



**UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM**  
**FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE**  
**DEPARTMENT DE GENIE DES PROCEDES**

N° D'ORDRE : M.../ 2011

**MEMOIRE**  
Présenté pour obtenir

**LE DIPLOME DE MAGISTER**  
SPECIALITE : CHIMIE  
OPTION : EAUX ET DÉCHET

Par

M<sup>elle</sup> **KHELLOUL Nawel**

**DÉGRADATION D'UN MÉLANGE DE COLORANTS  
PAR PLASMA GLIDARC. ETUDE DE L'INFLUENCE  
DE DIFFÉRENTES SUBSTANCES**

**Soutenance prévue:** mercredi le 16 mai 2012 à 14h devant le jury composé de :

<b>Président :</b>	A. FEDDAG	Maître de Conférences A	Université de Mostaganem
<b>Examineurs :</b>	A. CHOUAIIH	Maître de Conférences A	Université de Mostaganem
	A. BAGHDAD	Maître de Conférences A	Université de Mostaganem
<b>Rapporteur :</b>	R. M. GHEZZAR	Maître de Conférences A	Université de Mostaganem



# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE .....	01
-----------------------------	----

## CHAPITRE I : LES COLORANTS CHIMIQUES

INTRODUCTION .....	03
I. GENERALITES SUR LES COLORANTS .....	03
I.1. Définition .....	04
I.2. Nature des colorants .....	05
a) Colorants naturels .....	05
b) Colorants synthétiques .....	05
I.3. Classification des colorants .....	07
I.3.1. Classification chimique .....	07
1) Colorants anthraquinoniques .....	07
2) Colorants azoïques .....	07
3) Colorants du diphenylméthane et du triphenylméthane .....	08
4) Colorants indigoïdes .....	09
5) Colorants nitrés et nitrosés .....	10
6) Colorants xanthène .....	10
7) Les phtalocyanines .....	10
I.3. 2. Classification tinctoriale .....	10
I.3.2.1. Colorants solubles dans l'eau .....	10
1. Colorants acides (anioniques) .....	10
2. Colorants basiques (cationiques) .....	10

3. Colorants à mordant .....	11
4. Colorants réactifs .....	12
6. Colorants de cuve .....	12
7. Colorants directs .....	12
I.3.2.2. Colorants insolubles dans l'eau .....	12
I.4. Utilisation des colorants .....	13
I.4.1. Toxicité des colorants .....	13
I.4.2. Pourquoi les rejets textiles sont-ils dangereux ? .....	14
Les dangers évidents.....	14
Les dangers à long terme .....	15
I.4.3. Procédés conventionnels de traitement des colorants .....	16
a) Biologique .....	16
b) Méthodes physiques .....	17
b <sub>1</sub> ) Adsorption sur charbon actif et autres matériaux .....	17
b <sub>2</sub> ) Filtration sur membrane .....	17
I.4.3.1. Méthode physico-chimique: coagulation – floculation .....	17
I.4.3.2. Méthodes chimiques .....	18

## **CHAPITRE II : PROCÉDES D'OXYDATIONS AVANCÉS**

INTRODUCTION .....	19
II.1. LES RADICAUX HYDROXYLES .....	20
II.2. LES PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉS.....	20
II.2.1. Les procédés d'oxydation homogène .....	22

II.2.1. 1.Ozonation (O <sub>3</sub> ) .....	22
II.2.1. 2.Peroxonation O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	22
II.2.1.3. Procédé Fenton (Fe <sup>2+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....	23
II.2.2. Procède photochimique homogène UV .....	24
II.2.2.1. Photodissociation directe (UV .....	24
II.2.2.2. Photolyse de l’ozone (UV/O <sub>3</sub> ) .....	24
II.2.2.3. Photo Fenton .....	25
II.2.2.4. Plasma d’air humide .....	26
II.3. Définition du plasma .....	28
II.4. Classification des plasmas .....	28
II.4.1. Les plasmas thermiques .....	29
II.4.2. Les plasmas non thermiques (froids) .....	29
II.4.3. Les plasmas tièdes .....	30
II.4.3. 1.Décharge glissante .....	33
II.5. Oxydation photocatalytique .....	32
II.5.1. La Catalyse .....	34
II.5.2. Le dioxyde de titane.....	35
II.5. 3.le principe de la photocatalyse hétérogène .....	39
II.5.4. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.....	42
II.5.4.1. Influence d’accepteurs d’électrons (O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , ... ).....	42
II.5.4.2.Influence du pH .....	44
II.5.4.3.Influence de la concentration en catalyseur .....	46
II.5.4.4.Influence de la concentration initiale en polluant.....	47

# LA PARTIE EXPÉRIMENTAL

## CHAPITRE III : Techniques analytiques - Optimisation du glidarc

INTRODUCTION .....	58
III.1. Méthodologie.....	58
III.1.1. Dispositif du GLIDARC.....	58
a) Dispositif avec réacteur ouvert.....	58
b) Dispositif avec réacteur fermé : .....	58
III.2. Méthodologie analytique .....	62
III.2.1.Principe de la spectrophotométrie UV /Visible.....	62
III-2-2- Demande Chimique en Oxygène (DCO) .....	63
III.2.3. Dosage des nitrites – méthode de ZAMBELLI.....	65
III.2.4. Dosage des nitrates- Méthode de salicylate de sodium.....	68
III.3. Evolution et quantification des nitrites et des nitrates générés par le glidarc .....	70
III.3.1. Suivi du pH.....	71
III.3.2. Evolution des nitrites dans l'eau distillée.....	72
III.3.2.1. Analyse par UV/Visible .....	72
III.3.2.2. Analyse colorimétrique .....	73
III.3.3. Evolution des nitrates dans l'eau distillée .....	74
III.3.3.1. Analyse par spectroscopie UV/Visible.....	74
III.3.3.2 Analyse colorimétrique .....	76

## Chapitre IV Traitement des colorants par plasma d'air humide

INTRODUCTION .....	77
IV.1. Généralités sur le vert de malachite .....	77

IV. 2. Étude spectrophotométrique UV/Visible de vert de malachite.....	79
IV.3. Courbe d'étalonnage .....	79
IV.4. Traitement du colorant vert de malachite par plasma d'air humide sans TiO <sub>2</sub> .....	80
IV.4.1. Préparation des solutions .....	80
IV.4. 2. Etude spectrophotométrique des échantillons traités .....	81
IV.4.3. Etude de la dégradation du V.M.....	83
IV.4.4. Étude des paramètres cinétiques .....	84
IV.5. Traitement de vert de malachite par plasma d'air humide en présence de TiO <sub>2</sub> .....	86
IV.5.1. Optimisation de la quantité de TiO <sub>2</sub> .....	86
IV.6. Traitements plasmagènes du colorant azoïque « Orange II » .....	91
IV.6.1. Généralités sur l'orange II.....	91
IV.6.2. Courbe d'étalonnage .....	93
IV.6.3. Traitement du colorant Orange II sans TiO <sub>2</sub> .....	95
IV.6.4. Traitement du colorant Orange II en présence de TiO <sub>2</sub> .....	101
IV.7. Traitement plasmagène du mélange (VM-AO7) ....	107
IV.7.1. Courbe d'étalonnage .....	109
IV.7. 2. Traitement d'un mélange de colorants en présence de TiO <sub>2</sub> .....	112
CONCLUSION GENERALE .....	115
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	117

## REMERCIEMENTS

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

Ce 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 **A. ADDOU**.

Mes vifs remerciements vont tout d'abord à Monsieur le Professeur **A. ADDOU**, 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. Merci

Je tiens à formuler un immense merci à Monsieur **R. M. GHEZZAR** mon Encadreur, , Maître de Conférences A à l'université de Mostaganem, pour les conseils et l'aide qu'il m'a apporté au cours de ce travail sans lesquels je n'aurais pu mener à bien ce travail. Qu'il soit assuré ici de mon entière gratitude.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur **A. FEDDAG**, Maître de Conférences A à l'université de Mostaganem, pour avoir accepté de présider le jury.

Je suis honoré de la présence au jury de Monsieur **A. CHOUAIIH**, Maître de conférences A à l'université de Mostaganem. Je le remercie vivement d'avoir accepté de juger ce travail et je lui exprime toute ma reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à ce mémoire.

Mes sincères remerciements à Madame **A. BAGHDAD** Maître de Conférences A à l'université de Mostaganem pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie très chaleureusement Mademoiselle **F.ABDELMALEK**, Professeur à l'Université de Mostaganem, pour toute l'aide qu'elle m'a apportée pour mes expériences.

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

Je voudrais également remercier toute l'équipe de S.T.E.V.A, Monsieur et Madame Monsieur Dr D.R. MEROUANI et Mademoiselle N.HADDOU pour m'avoir aidé. Merci à tous pour les coups de main qu'ils m'ont apporté pour mener à bien ce travail. Merci essentiellement aux filles du laboratoire pour l'ensemble des conseils pratiques qu'elles m'ont donné. Merci à toute l'équipe d'avoir été là quand j'en avais besoin.

# Dédicaces

*Avec l'aide de Dieu tout puissant, j'ai pu achever ce modeste travail que je dédie :  
A la personne importante de ma vie dont l'affection, l'amour et les conseils m'ont toujours aidé. A celle qui a sacrifié sa vie pour mon éducation : ma mère.*

*Merci « maman » de m'avoir soutenu dans les moments les plus durs, pour votre patience illimitée.*

*A Mes deux frères*

*A mes sœurs*

*A mes deux belles sœurs*

*Mes neveux*

*Mes nièces*

*Et spécial merci à Monsieur*

*Benchhida Mansour*

*Et monsieur Messaoudi Toufik*

*A toute ma promotion 2011-2012.*

*A tous ceux qui me sont chers.*

**Khelloul Nawel**

# RÉSUMÉ

---

## Résumé

Les colorants textiles sont classés parmi les composés organiques réfractaires et non biodégradables. Ils représentent un danger potentiel pour l'homme et l'environnement.

La nécessité de trouver des technologies nouvelles, efficaces et économes d'énergie permettant de réduire la pollution existante devient impérative. Parmi celles-ci les techniques basées sur des décharges électriques et classées parmi les procédés d'oxydation avancée, ont fait leurs preuves au laboratoire pour la destruction de composés organiques usuels et d'un grand nombre de composés récalcitrants. L'une d'elles, la décharge glissante ou « glidarc », est particulièrement bien adaptée à l'environnement industriel avec des coûts de fonctionnement et d'investissement modestes pour une efficacité notable. Elle est capable d'assurer le traitement de liquides organiques purs ou de solutés.

Ce travail a été effectué dans le domaine de la dépollution des eaux par les procédés d'oxydation avancés, en particulier la photocatalyse en milieux hétérogènes (photocatalyse à base de  $\text{TiO}_2$ ). Nous avons entrepris notre étude sur deux colorants l'Orange II et le vert de malachite en présence d'un catalyseur  $\text{TiO}_2$  que nous avons suivi par la mesure l'absorbance aux longueurs d'ondes caractéristiques au 484 et 617 nm respectivement. Les résultats obtenus nous ont permis de montrer que ces colorants disparaissent totalement dans la solution. Le suivi de la DCO diminue en fonction du temps.

Au cours de cette étude, nous avons montré également qu'un mélange de deux colorants subit aussi une élimination totale. Le traitement du mélange (Orange II +vert de malachite) par plasma catalytique a permis de décolorer 76.18% et 81.07, respectivement après 120 minutes de traitement, et d'atteindre un taux d'abattement du DCO de 86.2% après 2 heures de traitement.

Nous avons pu conclure que la photocatalyse hétérogène sur le  $\text{TiO}_2$  est un procédé efficace pour le traitement des eaux colorées dans nos conditions expérimentales.

**Mots clés:** Plasma, Glidrac II, mélange, dioxyde de titane.

# RÉSUMÉ

---

## Summary

Textile dyes are classified as refractory organic compounds and non-biodegradable. They represent a potential danger to humans and the environment.

The need for new technologies, effective and energy efficient to reduce the pollution becomes imperative. Among these techniques based on electrical discharges and classified as advanced oxidation processes, proven in the laboratory for the destruction of common organic compounds and a large number of recalcitrant compounds. One of them discharge slippery or "glidarc" is particularly well suited for industrial environments with operating costs and modest investment for a notable efficiency. It is capable of processing liquid or pure organic solutes

This work was carried out in the field of pollution of waters by advanced oxidation processes, particularly in environments heterogeneous photocatalysis (TiO<sub>2</sub> photo catalysis based). We began our study of the two dyes Orange II and malachite green in the presence of a catalyst TiO<sub>2</sub> we followed by measuring the absorbance at characteristic wavelengths at 484 and 617 nm respectively. The results have shown that these dyes are entirely in the solution. Monitoring of COD decreases with time.

In this study, we also showed that a mixture of two dyes is also subject to elimination. Treatment of the mixture (Orange II + malachite green) catalytic plasma has 76.18% and 81.07 discolor respectively after 120 minutes of treatment and achieve a rate of reduction of COD of 86.2% after 2 hours of treatment.

We concluded that the heterogeneous photocatalysis on TiO<sub>2</sub> is an efficient method for the treatment of colored water in our experimental conditions.

**Keywords:** Plasma, Glidrac II, mixture, titanium dioxide.

### ملخص:

تصنف الأصباغ الغزل والنسيج والمركبات العضوية وغير القابلة للتحلل الحرارية على أنها تمثل خطرا محتملا على البشر والبيئة.

ثم إن الحاجة إلى تقنيات جديدة وفعالة في استخدام الطاقة للحد من التلوث القائم أصبح ضروريا وكذا من بين هذه التقنيات تلك التي تعتمد على شحنات كهربائية، وتصنف على أنها عمليات الأكسدة المتقدمة، وثبت في المختبر إمكانية تفكيك المركبات العضوية المشتركة وعدد كبير من المركبات المتمردة.

وبشكل خاص إن واحدة منها أو ما يدعى بانزلاق التفريغ "glidarc" المتعلق بالبيئات الصناعية ومع حساب تكاليف التشغيل والاستثمار لفعالية كبيرة ولو بشكل متواضع فهي قادرة على معالجة السوائل أو المواد المذابة العضوية الصافية

وقد تم هذا العمل في مجال تلوث المياه بواسطة عمليات الأكسدة المتقدمة، وخاصة في البيئات غير المتجانسة بتوفير تقنية التحفيز ضوئي (ti o2)

حيث بدأنا دراستنا على نوعين من الملونات وهما الأصبغة البرتقالية والمواد المسرطنة في وجود حافظ TiO2 و تابعنا من خلال قياس القدرة الامتصاصية عند أطوال موجية مميزة في 484 و 617 نانومتر على التوالي.

النتائج أظهرت أن التجربة السابقة تؤدي إلى إخفاء هذه الأصباغ في المحلول المتشكل وذلك بعد الرصد التدريجي وبمرور الوقت.

هذه الدراسة أظهرت أيضا أن المزيج المتكون من اثنين من الأصباغ البرتقالي الثاني + والملاشيت الأخضر) أيضا تم اختفائه نهائيا بعد معالجة الخليط (البلازما الحفاز سمح زوال اللون بنسبة 76،18 و 81،07% على التوالي بعد 120 دقيقة من المعالجة وتحقيق معدل 86.2% من DCO و بعد 2 ساعة من المعالجة.

خلصنا في الأخير الى أن التحفيز ضوئي غير المتجانس في TiO2 هو إجراء فعال لمعالجة المياه الملونة في ظل الظروف المخبرية التي أعدناها.

كلمات البحث: البلازما، Glidrac الثاني، خليط، ثاني أكسيد التيتانيوم.

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

Tout le monde s'accorde aujourd'hui à dire que notre planète tourne mal. Dans un proche avenir elle sera confrontée à une hausse drastique des besoins en eau. Ceci commence d'ailleurs déjà à se faire sentir dans certaines régions du globe. Or si on en arrive là aujourd'hui, c'est à cause de notre comportement irresponsable vis-à-vis de cette nature que nous n'avons pas respectée à sa juste valeur. En effet, avec le progrès technologique conjugué à un accroissement démographique, la demande en eau n'a fait qu'augmenter. Or, si le volume d'eau qui couvre la surface de la terre est resté constant via son cycle naturel évaporation/condensation, la qualité de la partie disponible, et potentiellement utilisable, par l'homme (0,1%) n'a cessé de se dégrader et parfois d'une manière irréversible. Le temps où la nature s'auto-épure est révolu. Cette capacité génératrice est dépassée à cause de nos rejets toxiques liquides, solides ou gazeux, de plus en plus importants.

Les industries du textile consomment de grandes quantités d'eau et de produits chimiques. Les flux d'eaux usées de l'opération de teinture des textiles contiennent des colorants non utilisés et des produits chimiques auxiliaires ainsi que de grandes quantités d'eau. La présence de colorants dans les sources d'eau est, tout d'abord, esthétiquement inacceptable et peut être visible à une concentration aussi faible que 1 ppm.

Une variété de nouveaux colorants organiques synthétiques sont largement utilisés par les industries du textile, cependant, l'élimination des eaux usées contenant un colorant devient un problème environnemental majeur, car la plupart des produits chimiques sont bio réfractaires, composés organiques. En présentent une toxicité non négligeable, et la résistance conventionnelle des méthodes biologiques.

De nombreux procédés chimiques ou encore physiques sont en application. Cependant, chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients.

Parmi elles, les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) occupent une place importante. En effet, elles s'avèrent très intéressantes pour la dégradation de molécules organiques récalcitrantes. Ces techniques sont complémentaires aux méthodes habituelles de floculation, précipitation, adsorption sur charbon actif ou procédés membranaires. L'oxydation avancée a pour but la minéralisation complète des polluants aqueux en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et autres composés minéraux tels que  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , etc.

## Introduction générale

---

Parmi les POA, on distingue la photocatalyse hétérogène utilisant le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ). Son utilisation comme catalyseur dans les traitements plasmagène, rend ce procédé à décharge électrique « glidarc » plus efficace.

L'objectif de cette étude est de montrer l'intérêt du procédé d'oxydation avancée plasma non thermique d'air humide sur la dégradation des colorants de textile. Dans ce contexte, l'étude a porté sur l'oxydation de deux colorants et de leur mélange. Le premier azoïque l'Acide Orange II (AO7) et le deuxième cationique le vert de malachite (VM). Les colorants en question, ont été choisis pour leur forte utilisation dans l'industrie de textile.

Le plasma utilisé est généré par le glidarc de deuxième génération. Ce procédé électrique faisant partie des POA, a été utilisé seul et combiné avec le  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 sous sa forme granulaire. Ce travail est structuré en deux grandes parties. La première est consacrée à une étude bibliographique sur les colorants de textile, leur classification et leur impact environnemental. Puis il sera présenté une synthèse bibliographique sur les procédés d'oxydation avancée (POA) qui sont caractérisés par la production des radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ) et finalement une synthèse sur les plasmas.

Dans la deuxième partie, et particulièrement dans un chapitre à part, est présenté l'ensemble des méthodes expérimentales et l'optimisation du dispositif plasmagène. Dans un autre chapitre il sera question de présenter les résultats obtenus sur l'étude de la dégradation d'un colorant azoïque (AO7) et vert de malachite et du mélange de ces colorants par plasma d'air humide seul et en présence du photocatalyseur. Le mémoire se termine par une conclusion générale englobant l'essentiel des résultats enregistrés dans les différentes expérimentations.

## Chapitre I

### Les colorants chimiques

#### INTRODUCTION

De tout temps, l'homme a utilisé les colorants pour ses vêtements, pour sa nourriture et pour la décoration de son habitation. Ainsi, dès l'antiquité, il a su extraire les matières colorantes à partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin extrait de la cochenille. Ceci a permis le développement du commerce entre les différentes peuplades de l'époque. L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX<sup>ème</sup> siècle. Ils furent ensuite progressivement remplacés par des colorants synthétiques, lesquels sont mieux adaptés à de nombreux usages particuliers (en 1988, la production française a été de 46500 tonnes). Le procédé de fabrication de ces composés repose sur les amines benzéniques (anilines, naphtylamine) qui aboutissent à des réactions de diazotation et de copulation. <sup>[1]</sup>

Les origines de la teinture remontent à l'antiquité égyptienne. A cette époque, les Égyptiens teignaient leurs tissus en rouge ou en bleu en utilisant les matières naturelles. Les peintures rupestres, les hiéroglyphes égyptiens, les enluminures et étoffes du moyen âge, attestent de l'importance de la couleur dans toutes les époques de l'Histoire.

Ces colorants sont difficiles à dégrader à cause de leurs structures complexes et de leurs propriétés xénobiotiques. La présence de colorants dans l'eau, même à basse concentration, est très visible et indésirable. Elle réduit la pénétration de la lumière, ce qui donne des effets dérogatoires sur la photosynthèse.

#### I. GÉNÉRALITÉS SUR LES COLORANTS

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores.

La molécule colorante est un chromogène. Plus un groupement chromophore donne

facilement un électron, plus la couleur n'est intense. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons  $\pi$  conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule <sup>[2]</sup>.

### I.1. Définition

Un colorant est une substance chimique colorée capable de transmettre sa coloration à d'autre corps. C'est un composé organique insaturé et aromatique.

Les premières matières colorantes étaient d'origines végétales (garance, indigo, gaude..) ou même animales (carmin tiré de la cochenille). A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes employées sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille <sup>[3]</sup>.

Les matières colorantes se divisent en deux grands groupes définis par la norme DIN 55944 (nov. 1973. Matières colorantes ; classification)

**Colorant :** — matière colorante sous forme de poudre,  
— de couleur ou noir,  
— soluble dans les solvants et les substrats ;

**Pigment :** — matière colorante sous forme de poudre,  
— de couleur, blanc ou noir,  
— insoluble dans les solvants et les substrats.

Un colorant possède généralement une très grande aptitude à se fixer par teinture ou impression sur la plupart des textiles. C'est le plus souvent un composé organique.

Sa couleur dépend essentiellement de sa structure : tous comportent plusieurs liaisons conjuguées, elle est liée au phénomène d'absorption du rayonnement de la lumière <sup>[4]</sup>.

La transformation de la lumière blanche en lumière colorée, par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes non saturés appelés « chromophores ». D'autre

groupes d'atomes du chromogène intensifient ou changent la couleur due au chromophore dit « auxochromes » <sup>[5, 6]</sup>.

## I.2. Nature des colorants

On définit le plus souvent une substance colorante par sa capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible de la lumière. Tous les composés répondant à cette définition se différencient par leurs structures chimiques, organique inorganique, ou par leurs origines, naturelle ou synthétique. Cependant, la distinction faite entre colorant et pigment est bien plus importante. Puisqu'elle tient compte de l'interaction entre la matière colorante et le substrat. Les pigments ont la particularité d'être insolubles dans le milieu où ils sont appliqués. Ce qui nécessite de faire appel à des produits auxiliaires pour assurer la cohésion avec le support. En revanche, les colorants présentent une certaine affinité vis-à-vis des matériaux à teindre, ce qui se traduit par une montée progressive, suivie d'une fixation de la substance colorante sur le substrat <sup>[7]</sup>.

Il existe deux types de colorants :

### *a) Colorants naturels*

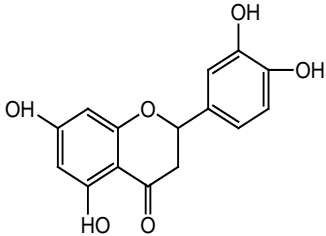
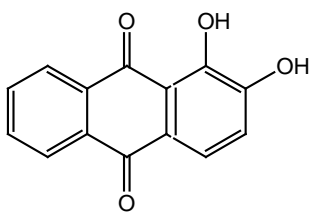
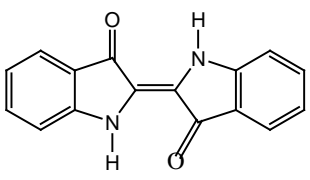
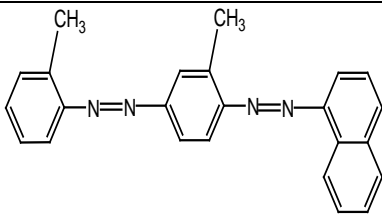
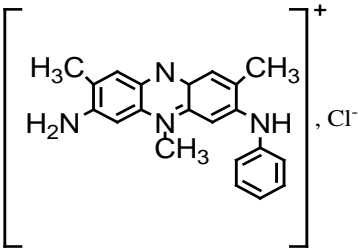
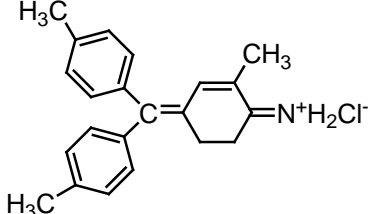
Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques. Les colorants naturels sont extraits des plantes, des arbres, des lichens ou insectes et des mollusques. Les colorants jaunes sont les plus nombreux.

On rencontre deux catégories de colorants naturels : les colorants à mordant et les colorants de cuve. Seuls les premiers sont peu solubles dans l'eau.

### *b) Colorants synthétiques*

Les colorants synthétiques ont progressivement supplantés les colorants naturels. La Mauvéine, le premier colorant de synthèse a été découvert, par hasard, par le chimiste Britannique W.H.Perkin en 1856 <sup>[8]</sup>. Obtenue à partir de l'aniline tirée du goudron de houille par action de l'acide sulfurique en présence de bichromate de potassium, elle teint la soie en violet. Le tableau .I.1 rassemble quelques structures chimiques de colorants naturels et synthétiques <sup>[9]</sup>.

Tableau. I.1. Quelques types de colorants naturels et synthétiques. [10]

Origines	Source	Colorant	Coloration	Structure
Végétales	Gaude (Resedanutéol)	Lutéal	Jaune	
	Racine de la garance (Rubiaticocum)	Alizarine	Rouge	
	Indigotier et Isatis	Indigo	Bleu	
Animales	Cochenille (Coccus cacti)	Rouge Ecarlate	Rouge	
Synthèse	Réactions de la Synthèse	Mauvéine	Violet	
		Fushine	Rouge	

### I.3. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon une classification chimique ou une classification tinctoriale.

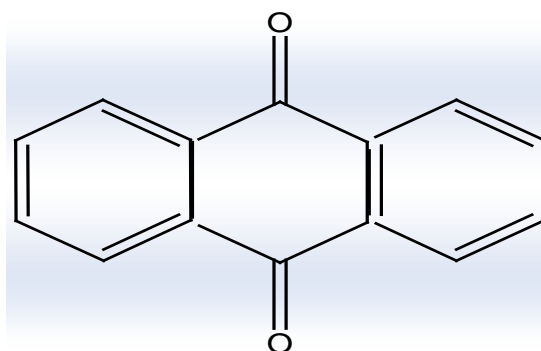
La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore (Swamy, 1998).

La classification tinctoriale est basée sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome.

