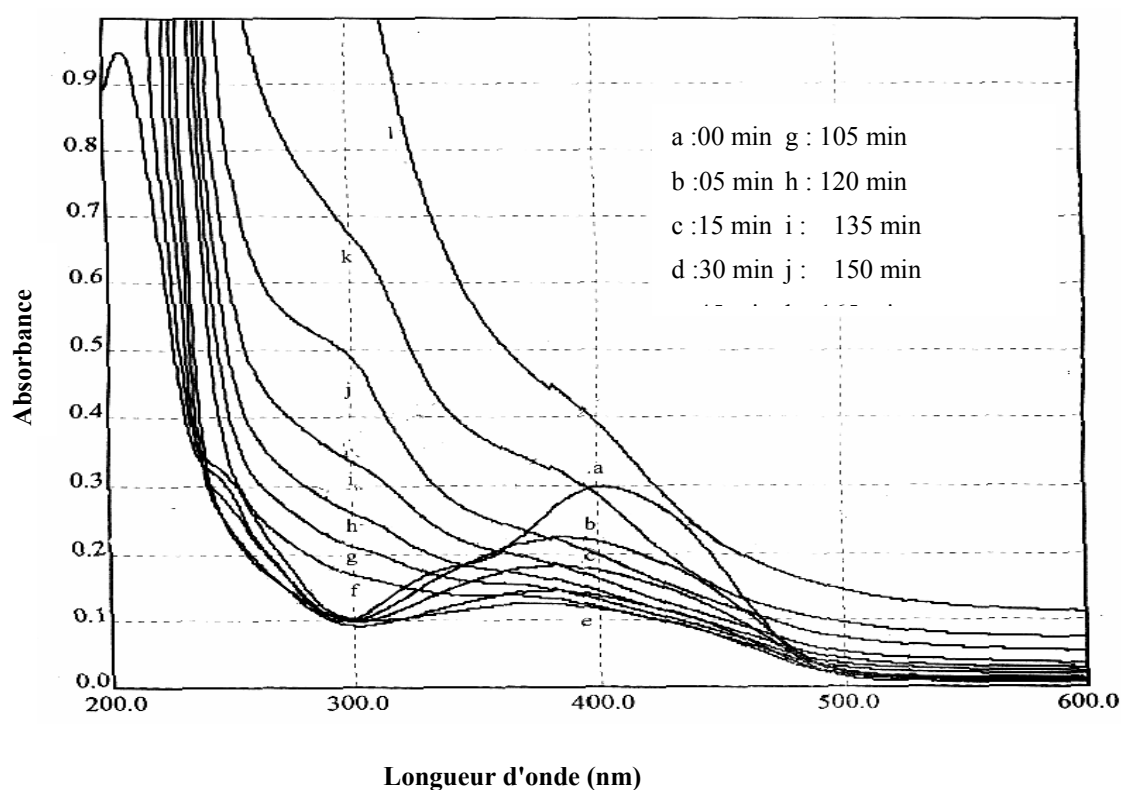


Figure 2: Evolution des spectres d'absorption du jaune de Supranol (20 mg L^{-1}) en fonction du temps de traitement.

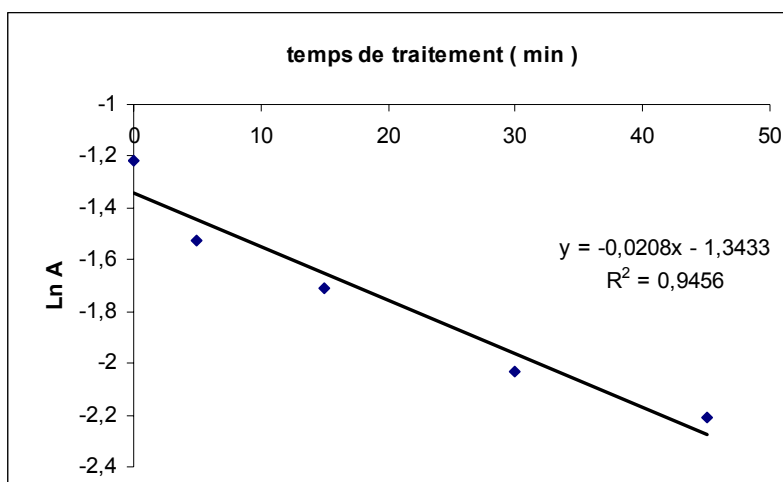


Figure 3: cinétique de disparition du jaune de Supranol à 405 nm

L'évolution des spectres de la figure (4) en fonction du traitement montre qu'à partir de 206 minutes la bande d'absorption correspondant au produit intermédiaire formé commence à diminuer (l). Elle devait disparaître si ce n'est le comportement des solutions diluées vis-à-vis de l'oxydation par les OH° qui montre que la dégradation est importante dans les traitements des solutions plus concentrées [9,10].

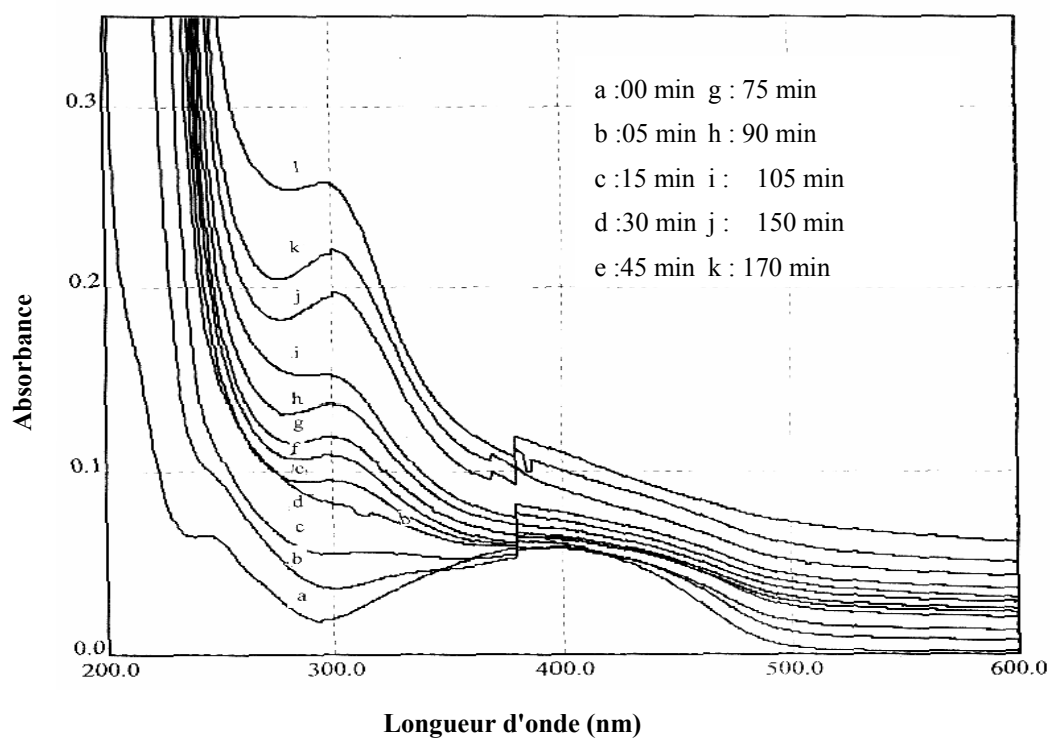


Figure 4: Evolution des spectres d'absorption du jaune de Supranol (5mg.L^{-1}) en fonction du temps de traitement