#### I.3.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

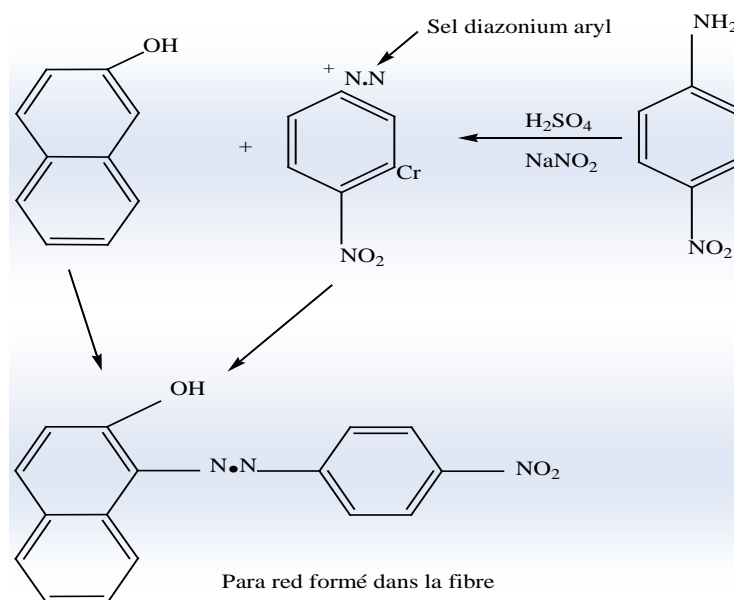
1. *Colorants anthraquinoniques* : Sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino <sup>[11]</sup>.



**Figure .I.1.** Squelette anthraquinonique.

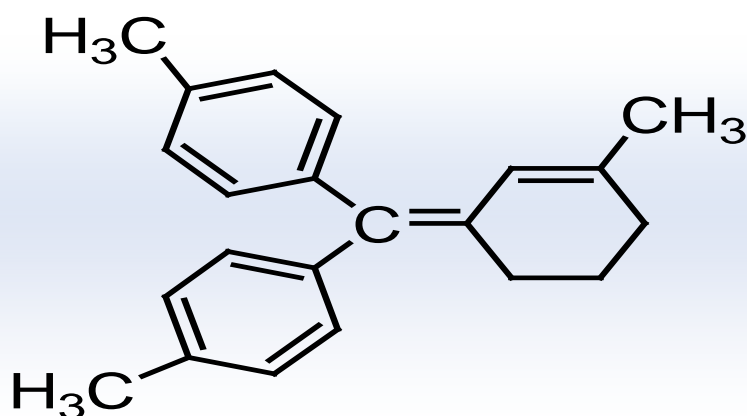
2. *Colorants azoïques* : Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'elle représente plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15% des quantités initiales sont perdues durant les

procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation <sup>[12]</sup>.



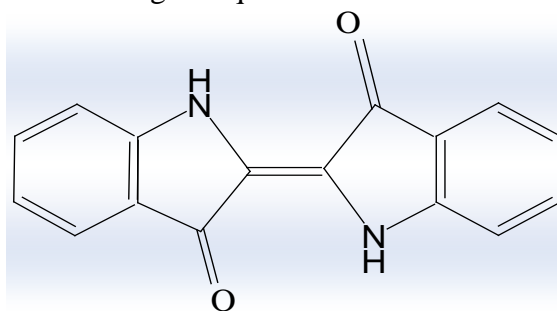
**Figure .I.2.** Squelette azoïque.

3. *Colorants du diphenylméthane et du triphenylméthane* : Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinonique, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille.



**Figure .I.3.** Squelette triphénylméthane.

4. *colorants indigoïdes* : Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux <sup>[13-14]</sup>.



**Figure .I.4.** Squelette indigoïde.

5. *colorants nitrés et nitrosés* : Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) <sup>[15]</sup>.

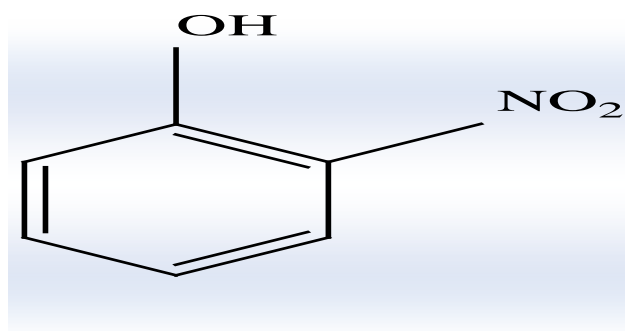


Figure .I.5. Squelette de nitrosés.

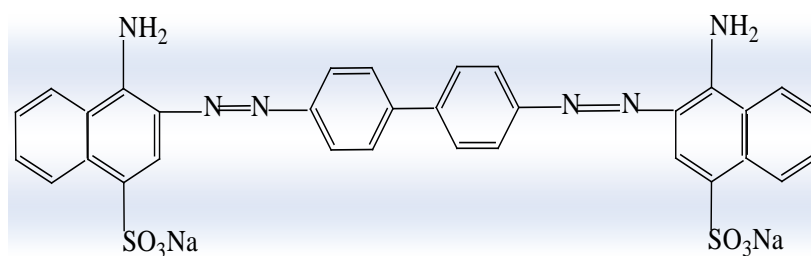
6. *Les colorants xanthène* : dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.
7. *Les phthalocyanines* : ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

### I.3.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes <sup>[16]</sup>.

#### I.3.2.1. Colorants solubles dans l'eau

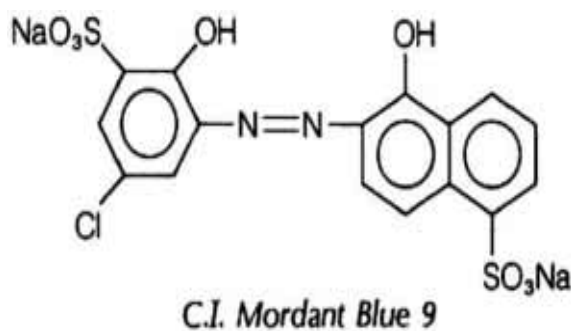
*a) colorants acides ou anioniques* : Ce sont des colorants qui comportent une ou plusieurs fonctions acides surtout : COOH, SO<sub>3</sub>H et SO<sub>3</sub>Na. La fonction acide joue le rôle d'élément solubilisant, car elle facilite l'ionisation de la molécule du colorant au sein du solvant <sup>[17]</sup>.



**Figure .I.6.** Squelette de Rouge Congo.

*b) Colorants basiques ou cationiques :* Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

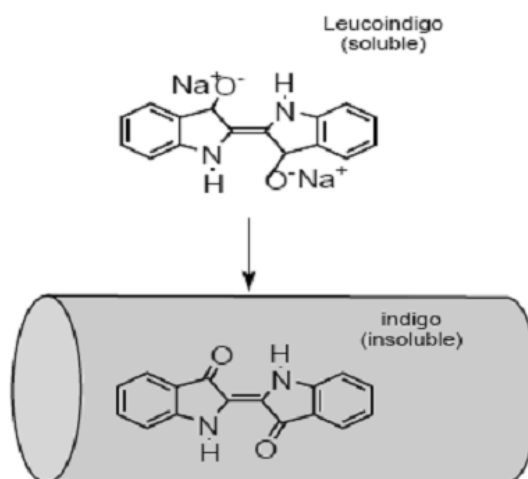
*c) les colorants à mordant :* Ce terme générique a des origines très anciennes : en effet, un grand nombre de colorants naturels ne pouvait se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé mordantage, consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co, Cr) avec lesquels les colorants pouvaient ensuite former une laque insoluble solidement fixée à la matière textile. Le chrome est, en fait, le métal le plus utilisé, si bien que les colorants à mordant sont souvent appelés colorants au chrome ou colorants chromatables. Ce sont des colorants solubles dont la particularité est de pouvoir former des complexes avec les ions métalliques, par exemple par l'intermédiaire de deux groupes hydroxy proches l'un de l'autre <sup>[18]</sup>.



**Figure .I.7.** Squelette de C.I. Mordant bleu 9.

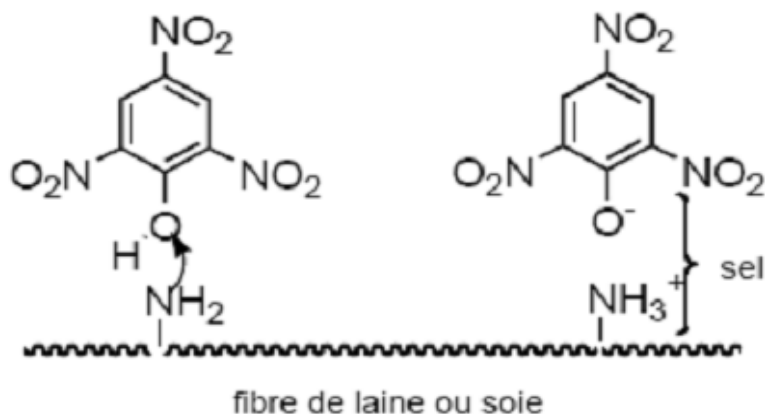
*d) colorants réactifs* : Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Ils doivent leur appellation à leur mode de fixation à la fibre. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactifs de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [19, 20, 21].

*e) Les colorants de cuve* : Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.



**Figure. I.8.** Squelette d'un colorant de cuve.

*f) Les colorants directs* : Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.



**Figure .I.9.** Squelette d'un colorant direct.

**I.3.2.2. Colorants insolubles dans l'eau :** Ils sont désignés par le terme de colorants plastosolubles. Ces colorants ont été créés après les difficultés rencontrées avec la teinture des acétates de cellulose. Il existe d'ailleurs plusieurs autres classes de colorants insolubles dans l'eau, exemple : colorants de cuve, colorants au soufre, colorants d'oxydation <sup>[22,23]</sup>.

#### I.4.Utilisation des colorants

Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants (Crepy, 2004) :

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ...).
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants)
- Dans l'industrie des cosmétiques.
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles.
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

##### 1.4.1. Toxicité des colorants

La prise de conscience, quant à la dangerosité de certains colorants, a commencé vers 1890 où l'on surveillait essentiellement les teneurs en cuivre, en arsenic et en plomb

dans les colorants synthétiques ou minéraux. Cependant, bien que des toxicologues aient auparavant mis en évidence chez des animaux le risque de cancer lié à l'ingestion de certains colorants azoïques rouges, ce n'est qu'après la Seconde Guerre Mondiale que de sérieux tests biologiques ont abouti à la remise en cause de la plupart des colorants utilisés. Dès lors, une réglementation plus exigeante a été instaurée entre 1940 et 1960, induisant la décroissance du nombre de colorants portés sur les listes d'autorisation. En 1960, tout colorant mis sur le marché est systématiquement soumis à des tests toxicologiques.

Le caractère électro-attracteur des groupes azo, génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies [24].

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. L'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [25, 26].

Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment indirectement par leurs dérivés amines [27]. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules [28] et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène [29, 30].

#### **I.4.2.. Pourquoi les rejets textiles sont-ils dangereux ?**

##### **Les dangers évidents**

**Eutrophisation:** Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux, introduits en quantité trop importante, peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

**Sous-oxygénation:** Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan <sup>[31]</sup> estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

**Couleur, turbidité, odeur:** L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al <sup>[32]</sup> ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5 10-6g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

### Les dangers à long terme

La persistance: Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles <sup>[33]</sup>. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique:

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant,
- Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

**Bioaccumulation:** Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

**Cancer :** Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est <sup>[34]</sup>. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation: amine cancérigène pour les azoïques <sup>[26]</sup>, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes <sup>[35]</sup>.

**Sous produits de chloration (SPC):** Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanés (THM) <sup>[35]</sup> pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développements de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme <sup>[36,37]</sup>.

#### **I.4.3. Procédés conventionnels de traitement des colorants**

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley <sup>[38]</sup> et Kurbus et al. <sup>[39]</sup> se divisent en trois types :

##### **a) Méthodes biologiques**

Basé sur les microorganismes en milieu aérobie (présence d'oxygène) ou anaérobie (absence d'oxygène), le traitement biologique est une méthode qui pourrait être nécessaire à la dégradation de composés organiques synthétiques tels que les colorants. Ce procédé peut conduire soit à une biodégradation totale avec formation de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O, soit à une biodégradation incomplète, pouvant aboutir à un composé ayant une structure différente du produit parent. Cependant, les colorants synthétiques utilisés dans le textile se sont avérés résistants à la biodégradation <sup>[40]</sup>. Une décoloration de l'ordre de 22% a été obtenue par traitement biologique pour des colorants employés dans la teinture des fibres polyester et du coton <sup>[40]</sup>.

Le traitement biologique est souvent caractérisé par des mesures de la D.B.O (demande biologique en oxygène) et de la D.C.O (demande chimique en oxygène). Ainsi, en situation d'anaérobie, le rendement d'élimination est de 80% pour la D.C.O dans le cas des effluents chargés (0,8kg/m<sup>3</sup>). Ce rendement n'est que de 50% pour des effluents encore plus chargés.

Toutefois, il convient de signaler, qu'une élimination totale de certains colorants a pu être obtenue, en utilisant une bactérie du type "Aeromonas hydrophila Var.24B".

Cependant, ce microorganisme est sensible vis-à-vis des colorants contenant les groupements COOH <sup>[41]</sup>. Des travaux récents menés sur l'élimination de colorants industriels rouges, bleus et jaunes (structure et poids moléculaire inconnues) par biodégradation sur boue activée, ont permis de montrer que l'élimination de ces substrats, par le procédé biologique, est insignifiante devant celle de POAs .

### **b) Méthodes physiques**

#### **b<sub>1</sub>) Adsorption sur charbon actif et autres matériaux**

L'adsorption est transfère de pollution de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon activé est l'adsorbant le plus utilisée pour la réduction de la couleur, mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorants (cationiques, à mordant, colorants dispersés, de cuve et réactifs <sup>[42]</sup>, pour un type donné de carbone, dans une certaine gamme de pH <sup>[43]</sup> et pour une concentration en impuretés relativement constante afin de prévenir un relargage dans l'effluent. De plus, ces techniques non destructives requièrent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides. Dans la plupart des cas, les résidus solides sont répandus dans de remblais, mais des dispositions particulières doivent être prises à l'égard des organiques qui peuvent lixivier avec le temps.

#### **B<sub>2</sub>) Filtration sur membrane**

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques.

### **I.4.4. Méthode physico-chimique: coagulation – floculation**

Processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration, puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficace pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques <sup>[44, 45]</sup>. Par ailleurs, la coagulation - floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles

dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

### Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour :

- ✓ le traitement des organiques dangereux présents en faibles concentrations,
- ✓ en prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante
- ✓ le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation
- ✓ en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique.

Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont  $H_2O_2$  et le Chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie. Mais l'oxydation seule par  $H_2O_2$  n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Hamada et al. ont proposé de traiter les colorants azoïques par hypochlorure de sodium. Cependant, si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanés comme sous-produits de dégradation lesquels sont cancérigènes pour l'homme .<sup>[46]</sup>

## Chapitre II

### Les procédés d'oxydation avancée

#### INTRODUCTION

Un grand nombre de procédés physiques, chimiques, photochimiques et électrochimiques ont été utilisés pour le traitement des eaux polluées par des composés organiques réfractaires, toxiques et non biodégradables, issues des activités industrielles qui génèrent selon le ou les types de fabrication des rejets polluants continus ou discontinus d'une extrême diversité.

Les POA sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles ( $\text{HO}^\bullet$ ) à température ambiante. Le développement des POA pour le traitement des eaux contaminées par les matières organiques, est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la rapidité de réaction des  $\text{HO}^\bullet$ . Les radicaux libres  $\text{HO}_2^\bullet$  et leur base conjuguée  $\text{O}_2^{\bullet-}$  sont également utilisés dans les processus de dégradation, mais ces radicaux sont moins réactifs que les radicaux libres hydroxyles <sup>[47]</sup>.

Les radicaux hydroxyles ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux car ils répondent aux critères suivants <sup>[48]</sup> :

- ne pas induire de pollution secondaire,
- ne pas être toxique,
- ne pas être corrosif pour les équipements,
- être le plus rentable possible,
- être relativement simple à manipuler.

Les POA peuvent être regroupés en six grandes catégories :

- Les procédés d'oxydation homogène : Les radicaux sont générés par une réaction chimique ; Fenton, ozone à pH élevé ou  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ .
- La photolyse homogène UV : ces procédés emploient la photolyse UV de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et/ou  $\text{O}_3$  en solution homogène pour générer les radicaux  $\text{HO}^\bullet$ .

- La photocatalyse hétérogène : Une source lumineuse induit des réactions photo-électrochimiques à la surface d'un photocatalyseur semi-conducteur tel que  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ...
- La radiolyse : Des espèces  $\text{HO}\bullet$ ,  $\text{H}\bullet$ ,  $\text{e}_{\text{aq}}^-$  sont produites par irradiation de forte énergie (rayon  $\gamma$ ) des solutions à traiter.
- Les procédés électrochimiques d'oxydation : les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie (Electro-Fenton), à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau).
- Procédés électriques et sonochimiques : ce sont des procédés basés sur une alimentation électrique en forte différence de potentielle, les radicaux sont formés à partir d'une décharge électrique (plasma) ou une irradiation ultrasonique.

## II.1.LES RADICAUX HYDROXYLES

Le radical hydroxyle est l'un des plus puissants oxydants <sup>[49]</sup>; son potentiel redox standard est de 2,56 V/ENH en milieu acide. Il est extrêmement réactif, sa durée de vie dans l'eau est de 2 nS et son rayon de diffusion est de l'ordre de 20 Å <sup>[50]</sup>.

Au cours des réactions entre radicaux hydroxyles et les ions inorganiques, les électrons se déplacent à partir des ions vers les radicaux. Avec les molécules organiques, le radical hydroxyle réagit comme agent électrophile et intervient au niveau des liaisons insaturées (cycles aromatiques, alcènes). Les radicaux  $\text{HO}\bullet$  arrachent les atomes hydrogènes des molécules organiques.

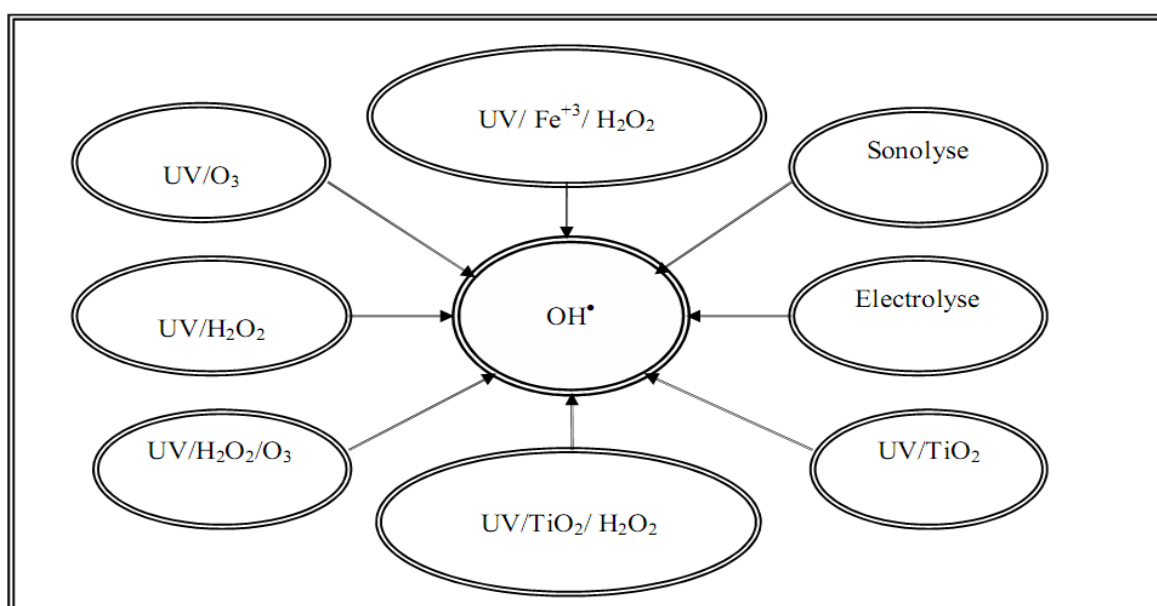
## II.2.LES PROCEDES D'OXYDATION AVANCEES

Durant ces deux dernières décennies, de nouvelles réglementations concernant les produits toxiques sont devenues nécessaires étant donné l'augmentation des risques sur la santé publique et sur l'environnement. Plusieurs technologies de traitement ont été alors développées dans le but de faire face à ces problèmes. Parmi ces technologies, on note les Procédés d'Oxydation Avancée (POA). Les POA sont basés sur la génération et l'utilisation d'un oxydant très fort qui est le radical hydroxyle  $\text{HO}\bullet$ . Ce dernier peut être produit par différents procédés, chimique, photochimique biologique, électrochimique, etc <sup>[51]</sup>.

Ces POA peuvent être classées selon la phase de réaction (homogène ou hétérogène) tableau (II.1.) [52]

**Tableau .II.1 : classification les différent POA**

Phase hétérogène	Phase homogène
La photocatalyse hétérogène (TiO <sub>2</sub> /UV)	UV
La radiolyse	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV (Photochimie assisté)
Oxydation par voie humide	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Fe <sup>2+</sup> / UV : Photo Fenton
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / (Fe <sup>3+</sup> )/UV Photo Fenton
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Fe(II) (Fenton)
	Photolyse de l'ozone (O <sub>3</sub> /UV)
	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	Photo-peroxonation (O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV)
	Les procédés électrochimiques d'oxydation



**Figure. II.1.** Principaux processus d'oxydation avancés (POA).

**.2.1. Les procédés d'oxydation homogène****II.2.1.1. Ozonation ( $O_3$ )**

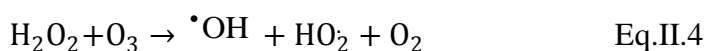
L'ozone, oxydant puissant ( $E^\circ=2.07$  V), se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique (Eq. II.1) et doit être produit impérativement sur le site avant son utilisation, grâce à l'émission d'une décharge électrique sous haute tension sous air sec. Sous atmosphère humide, l'atome d'oxygène réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles (Eq. II.2), en phase aqueuse, l'oxygène se recombine pour produire du peroxyde d'hydrogène (Eq. II.3). L'ozone dégrade les substances organiques dissoutes par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et composés aromatiques ou par réaction indirecte des radicaux libres <sup>[53]</sup>.



L'emploi de l'ozone sur les colorants a montré que les effluents chargés réagissent différemment selon leur composition <sup>[54-55]</sup>. Les rejets contenant des colorants dispersés et soufrés sont particulièrement difficiles à décolorer <sup>[54]</sup>, alors que ceux chargés de colorants réactifs, basiques, acides et directs le sont assez rapidement. Malgré son pouvoir oxydant élevé, une minéralisation complète par ozonation est très difficile <sup>[56-57]</sup>. Le principal désavantage de l'application d'un système d'ozonation aux bains de teinture, outre les capitaux et coûts opératoires élevés imputables à l'énergie électrique consommée et à l'entretien, réside dans la génération de sous-produits de dégradation récalcitrants et toxiques. <sup>[58]</sup> De plus l'ozonation est limitée par la très faible solubilité de  $O_3$  dans l'eau : environ 0,1 mM à 293 K <sup>[59]</sup> et son transfert de masse est un facteur limitant.

**II.2.1.2. Peroxonation  $O_3 / H_2O_2$** 

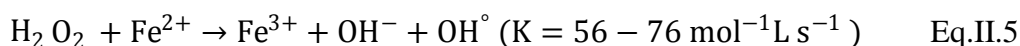
Les radicaux hydroxyles, principaux oxydants de la peroxonation, sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène <sup>[60-61]</sup> :



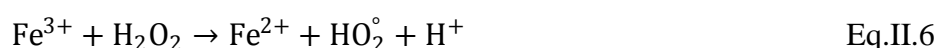
Même si ce procédé est plus efficace que l'ozonation, son efficacité reste limitée par la vitesse de réaction entre  $O_3$  et  $H_2O_2$ . Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation et dépend de nombreux paramètres tels que le pH, la température, les réactions parasites consommant les  $\cdot OH$  et le type de polluant [62]. En revanche, l'ozonation et la peroxonation présentent un avantage par rapport aux procédés utilisant des irradiations UV de pouvoir fonctionner dans une eau à forte turbidité, car le système ne dépend pas de la transmittivité des rayonnements dans l'effluent, alors ce procédé est appliqué dans le traitement des eaux de surface, des eaux souterraines.

### II.2.1.3. Procédé Fenton ( $Fe^{2+} / H_2O_2$ )

L'augmentation du pouvoir oxydant du  $H_2O_2$  en présence de l'ion  $Fe^{2+}$  (réactif de fenton) a été observée en 1894 Fenton [63] en reportant l'oxydation de l'acide tartrique par peroxyde d'hydrogène en présence des ions ferreux. Quarante ans plus tard, Haber et Weiss [64] identifiaient le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction présentée ci-dessous et communément appelée réaction de Fenton [65-66] :

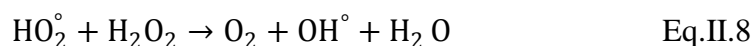
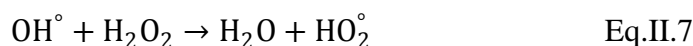


Le fer ferrique formé peut ensuite réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux:



Cette seconde réaction est cinétiquement nettement moins rapide que la première, et présente un optimum en milieu acide. L'étape limitante est la formation initiale d'un complexe hydroperoxyde du fer(III),  $Fe(OOH)^{2+}$ , en milieu fortement acide, alors qu'en milieu faiblement acide ou neutre le fer(III) a tendance à s'hydrolyser.

Dans leur étude sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène par des sels de fer, Haber et Weiss [64] ont observé qu'en présence d'un excès de  $H_2O_2$  par rapport au fer, le peroxyde d'hydrogène se décomposait, générant davantage, d'oxygène moléculaire que de fer ferrique formé. Pour expliquer cela, ils ont suggéré deux réactions intermédiaires qui contribuent à maintenir la réaction en chaîne, en milieu acide:



Toutefois, il faut noter que certains travaux font état d'un autre intermédiaire réactionnel, l'ion ferryle  $\text{FeO}^{2+}$ , formé d'après la réaction II-9<sup>[67-68]</sup>:



Ces réactions sont plus ou moins prédominantes selon les conditions du milieu.

Cependant, la réactivité des radicaux hydroxyles sur les composés organiques n'a été reconnue que dans les années 1930 une fois son mécanisme réactionnel élucidé. De nos jours, le réactif de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) est utilisé pour traiter des eaux usées de différentes compositions contenant des **composés** organiques toxiques non biodégradables et réfractaires (effluents agricoles et industriels, phénols, colorants, rejets d'explosifs etc....) mais aussi des sols pollués.