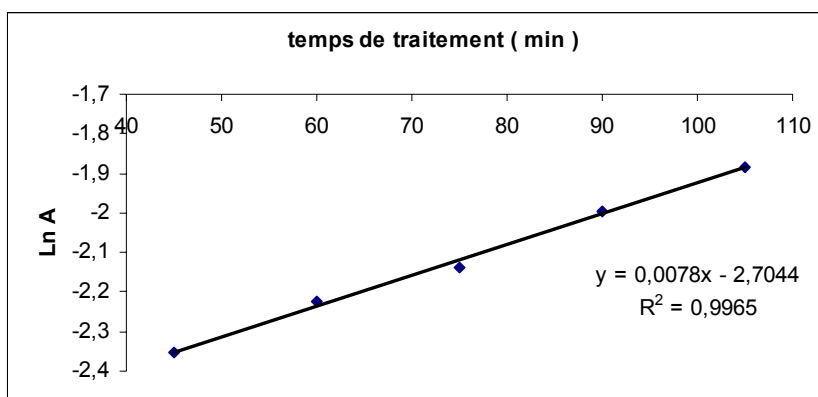


Figure 5: cinétique de formation de produits à 311 nm

Les mesures de la valeur de la demande chimique en oxygène illustrée par la figure (6) après chaque traitement a montré un abattement de la DCO en fonction du temps. Cette diminution prouve une oxydation assez avancée du Jaune de Supranol 4GL par le plasma d'air humide. En effet, après 60 minutes seulement d'effluage électrique, la DCO chute de 480 à 36 mg d'O₂ L⁻¹, soit un abattement de 92,5%. L'évolution de la DCO montre une phase de décroissance assez lente jusqu'à 10 minutes, au delà de ce temps succède une phase linéaire pendant 30 minutes de traitement correspondant à la dégradation du colorant dont l'étape déterminante est la diffusion des espèces actives du plasma dans la cible. La dernière phase représente des valeurs de la DCO nettement inférieure à la norme (120 mg d'O₂ L⁻¹). Dans ce cas le colorant ne présente aucun danger.

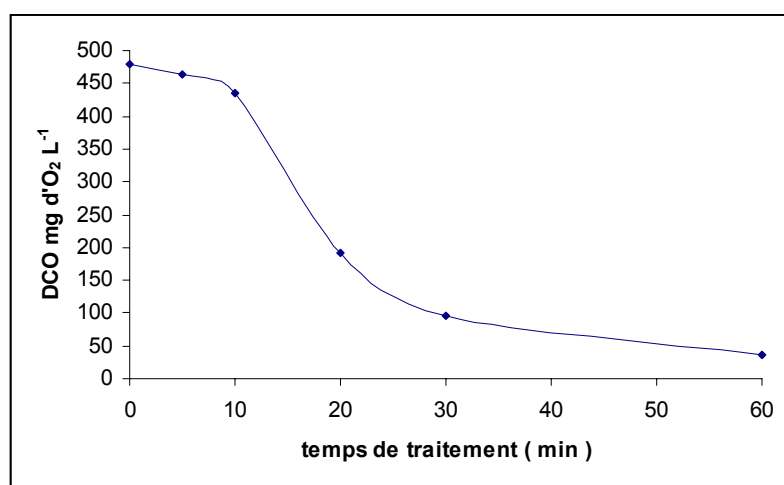


Figure 6: évolution de la DCO du jaune de Supranol en fonction du temps.

Le déplacement des bandes d'absorption vers les longueurs d'onde inférieures et la disparition de celles caractérisant le colorant suggèrent que le produit de départ s'est dégradé sous l'effet d'espèces oxydantes en composés plus légers, avec ouverture des cycles aromatiques. L'abattement de la DCO confirme ainsi cette dégradation par oxydation due aux espèces OH[°], O₂H[°], H₂O₂, O₃, O générées par le plasma d'air humide [4,5]. En effet, la dégradation par oxydation s'obtient par addition des OH[°] sur le cycle benzénique et ouverture de ce dernier par oxydation poussée, puisque que les propriétés oxydantes dues aux entités générées par le plasma d'air humide sont assez importantes comme le montrent les valeurs de quelques potentiels de couples redox en conditions standards (OH[°]/H₂O: 2,72 V/ESH; O₃/O₂: 2,07 V/ESH; H₂O₂/H₂O: 1,76 V/ESH; HO₂[°]/H₂O₂: 1,5 V/ESH)[11]