## II.2.2. Procède photochimique homogène UV

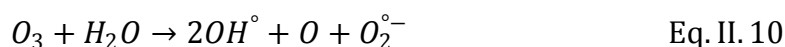
### II.2.2.1. Photodissociation directe (UV)

La photolyse simple consiste en l'irradiation de la matrice par une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisie, afin que l'énergie des photons puisse être absorbée dans le milieu, en particulier par les contaminants à dégrader. En effet, en raison de leur propriété à absorber la lumière UV, de nombreuses molécules sont, soit directement détruites par photolyse, soit activées par les photons.

### II.2.2.2. Photolyse de l'ozone (UV/O3)

Cette méthode est basée sur la production de radicaux hydroxyles à partir de l'ozone<sup>[69-70]</sup>, de l'eau et des photons.

L'ozone en phase gazeuse ou en solution aqueuse absorbe les radiations UV avec un maximum d'absorption à 253,7 nm. Après le fluor, il est l'un des composés chimiques les plus oxydants. Son potentiel redox est de 2,07 V/ENH<sup>[71]</sup>. La photolyse de l'ozone en phase aqueuse produit du peroxyde d'hydrogène suivant la réaction (II.10):



Le peroxyde d'hydrogène ainsi formé peut être photolysé ou décomposé par l'ozone afin de former les radicaux hydroxyles <sup>[72]</sup>. Toutefois, la réaction (II.11.) est largement favorisée.



En présence d'un micropolluant, le système UV/O3 agit suivant différentes voies <sup>[73]</sup>:

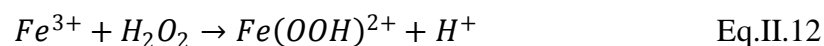
- excitation directe de certains composés par les UV ;
- ozonation directe en présence d'un excès d'ozone ;
- oxydation radicalaire par les HO•;
- entraînement de composés volatils par le gaz;

L'ozone nécessaire à l'oxydation est produit à partir d'un ozoneur qui convertit l'oxygène pur ou atmosphérique en ozone à travers une décharge couronne.

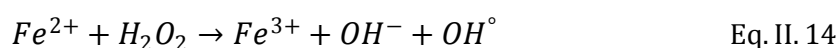
### II.2.2.3. Photo Fenton

L'irradiation UV d'un système Fenton favorise la régénération du fer(II) à partir du fer(III). C'est pourquoi, dans certains cas, le système de Fenton classique (i.e. Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) est mis en œuvre en présence de rayonnements UV. Plus souvent, le fer(II) initial est remplacé par du fer(III) en quantités catalytiques. L'irradiation UV ( $\lambda > 300$  nm) d'un tel système (i.e. Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) permet de générer in situ le fer(II), qui réagit alors de suite avec le peroxyde d'hydrogène pour produire des radicaux hydroxyles, régénérant ainsi le fer(III) dans le milieu. On parle dans ce cas de procédé photo-Fenton <sup>[74]</sup>. Ce système présente l'avantage de limiter les réactions de compétition qui consomment des radicaux et du fer(II).

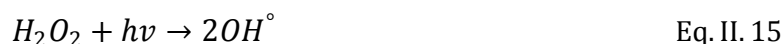
Le fer(III) en présence de peroxyde d'hydrogène forme un complexe en milieu très acide :



Sous l'effet des photons ce complexe génère dans le milieu du fer(II) qui, par réaction avec le peroxyde d'hydrogène présent, permet la production de radicaux hydroxyles selon les réactions :



Parallèlement, une partie de  $H_2O_2$  peut se photolyser pour générer également des  $OH^\bullet$  dans la solution :



Lorsque le pH de la solution augmente (milieu faiblement acide), le fer(III) s'hydrolyse pour donner principalement  $Fe(OH)^{2+}$  (entre pH 2,5 et 5 environ) [75]. De la même manière, celui-ci assure la formation de fer(II) et de radicaux hydroxyles sous l'effet des rayonnements UV grâce à la réaction :



Cette réaction permet d'expliquer la photo-oxydation de composés organiques avec le simple système  $Fe^{3+}/UV$  (i.e. sans ajout de  $H_2O_2$ ). Toutefois, la production de radicaux, et donc la dégradation des polluants, est plus limitée avec un tel système qu'en présence de  $H_2O_2$ . Une fois la production de radicaux initiée, les réactions de propagation et de terminaison sont ensuite similaires à celles du système Fenton. Les contaminants organiques sont dégradés très majoritairement par réaction avec les radicaux hydroxyles, entités les plus oxydantes et les plus réactives présentes dans le milieu.

#### II.2.2.4. Plasma d'air humide

Les performances des réacteurs à décharge dépendent d'un ensemble de paramètres qui gouvernent l'effet escompté, et en premier lieu la nature du gaz plasmagène. Si l'objectif est de détruire, par oxydation, des polluants organiques (dont le potentiel normal d'oxydation  $E^\circ$  ne dépasse que rarement 0,3 V/ESH), il sera intéressant de créer dans la décharge le plus grand nombre possible d'entités oxydantes, et de préférence des entités dont le potentiel  $E^\circ$  est très élevé. Cette dernière condition est réalisée lorsque la décharge est établie dans l'air humide, puisque la vapeur d'eau est alors source de  $OH$ , qui est l'entité la plus oxydante connue après le fluor. [76]

L'analyse spectroscopique d'un panache de plasma d'air humide a montré que les espèces actives prépondérantes présentes étaient effectivement  $OH$  et l'oxyde nitrique  $NO$  dans certaines conditions. Celui-ci possède des propriétés oxydantes intrinsèques, mais surtout il évolue vers la formation d'acide nitrique via, et présente de ce fait un pouvoir oxydant marqué et un effet acidifiant conséquent  $OH$  et  $NO$

sont en outre dotés de propriétés chimiques spécifiques, rassemblées par Alfassi, qui pourront être mises à profit pour proposer des mécanismes réactionnels de dégradation, ou réaliser des transformations s'apparentant à la synthèse par plasma. Dans le cas de l'abattement de la pollution, c'est l'effet oxydant qui sera privilégié. Il se trouve justement renforcé par l'effet acidifiant puisque la grande majorité des systèmes Oxydo réducteurs organiques impliquent la présence de protons. La complexité des réactions induites par plasma conduit à distinguer les espèces <sup>[76]</sup>.

C'est en 1923 que les physiciens Langmuir et Tonks <sup>[77]</sup> ont introduit la première fois le terme plasma pour désigner le gaz ionisé contenu dans un tube de décharge. La Physique des plasmas, science du 20e siècle est née de l'étude des décharges dans les gaz. Depuis 1920 cette discipline s'est considérablement développée en raison de son intérêt (milieux naturels, applications industrielles), intégrant l'essentiel des connaissances de la physique moderne. Dans la nature, le plasma constitue le quatrième état de la matière et fait suite, dans l'ordre croissant des températures, aux états solides, liquides et gazeux. La phase plasma correspond, à l'équilibre thermodynamique, à l'ionisation totale d'un gaz par collision entre les particules neutres. Cette situation ne peut être atteinte, dans ces conditions, qu'à très haute

Température (supérieur à 50000 K) afin que l'énergie d'agitation thermique soit du même ordre que le seuil d'ionisation des neutres.

En toute rigueur, l'appellation plasma devrait être réservée aux gaz complètement ionisés et globalement neutres, les particules chargées (ions, électrons) en interaction générant des champs locaux de charge d'espace qui peuvent être à l'origine d'oscillations d'ensembles comparables à celles d'une gélatine. Par extension, on a pris l'habitude d'appeler plasma tous les gaz ionisés. Cela conduit à une grande diversité de situations physiques, puisqu'un grand nombre de plasmas de laboratoire sont hors équilibre thermodynamique, l'ionisation résultant des collisions entre électrons et neutres (les électrons, accélérés par un champ électrique extérieur, ont alors une température élevée par rapport à celle des neutres).

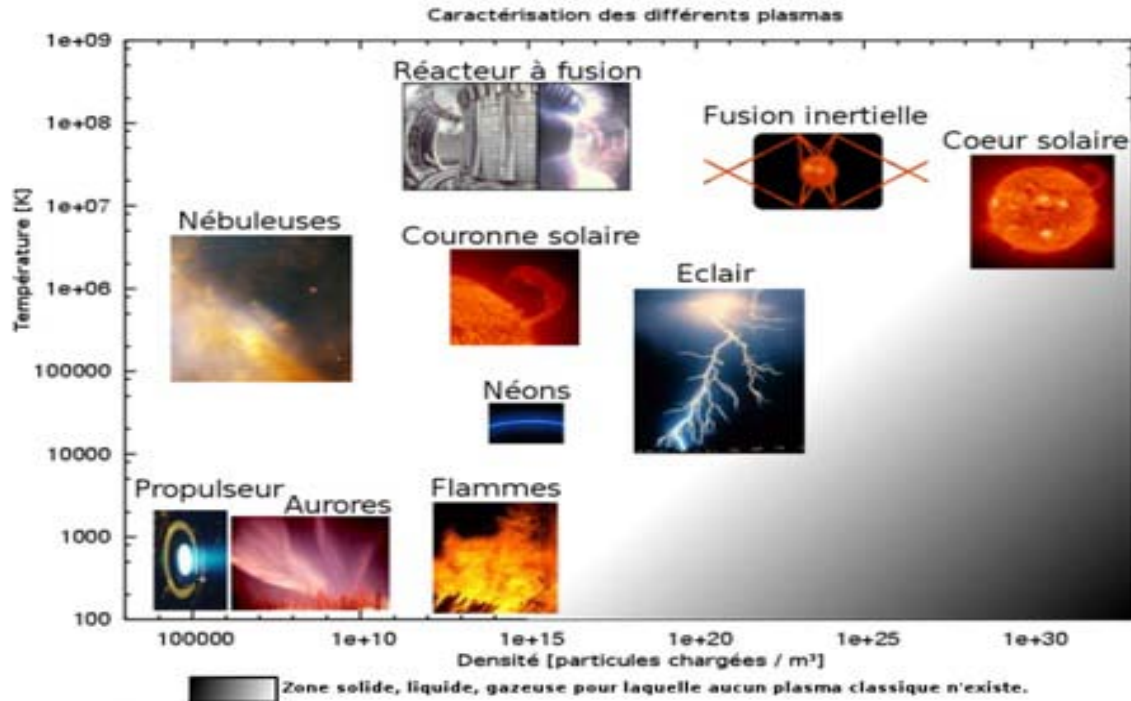
### II.3. Définition

Un plasma est un gaz partiellement ou totalement ionisé. Il se compose ainsi d'électrons, d'ions, ainsi que d'espèces neutres (atomes ou molécules). Pour le créer, il suffit d'appliquer un champ électrique suffisamment fort pour ioniser le gaz. L'univers se trouve essentiellement à l'état plasma puisque la plus grande partie de la matière interstellaire ainsi que les étoiles sont des plasmas.

### II.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. <sup>[78]</sup>

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. II.2.** Les différents plasmas en fonction de leur température par rapport à leur densité.

D'après cette figure, il existe deux grands types de plasma, les plasmas thermiques dans le domaine des hautes densités et les plasmas froids aux basses densités <sup>[79]</sup>.

#### II.4.1. Plasmas thermiques

Les plasmas thermiques sont obtenus à hautes pressions ( $\approx 1$  atm) et à des températures élevées (54,98). 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 <sup>[80]</sup>.

#### II.4.2. Plasmas non thermiques

Ce sont des plasmas obtenus sous pression réduite (10<sup>-1</sup> 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 <sup>[81]</sup>.

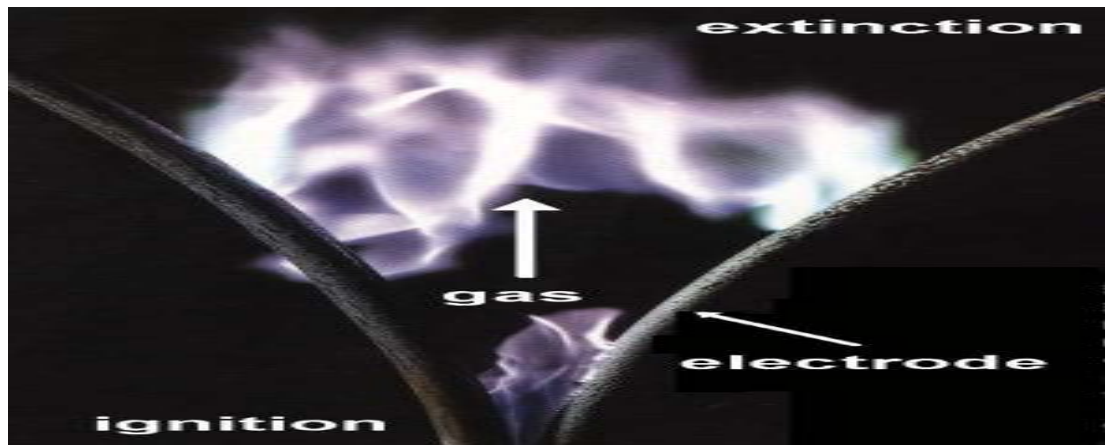
### II.4.3. Plasmas tièdes

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 II.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'effluage électrique qui regroupe quelques techniques intéressantes : décharge à barrière diélectrique (DBD), décharges à effet couronne et décharge glissante.

Cette dernière nous intéresse essentiellement à cause de sa simplicité, sa facilité de mise en œuvre et son coût peu élevé, comparée aux autres procédés d'oxydation <sup>[78]</sup>.

#### II.4.3.1. Décharge glissante

Proposé par A. CZERNICHOWSKI et al. dès 1988, sous le nom de « arc rampant » ou « glidarc », et principalement développé par ses inventeurs pour le traitement des gaz, ce procédé repose sur l'établissement d'une ddp convenable de l'ordre de 5-10 kV entre deux conducteurs divergents disposés à faible distance (cf. Photographie.II .1.). Une décharge apparaît au minimum d'écartement ; les pieds de l'arc formé sont poussés vers les extrémités des électrodes par un flux gazeux dirigé selon l'axe du réacteur. Le canal ionisé de l'arc s'allonge au cours de sa progression, son volume augmente et par conséquent sa température décroît avant qu'il n'éclate en un panache de plasma trempé et d'être court-circuité par un nouvel arc. Une cible, solide ou liquide, peut alors être opposée au panache et ainsi mise au contact avec des entités hautement réactives dans des conditions proches des conditions normales de température et de pression <sup>[82]</sup>.



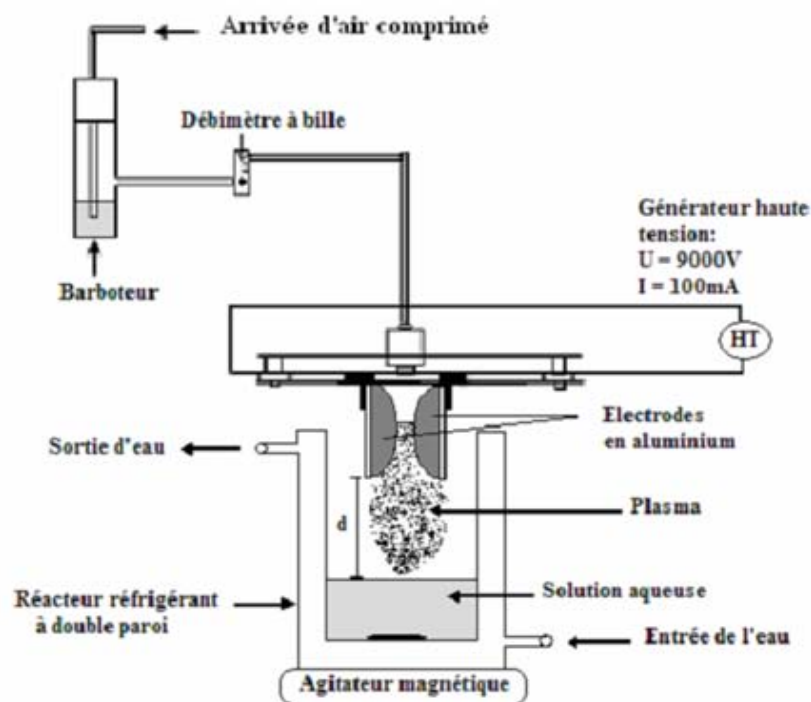
**Photographie. II .1.** Décharge glissante

Le plasma est produit entre deux électrodes divergentes en aluminium auxquelles on applique une différence de potentiel (DDP). L'arc s'amorce entre les électrodes au point d'écartement minimum. Sous l'effet du flux gazeux dirigé selon l'axe du dispositif, l'arc se déplace le long des électrodes avant d'éclater en panache. Un nouvel arc se reforme alors, et le processus se reproduit. Le panache lèche la surface liquide qui fonctionne alors en point d'arrêt. <sup>[83]</sup>

Il a été démontré qu'on pouvait entretenir un régime hors équilibre avec une densité électronique et un champ électrique élevés, dans un domaine de pression et de puissance important. <sup>[84]</sup>

Ce type de dispositif a été proposé et développé par A.CZERNICHOWSKI, <sup>[85]</sup> puis modélisé par A.A.FRIDMAN <sup>[86]</sup>. Les principaux paramètres du glidarc sont :

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



**Figure. II.3.** Dispositif expérimental du glidar.

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

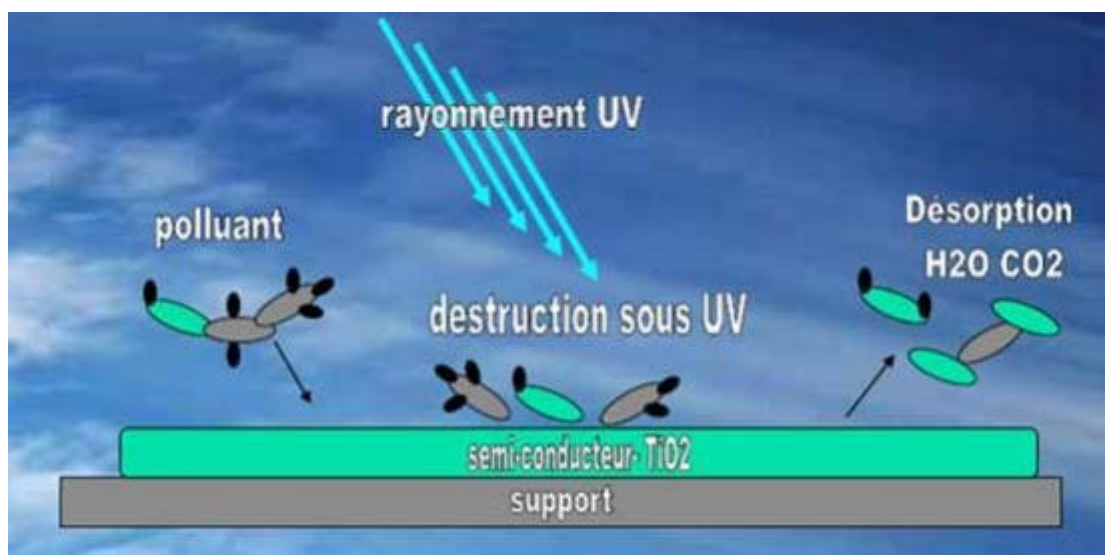
L'écart entre les électrodes et la surface de la cible ( $d$ ) est réglé. La solution cible est homogénéisée par une agitation magnétique. <sup>[87]</sup>

### II.5.Oxydation photocatalytique

Le terme de photocatalyse est encore sujet à beaucoup de débats. Par exemple, Suppan <sup>[88]</sup> et al affirment que l'idée de réaction photocatalytique est fondamentalement incorrecte. Ils expliquent que dans une réaction, la lumière est suppléante au catalyseur, lequel est toujours le réactant principal. En réalité, le terme de photocatalyse est plus large, il ne repose pas sur une action catalytique de la lumière, mais plutôt sur une accélération de la photo réaction par la présence du

catalyseur. Le terme de photo réaction est parfois remplacé par réaction photo induite ou par réaction photo activée [89]. La photocatalyse hétérogène implique les photoréactions se produisant à la surface du catalyseur. Si le processus de photo excitation initial se produit sur une molécule adsorbée, le processus est nommé photo réaction catalysée. Si la photo excitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur photo excité réagit avec une molécule adsorbée, on parle de *photo réaction sensibilisée*. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photo catalyseur ou à une semi-conductrice photo sensibilisatrice.

Les procédés d'oxydation chimiques sont efficaces pour l'élimination de contaminants persistants et peu biodégradables, tels les HAP. Ils peuvent être mis en œuvre comme traitement unique (ex : minéralisation ou formation de sous-produits moins toxiques que les composés parents), ou être combinés avec d'autres méthodes de traitement afin d'atteindre une efficacité maximale et un moindre coût. Il est ainsi envisageable de coupler deux procédés d'oxydation chimique pour certaines applications particulières. Plus souvent, l'oxydation par un procédé AOP est suivie d'une étape de traitement biologique, car elle permet d'améliorer la biodégradabilité.



**Figure. II.4.** Mécanisme de dégradation d'un polluant.

Les matrices réhabilitées par ces procédés sont très variées, tant pour les eaux (eaux souterraines, de surface, ou usées) que pour les matrices solides (sols, sédiments, boues résiduelles). Toutefois, comme nous l'avons mentionné auparavant,

il convient de choisir le procédé le mieux adapté à une application donnée. Ainsi, par exemple, pour la réhabilitation de matrices gazeuses, la photolyse simple s'impose. En revanche, dans le cas de matrices solides contaminées, le réactif de Fenton paraît le plus judicieux puisqu'il permet la dégradation de nombreux contaminants généralement présents dans les sols, et parce que les procédés photochimiques ne sont pas directement applicables. Pour les eaux, tout dépendra de la composition de celles-ci.

### II.5.1. Catalyse

Un catalyseur est un solide qui a la propriété d'accélérer la vitesse de réaction d'une transformation chimique thermodynamiquement possible <sup>[90]</sup>. Le catalyseur se retrouve en principe inaltéré à la fin de la réaction. Si le catalyseur est un solide, il est capable de créer des intermédiaires actifs d'un type différent : les espèces adsorbées (adsorption des réactifs à sa surface). La catalyse hétérogène est essentiellement un phénomène de surface.

La vitesse  $r_c$  d'une réaction catalytique, se définit théoriquement comme le nombre de moles de réactif transformé par unité de temps et par une surface unité du catalyseur. La surface réelle d'une quantité donnée de catalyseur étant parfois difficile à connaître, on préfère dans la pratique définir  $r_c$  par rapport à l'unité de masse de ce catalyseur :

$$r_c = A_c * \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) * g(C_K) \quad \text{Eq.II.17}$$

$r_c$  et  $A_c$  étant exprimés en mol.s<sup>-1</sup>.kg<sup>-1</sup>. La fonction  $g(C_K)$  correspond à la fonction des concentrations.

La réaction ayant lieu non pas dans tout le volume d'une phase fluide, mais à l'interface solide/fluide, la formation des espèces adsorbées actives implique un transport des molécules vers la surface, suivie d'adsorption. La réaction de surface donne des produits qui doivent d'abord se désorber du solide, puis migrer dans la phase fluide. Un cycle catalytique se déroule donc en cinq étapes <sup>[91]</sup>:

1) transfert des réactifs vers la surface du solide : la diffusion, processus physique, tend à égaliser les concentrations dans la phase fluide. Un courant de diffusion s'établit donc au voisinage de l'interface solide/fluide, lorsque la

consommation des réactifs sur la surface et la formation de produits provoquent dans cette région des gradients de concentration. En régime permanent, le flux  $J_i$  (en  $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ) d'une substance (vers la surface du catalyseur) est proportionnel au gradient de concentration  $C_i$  de cette substance. Le facteur de proportionnalité, appelé coefficient de diffusion est beaucoup plus faible dans les liquides que dans les gaz.

2) Adsorption des réactifs sur le catalyseur : l'adsorption se traduit par des ruptures de liaisons intramoléculaires et il y a formation de liaisons avec la surface. Ces espèces adsorbées constituent des intermédiaires actifs qui, réagissant entre eux, permettront à la réaction de se dérouler suivant un mécanisme différent de l'activation thermique.

3) Interactions entre réactifs adsorbés à la surface : il est difficile de connaître les réactions qui se produisent à la surface du catalyseur. En effet, les réactions sont généralement trop rapides malgré les progrès des méthodes analytiques. D'autre part, on n'est jamais certain d'avoir identifié toutes les espèces adsorbées intervenant réellement dans une transformation.

4) Désorption des produits de la surface catalytique : une réaction catalytique est une suite de réactions élémentaires et les sites actifs doivent être régénérés après désorption des produits.

5) Transfert des produits quittant le catalyseur.

En conclusion, la catalyse est caractérisée par une grande spécificité dans l'interaction entre les molécules et le solide. La compréhension de l'acte catalytique nécessite entre autres :

1- de bien connaître la structure superficielle du solide, qui peut différer de sa structure massique ;

2-d'identifier les espèces adsorbées et, parmi elles, les intermédiaires actifs ;

3-d'établir la séquence d'étapes élémentaires traduisant la filiation entre les intermédiaires actifs conduisant à la transformation ; c'est l'objet de la cinétique.

### II.5.2.. Le dioxyde de titane

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur qui existe sous différentes formes allotropiques <sup>[92]</sup>. L'oxyde  $\text{TiO}_2$  appartient à la grande famille des oxydes  $\text{TiO}_{2n-1}$  qui sont décrits comme ayant une structure cristalline déformée de type CS <sup>[93]</sup> et qui

inclut la phase Magnéli ( $4 \leq n \leq 9$ ). L'oxyde  $\text{TiO}_2$  existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, la brookite, et un grand nombre de phases obtenues sous haute-pression. Pour ajouter à cette complexité, le  $\text{TiO}_2$  peut accepter les formes non stœchiométriques de type  $\text{TiO}_{2-x}$  ou  $\text{TiO}_{2+x}$ .

Le rutile a un réseau tétraédrique de cations (figure II.5). Des octaèdres d'oxygène entourent les cations. L'octaèdre  $\text{TiO}_6$  partage une arête commune le long de l'axe  $[001]$  et un sommet commun avec un autre octaèdre adjacent, suivi d'un arrangement de contact cation-anion-cation. Bien que le rutile soit un isolant, par l'ajout de petites quantités de  $\text{Ti}^{3+}$ , la conductivité électrique peut être induite via des interactions cation-cation ou  $\text{Ti}^{3+}$  - anion- $\text{Ti}^{4+}$  [95]. La distance inter-ionique moyenne [94] dans le rutile est de  $1,959\text{Å}$  pour la liaison Ti -O ainsi que de  $2,96\text{Å}$  et  $3,57\text{Å}$  pour les liaisons Ti-Ti



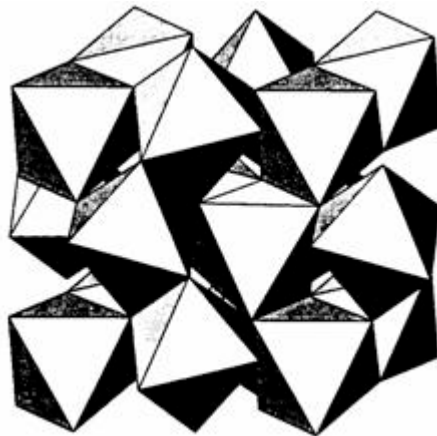
**Figure. II.5.** Structure cristallographique du rutile [92]

L'anatase est une structure tétraédrique allongée [96] avec des octaèdres d'oxygène irréguliers, mais les distances Ti-O ( $1,917\text{Å}$  de moyenne) sont sensiblement égales aux autres côtés et à celles du rutile (figure II.6).



**Figure. II.6.**Structure cristallographique de l'anatase <sup>[92]</sup>

La brookite <sup>[97]</sup> est orthorhombique avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient similaires aux autres structures (figure II.7).



**Figure. II.7.**Structure cristallographique de brookite <sup>[92]</sup>

Les phases haute pression ont une structure columbite ( $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ ), avec des octaèdres  $\text{TiO}_6$  qui partagent deux arêtes, les arêtes partagées ont des distances O-O plus petites (figure II.8).



**Figure. II.8.** Structure cristallographique de la phase haute pression. <sup>[92]</sup>

### Quelques caractéristiques de l'oxyde de titane

#### 1. Caractéristiques physiques

Densité (gcm <sup>3</sup> -)	4.05
Porosité apparente (%)	0

#### 2. caractéristiques thermiques

Conductivité thermique à 20°C (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	2.5-5.0
Expansivité thermique, 20-1000°C (x 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	8-10
Point de fusion (°C)	1850

#### 3. Caractéristiques électriques

Constante diélectrique	80-100
------------------------	--------

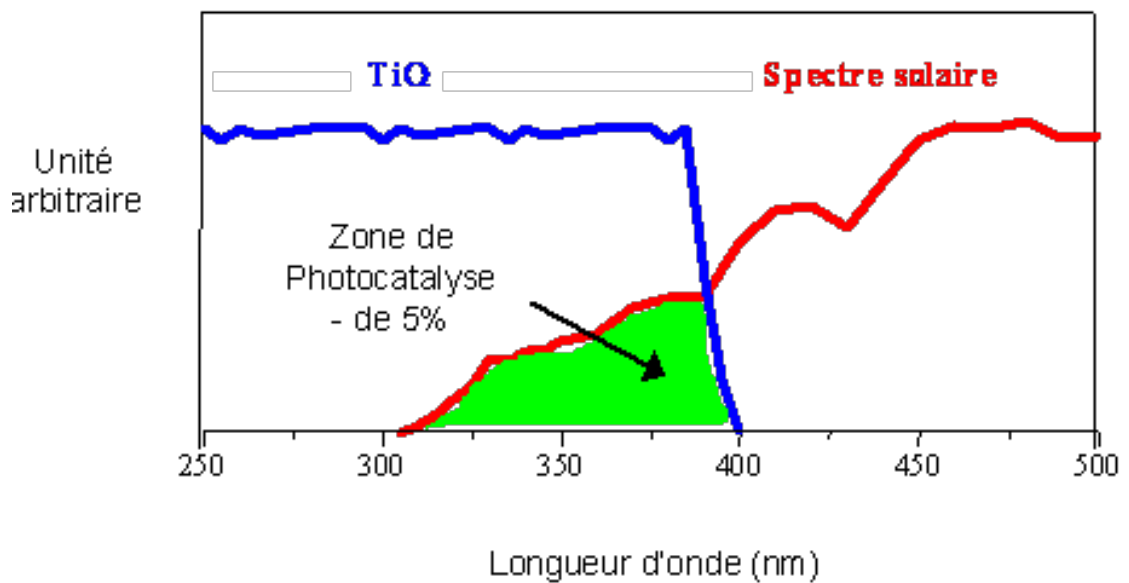
#### 4. Résistances chimiques

Acides concentrés	Passable
Acides dilués	Bonne
Alcalins	Mauvaise
Métaux	Mauvaise

### II.5.3. Le principe de la photocatalyse hétérogène

Les recherches sur la photocatalyse ont beaucoup progressé pendant les années 70. Les premiers travaux concernaient le comportement photoélectro chimique des semi-conducteurs d'oxydes métalliques à large bande gap initiés par Fujishima et Honda.<sup>[98]</sup> Ces deux auteurs se sont intéressés à la dissociation de l'eau photo induite par des électrodes en TiO<sub>2</sub> rutile.

Malgré le fort engouement dans ces recherches, la conversion efficace en hydrogène par le soleil n'a été que d'un maigre pourcentage. Ceci est dû à la faible quantité de lumière recueillie par le TiO<sub>2</sub> car l'absorption fondamentale se situe dans la région des U.V. (figure II.9).



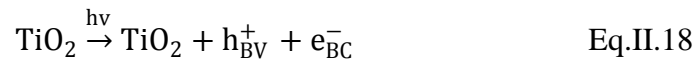
**Figure. II.9.** Comparaison du spectre solaire et du spectre d'absorption du TiO<sub>2</sub>.

Au milieu des années 80, l'intérêt s'est porté sur d'autres applications des oxydes métalliques semi-conducteurs. La recherche s'est tournée vers la destruction de polluants par action photocatalytique du TiO<sub>2</sub> dans l'eau.

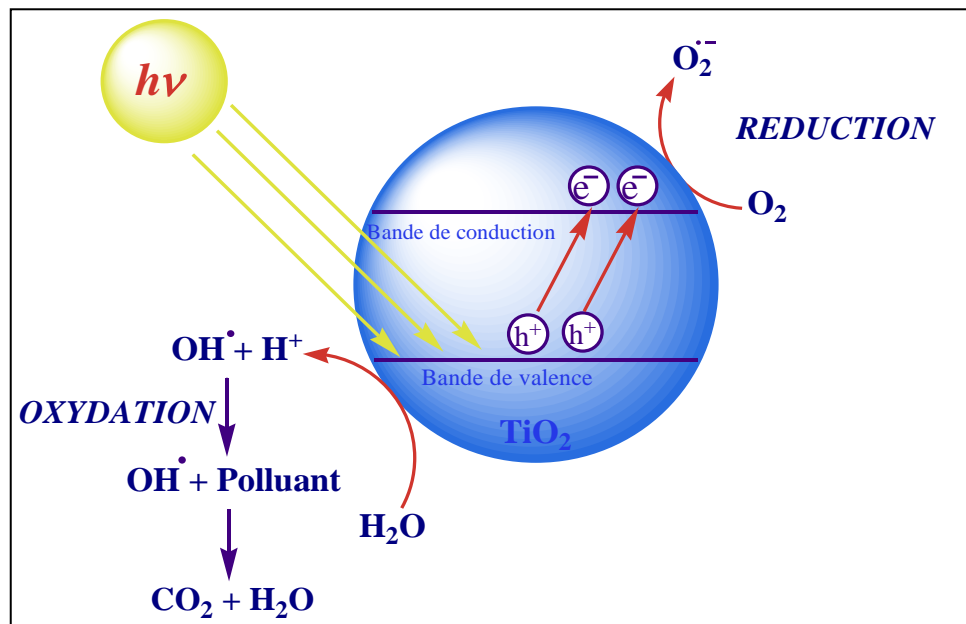
Deux formes cristallines du TiO<sub>2</sub> ont une activité photocatalytique, l'anatase et le rutile.<sup>[92]</sup> L'anatase a une bande gap de 3,23 eV (384 nm) et le rutile de 3,02 eV (411 nm).<sup>[88]</sup> L'anatase a été montré comme étant la forme la plus active. Cependant, un

bon rutile est souvent plus efficace qu'un mauvais anatase. Le spectre d'action pour l'anatase montre une diminution très rapide de l'activité après 385 nm (figure II-9).

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du TiO<sub>2</sub> par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 400 nm (figure II-10). Un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (un trou h<sup>+</sup>) et un site de réduction (un électron e<sup>-</sup>) :

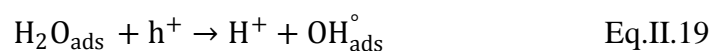


Les indices BC, BV signifient respectivement bande de conduction et bande de valence



**Figure. II.10.** Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique.

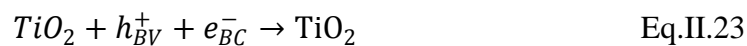
Les trous h<sup>+</sup> réagissent avec ces donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH<sup>-</sup> adsorbés et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur (équations 19 à 21) en formant des radicaux hydroxyles et R<sup>°</sup> :



Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former des radicaux superoxydes. <sup>[99]</sup> Cette réaction limite la recombinaison des charges (équation 22) :

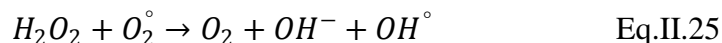
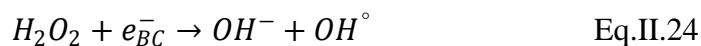


En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste à l'annihilation trou/électron (réaction de recombinaison très rapide de l'ordre de la picoseconde) :

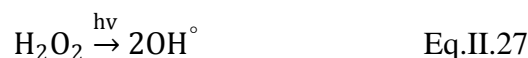


Cette dernière réaction explique l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique. La recombinaison trou/électron est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode car la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9%. De plus, seule une fraction du spectre solaire (5% environ, figure II-9) est effectivement utilisable pour la dégradation.

Il existe plusieurs solutions pour augmenter l'efficacité photocatalytique : le dopage du semi-conducteur par d'autres métaux <sup>[100]</sup> (pour élargir la gamme d'absorption vers le visible) ou encore l'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons (ozone, peroxyde d'hydrogène,  $\text{Fe}^{3+}$ , ...) limitant la recombinaison des charges.



Le peroxyde d'hydrogène a le double avantage d'absorber dans l'U.V (< 300nm). Et de conduire à la formation de nouveaux radicaux hydroxyles :



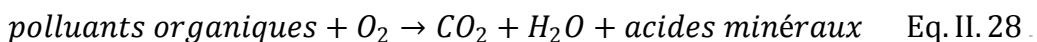
Malheureusement, le coefficient d'absorption molaire est faible entre 200 et 300 nm (composante U.V. du spectre lumineux de la lampe). Il est alors nécessaire d'utiliser une très forte concentration en peroxyde d'hydrogène pour provoquer l'oxydation efficace des produits.

#### II.5.4. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène repose sur l'excitation d'un semi-conducteur. Le catalyseur le plus utilisé est le dioxyde de titane car thermodynamiquement stable, non toxique et peu cher. Toutefois, il existe d'autres catalyseurs comme CdS, ZnO, WO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, .... Dans cette partie, nous ne décrivons que la photocatalyse par TiO<sub>2</sub>.

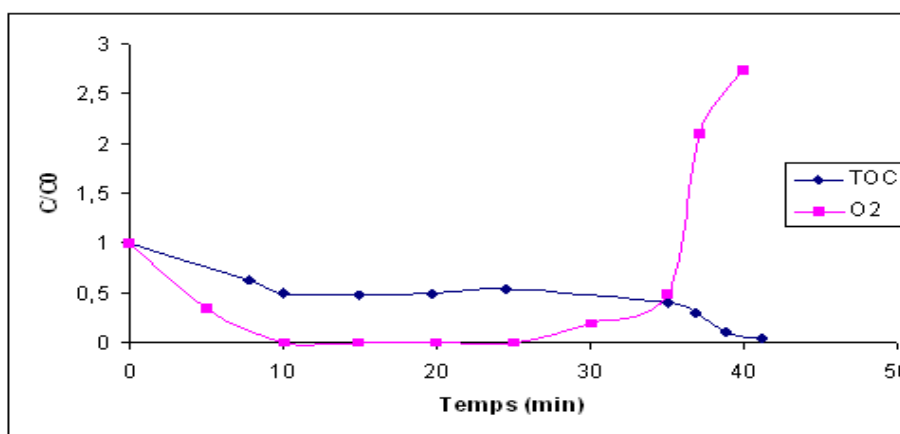
##### II.5.4.1. Influence d'accepteurs d'électrons (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ...)

Dans la purification de l'eau par photocatalyse hétérogène, les polluants sont généralement organiques. L'équation de la réaction en présence d'oxygène peut s'écrire <sup>[101]</sup> :



L'oxygène est nécessaire pour la minéralisation complète et ne doit pas être en compétition au niveau de l'adsorption avec d'autres espèces réactives sur le catalyseur. <sup>[102]</sup> L'oxygène diminue la recombinaison trou/électron et forme des espèces O<sub>2</sub><sup>°</sup>- très réactives <sup>[103]</sup>.

La concentration en oxygène affecte directement la vitesse de réaction, qui augmente avec la pression en oxygène (pO<sub>2</sub>) dans l'eau. Dans tous les cas, la différence entre l'air (pO<sub>2</sub> = 0,21 atm) et l'oxygène pur (pO<sub>2</sub> = 1 atm) n'est pas drastique. Ceci est très encourageant dans le cas d'un pilote industriel car l'utilisation de l'oxygène pur entraîne un surcoût non négligeable.



**Figure. II.11.** Exemple d'effet de la concentration en oxygène dissous sur la minéralisation photocatalytique <sup>[104]</sup>.

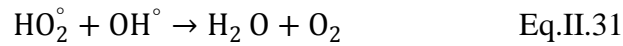
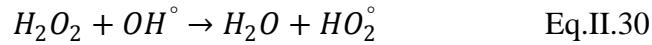
La figure (II.11) représente l'effet de l'oxygène sur la cinétique de dégradation d'un polluant suivie par la concentration en Carbone Organique Total (TOC). Lorsque tout l'oxygène a été consommé, la photo minéralisation s'arrête. Cependant, si on réinjecte de l'oxygène dans le milieu, la réaction redémarre. Une injection d'oxygène dans le réacteur n'est pas toujours nécessaire. En effet, l'eau peut s'oxygéner par agitation.

L'ajout d'accepteur d'électron, permet de réduire le phénomène de recombinaison trou/électron. L'oxydant inorganique le plus étudié pour son effet positif sur la cinétique de photo dégradation est le peroxyde d'hydrogène.

Le peroxyde d'hydrogène est meilleur accepteur d'électrons que l'oxygène. <sup>[105]</sup> L'énergie minimum requise à la réduction de l'oxygène pour réduire des radicaux hydroxyles est de 3,0 eV tandis que pour le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> elle est de 2,2 eV. De plus, l'eau oxygénée peut produire des radicaux hydroxyles OH° par rupture photolytique dépendant de la longueur d'onde de la radiation incidente. Cependant, il a été montré que l'effet de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sur la cinétique de dégradation, n'est pas toujours positif et cela dépend du système étudié. Le pH du milieu joue un rôle important car l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> conduit à la formation de radicaux hydroperoxydes HO<sub>2</sub>° en milieu acide :



Le pKa de la réaction précédente est de 4,88. La réaction de formation des radicaux  $\text{HO}_2^\circ$  est donc favorisée en milieu acide. Pour de grandes concentrations en peroxyde d'hydrogène, les réactions suivantes se produisent :



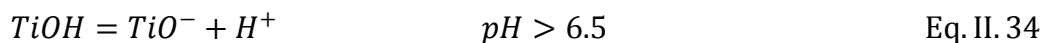
A partir de ces deux réactions, on voit bien qu'une grande concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  a un effet négatif sur la cinétique de photodégradation. En effet, ces deux réactions consomment les radicaux hydroxyles et hydroperoxydes nécessaires à la photodégradation des molécules organiques.

#### II.5.4.2. Influence du pH

Le pH en solution aqueuse affecte énormément la charge de surface du  $\text{TiO}_2$  ainsi que la taille des agrégats <sup>[95]</sup>. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle Point de Zéro Charge (pHPZC). Il est de 6,5 environ pour le  $\text{TiO}_2$  DEGUSSA P25 qui est le  $\text{TiO}_2$  le plus utilisé en photocatalyse expérimentale. Avant et après ce pH, la surface de l'oxyde est chargée :



$$K_{\text{TiOH}_2^+} = \frac{(\text{TiOH}) * (\text{H})}{(\text{TiOH}_2^+)} \quad \text{Eq. II. 33}$$



$$K_{\text{TiOH}} = \frac{(\text{TiO}^-) * (\text{H})}{(\text{TiOH})} \quad \text{Eq. II. 35}$$

Les constantes d'équilibre de ces réactions ont été déterminées par Kormann et al <sup>[98]</sup>,  $\text{pK}_{\text{TiOH}_2^+} = 2,4$  et  $\text{pK}_{\text{TiOH}} = 8$ . La spéciation des espèces en fonction du pH est la suivante :

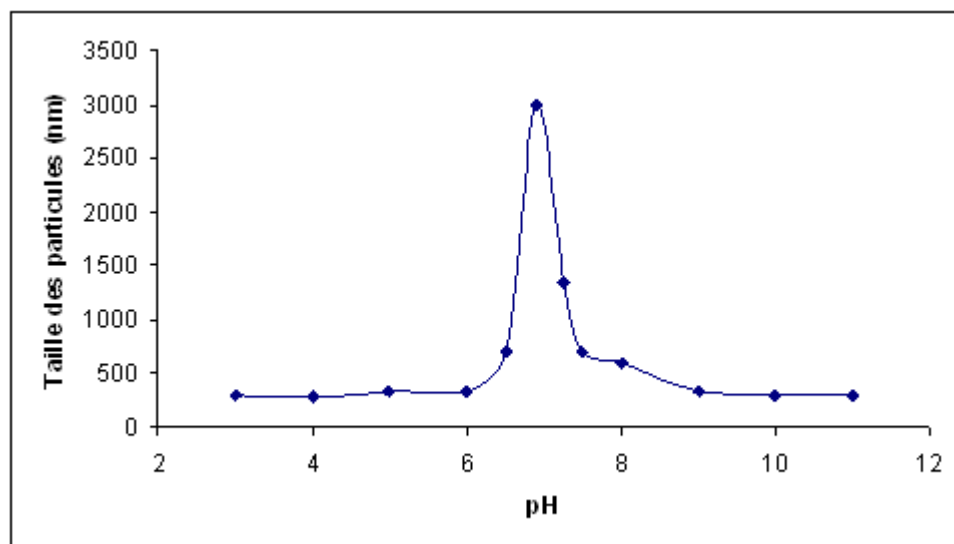
$$\text{TiOH} \geq 80\% \quad 3 < \text{pH} < 10 \quad \text{Eq. II. 36}$$

$$\text{TiO}^- \geq 20\% \quad \text{pH} > 10 \quad \text{Eq. II. 37}$$

$$\text{TiOH}_2^+ \geq 20\% \quad \text{pH} < 3 \quad \text{Eq. II. 38}$$

Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés est très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du catalyseur.

L'influence du pH sur la taille des particules de  $\text{TiO}_2$  en suspension aqueuse est représentée sur la figure (II.12).



**Figure. II.12.** Influence du pH sur la taille moyenne des particules de  $\text{TiO}_2$  P25. en solution aqueuse ( $[\text{TiO}_2]=0,2 \text{ g/L}$ ). <sup>[101]</sup>

Lorsque le pH approche du  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , la charge de surface de l'oxyde disparaît. Il y a donc beaucoup moins d'interactions électrostatiques entre les particules, ce qui favorise le phénomène d'agrégation et de formation de clusters de  $\text{TiO}_2$  <sup>[107]</sup>. Il est donc normal d'obtenir une baisse de la réactivité photocatalytique à  $\text{pH}=7$ , car les clusters limitent la transmission et l'absorption de la lumière. De plus, de larges clusters sédimentent plus facilement que de très faibles particules, ce qui nécessite une agitation plus vigoureuse pour maintenir une solution relativement homogène. Par contre, cette variation de la taille des particules peut être un avantage pour la séparation (par sédimentation ou filtration) du photocatalyseur de la solution traitée.

### II.5.4.3. Influence de la concentration en catalyseur

Dans un photoréacteur statique ou dynamique, la vitesse de réaction initiale est directement proportionnelle à la masse de catalyseur engagée. Cela indique que le système catalytique est vraiment hétérogène. Cependant, à partir d'une certaine valeur de concentration en catalyseur, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse en catalyseur<sup>[108,109]</sup>. Cette limite dépend de la géométrie et des conditions de travail du photoréacteur. En effet, pour une quantité bien définie de TiO<sub>2</sub>, il est nécessaire de bien connaître la surface de catalyseur effectivement irradiée. Quand la concentration en catalyseur est très grande, la lumière atteint difficilement le cœur du réacteur.

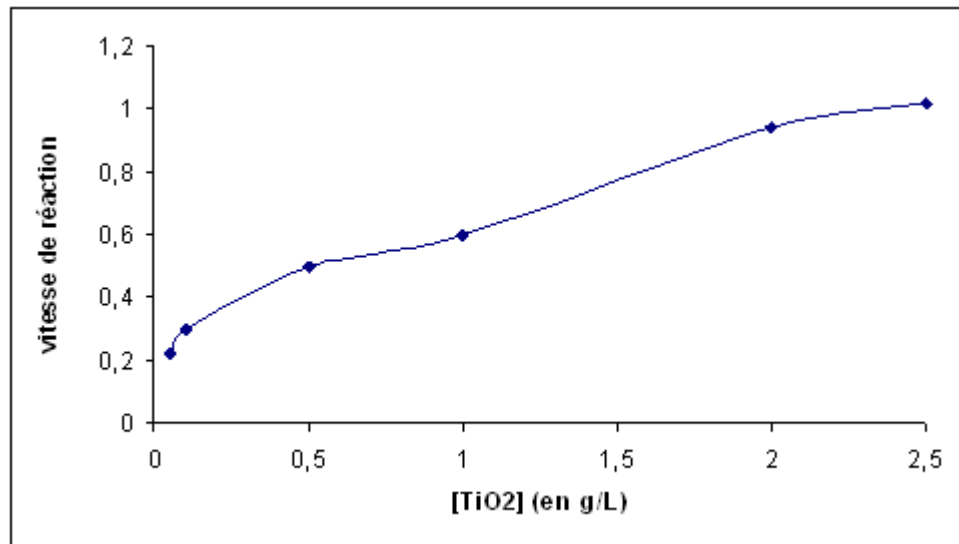
L'idée émergente sur l'influence de la concentration en catalyseur est que la radiation incidente dans le photoréacteur et le chemin optique sont déterminants dans la détermination de la concentration optimale en catalyseur<sup>[110]</sup> :

- Si la lampe est dans le réacteur, la concentration optimale en TiO<sub>2</sub> est très grande (environ plusieurs grammes par litre de solution) si le chemin optique est court (plusieurs mm). Dans les autres cas, plusieurs centaines de mg sont nécessaires pour un chemin optique de quelques cm ;

- Si la lampe est à l'extérieur du réacteur, mais que le chemin optique est court (1 à 2 cm), la vitesse maximale est obtenue avec une concentration en TiO<sub>2</sub> de 1 à 2 g/L ;

- Si la lampe est à l'extérieur du réacteur, mais que le chemin optique est de plusieurs centimètres, la concentration en catalyseur appropriée est de plusieurs centaines de milligrammes par litre de solution.

Dans tous les cas, un effet d'écran se produit quand la concentration en TiO<sub>2</sub> est très grande. La vitesse de réaction diminue à cause d'une opacité de la solution qui empêche le catalyseur d'être illuminé (figure II.11). De plus, la taille des particules a aussi une influence sur l'opacité de la solution.<sup>[111]</sup>



**Figure. II.13.** Exemple d'influence de la  $[\text{TiO}_2]$  sur la cinétique de photocatalyse. [100]

Pour bien caractériser un réacteur, il faut déterminer la quantité minimale de catalyseur pour laquelle la vitesse de réaction est la plus grande. Mais, il n'est pas nécessaire de tester une grande gamme de concentrations. Généralement, la vitesse de réaction augmente très faiblement avec la concentration en catalyseur, sauf aux faibles concentrations (inférieures à 100 mg/L) où le phénomène est plus visible. Après que la vitesse de réaction soit stabilisée pour des concentrations plus élevées en  $\text{TiO}_2$ , la vitesse de réaction va diminuer. Alors, il n'est pas nécessaire d'augmenter la concentration en catalyseur.

#### II.5.4.4. Influence de la concentration initiale en polluant

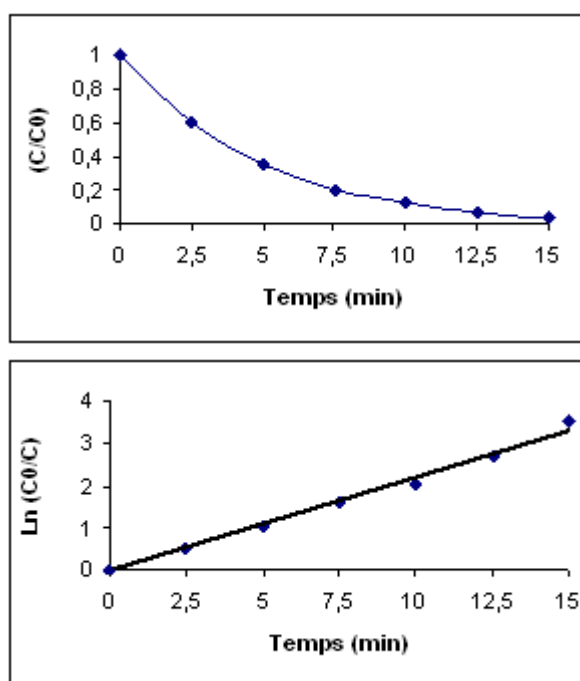
Pour une faible concentration en polluant, l'expression de la vitesse de photominéralisation des polluants organiques suit la loi de Langmuir-Hinshelwood (L-H).

Quatre cas sont alors possibles :

- ✓ la réaction a lieu entre deux substances adsorbées : le radical et le polluant.
- ✓ la réaction se produit entre un radical en solution et le polluant adsorbé.
- ✓ la réaction se produit entre un radical de la surface et le polluant en solution.
- ✓ la réaction se produit entre les deux espèces en solution.

Dans tous les cas, l'expression de l'équation est similaire au modèle de L-H. Pour les études cinétiques seulement, il n'est pas possible de déterminer si le processus a lieu à la surface du catalyseur ou en solution. Bien que l'isotherme de L-H a été rapidement utilisé dans la modélisation, il est généralement admis que la constante de vitesse et son ordre sont « apparents ». Ils servent à décrire la vitesse de dégradation, et peuvent être utilisés pour optimiser un réacteur, mais ils n'ont pas de réalité physique, et ne peuvent être utilisés pour identifier les réactions de surface.

Dans le traitement des données à partir du modèle de (L-H), il est admis que les réactions se produisent à la surface du catalyseur <sup>[112]</sup>. Dans ces conditions, deux situations extrêmes sont définies pour illustrer l'adsorption à la surface du catalyseur : (i) le substrat et l'eau sont en compétition d'adsorption sur les sites actifs du catalyseur et (ii) le réactant et le solvant sont adsorbés à la surface sans compétition sur les mêmes sites actifs du catalyseur.