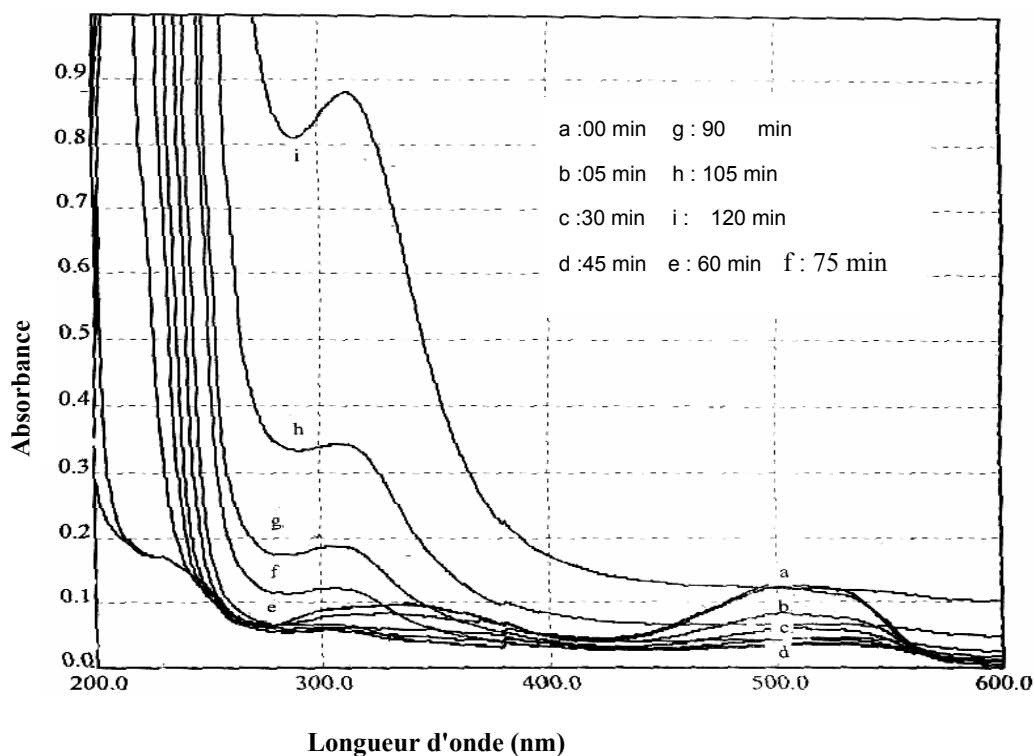


Figure 7: Evolution des spectres d'absorption du Rouge Ecarlate de Nylosane en fonction du temps de traitement

Le Rouge Ecarlate Nylosane F3 GL

Le spectre d'absorption du REN F3 GL montre une bande caractéristique du colorant (-N=N-) à 500 nm (a), une deuxième moins intense à 340 nm et un épaulement à 228 nm représenté par figure (7). Nous remarquons une diminution significative de l'intensité des deux bandes en fonction du temps de traitement. Après 45 minutes d'effluage électrique, elles ont pratiquement disparues (d,e) comme le montre la figure (7). Ce phénomène s'est traduit par l'atténuation de la couleur rouge à rose clair. Une nouvelle bande apparaît à 300 nm (f) qui augmente au fur et à mesure du temps de traitement et qui se décale vers 310 nm.(g,h,i) L'épaulement à 228 nm disparaît au bout de 5 mn.

Les cinétiques de disparition sont évaluées par la diminution des absorbances à 500 et 340 nm en fonction du temps de traitement représentées par la figure (8). Les valeurs trouvées pour les constantes de vitesse sont respectivement de $3.10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (5.10^{-4} s^{-1}) et de $2.10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ($3.3.10^{-4} \text{ s}^{-1}$).

Les logarithmes népériens des absorbances en fonction du temps de traitement de produits formés à 300 nm donnent une cinétique d'ordre un (figure 9) avec une constante de vitesse égale à $4,2.10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (7.10^{-4} s^{-1}).

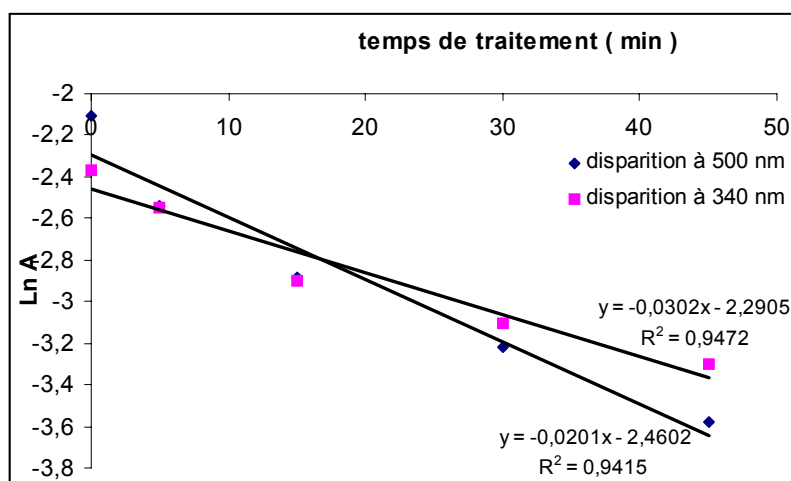


Figure 8: cinétique de disparition du REN à 500 nm et 340 nm

La mesure de la demande chimique en oxygène pour les temps de dégradation étudiés a chuté de 52,6% au bout de 90 minutes comme le montre la figure (10). Cette faible dégradation pourrait être attribuée à la formation de produits intermédiaires qui absorbent à 300-310 nm résistent sensiblement à l'oxydation par plasma d'air humide et qui confirme le comportement des solutions diluées aux méthodes de dégradation [10,11].