**Figure .II.14.**Exemple de courbes types pour les cinétique de photodégradation. <sup>[107]</sup>

En accord avec le modèle de L-H, la vitesse de réaction ( $r$ ) est proportionnelle à la fraction de surface recouverte par le substrat ( $\theta_x$ ). L'expression obtenue est la suivante :

$$r = \frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r K C}{1 + K C + K_s C_s} \quad \text{Eq.II.39}$$

$$r = -\frac{dC}{dt} k_r \theta_x = \frac{k_r K C}{1 + K C} \quad \text{Eq.II.40}$$

Où  $k_r$  est la constante de vitesse de la réaction ;

$K$  est la constante d'adsorption du réactant ;

$C$  est la concentration au temps  $t$  ;

$K_s$  est la constante d'adsorption du solvant ;

$C_s$  la concentration en solvant (dans l'eau  $C_s \approx 55,5 \text{ M}$ ).

Comme  $C_s \gg C$  et  $C_s$  pratiquement constante, la partie recouverte par l'eau est toujours identique. En intégrant l'équation précédente, on obtient :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + \frac{K}{1 + K_s C_s} (C_0 - C) = \frac{k_r K}{1 + K_s C_s} t \quad \text{Eq.II.41}$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + K(C_0 - C) = k_r K t \quad \text{Eq.II.42}$$

Quand  $C_0$  (la concentration initiale) est très faible, l'équation peut être réduite en une équation de cinétique de premier ordre :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k' t \quad \text{Eq.II.43}$$

Ainsi, si  $\ln(C_0/C)$  est tracé en fonction du temps (ou de l'énergie accumulée), une droite est obtenue ; elle permet de déterminer la constante de vitesse apparente (figure II.14). De même, aux fortes concentrations, les équations peuvent être simplifiées pour s'adapter à l'ordre zéro. L'équation devient alors  $(C_0 - C) = k_r t$ .

Les équations Eq .II.45 et Eq.II.46 sont obtenues à partir des équations (41) et (42) où la concentration est la moitié de la concentration initiale ( $C/C_0 = 0,5$ ) :

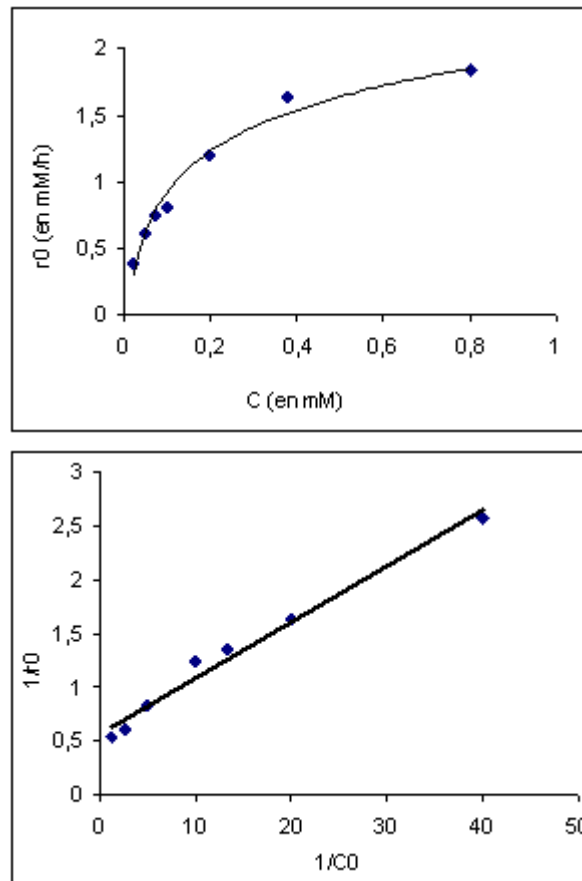
$$t_{1/2} = \frac{\ln(2) (1 + K_s C_s)}{K_r K} + \frac{0.5 C_0}{k_r} \quad \text{Eq. II. 44}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_r K} + \frac{0.5 C_0}{k_r} \quad \text{Eq. II. 45}$$

La photo décomposition conduit à des intermédiaires qui peuvent s'adsorber à la surface du catalyseur. La concentration de ces intermédiaires varie en fonction de leur vitesse de minéralisation. L'équation Eq.II.39 devient alors :

$$r = \frac{k_r K C}{1 + K C + \sum_{j=1}^n K_i C_i} \quad \text{Eq. II. 46}$$

Où  $i$  est le nombre d'intermédiaires formés durant la dégradation (le solvant est inclus dans la somme). La détermination des vitesses de réaction ainsi que l'influence de certains paramètres sur ces cinétiques sont importantes pour la conception et l'optimisation de systèmes industriels. Les constantes de vitesse de réaction de L-H, sont utilisées pour comparer les vitesses de réaction sous différentes conditions expérimentales. Une fois que les constantes  $k_r$  et  $K$  ont été évalués, la disparition du réactant peut être estimée si tous les facteurs restent constants. Ainsi, une série de tests à différentes concentrations en substrat a été nécessaire pour démontrer que les résultats expérimentaux peuvent être ajustés avec ce modèle. La gamme de concentrations a été bien large pour permettre la linéarisation de L-H. Ainsi, il est possible de déterminer la vitesse initiale aux faibles concentrations jusqu'à la limite où la relation entre la vitesse initiale et la concentration initiale reste constante.



**Figure .II.15.**Exemple de cinétique de dégradation en fonction de la concentration initiale en polluant <sup>[107]</sup>

La figure (II.15) représente la vitesse initiale calculée en fonction de la concentration en polluant. De 0 à 0,4 mM de substrat, la vitesse initiale est croissante. Après 0,4 mM, la saturation du catalyseur se produit et la vitesse de réaction devient constante. La constante peut être calculée en utilisant le modèle de L-H :

$$r_0 = \frac{k_r K C_0}{1 + K C_0} \rightarrow \frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K C_0} \quad \text{Eq. II. 47}$$

## RÉFÉRENCE BIBLIOGRAPHIQUE

---

- [1] P. Arnauld. Cours de chimie organique. 15<sup>ème</sup> édition. Dunod éditeur (1990).
- [2] Brevet APG-RCC : PCT / FR 99 / 00748 du 31 mars 1999.
- [3] R.Perrin, J.PScharff, « Chimie industrielle », 2<sup>ème</sup> Edition Dunod, Paris, 1999, pp : 661-679.
- [4] techniques d'ingénieur « colorants et pigments » Robert DEFOSSE Ingénieur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Clermont-Ferrand Responsable des ventes pour la coloration des matières plastiques Ciba-Geigy
- [5] M. Miocque, C. Combet Farnoux, H. Moskowitz, «Abrégé de chimie organique, fonctions complexes molécules d'intérêt biologique», Tome 2, 2<sup>ème</sup> édition Masson, Paris, 1982, p : 211-222.
- [6] K. Winnacker, L. Kucheler, «Chimie organique», 3<sup>ème</sup> partie, Edition Eyrolles, Paris, 1968, pp : 5-17.
- [7] Encyclopédie Universalis 2008/ Colorants Chimie de Mulhouse (ENSC Mu) Chef de l'Unité Chimie Textile au Centre de Recherches Textiles Mulhouse.
- [8] M. CAPON, V. COURILLEAU, C. VALTE, «Chimie des couleurs et des odeurs», Edition FOF, Berlin Spinger, ISBN 2-9502444-2-4, 1996, pp : 14-16.
- [9] M. MIOCQUE, C. COMBET FARNOUX, H. MOSKOWITZ, «Abrégé de chimie organique, fonctions complexes molécules d'intérêt biologique», Tome 2, 2<sup>ème</sup> édition Masson, Paris, 1982, p : 211-222.
- [10] M.R. GHEZZAR, «traitement par plasma glidarc de composés toxiques et de rejets industriels», thèse de doctorat, université de Mostaganem, 2007
- [11] Elodie ZAWLOTZKI GUIVARCH « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques » Université de Marne-La-Vallée le 24 septembre 2004 .
- [12] Mr. NOUREDDINE BARKA « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO2 supporté » Université in ZOHR AGADIR 07/07/2008.
- [13] M. Stolte, M. Vieth, Acta Endosc. 31 (2) (2001) 125–130.
- [14] S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs, Pharmacol. Rev. 43 (1991) 109–142.
- [15] SAMIHA HAMMAMI « Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels » le 12 Décembre 2008 Université Tunis El Manar.
- [16] Mr LAMRI NAIDJA « Élimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption » Université Mentouri de Constantine 02 Décembre 2010.

## Référence bibliographique

---

- [17] M. Hedayatullah, «les colorants synthétiques», Presses universitaires de France, Paris, PP:166.
- [18] Jean-Jacques DONZÉ « Colorants textiles » Docteur-Ingénieur de l'École Nationale Supérieure
- [19] R. PERRIN, J. PSCHARFF, « Chimie industrielle », 2<sup>ème</sup> Edition Dunod, Paris, **1999**, pp : 661-679.
- [20] M. MIOCQUE, C. COMBET FARNOUX, H. MOSKOWITZ, « Abrégé de chimie organique, fonctions complexes molécules d'intérêt biologique », Tome 2, 2<sup>ème</sup> édition Masson, Paris, **1982**, p : 211-222.
- [21] J.D. ROBERTS, M.C. CHSERIO, « Chimie organique moderne », Inte edition, Paris, **1977**.
- [22] M. R. GHEZZAR, « Traitement par plasma glidarc de composés toxiques et de rejets industriels », thèse de doctorat, Université de Mostaganem, **2007**.
- [23] F. ABDELMALK, « Plasmachimie des solutions aqueuses. Application à la dégradation de composés toxiques », thèse de doctorat, Université de Mostaganem, **2003**.
- [24] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, **2000**.
- [25] M.A. BROWN, S.C. DEVITO « Predicting azo dye toxicity ». Critical review in Environ. Sc. And Techn, 12, 3, **1993**, 405- 414.
- [26] S. TSUDA, N. MATSUSAKA, H. MADARAME «The comet assay in eight mouse organs: result with 24 azo compounds» Mutation Research, 2000, 465, 11-26.
- [27] IARC, World Health Organization International Agency for research on cancer, Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human «Some industrial chemicals and dyestuffs », Lyon, France, **1982**, Vol 29.
- [28] H. ZOLLINGER, Color chemistry, Synthese, properties and applications of organic dyes and pigments. VCH, **1987**.
- [29] IARC, World Health Organization International Agency for research on cancer, Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human « Some industrial chemicals and dyestuffs », Lyon, France, **1982**, Vol 29.
- [30] M.G. EVANS, P. GEORGE, N. URI «The  $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$  and  $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{H})]^{2+}$  complexes». Trans Faraday Soc.45, **1949**, 230-236.
- [31] S.E. MANAHAN Environmental chemistry, 6e Ed, U.S.A. : Lewis publisher, **1994**.
- [32] N.J. WILLMOTT, J.T. GUTHRIE, G. NELSON «The biotechnology approach to colour removal from textile effluent» JSDC, **1998**, 114, 38-41.
- [33] P. Cooper, Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists, Oxford: Aden Press, 1995.
- [34] R. GANESH «Fate of azo dye in sludges» Th: Chim. Virginia polytechnic institute and state university : 1992, p: 193 .

## Référence bibliographique

---

- [35] S.J.CULP, F.A.BELAND, R.H.HEFLICH «Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomolachite green» *Mutation research*, 506-507, **2002**, 55-63.
- [36] SANTÉ CANADA, Chloration de l'eau, votre santé et vous, mars **1999a**.
- [37] SANTÉ CANADA, Sous produits de désinfection (SPCD), texte préparé par le groupe de travail sur les SPCD, Nov **1999b**.
- [38] M. Kositzi, A. Antoniadis, I. Poulis, I. Kiridis, S. Malato, *Sol. Energy* 77 (2004) 591-600.
- [39] (ORANUSI, N A; OGUGBUE, C J.J. *Appl. Sci. Environ. Mgt.* 2005 Vol. 9 1) 39 – 43).
- [40] KEBICHE OUNISSA, « Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couvertex de Ain.DJASSER ». Thèse de Magistère Université Mentouri Constantine **1996**.
- [41] Yatome C., Ogawa T., Itosh K., Sugigama A. and Idaka E., *J. SD.C*, 103, 11,395-398 (1987).
- [42] C. RAGHAVACHARYA « Colour removal from industrial effluents – a comparative review of available technologies». *Chem. Eng. World*, **1997**, 32, 53-54.
- [43] O.J. HAO, H. KIM, P.C.CHIANG «Decolorization of wastewater. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **2000**, 30, 4, 449-505.
- [44] S.BARCLAY, C.BUCKLEY «Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production » The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, for the South African. Water Research Commission, Janvier **2000**, Volume 1.
- [45] P.C. VENDEVIVERE., R.BIANCHI, W. VERSTRAETE «Treatment and creuse form the textile wet-processing industry: review of emerging technologies». *J. Chem. Techn. Biotechn.* 72, **1998**, 289-302.
- [46] Mr Lamri NAIDJA « Élimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption » Magister Université Mentouri de Constantine 02 Decembre 2010.
- [47] J
- [48] G
- [49] SEMINAIRE INTERNATIONAL ; Gestion intégrée des déchets solides, les services de l'environnement du Ministère des travaux publics, de l'Aménagement du Territoire, de l'environnement et de l'Urbanisme, en collaboration avec GTZ, Alger, 2000.
- [50] G.MTEJKA, M.RINKE, R.MEJBRI, H.BRIL« Pollution engendrée par un lixiviat de décharge d'ordures ménagères-Bilan hydrique et caractérisation » *Environmental Technology*, 1994, vol 15.
- [51] MAGISTER en CHIMIE Option : CHIMIE ANALYTIQUE ET PHYSIQUE « Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux » Par ALA ABDESSEMED 16 – 06 – 2009 UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE.
- [52] ZIDANI LEILA , « etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photocatalyse – comparaison avec d'autres procedes d'oxydation avances (poas) » thèse de Magister Universite de Batna.
- [53] CHIRON S., FERNANDEZ-ALBA A., RODRIGUEZ A., GARCIA-CALVO E, « Pesticide chemical oxidation» : state-of-the-art. *Wat. Res.*, 2000, 34, 2, 366-377.

## Référence bibliographique

---

- [54] SOLOZHENKO E.G., SOBOLEVA N.M., GONCHARUK V.V., «Decolorization of azo dye solutions by Fenton's oxidation». *Wat. Res.*, 1995, 29, 9, 2206-2210.
- [55] NEAMTU M., YEDILER A., SIMINICANU I., et al, « Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes a comparative study». *Dyes and Pigment*, 2004, 60, 61- 68.
- [56] TZITZI M, VAYENAS DV, LYBERATOS G. «Pretreatment of textile industry wastewaters with ozone». *Wat. Sci. Tech.*, 1994; 28, 9, 151-160.
- [57] SZPYRKOWICZ L., JUZZOLINO C., KAUL S.N. «A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hydrochlorite and Fenton reagent». *Wat. Res.*, 2001, 35, 9, 2129-2136.
- [58] INCE NH, TEZCANLI G. «Reactive dyestuff degradation by combined sonolysis and ozonation». *Dyes and pigments*, 2001, 49, 1, 145-153.
- [59] LIDE D.R. *Hanbook of chemistry and physics, Solubility of selected gases in water*, 79e Ed., Cleveland (OH) : Chemical Rubber Co., 1999, p. 8-86.
- [60] **V. FLOTTRON** « La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduairees » Thèse doctorat. Institut national agronomique paris-grignon mai **2004**.
- [61] J.P. DUGUET, C. ANSELME, J. MALLEVIALLE « New advances in oxidation processes: some examples of application of ozone/hydrogen peroxide combination for the removal of micropollutants for drinking water», *Water Nagoya, ASPAC IWSA*, **1989**.
- [62] R. HERNANDEZ, M. ZAPPI, J. COLUCCI, R. JONES « comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water'» *J. Hazard. Mat*, 92, **2002**, 33-50.
- [63] Fenton H.J.H., « Oxidation of tartaric acid in the presence of iron», *J. Chem. Soc.* 65 (1894) 899.
- [64] Haber F., Weiss J., «The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts», *Proc. R. Soc.* 147 (1934) 332-351.
- [65] Gallard H., De Laat J., Legube B., «Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Mécanismes réactionnels et modélisation», *New J. Chem.* 22 (1998) 263-268.
- [66] De Laat J., Le G.T., Legube B., A «comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic compounds by Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>», *Chemosphere* 55 (2004) 715-723.
- [67] Lopez-Cueto G., Ostra M., Ubide C., Zuriarrain J., «Fenton's reagent for kinetic determinations», *Anal. Chim. Acta* 515 (2004) 109-116.
- [68] Bray W.G., Gorin M., «Ferryl ion, a compound of tetravalent iron», *J. Am. Chem.Soc.* 54 (1932) 2134.
- [69] G.YU, W.ZHU, Z.YANG, «Pretreatment and biodegradability enhancement of DSD acid manufacturing wastewater», *Chemosphere* **37** (3), 1998, pp. 487-494.
- [70] V.SARRIA, P.PERINGER, J.CACERES, J.BLANCO, S.MALATO, C.PULGARIN, «Solar degradation of 5-amino-6methyl-2-benzimidazolone by TiO<sub>2</sub> and iron (III) catalyst with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> as electron acceptors », *Energy* **29**, 2004, pp. 853-860.
- [71] S.H.LIN, C.D.KIANG, Combined physical, chemical and biological treatments of wastewater containing organics from a semiconductor plant, *J.Hazard.Mater.* **B97**, 2003, pp. 159-171.
- [72] W.H. GLAZE, J.-W. KANG, D.H. CHAPIN, Chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone Sci. Eng.* **9**, 1987, pp. 335-352.

## Référence bibliographique

---

- [73] R. BAUER, G. WALDNER, H. FALLMANN, S. HAGER, M. KLARE, T. KRUTZLER, S. M. ALATO, P. MALTTZKY, «The photo-Fenton reaction and the TiO<sub>2</sub>/UV process for waste water treatment –novel developments», *Catal.Today* **53**, 1999, pp.131-144.
- [74] Foil F., Aaron J.J., Oturan N., Chaouch A., et Oturan M.A. (2003) « Dégradation photochimique d'herbicides chlorophénoxyalcanoïques en milieux aqueux ». *Rev.Sci. Eau.*, **16**, 123-142.
- [75] Feng W. et Nansheng D. (2000) « Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview ». *Chemosphere*, **41**, 1137-1147.
- [76] JEAN-LOUIS BRISSET « La foudre en bouteille Décharges électriques glissantes à la pression atmosphérique et leurs applications à l'environnement » Professeur Émérite à l'Université de Roue Ancien Directeur du Laboratoire d'Électrochimie (L.E.I.C.A.).
- [77] Physique des plasmas froids HELD
- [78] A. Czernichowski «Traitement des effluent gazeux »,
- [79] A.-M. POINTU, J. PERRIN, J. JOLLY, « Plasma froid de décharge, Propriétés électriques», *Techniques de l'ingénieur, Traité : Génie électrique D2*, Edition Technip, 2000.
- [80] S. Yesodharann, « Supercritical water oxidation: An environmentally safe method for the disposal of organic wastes », *Current Science*, 82, (9), 2002, pp.1112- 1122.
- [81] A.M.POINTU, J.PERRIN, J.JOLLY, « Plasma froid de décharge, Application et diagnostic», *Techniques de l'ingénieur, Traité : Génie électrique D2*, Edition Technip 2000.
- [82] CZERNICHOWSKI A. « Gliding arc .Applications to engineering and environnement control ». *Pure Appl.Chem.*, 1994, p.1301-1310.
- [83] 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.
- [84] D. MOUSSA, « Destruction du tributylphosphate par effluvage électrique. Utilisation d'un réacteur à décharges glissantes », thèse de doctorat, université de ROUEN, FRANCE, 1999.
- [85] H. LESUEUR, A. CZERNICHOWSKI, J. CHAPELLE,. « Dispositif de génération de plasma basse température par formation de décharges électriques glissantes ». *Brevet Français*, 1988, 2. 639.172.
- [86] A.A. FRIDMAN, A. PETROUSOV, J. CHAPELLE, J. -M. CORMIER, A.CZERNICHOWSKI, H.LESUEUR, J. STEVEFELT « modèle physique de l'arc glissant », *J. PHYS.III.FRANC.*, 4, 1994, pp. 1449-1465
- [87] S. Yesodharann, « Supercritical water oxidation: An environmentally safe method for the disposal of organic wastes », *Current Science*, 82, (9), 2002, pp.1112- 1122.
- [88] P . Suppan, *Chemistry and Light*, Royal Society, of chemistry, Cambridge, 5, (1994).
- [89] Semche- Eddine Chitour., *Chimie des surface, introduction à la catalyse .*, 2<sup>ème</sup> édition avec complément (1981).
- [90] Tock B., *Catalyse acido basique*, *Technique de l'ingénieur*, J 1200.
- [91] C. GUILLARD, « Etude cinétique de la dégradation d'un composé modèle, le phénol. Conception et caractérisation d'un réacteur photocatalytique pilote», *Directrice de Recherches au CNRSIRCELYON, UMR CNRS 5256, Université Claude Bernard Lyon 1*, 2 av. Albert Einstein – France.
- [92] Le Roux H., Glasser L., *Journal of Materials Chemistry*, 7(5), 843-851, (1997).
- [93] Bursill L . A., Hyde B. G., *Prod. Solid Chem.*, 7, 177, (1972).
- [94] Goodenough J. B., *Physical Review*, 117, 1442, (1960).

## Référence bibliographique

---

- [95] Anderson S., Wadsley A. D., Nature (London), 211, 581, (1966).
- [96] Cromer D. T., Herrington K., Journal of American Chemical Society, 77, 4708, (1955).
- [97] Meagher E. P., Lager G. A., Can. Miner., 17, 77, (1979).
- [98] Fujishima A. Honda K., Nature, 238, 37, 5(1972).
- [99] Tanaka K., Capule M., Hichanaga T., Chemical Physics Letters, 187(1,2), 73-76, (1991).
- [100] Amy Linsebigler et al., Chem. Rev., 95, 735, (1995).
- [101] Poullos I., Kositzi M., Kouras A., Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry, 115, 175-183, (1998).
- [102] Henderson M. A., Epling W. S., Perkins C. L., Peden C. H. Diebold U., Journal of Physical Chemistry, 103, 5328-5337, (1999).
- [103] Konovalova T., Kispert L., Konovalov V., EPR study, Journal of Physical Chemistry, 103, 4672-4677, (1999).
- [104] Malato S. Solar detoxification, chapitre 4, Edition de L'UNESCO, (2002).
- [105] Baudini I. and all. Applied Catalysis B: Environmental, 26, 153-171, (2000).
- [106] Tumura H and all. Environmental Science & Technology, 30(4), 1198-1204, (1996).
- [107] Xi W., Geissen S. U., Water Research, 35(5), 1256-1262, (2001).
- [108] Dionysiou D. and all. Applied Catalysis B: Environmental, 26, 153-171, (2000).
- [109] Munner M. and all. Chem. Intermed., 25(7), 667-683, (1999).
- [110] Malato S. and all. Water Science Technology, 35(4), 157-164, (1997).
- [111] Wang Y., Journal of Physical Chemistry, 95, 1119- 1124, (1991).
- [112] Cunningham J., Catalysis Today, 53, 145-158, (1999).

## Chapitre III

### Techniques analytiques - Optimisation du glidarc

#### INTRODUCTION

L'utilisation des colorants organiques pose un sérieux problème à l'environnement et la santé publique. Nous nous proposons d'étudier la dégradation des solutions de colorants (AO7, VM et leur mélange) par 'glidarc' et 'glidarc<sub>TiO2</sub>'. Pour cela nous avons suivi des protocoles opératoires bien déterminés et utilisé des méthodes d'analyse normées. Dans ce chapitre nous avons aussi optimisé la décharge glissante pour un meilleur traitement de nos échantillons.

#### III-1-Méthodologie

##### III-1-1-Le dispositif glidarc

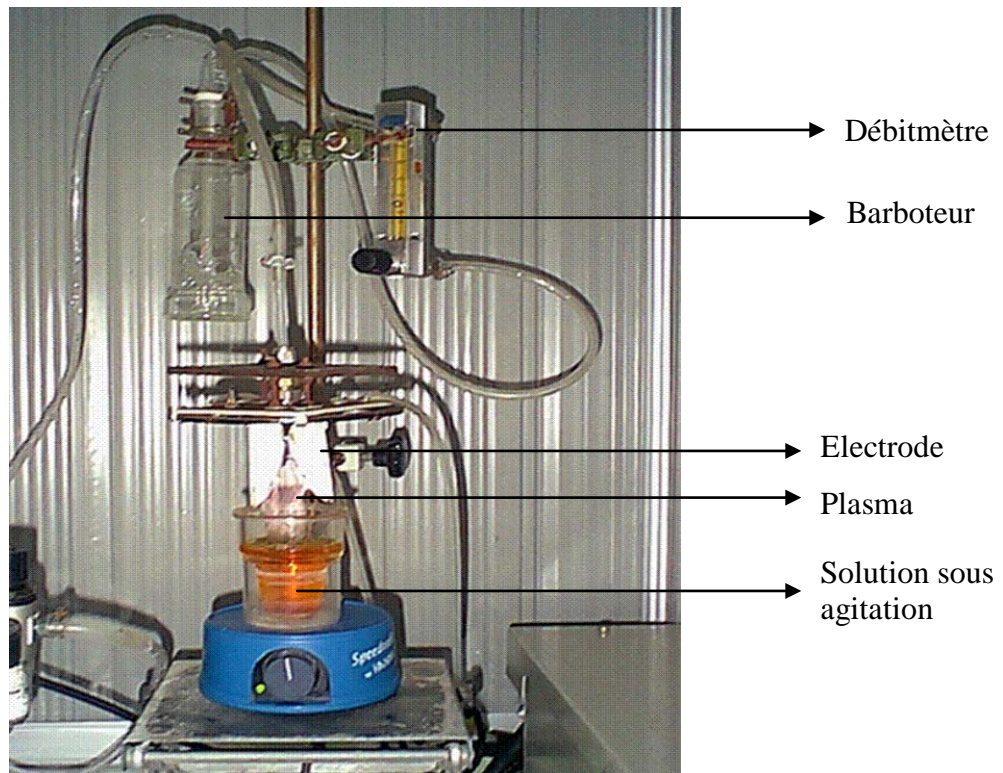
Il existe deux sortes de ce dispositif plasmagène, le premier est doté d'un réacteur ouvert et l'autre d'un réacteur fermé.

##### a) Dispositif avec réacteur ouvert:

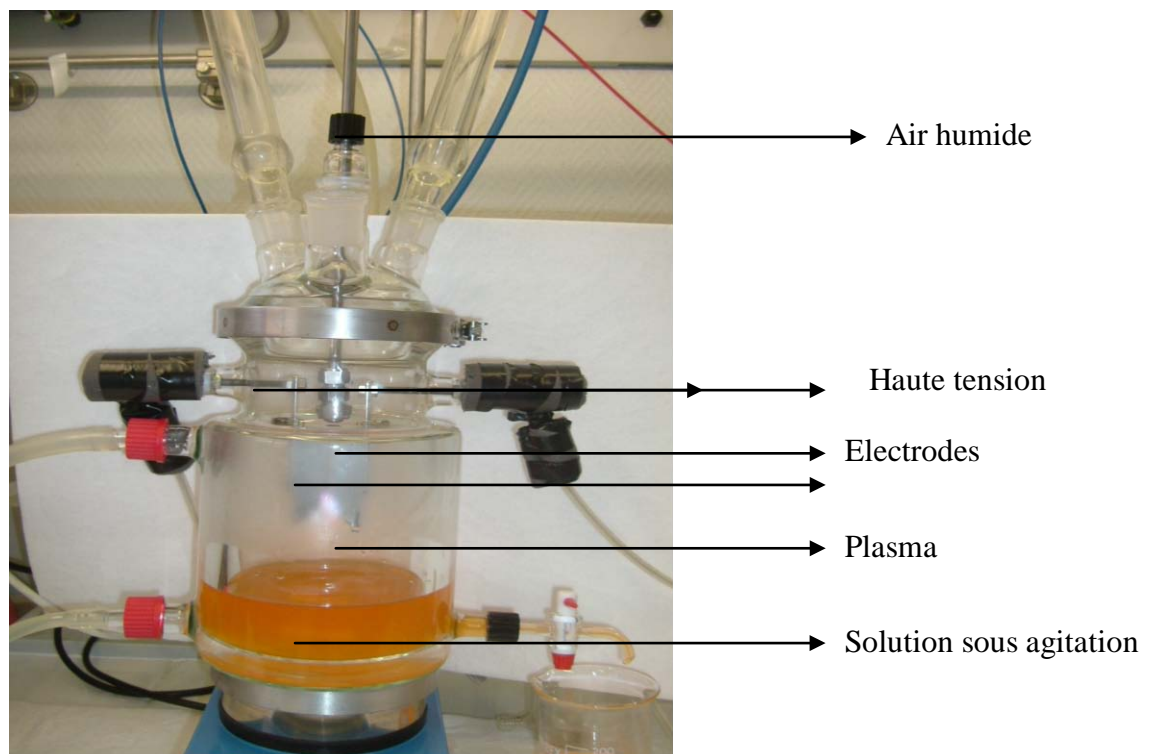
La photographie III.1 représente un dispositif adapté aux traitements des solides et liquides, mais possède un majeur inconvénient, une évaporation importante de la solution à traiter et la perte des espèces plasmagènes limitant la réactivité, de même que le temps de traitement.

##### b) Dispositif avec réacteur fermé :

un réacteur plus performant photographie III.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.



Photographie III.1. Dispositif du réacteur ouvert



Photographie III.2. Dispositif du réacteur fermé. <sup>[1]</sup>

Les principaux paramètres de fonctionnement du glidarc sont obtenus après une optimisation, le réacteur utilisé pour cette étude est une cuve fermée à double paroi, d'une capacité maximale de traitement de 500 ml. Il est mené de deux réfrigérants pour assurer la condensation des composés organiques volatiles et la vapeur d'eau, qui peuvent s'échapper lors du traitement, le refroidissement de l'enceinte et les réfrigérants est assuré par un cryostat maintenu à une température constante au voisinage des 20 °C.

Afin d'homogénéiser la solution, on utilise un agitateur durant le traitement.

#### **Paramètres plasmagènes :**

**-Débit d'air :** la variation du débit d'air influe sur la réactivité des espèces générées par le plasma, à faible débit les espèces azotées sont majoritaires donnant au panache une couleur jaune pâle, tandis que la couleur rose violette indique une forte présence des espèces oxygénées. Nous avons optimisé le traitement en fixant le débit à 700 l/h pour un volume de solution à traiter de 500 ml.

**-Gaz plasmagène :** les gaz plasmagènes utilisés peuvent être l'oxygène, l'argon, l'air, ...etc. Pour notre étude, nous avons utilisé l'air saturé en eau qui est d'une part économique et d'autre part génère des espèces oxydantes  $\cdot\text{OH}$  et acidifiantes  $\text{NO}\cdot$ . Les espèces ont été quantifiées par B. BENSTAALI dans un travail antérieur. <sup>[2]</sup>

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

**-Distance électrodes cible :** les électrodes doivent être suffisamment rapprochées de la cible à traiter. Une distance adéquate permet de minimiser le temps de traitement par une diffusion rapide d'espèces plasmagènes de sorte que la flamme lèche la surface de la solution à traiter <sup>[3]</sup>, cette distance est estimée à 3 cm dans notre dispositif.

-**Diamètre de la buse d'air** : le diamètre de la buse permet de contrôler le jet de gaz, étroit, il favorise une diffusion rapide et importante des espèces réactives <sup>[4]</sup>, nous l'avons fixé à 1 mm.

La figure III.1. montre le schéma du dispositif utilisé dans ce travail qui comprend un réacteur fermé.

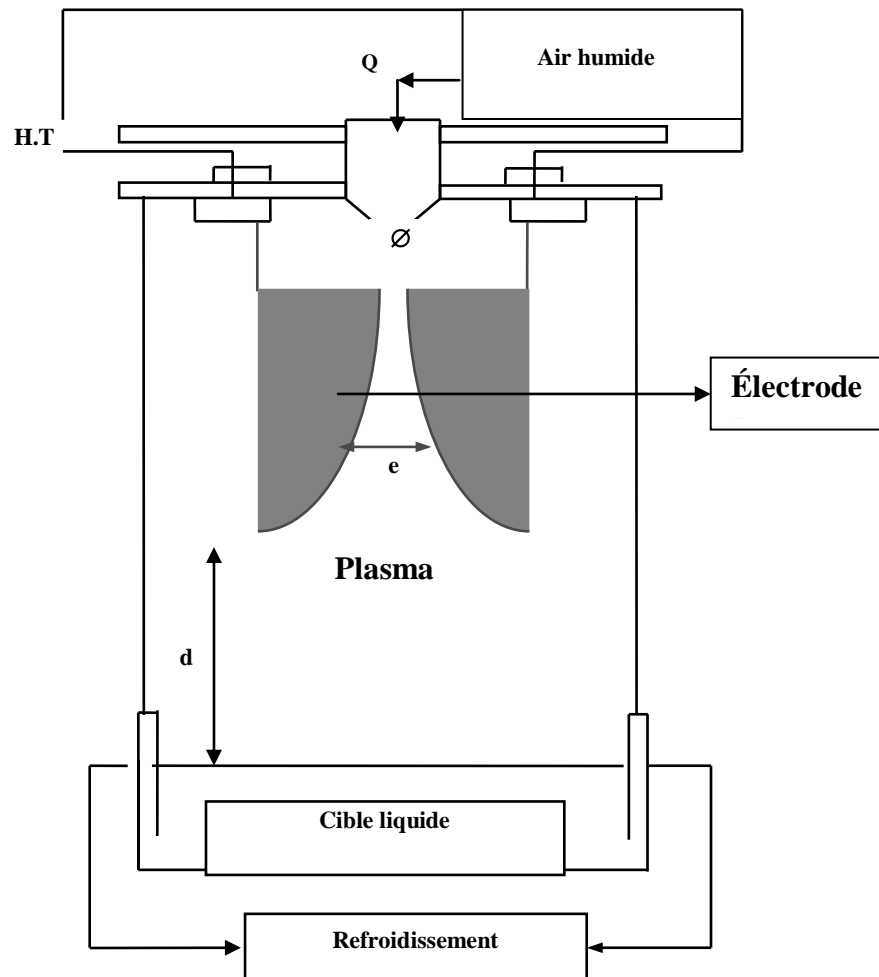


Figure III.1. Schéma du dispositif fermé glidarc. <sup>[1]</sup>

### III-2- Méthodologie analytique

Les techniques analytiques utilisées durant notre travail sont la demande chimique en oxygène DCO, la spectrophotométrie UV/Visible et le dosage des ions de sulfates, nitrites et nitrates.

#### III-2-1- Principe de la spectrophotométrie UV /Visible <sup>[5]</sup>

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

La densité optique des solutions est déterminée par un spectrophotomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'adsorption de l'espèce chimique.

##### *Principe*

Lorsqu'une lumière d'intensité  $I_0$  passe à travers une solution, 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 <sup>[6]</sup>.

$$A = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right)$$

La relation de BEER-LAMBERT décrit qu'à une longueur d'onde donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des espèces de la solution, et à la longueur du trajet optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution). Ainsi pour une solution limpide contenant une seule espèce absorbante

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \iota C$$

$A_\lambda$  : est l'absorbance de la solution à la longueur d'onde

$C$ : ( $\text{mol.l}^{-1}$ ) est la concentration de l'espèce absorbante

$\iota$ : (cm) est le trajet optique

$\epsilon_{\lambda}$  : ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante en solution. Il rend compte de la capacité de cette espèce à absorber la lumière à la longueur d'onde  $\lambda$

La loi de Beer-Lambert est additive pour beaucoup d'espèces :

$$A = \sum_{i=1}^n A_i (\epsilon_{\lambda,i}, l = 1 \text{ cm}, C_i) = \epsilon_{\lambda,1} C_1 + \epsilon_{\lambda,2} C_2 + \dots + \epsilon_{\lambda,n} C_n$$

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.

### III.2.2. Demande Chimique en Oxygène (DCO) : <sup>[7]</sup>

#### *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 ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), en milieu acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), et à ébullition, en présence de sulfate d'argent ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  catalyseur pour faciliter l'oxydation de certains composés aliphatiques) et de sulfate de mercure ( $\text{HgSO}_4$ ) (agent complexant des chlorures empêchant leur oxydation en  $\text{Cl}_2$  gazeux par le bichromate).

Un dosage de l'excès de bichromate de potassium par une solution titrée de sulfate de fer et d'ammonium ( $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 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*

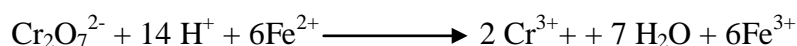
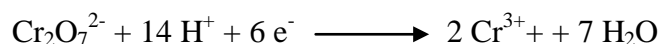
5 ml de la solution de bichromate de potassium (0,24 N) sont additionnés à l'échantillon. Le mélange est homogénéisé soigneusement puis mélangé à 15 ml d'acide sulfurique/sulfate d'argent en refroidissant avec précaution sous l'eau courante pour éviter toute perte de substances organiques volatiles. 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 75 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  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  qui n'a pas réagit lors de la réaction (1) par les ions  $\text{Fe}^{2+}$



L'équivalence de cette réaction s'observe lorsque la coloration de la solution passe du vert au rouge violacé. [8]

*Résultats et interprétations*

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

Pour l'échantillon à analyser on a un volume équivalent

Selon l'équation (1)  $n \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 2/3 n \text{O}_2$

Selon l'équation (2)  $n \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 1/6 n \text{Fe}^{2+}$

Donc  $2/3 n \text{O}_2 = 1/6 n \text{Fe}^{2+}$

Donc  $4 n \text{O}_2 = n \text{Fe}^{2+}$

Donc  $4 m / M_{\text{mO}_2} = [\text{Fe}^{2+}] V$

Donc si on exprime m en mg alors  $4m/1000 * M_{\text{mO}_2} = [\text{Fe}^{2+}] V$

Or  $V \text{Fe}^{2+}$  qui a réagit avec les ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  excès =  $V_0 - V_1$

Donc  $m_{\text{O}_2} = (M_{\text{mO}_2} * 1000 / 4) * [\text{Fe}^{2+}] * (V_0 - V_1)$  avec  $M_{\text{mO}_2} = 32 \text{ mol.g}^{-1}$

Si on divise le tout par le volume de la prise d'essai V alors on a la DCO s'exprime

selon la formule suivante :

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

$V_2$  est le volume en mL de sel de MOHR versé pour l'échantillon

$V_1$  est le volume en mL de sels de MOHR pour l'essai à blanc

$V_0$  le volume de la prise d'essai

C le titre du sel de MOHR

**Note :** La DCO d'une eau à analyser doit être inférieur à 750 mg/l d' $\text{O}_2$ , [7.8]

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.

### III-2-3 Dosage des nitrites – méthode de ZAMBELLI [9]

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.

*Mode opératoire*

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. On réalise alors une gamme étalon à partir d'une solution étalon de nitrite à 0,0023 g/l

#### 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

Introduire dans une fiole de 1 litre l'acide HCl plus l'eau distillée puis y dissoudre l'acide sulfanilique et le phénol en chauffant légèrement dans un bain marie.

Après la dissolution complète, ajouter les chlorures d'ammonium et agiter jusqu'à la dissolution. Après refroidissement, compléter avec l'eau distillée.

- Solution mère étalon de  $\text{NO}_2^-$  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
[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] (mg/l)	0	0,046	0,23	0,46	0,69	0,92

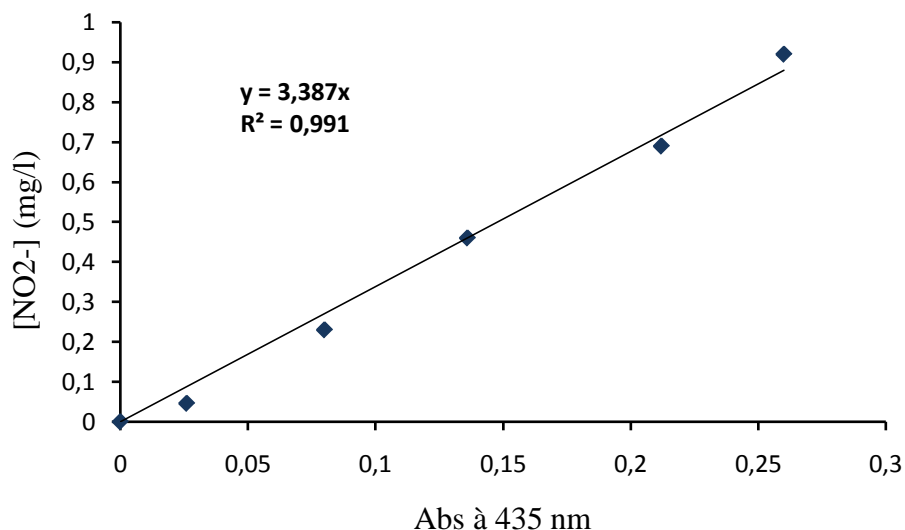
*Mode opératoire*

Prélever 50 ml d'échantillon à analyser ajouté 2 ml de réactif de ZAMBELLI puis laissé reposer 10 minutes ensuite introduire 2 ml d'ammoniaque pur.

La courbe d'étalonnage obtenue est présentée par la figure III.3

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

ABS <sub>435nm</sub>	0,000	0,026	0,080	0,136	0,212	0,260
[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] (mg)	0,000	0,046	0,230	0,460	0,690	0,920



**Figure III.2.** Courbe d'étalonnage des nitrites

#### III-2-4 Dosage des nitrates- Méthode de salicylate de sodium

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, introduire les différentes solutions filles étalons,

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

Evaporer à sec dans un bain marie porté à 75-80 °C, humidifier la matière sèche avec 2 ml d'acide sulfurique, laisser reposer pendant 10 min, puis ajouter 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. Effectuer la lecture à 415 nm.

#### *Mode opératoire*

Introduire 10 ml de l'échantillon à analyser, ajouter 1 ml de salicylate de sodium, puis poursuivre le même dosage que celui de la courbe d'étalonnage

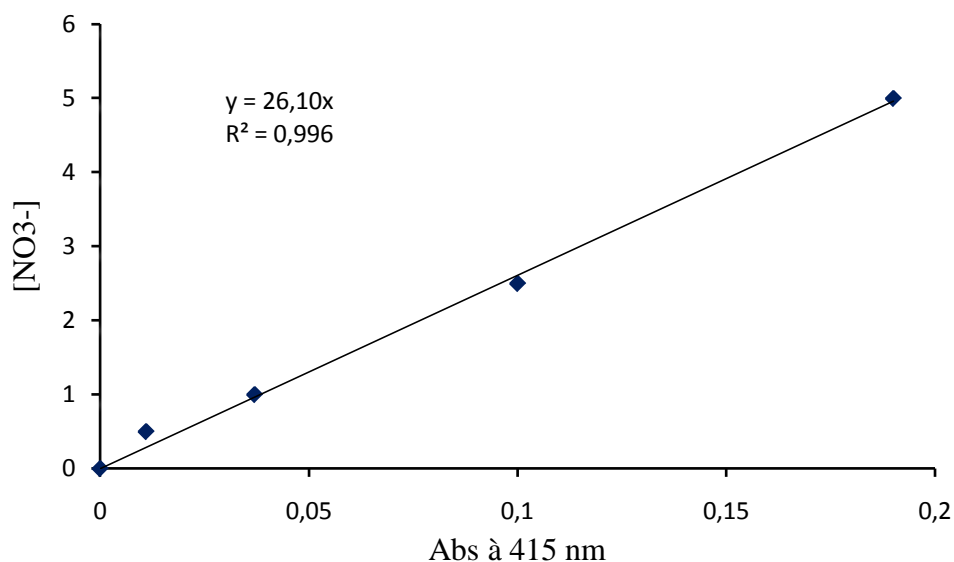
Préparer un témoin avec 10 ml de l'eau distillée.

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, multiplié par 4,43.

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

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

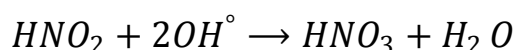
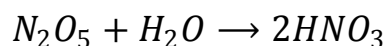
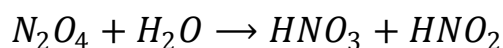
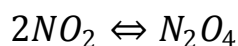
ABS <sub>415nm</sub>	0,000	0,011	0,037	0,100	0,190
[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (mg)	0,0	0,5	1,0	2,5	5,0

**Figure III.3.** Courbe d'étalonnage des nitrates

### III-3- Evolution et quantification des nitrites et des nitrates générés par le glidarc

A la suite de nombreux travaux effectués dans notre laboratoire, il s'est avéré que le plasma d'air humide a un pouvoir acidifiant. Ceci fait suite à la génération des ions nitrites et nitrates. Pour vérifier cette propriété, un volume de 500 ml d'eau distillée est introduit dans le réacteur sous un débit de 700 l/h. cette opération permet de suivre et de quantifier les nitrites et nitrates par un dosage colorimétrique.

L'interaction entre la cible aqueuse et le plasma d'air humide conduit à la formation des acides nitreux et nitriques <sup>[10-11]</sup> à partir des oxydes d'azote (NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), selon ces réactions :



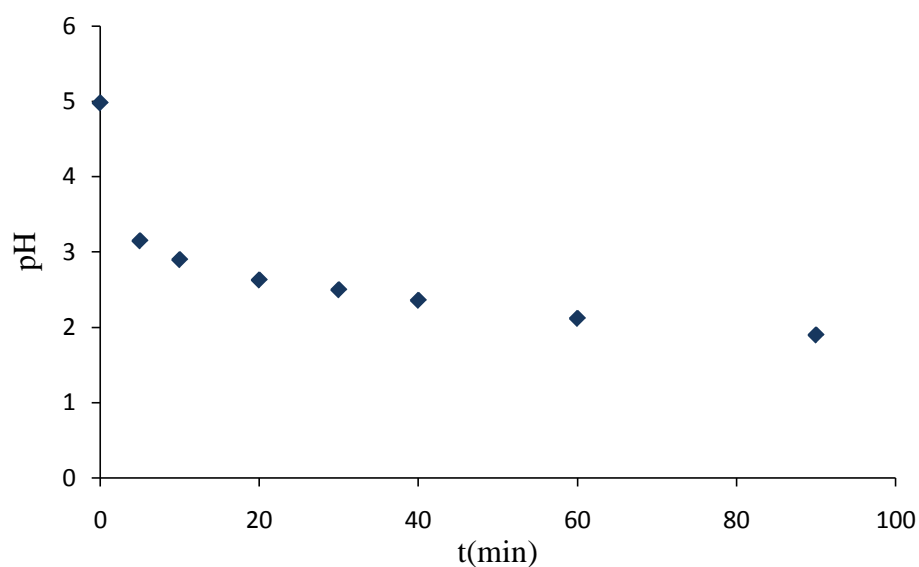
Les acides ainsi formés ont pour effet de diminuer le pH du milieu, c'est pourquoi nous avons exposé une solution d'eau distillée au plasma d'air humide dont nous avons suivi le pH au cours du temps.

### III-3-1 Suivi du pH

Le suivi de pH est effectué au sein d'une solution de 160 ml d'eau distillée traitée par plasma avec un débit de 600 l/h, les échantillons ont été prélevés à 0, 5, 10, 20, 30, 40, 60, et 90 minute. Les valeurs trouvées sont exprimées dans le tableau III.3

**Tableau III.3.** Évolution du pH de l'eau distillée en fonction du temps de traitement

t (min)	0	5	10	20	30	40	60	90
pH	4,98	3,15	2,90	2,63	2,50	2,36	2,12	1,90



**Figure III.4.** Évolution du pH de l'eau distillée en fonction du temps de traitement.

Le pH de la solution diminue avec le temps de traitement, ce dernier chute dès les cinq premières minutes du temps de traitement où il passe de 4,98 à 2,50, puis il continue à diminuer jusqu'à 1,90 à la fin du traitement, ce qui confirme la présence des acides nitreux et nitriques issus de la diffusion des nitrites et nitrates dans le milieu [3.10.12].

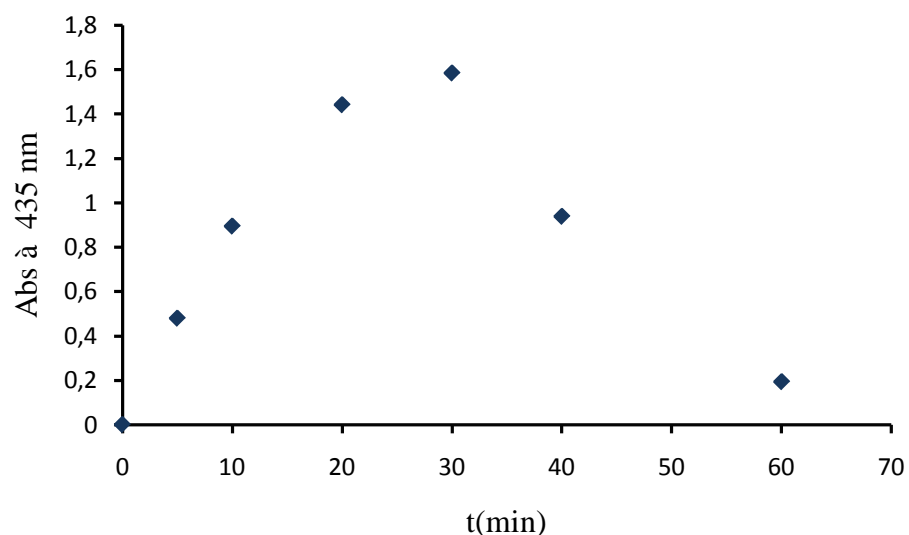
### III-3-2 Evolution des nitrites dans l'eau distillée

#### III-3-2-1 Analyse par UV/Visible

L'analyse des nitrites par spectrophotométrie est réalisée suite à un balayage de la longueur d'onde entre 200 et 450 nm. La bande caractéristique des nitrites se situe à 435 nm.

**Tableau III.4.** Évolution de l'absorbance à 435 nm en fonction du temps de traitement

$N^{\circ}$	T	1	2	3	4	5	6
$t$ (min)	0	5	10	20	30	40	60
$ABS_{360nm}$	0	0,479	0,894	1,441	1,584	1,584	0,193



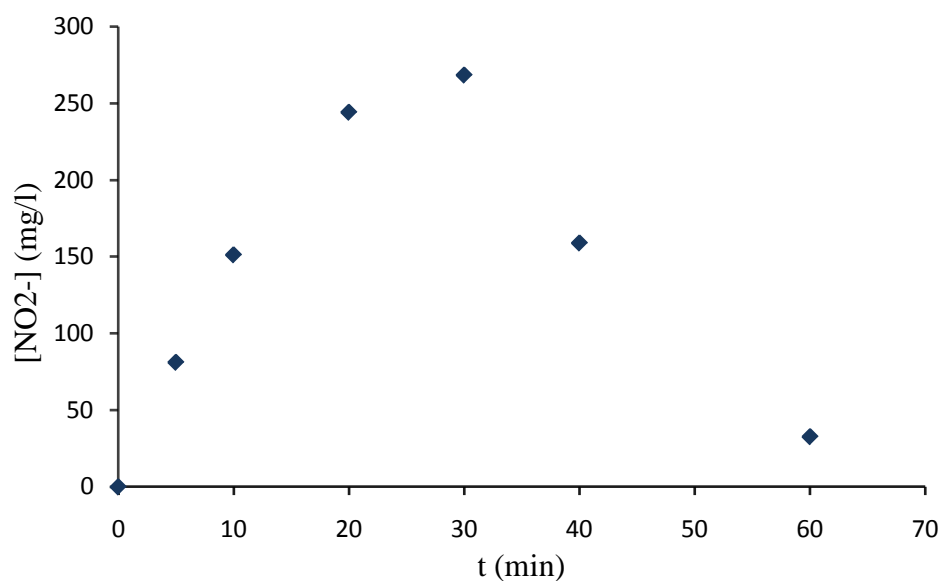
**Figure. III.5.** Absorbance des nitrites à 435 nm en fonction du temps de traitement

## III-3-2-2 Analyse colorimétrique

Le dosage des nitrites par colorimétrie a permis d'évaluer la concentration des nitrites générés durant le traitement plasmagène, les résultats du dosage sont exprimés dans le tableau III.5.

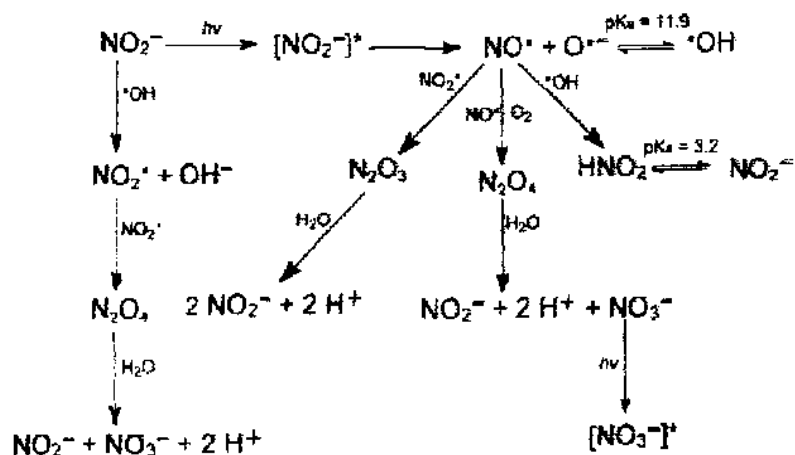
**Tableau III.5.** Évolution des  $[\text{NO}_2^-]$  en fonction du temps de traitement

t (min)	0	5	10	20	30	40	60
$[\text{NO}_2^-]$ (mg/l)	0	81.118	151.139	244.033	268.250	158.850	32.684



**Figure. III.6.** Evolution de la concentration des nitrites fonction du temps de traitement

Nous remarquons que la concentration des nitrites augmente avec le temps pour atteindre un maximum de 268,250 mg/l en 30 minutes. Au delà de cette valeur critique, elle commence à diminuer.