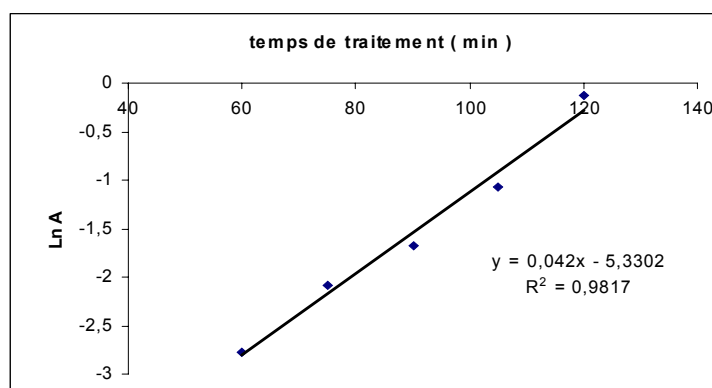


Figure 9: cinétique de formation de produits à 300 nm

L'allure de la courbe DCO en fonction du temps de traitement obtenue à la figure (10) est similaire à celle du jaune de Supranol, on note de même une dégradation quasi complète pendant les premières dix minutes, après quoi la DCO chute rapidement jusqu'à 36mgd'O₂L⁻¹. Toutefois les valeurs de la DCO ne sont pas importantes. Le traitement de ce colorant a pour but de cibler la fonction azo atténuant sa couleur qui est inquiétante lors de sa présence dans un quelconque rejet.

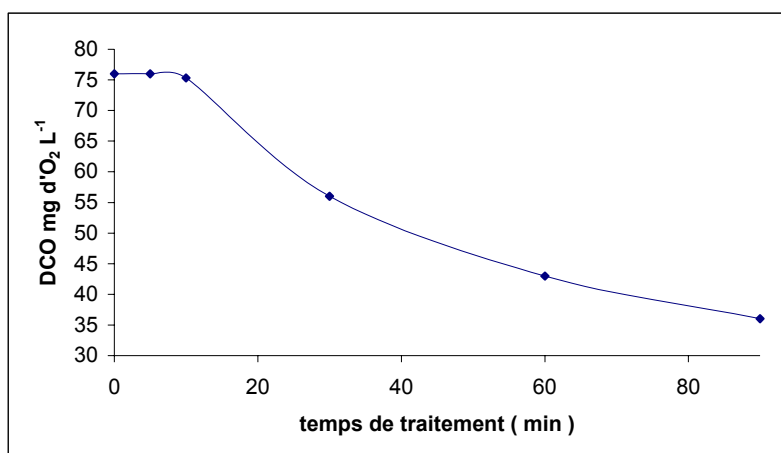


Figure 10: évolution de la DCO du REN en fonction du temps

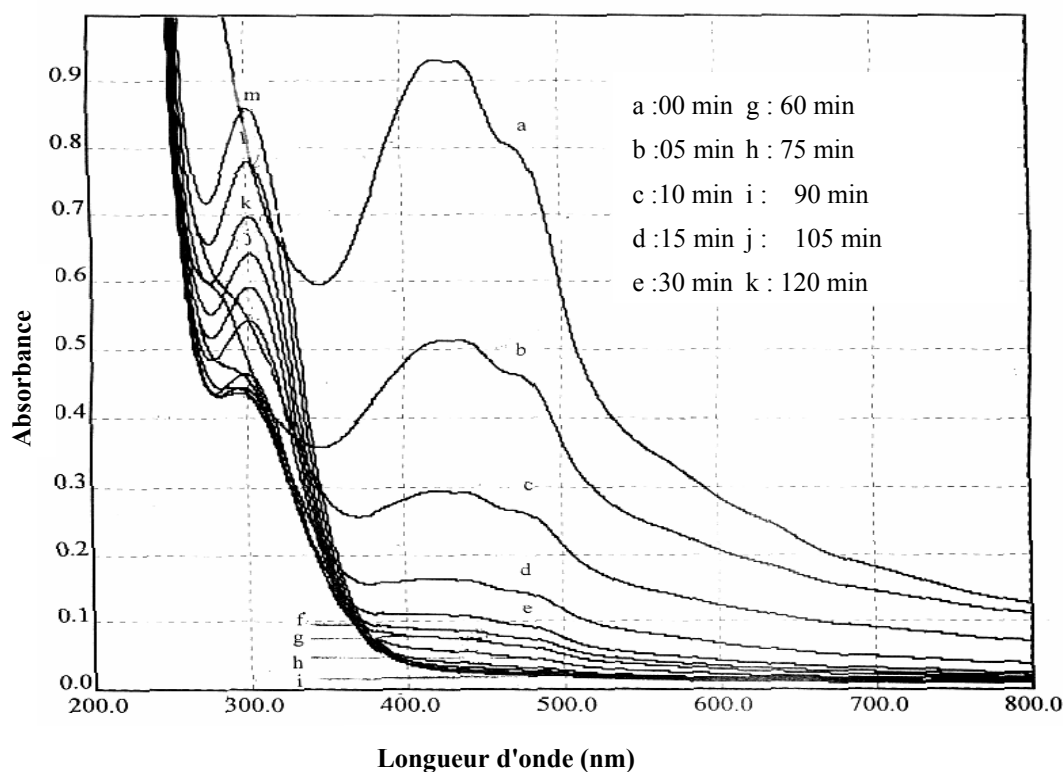


Figure 11: Evolution des spectres d'absorption du rejet I en fonction du temps de traitement

Le rejet d'une industrie de fabrication de textile.

Le suivi par spectrophotométrie UV/VIS du traitement du rejet I de DCO initiale 1008 mg d'O₂ L⁻¹ représenté à la figure (11) montre deux bandes principales à 430 et 465 nm (a) qui diminuent en fonction du temps de traitement. Elles commencent à s'atténuer au bout de 30 minutes (e) pour disparaître complètement en 90 minutes de traitement (i). Cependant, l'apparition au bout de 5 minutes d'un pic à 280 nm qui se décale vers 302 nm et qui augmente en fonction du temps de traitement. montre là aussi la formation de produits intermédiaires de dégradation comme pour le J S 4 GL

et le REN F 3 GL.

L'étude de la cinétique de disparition du rejet I par rapport aux valeurs des absorbances à 430 nm montre une dégradation très rapide en 30 minutes de traitement (figure 12) caractérisée par une constante de vitesse de $8,7.10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ($1,45.10^{-3} \text{ s}^{-1}$).

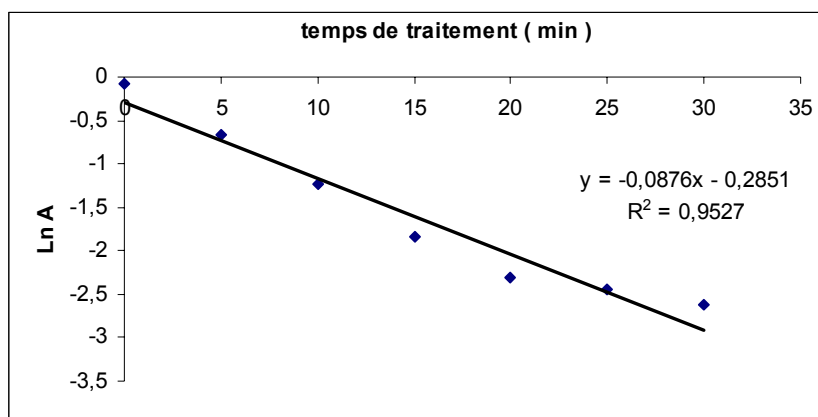


Figure 12: cinétique de disparition au niveau du rejet à 430 nm

La formation de produits intermédiaires apparaissant après 30 minutes à 302 nm est évaluée par sa constante de vitesse déduite de la droite linéaire représentée par la figure (13) à $3.6.10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (6.10^{-5} s^{-1}).