**Figure III.7.** Réactions engendrées lors de la photolyse des nitrites

Nous avons jugé intéressant de présenter ce schéma, vu la similitude avec la réactivité du plasma d'air humide. Nous retrouvons les principales réactions qui donnent lieu aux acides nitreux et nitrique par plasma d'air humide car nous pouvons noter que certaines réactions de photolyse peuvent avoir lieu pendant le traitement (désexcitation des  $\cdot OH$  en libérant des photons <sup>[13, 14]</sup>).

### III-3-3 Evolution des nitrates dans l'eau distillée

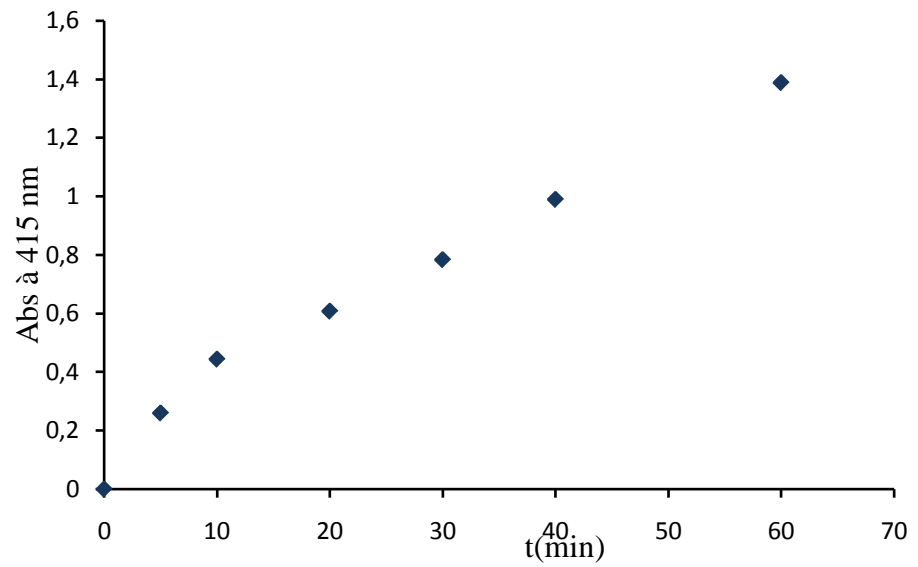
#### III-3-3-1 Analyse par spectroscopie UV/Visible

L'analyse spectroscopique est réalisée par un balayage de longueur d'onde entre 200 nm et 450 nm. La bande caractéristique des nitrites se situe à 304 nm. <sup>[15]</sup>

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.6

**Tableau III.6.** Évolution de l'absorbance à 415 nm en fonction du temps de traitement

t (min)	0	5	10	20	30	40	60
ABS <sub>415nm</sub>	0	0.260	0.444	0.608	0.784	0.990	1.389



**Figure III.8.** Absorbance des nitrates à 415 nm en fonction du temps de traitement

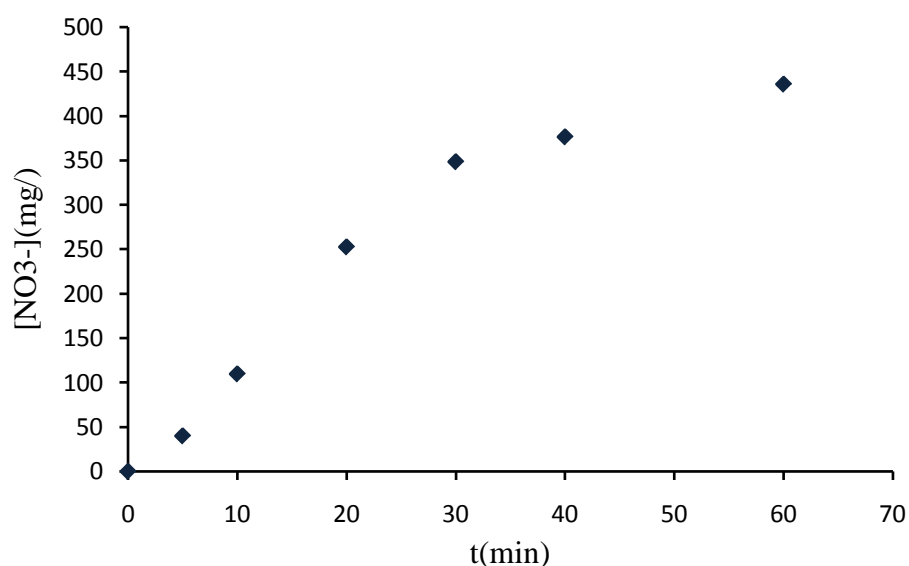
L'absorbance des nitrates augmente au fur et à mesure du temps de traitement suite à l'oxydation des ions nitrites en nitrates.

## III-3-3-2 Analyse colorimétrique

Le dosage des nitrates par colorimétrie a révélé les résultats exprimés dans le tableau III.7

**Tableau III.7.** Évolution des  $[\text{NO}_3^-]$  en fonction du temps de traitement

$t(\text{min})$	0	5	10	20	30	40	60
$[\text{NO}_3^-]$	0	39,96	109,71	252,65	348,51	376,51	435,83



**Figure III.9.** Evolution de concentration des nitrates en fonction du temps de traitement

Nous constatons que, la quantité des nitrates augmente de façon continue au cours du traitement.

L'augmentation durant les 30 premières minutes de traitement est significative suite à une forte cinétique d'oxydation des nitrites. Cette évolution est plus lente au-delà de 30 min de traitement. Cette tendance est due à l'oxydation des nitrites en nitrates, favorisée par l'acidité du milieu.

# Chapitre IV

## Traitement de colorants et de leur mélange par plasma d'air humide

### INTRODUCTION

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

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

Nous avons utilisé un procédé d'oxydation avancé afin de dégrader deux colorants, l'un Orange II et l'autre le vert de malachite et de leur mélange. Ce procédé est la décharge glissante connue sous le nom de 'glidarc'. Cette technique a été utilisée, avec succès, par notre équipe, dans la dégradation d'autres colorants.

### IV.1. Généralités sur le vert de malachite

#### ❖ Caractéristique

Le nom de « vert de malachite » provient du nom d'un carbonate minéral : la Malachite.

Le vert de malachite (ou vert d'aniline, ou vert de diamant B) est un produit chimique toxique principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert.

Le vert de malachite appartenant au groupe des colorants triphénylméthanes.

## ❖ Structure chimique:

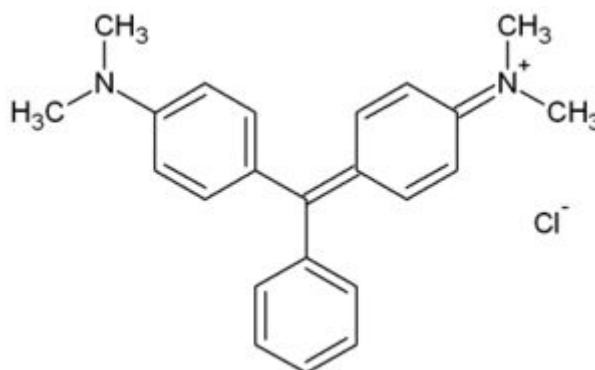


Figure IV.1. Structure du vert de Malachite.

## ❖ Utilisation :

Il a été employé pour traiter les parasites, les infections fongiques et les infections bactériennes dans le poisson et les œufs de poisson.

Il est efficace contre les mycoses externes, contre l'Ichthyophthirius, utilisable uniquement en bac hôpital.

Enfin, les dernières caractéristiques intéressantes du vert Malachite sont ses propriétés d'indicateur coloré de pH en chimie. Le vert Malachite possède deux zones de virages, un en milieu très acide, et un en milieu très basique.

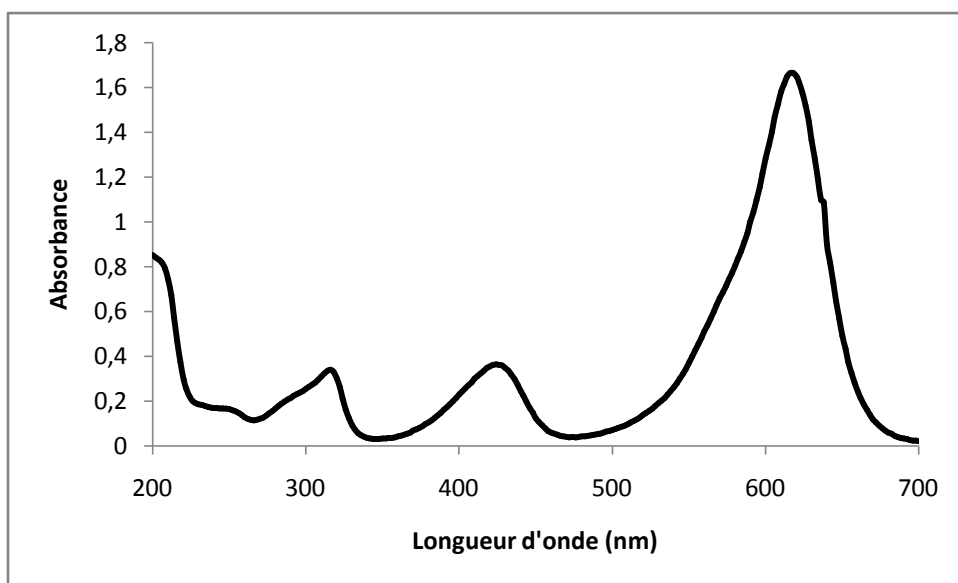
Les propriétés acido-basiques du vert de malachite sont :

Le vert de Malachite est utilisé comme indicateur coloré dans les dosages acido-basiques en chimies. Il possède trois formes différentes caractérisées par différentes couleurs qui permettent de déterminer le pH d'une solution

Couleurs du vert de Malachite	<b>forme acide jaune</b>	zone de virage 1 pH 0.2 à pH 1,8	<b>forme classique bleu-vert</b>	zone de virage 2 pH 11.5 à pH 13.2	<b>forme basique incolore</b>
-------------------------------	------------------------------	--	--------------------------------------	--	-----------------------------------

## IV.2. Étude spectrophotométrique UV/Visible du vert de malachite

Le spectre d'absorption UV/Visible correspondant à l'échantillon de colorant de V.M non traité, montre que le colorant en question présente des absorptions dans les régions du visible et de l'ultraviolet. Le spectre est représenté sur la figure IV.2.



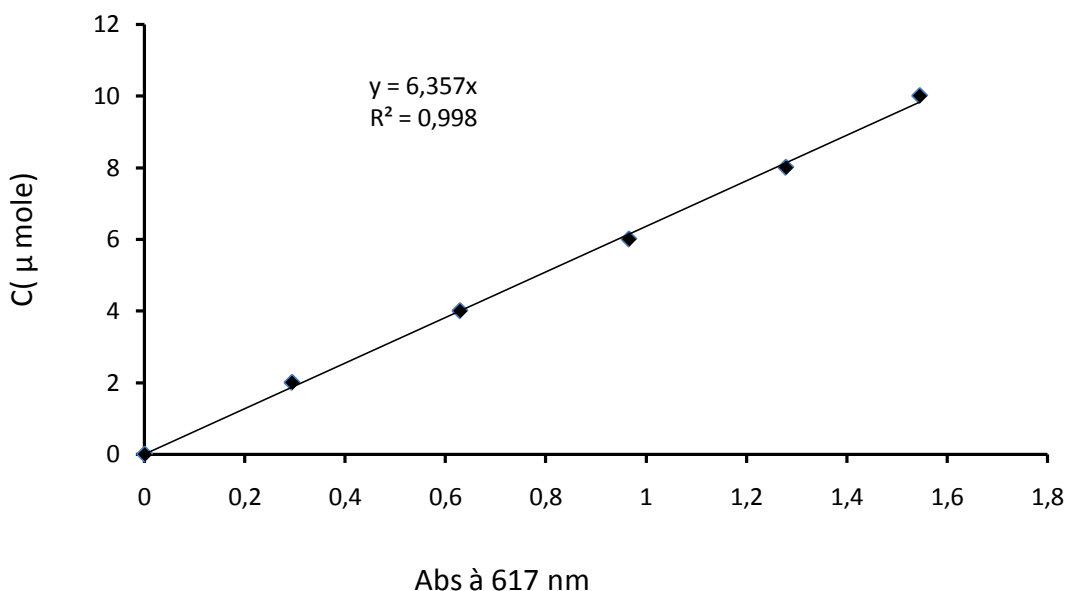
**Figure IV.2.** Spectre UV/Visible du vert de malachite.

En effet, le vert de malachite en solution aqueuse est caractérisé par une bande aigue dans la région du visible dont l'absorbance maximale correspond à 617nm et une bande située à 424 nm. La bande dans la région de l'ultraviolet est localisée à 316 nm, attribué aux cycles benzéniques.

## IV.3. Courbe d'étalonnage

Pour pouvoir calculer la concentration du vert de malachite, nous avons établi dans un premier temps une courbe d'étalonnage, qui donne la variation de la concentration en fonction de la hauteur du pic mesurée en spectrophotométrie UV/Visible pour le vert de malachite étudiée.

La hauteur du pic correspond à l'absorbance de la molécule à 617nm. A partir de cette courbe d'étalonnage, nous pouvons calculer la concentration du vert de malachite à différentes doses. La figure IV.3 illustre la courbe d'étalonnage du colorant en solution aqueuse.



**Figure IV.3.** Courbe d'étalonnage du vert de malachite.

On constate que la courbe est une droite avec un coefficient de corrélation égale à 0,998, représentant un bon ajustement linéaire.

On utilise l'équation  $[VM] = 6.357 \times \text{Abs}$  pour déterminer les concentrations résiduelles inconnues.

## **IV.4. Traitement de vert de malachite par plasma d'air humide sans $\text{TiO}_2$**

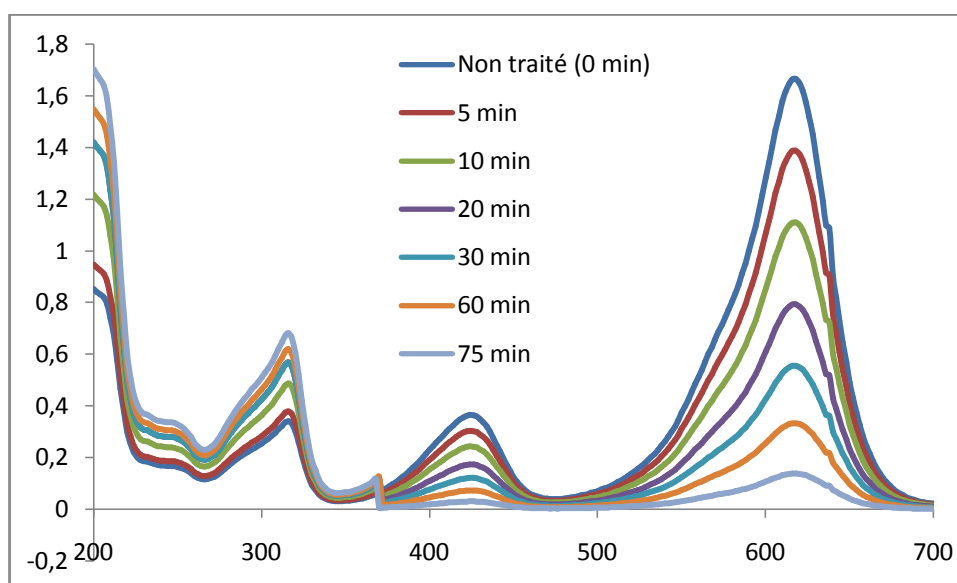
### **IV.4.1. Préparation des solutions**

Pour préparer une solution de vert de malachite. On pèse 0.0538 g de colorant vert de malachite poudre et on les dissout dans la quantité d'eau la plus faible possible. Ensuite on agite, la fiole étant fermée, jusqu'à ce que le colorant se dissolve, on complète alors avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (1 L). Enfin, on laisse la solution à l'abri de la lumière.

#### IV.4.2. Etude spectrophotométrique des échantillons traités

Les échantillons du colorant traités sont analysés par spectrophotométrie UV-Visible dans un domaine de longueur d'onde bien précis (200-700 nm). Cette analyse permet de suivre la décoloration en fonction du temps d'exposition.

La figure. IV.4 représente les spectres d'absorption UV/Visible de la solution de V.M (100  $\mu$ M) correspondant aux différents temps de traitement plasmachimique.



**Figure.IV.4.** Spectres UV-Visible en fonction du temps de traitement plasmachimique du V.M (100  $\mu$ M).

L'évolution des spectres d'absorption traduit une importante décoloration du colorant. Le traitement plasmagène a provoqué la diminution de l'absorbance dans la partie visible du spectre, tandis qu'aux faibles longueurs d'onde apparaissent quelques pics attribués au benzène multi-substitués.

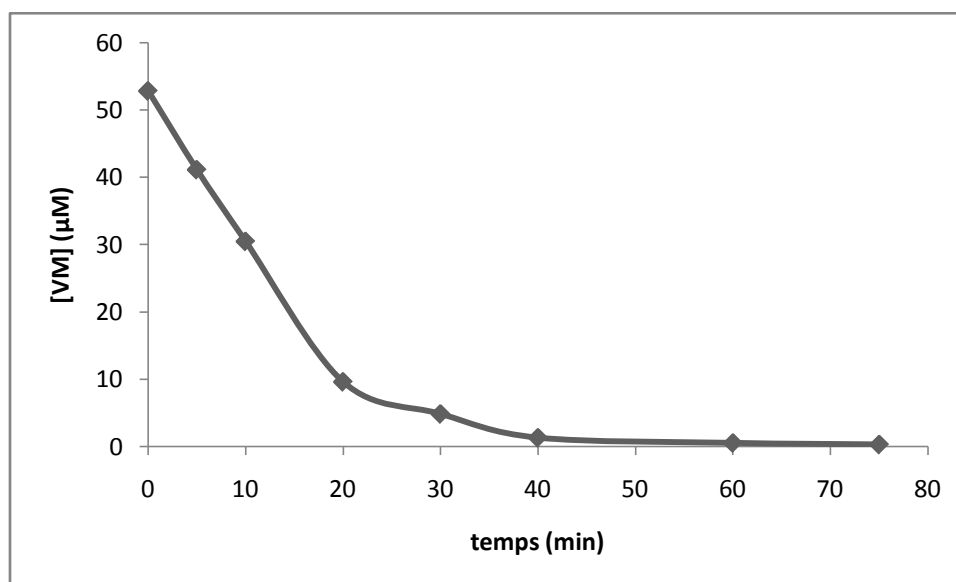
La décoloration progressive a été presque totale après 75 minutes de traitement pour le colorant V.M.

Les valeurs des absorbances, des concentrations résiduelles et des taux de décoloration (R%) sont regroupées dans le tableau.IV.1.

**Tableau.IV.1.** Evolution de l'absorbance, de la concentration et du taux de décoloration en fonction du temps de traitement.

t (min)	Abs (nm) à 617 nm	C (mg/L) à 617 nm	R %
0	8,315	52,858	0,000
5	6,475	41,162	22,129
10	4,800	30,514	42,273
20	1,520	9,663	81,720
30	0,769	4,889	90,752
40	0,213	1,354	97,438
60	0,091	0,578	98,906
75	0,055	0,350	99,339

La concentration résiduelle du V.M en fonction du temps de traitement plasmachimique est représentée graphiquement sur la figure. IV.5.



**Figure IV.5.** Evolution de la concentration du V.M en fonction du temps de traitement plasmachimique.

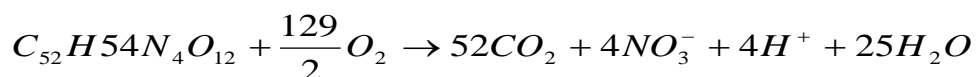
Les résultats obtenus montrent bien l'efficacité du traitement plasmachimique. Le V.M se décolore complètement après 60 minutes de traitement, d'après la figure IV.5.

En effet, la solution du V.M se décolore progressivement durant le traitement par plasma. Les liaisons du chromophore sont rompues après un traitement de 60 minutes. Ce temps passé, la vitesse de réaction est nulle, et une stagnation est notée.

#### IV.4.3. Etude de la dégradation du V.M

La décoloration du colorant prouvée par la diminution de l'absorbance, n'est qu'une étape de la dégradation de la molécule. Pour étudier le phénomène dans sa complexité, il est judicieux de suivre l'évolution de la demande chimique en oxygène (DCO). En effet, cette entité est liée à la concentration totale des composés organiques présents en solution. Elle reflète le degré de minéralisation d'une substance oxydable.

Dans le cas d'une minéralisation totale du V.M, on obtient la réaction (IV.1):



La formule qui donne la demande chimique en oxygène théorique est la suivante (Eq.IV.1):

$$DCO = 32000 * \alpha * C \quad (\text{Eq.IV.1})$$

$\alpha$  : coefficient stœchiométrique de l'O<sub>2</sub>;

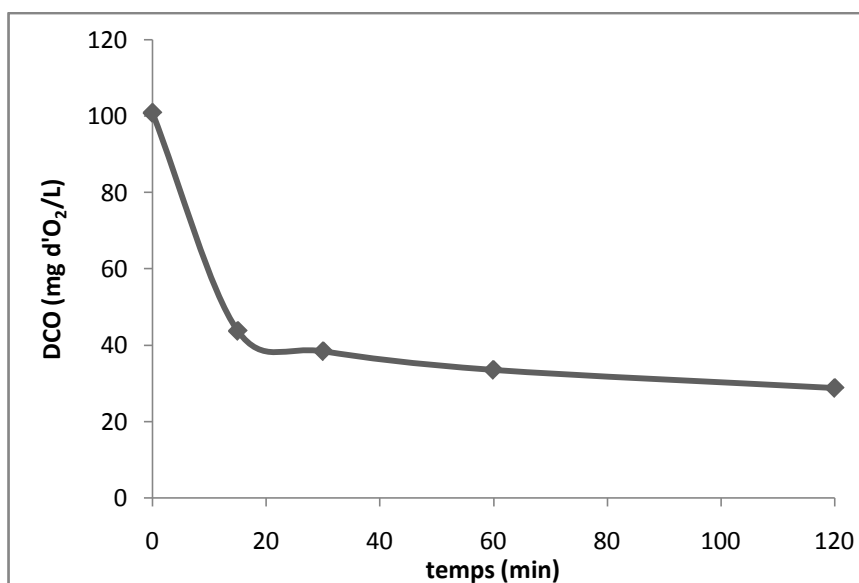
C : concentration molaire du colorant.

La valeur de DCO théorique trouvée est de 119 mg d'O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>, tandis que la valeur expérimentale pour la même concentration est de 100.8 mg d'O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>. Le tableau IV.2 donne la variation de la DCO en fonction du temps.

**Tableau IV.2. Variation de la DCO en fonction du temps.**

t (min)	0	15	30	60	120
DCO (mg d'O <sub>2</sub> /L)	100,8	43,2	38,4	33,6	28,8

Le profil de variation de la DCO en fonction du temps de traitement, est illustré par la figure IV.6.



**Figure. IV.6.** Variation de la DCO en fonction du temps de traitement plasmachimique.

Les résultats montrent que le V.M subit une dégradation progressive de sa structure moléculaire. Au bout de 120 minutes d'exposition à l'effluage électrique 71% de la DCO initiale est éliminée.

Ces résultats prouvent que les espèces plasmagènes sont actives en présence de composés colorés, en favorisant la dégradation du chromophore plutôt que la partie aromatique du colorant. En effet, l'étude spectrophotométrique présentée sur la figure (IV.4) montre l'augmentation des absorbances dans la partie UV du spectre aux faibles longueurs d'onde, ce qui conforte l'explication avancée dans cette partie de ce travail.

#### IV.4.4. Étude des paramètres cinétiques

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. Pour leurs déterminations, nous avons utilisé l'équation différentielle de premier ordre (Eq. IV.2).

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

Où :

$n$  : ordre de la réaction ;

$t$  : temps de traitement ;

$k$  : constante de vitesse ;

$[\text{Colorant}]$  : concentration de l'VM.

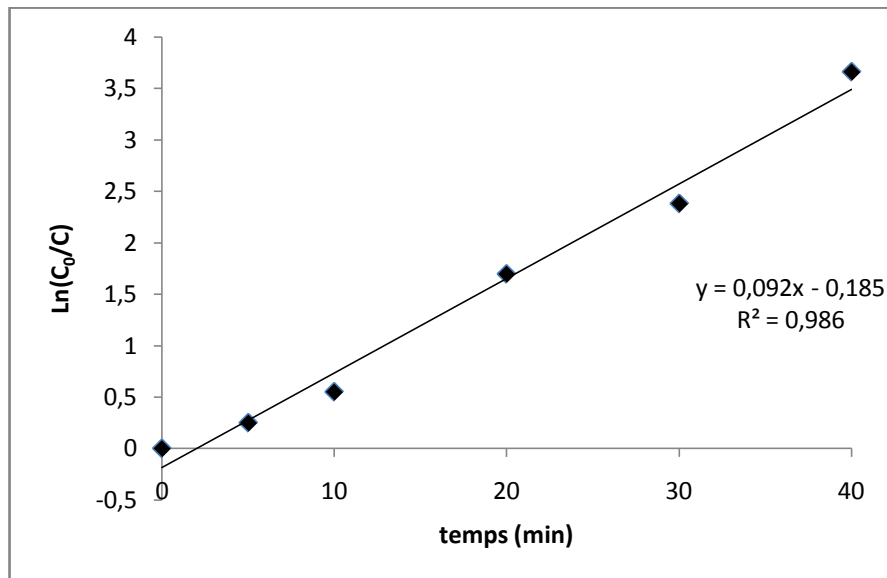
En supposant que la vitesse de décomposition de A suit une loi cinétique d'ordre 1, (Eq.IV.2) deviendra (Eq. IV. 3) :

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

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. IV.4).

$$\ln \frac{C_0}{C} = k.t \quad (\text{Eq.IV.3})$$

La figure VI.7. exprime la variation de  $\ln(C_0/C)$  en fonction du temps.



**Figure. IV.6.**Equation cinétique de décoloration du V.M.

L'examen de la figure montre que la réaction de décoloration par plasmachimie se fait selon une réaction de pseudo-premier ordre avec une constante de vitesse égale à  $0,092 \text{ min}^{-1}$ .