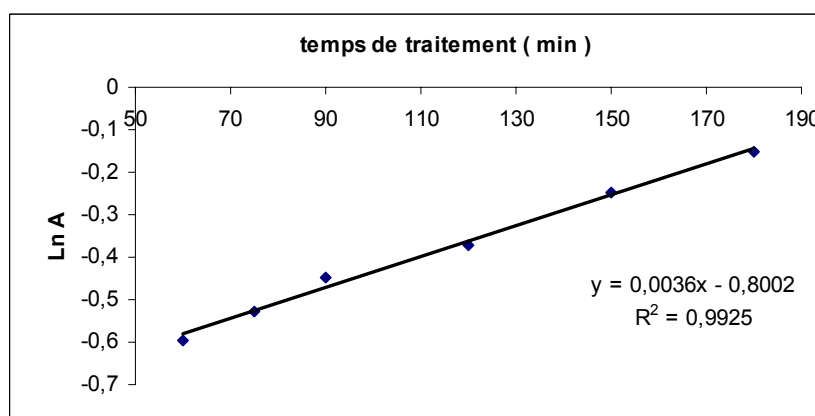


Figure 13: cinétique de formation de produits à 302 nm

Nous avons confirmé cette dégradation par la mesure de la DCO en fonction du traitement indiqué à la figure (14) qui est passé de $1008 \text{ mg d'O}_2 \text{ L}^{-1}$ à 288 après 120 minutes de traitement, soit un taux d'élimination de 71,4%. La DCO du rejet II de DCO initiale de $576 \text{ mg d'O}_2 \text{ L}^{-1}$ a chuté à $96 \text{ mg d'O}_2 \text{ L}^{-1}$ en 90 minutes donnant un taux d'élimination de 83,3%, comme le montre la figure (15).

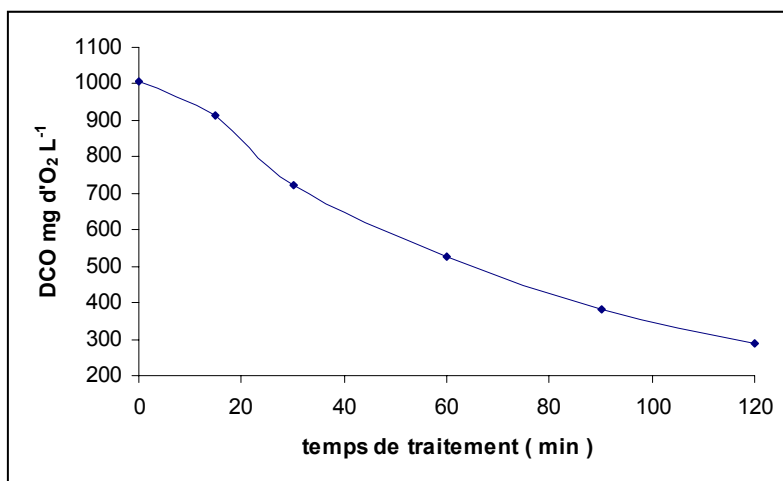


Figure 14: évolution de la DCO du rejet I en fonction du temps

Les courbes des deux rejets exprimant l'évolution de la DCO ont une allure identique, une phase de décroissance approximativement linéaire, reflétant une dégradation immédiate au contact du plasma.

Les courbes des deux rejets exprimant l'évolution de la DCO ont une allure identique, une phase de décroissance approximativement linéaire, reflétant une dégradation immédiate au contact du plasma.

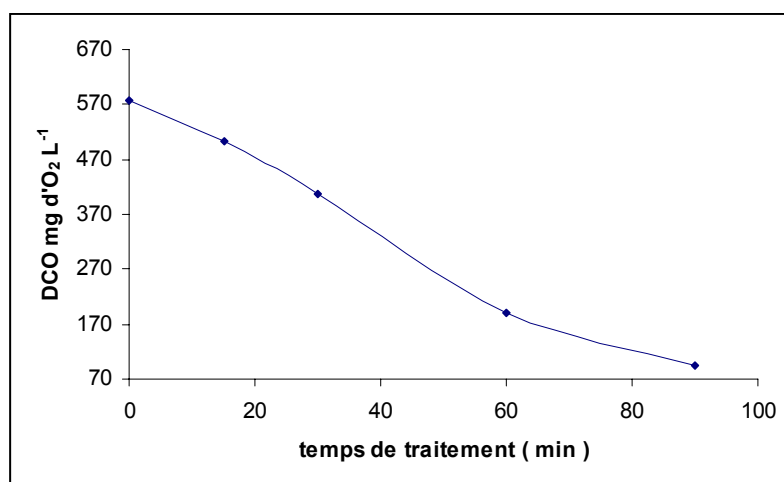


Figure 15: évolution de la DCO du rejet II en fonction du temps

Conclusion

La présence d'espèces réactives oxydantes telles que OH° , HO_2° , H_2O_2 , O_3 , O , dans le plasma d'air humide à décharge glissante a permis de dégrader le Jaune de Supranol 4 GL, évalué par la demande chimique en oxygène avec un taux de 92,5% et une cinétique de premier ordre. La constante de vitesse est de $2.10^{-2} \text{ min}^{-1}$. On note par ailleurs que la bande caractéristique du colorant à 405 nm a totalement disparu au bout de 105 minutes de traitement et qui a coïncidé avec la décoloration totale de la solution. La bande apparue à 300-311 nm attribuée à des composés intermédiaires de dégradation encore plus légers n'était plus visible après 180 minutes, ce qui laisse supposer la formation d'autres produits qui saturent aux très faibles longueurs d'onde comme par exemples les acides carboxyliques,

les aldéhydes...[13].

Le traitement du Rouge Ecarlate Nylosane F3 GL par plasma a donné une dégradation de 52,4% évaluée par la demande chimique en oxygène. La constante de vitesse de disparition trouvée égale à $3.10^{-2} \text{ min}^{-1}$ a été obtenue pour la longueur d'onde principale du colorant à 500 nm. Les deux bandes caractéristiques du colorant étudié (500 et 340 nm) disparaissent après 45 minutes de traitement. Néanmoins, la couleur rouge de la solution initiale n'a pas été complètement décolorée. Elle est restée rose claire. Les produits intermédiaires de dégradation formés absorbants à 300-310 nm correspondent à des composés légers de même type que ceux obtenus dans le traitement des deux colorants.

L'application du procédé plasmagène d'air humide à décharge glissante au rejet d'une industrie algérienne de fabrication de textile renfermant le Jaune de Supranol 4GL et le Rouge Ecarlate Nylosane F3 GL a montré une cinétique de dégradation très rapide avec une constante de vitesse égale à $8,7.10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Cette dégradation se confirme par un abattement de la DCO de 71,4%. Nous remarquons que le rejet se comporte de la même manière que les deux colorants sous l'effet du plasma en développant une bande à 302 nm.

Le traitement par plasma d'air humide des deux colorants et du rejet industriel a détruit la fonction azo caractérisant ces composés, qui s'est traduit par la décoloration totale du Jaune de Supranol 4 GL et du rejet, alors qu'elle est restée rose claire pour le Rouge Ecarlate Nylosane F3 GL. Cette technique plasmagène a l'avantage de détruire ce type colorants, ce qui la place dans une position de choix dans les procédés de traitements des effluents liquides à caractère polluant.

Bibliographie

- [1] S. Kacha, M.S. Ouali, S. Elmaleh, Rev. Sci. Eau 1997, 10(2) : 233-248.
- [2] H. Lesueur, A. Czernichowski, J. Chapelle, French Patent 1998, 2639172.
- [3] A. Fridman, R. Petrousov, J. Chapelle, L.M. Carnier, A. Czernichowski, H. Lesueur, J. Stevefelt, J. Phys. III Fr 4, 1994, 2449.
- [4] H. Mazing, Adv. Chem. Phys. LXXX (J. Wiley, London), 1991.
- [5] J.S Chang, Non Thermal Plasma Techniques for Pollution Control NATO ASI Series, édité by B. Penetrante, S.Schultheis 34, (Springer-Verlag), 1992, p1-32.
- [6] R.Peyrous, B. Held, P. Pignolet, Papers of Technical Meeting on Electric Discharges, Tokyo, Aug 28 th, 1987, ED, 87-63 p95-109.
- [7] J.S Chang, J.Aerosol. Sci. 20, 1087, 1989.
- [8] B. Benstaali, D. Moussa, A. Addou, J-L. Brisset, Eur. Phys. J. AP 4, 1998, p171-179.
- [9] Y. Nagata, K. Hirai, H. Bandow, Y. Maeda, Environ. Sci. Tech-nol. 30, 1996, p1133-
- [10] Y. Nagata, M. Nakagawa, H. Okuno, Y. Mizokoshi, B. Yim, Y. Maeda, Ultrasonics. Sonochemistry 7, 2000, p115-120.
- [11] M.S. Antelman, the Encyclopedia of chemical electrodes potentials, 1982.