Par contre, la DCO est éliminée avec une vitesse initiale de  $3,8 \text{ mg/L.min}$ . Le calcul de l'ordre global de la réaction de dégradation nécessite plus de données dans l'intervalle  $[0, 15] \text{ min}$ , qui décrit la première étape de la réaction en question, étape considérée prépondérante.

Afin de réduire le temps de traitement et rendre le traitement plus efficace, nous avons ajouté à la solution de V.M des particules de  $\text{TiO}_2$ . Ce procédé est communément appelé 'traitement plasmacatalytique'.

## IV.5.Traitement de vert de malachite par plasma d'air humide en présence de $\text{TiO}_2$

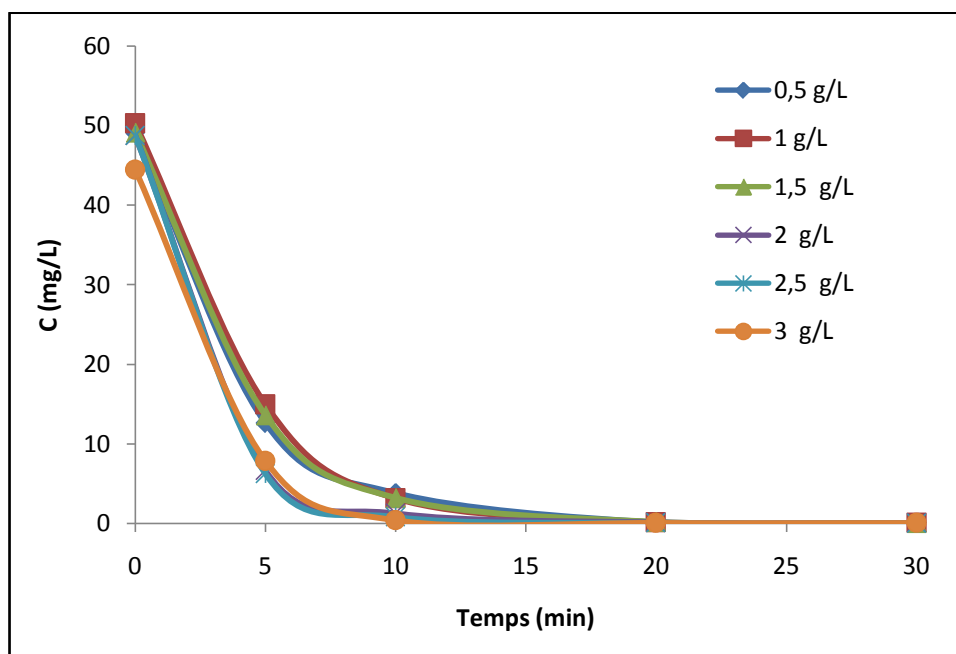
### IV.5.1.Optimisation de la quantité de $\text{TiO}_2$

L'effet de la concentration du catalyseur sur l'élimination du colorant a été étudié pour des masses de  $0,5 \text{ g/l}$ ,  $1 \text{ g/l}$ ,  $2 \text{ g/l}$ ,  $2,5 \text{ g/l}$  et  $3 \text{ g/l}$  de  $\text{TiO}_2$  pour différents temps de traitement. Il est à signaler que avant tout traitement plasmacatalytique, un équilibre d'adsorption est réalisé pendant  $15 \text{ min}$  pour une bonne migration des molécules du colorant vers la surface du photocatalyseur  $\text{TiO}_2$ . Le tableau IV.3. exprime l'effet de la concentration pour chaque concentration de  $\text{TiO}_2$  à différents temps.

**Tableau IV.3.** Décoloration pour chaque concentration de  $\text{TiO}_2$ .

<i>Temps (min)</i>	0,5 g/L	1 g/L	1,5 g/L	2 g/L	2,5 g/L	3 g/L
<b>0</b>	49,076	50,284	49,171	48,726	48,726	44,435
<b>5</b>	12,619	14,939	13,604	6,668	6,262	7,851
<b>10</b>	3,859	3,147	3,261	1,290	0,837	0,413
<b>20</b>	0,178	0,184	0,248	0,172	0,076	0,064
<b>30</b>	0,076	0,076	0,089	0,083	0,025	0,051
<b>40</b>	0,069	0,044	0,083	0,057	0,000	0,044
<b>60</b>	0,057	0,127	0,089	0,057	0,000	0,044

La figure IV.7 illustre cette variation :



**Figure IV.7.** Evolution de la concentration du V.M. en fonction du temps de traitement plasmacatalytique pour à différentes concentrations de  $\text{TiO}_2$ .

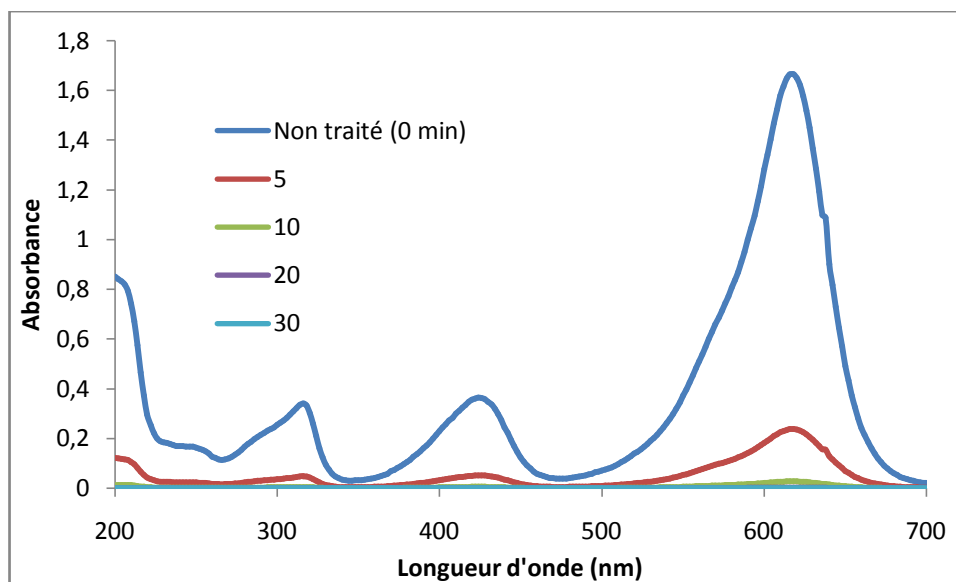
On constate que plus la concentration de  $\text{TiO}_2$  augmente plus le pourcentage de décoloration augmente jusqu'à une concentration en photocatalyseur égale à 2,5 g/L. Une fois cette valeur dépassée, on assiste à un palier de saturation. On considère 2.5g/L comme dose optimale de  $\text{TiO}_2$  pour tout traitement plasmacatalytique de colorant. Cette valeur sera donc retenue pour le reste de notre travail.

On pesé une quantité 0.0269 g du vert de malachite ont été dissoutes dans 500 ml d'eau distillée pour obtenir une solution de concentration de 58.14  $\mu\text{M}$  puis on ajoute une quantité de 5 g de  $\text{TiO}_2$  donnant ainsi une dose de 2.5 g/L. Une prés-stabilisation du catalyseur est assurée pendant 15 min.

Le traitement plasmagène s'effectue à des intervalles de temps réguliers de 5 jusqu'à 60 minutes. Les échantillons du colorant traité sont analysés par spectrophotométrie UV/Visible.

#### IV.5.2. Etude spectrophotométrique des échantillons traités

L'analyse spectrophotométrique effectuée sur les filtrats donne des spectres UV-Visible (Fig.IV.8). Ils correspondent aux traitements du colorant V.M pendant 30 minutes. Ce temps était suffisant pour le décolorer totalement.



**Figure. IV.8.** Spectres UV-Visible en fonction du temps de traitement plasmacatalytique du V.M (100 µM).

La présence du catalyseur améliore nettement le traitement plasmagène car nous constatons un écart important au niveau des spectres, dont l'intensité des bandes diminue en fonction du temps.

Il y'a aucune nouvelle bande qui apparaît durant ce traitement, contrairement au traitement sans catalyseur ou l'absorbance augmentait aux faibles longueurs d'onde. Ce résultat montre que pour le traitement plasmachimique seul, des produits intermédiaires légers ont été formés au fur et à mesure du traitement et qui sont caractérisés par une augmentation des absorbances aux faibles longueurs d'onde. Par contre en plasmacatalyse, ces mêmes produits disparaissent rapidement en fonction du temps de traitement avec diminution des absorbances correspondantes.

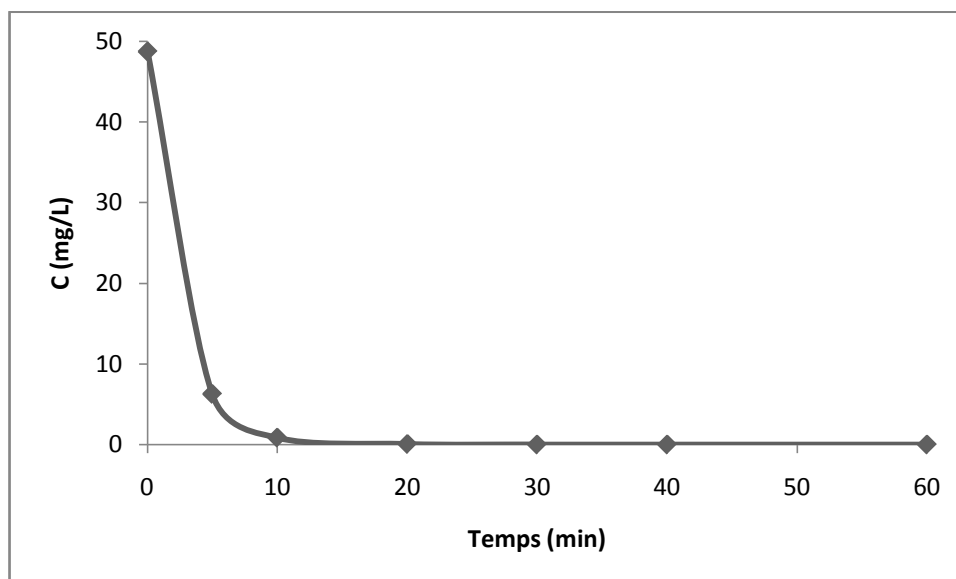
### IV.6.3. Etude quantitative de la décoloration

Les valeurs correspondantes aux taux de décoloration et aux concentrations résiduelles sont consignées dans le tableau IV.4.

**Tableau.IV.4. Evolution de l'absorbance, de la concentration et du taux de décoloration en fonction du temps de traitement.**

Temps (min)	Abs à 617 nm	C (mg/L) à 617 nm	R %
0	7,665	48,726	0,00
5	0,985	6,262	87,149
10	0,128	0,837	98,33
20	0,012	0,076	99,843
30	0,004	0,025	99,948
40	0	0	100
60	0	0	100

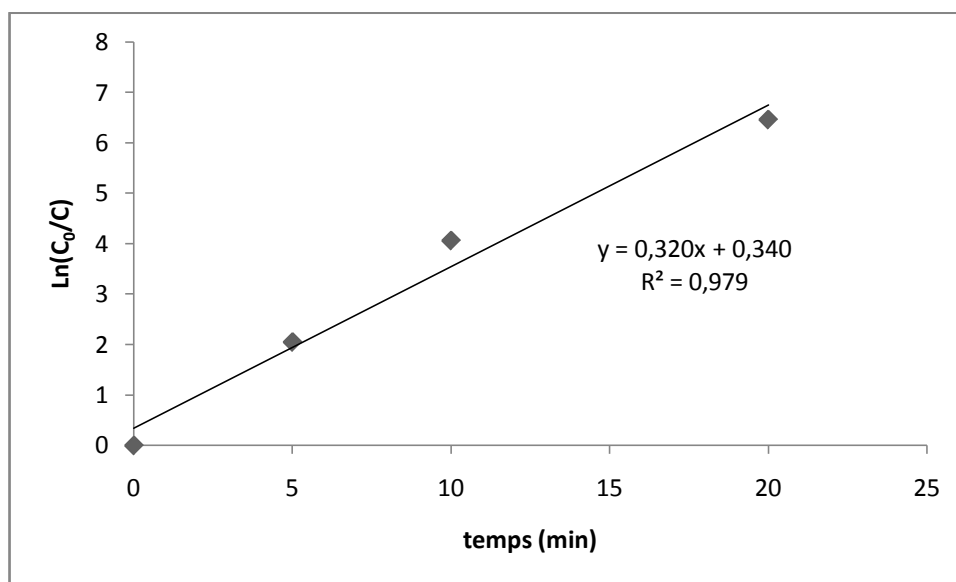
La figure. IV.9 illustre cette variation, c'est-à-dire la variation de la concentration du colorant en fonction du temps de traitement plasmacatalytique.



**Figure IV.9.** Suivi de la concentration résiduelle en fonction du temps de traitement plasmacatalytique.

Le V.M (100  $\mu\text{M}$ ) est totalement décoloré au bout de 75 minutes de traitement sans photocatalyseur. Par contre en sa présence, 30 minutes auront suffi pour une décoloration totale.

Nous avons tracé  $\ln(C_0/C)$  en fonction du temps de traitement  $t$ . La figure IV.9 illustre cette variation. La pente de la courbe représente la constante de vitesse de disparition de vert de malachite en fonction du temps de traitement par plasma-Glidarc<sub>TiO<sub>2</sub></sub>.



**Figure IV.10.** Modélisation cinétique de la décoloration du V.M.

En présence de  $\text{TiO}_2$ , la décoloration de la solution du colorant V.M se fait selon une cinétique de pseudo-premier ordre avec une constante de vitesse égale à  $0.32 \text{ min}^{-1}$ . En absence du photocatalyseur, cette constante était de  $0,092 \text{ min}^{-1}$ ; soit un rapport de 3,5 d'efficacité par rapport au procédé plasmagène utilisé.

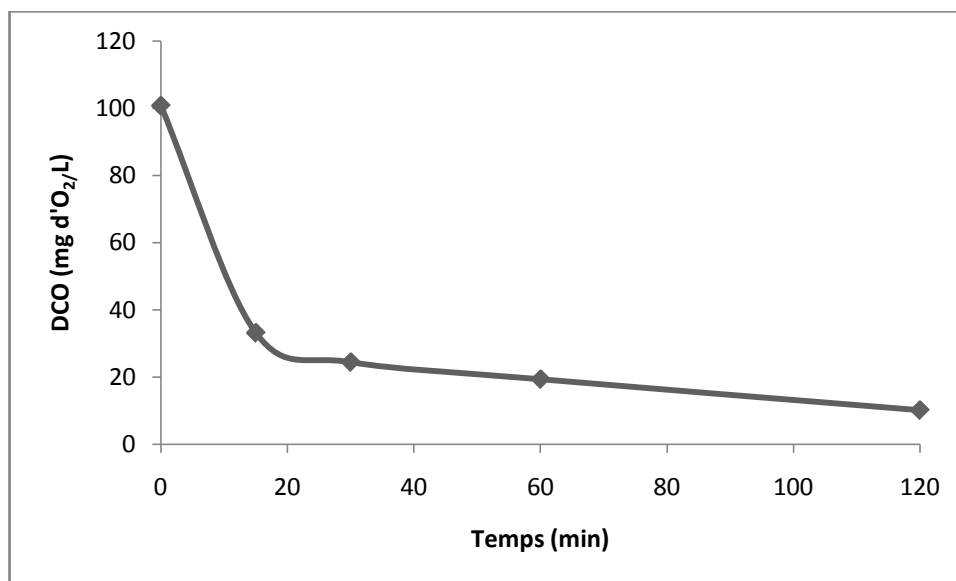
#### IV.6.4. Etude quantitative de la dégradation

Les résultats de l'élimination de la DCO par plasmacatalyse sont consignés dans le tableau IV.5.

**Tableau IV.5. Variation de la DCO en fonction du temps de traitement plasmacatalytique.**

Temps (min)	0	15	30	60	120
DCO (mg d'O <sub>2</sub> /L)	100,8	33,2	24,5	19,3	10,1

Le profil de variation de la DCO en fonction du temps de traitement plasmacatalytique est illustré par la figure IV.12



**Figure IV.12.** Evolution de la DCO en fonction du temps traitement plasmacatalytique.

De même, que dans le traitement plasmachimique, le V.M se dégrade progressivement dans le temps. 120 minutes d'exposition au plasma ont permis de réduire sa DCO initiale de 90% en présence de TiO<sub>2</sub>. Ce temps était de 71% en absence de ce dernier.

La DCO est éliminée avec une vitesse initiale de 4,5 mg/L.min en présence de TiO<sub>2</sub>. En son absence cette vitesse était de 3,8 mg/L.min. Ceci prouve encore, l'efficacité du traitement plasmagène en présence de TiO<sub>2</sub>.

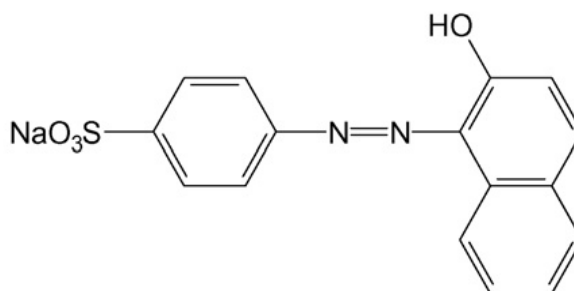
## IV.6. Traitements plasmagènes du colorant azoïque « Orange II »

### IV.6.1 Généralités sur l'orange II

#### ➤ Caractéristiques

Le colorant azoïque Orange II(AO7) est aussi appelé Orange d $\beta$  -naphtol ; sel sodique de l'acide benzène sulfonique 4-(2-Hydroxy-1-naphtylazo) <sup>[5]</sup> ; acide Orangé

A ; Acide Orange 07.son non commercial est Tropéloine 0N °2 .il est très employé comme indicateur de pH dans la gamme 11,- 0 -130 sa structure est représentée par la figure. IV.13.



**Figure IV.13.**Structure de l'orange II.

L'Orange II est une molécule modèle très utilisée pour tester les différentes techniques de traitement. La rupture de sa structure stable permet de valider une nouvelle technique de dégradation.

Les colorants azoïques sont caractérisés par une liaison  $-N=N-$ , et leur couleur liée aux chromophores associés à cette liaison. La couleur caractéristique des colorants azoïques acides est due à une intense transition électronique qui produit un large spectre d'adsorption dans la région visible.

Les propriétés chimiques et physiques de l'Orange II sont présentées dans le tableau IV.7.

Tableau IV.7. Propriétés chimiques et physiques de l'Orange II.

Formule moléculaire	$C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$
Poids Moléculaire (g/mole)	350.32
Point de fusion °C	164
solubilité dans l'eau (g/l)	116
Synonymes	Orange Acide 7 ; 4-(2-hydroxy-1 naphthylazo) benzènesulfonique sel de sodium acide; Sodium 4-[(2-hydroxy-1-naphtyl) azobenzènesulfonate]

#### IV.6.2. Courbe d'étalonnage

##### ❖ Préparation de la solution

Une solution mère a été préparée en pesant 0.063 g d'Orange II. Cette quantité mise en solution aqueuse dans une fiole de 1000 mL. Le volume est complété avec de l'eau distillée. La concentration correspondante est de 180  $\mu$ M.

A partir de la solution mère, des étalons avec des concentrations allant de 0 à 80  $\mu$ M ont été préparés. Chaque solution a été analysée par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 484 nm, qui a été déterminée par balayage (Fig.IV.14), afin de déterminer leurs absorbance qui nous permettra d'établir la courbe d'étalonnage de l'orange II. Les résultats obtenus sont représentés graphiquement sur la figure IV.15.

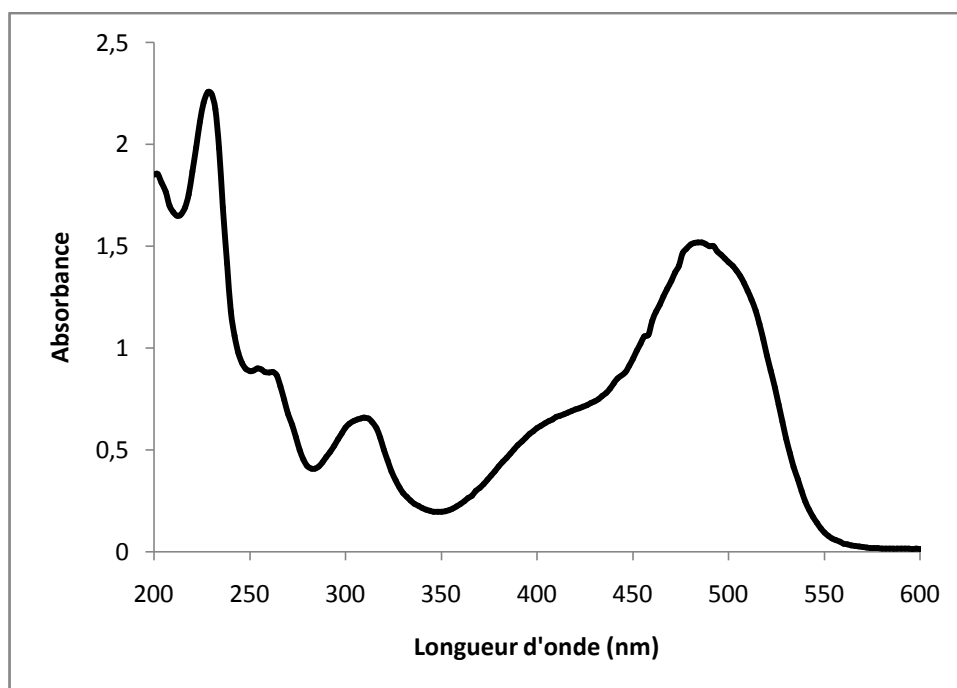


Figure.IV.14. Spectre UV/Visible de l'orangé II.

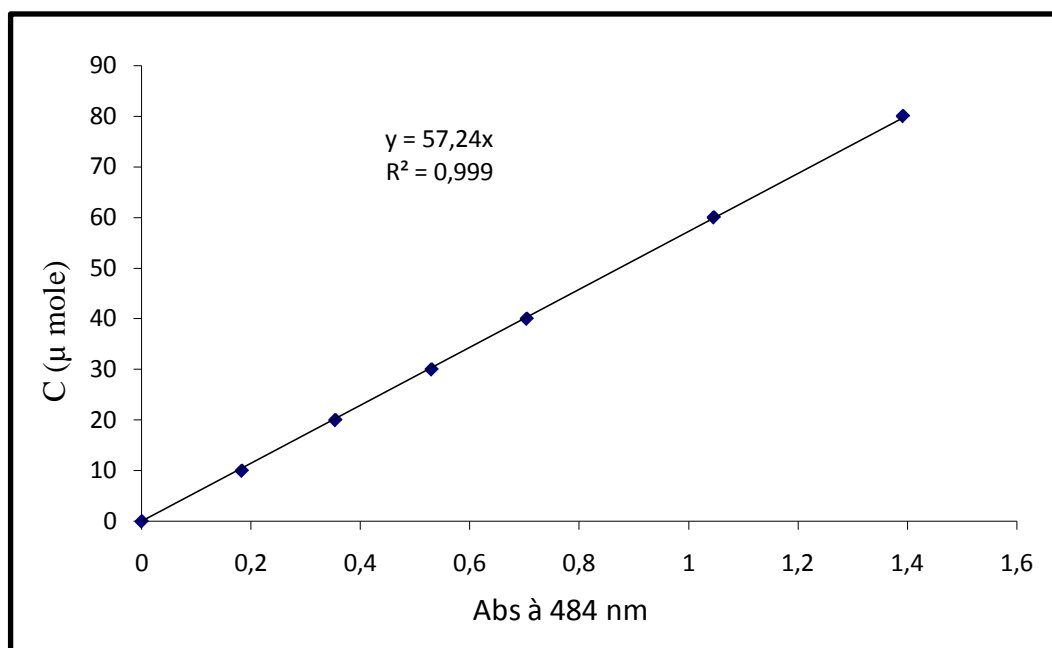


Figure IV.15. Courbe d'étalonnage de l'orangé II.

L'orange II est caractérisé par une bande très importante dans le visible dont l'absorbance maximale se situe à 483 nm avec un épaulement à 415 nm, attribuées respectivement à la fonction hydrazone et azoïque. Les bandes dans l'ultraviolet sont localisées respectivement à 315 et à 261 nm attribuées aux cycles benzéniques substitués par les groupements  $\text{SO}_3^-$ .

#### IV.6.3. Traitement du colorant Orange II sans $\text{TiO}_2$

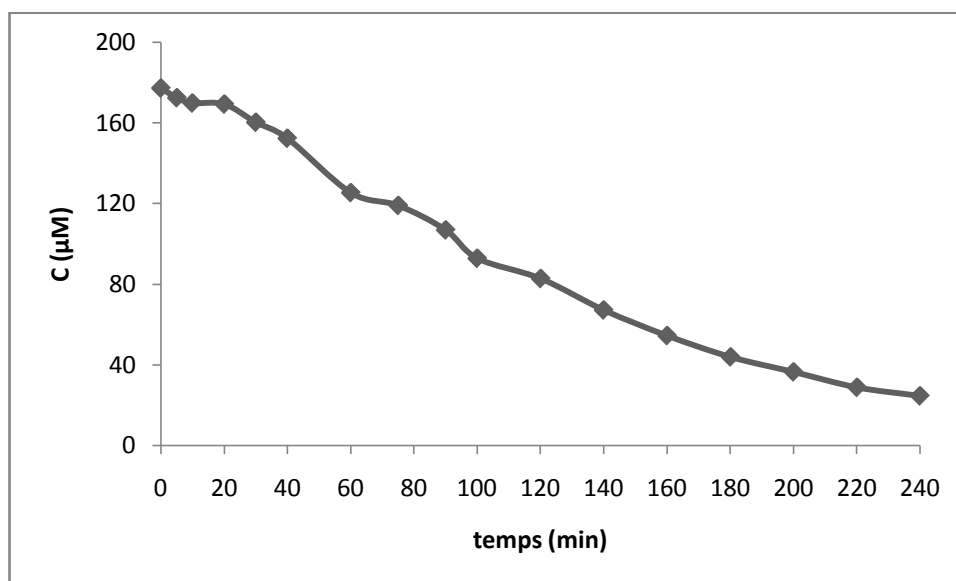
##### a) Etude de la décoloration

La solution d'orange II ( $180\mu\text{M}$ ) a été exposée à l'effluage électrique dans le réacteur fermé, de 5 à 240 minutes et pour un débit de 700 L/h. Après chaque temps de traitement, nous effectuons une mesure de l'absorbance à 484 nm. Les valeurs des absorbances, concentrations et des taux de décoloration (R%) sont regroupées dans le tableau IV.8.

**Tableau. IV.8. Evolution du taux de décoloration et de la concentration de l'OII par plasmachimie.**

Temps (min)	Abs (nm)	C ( $\mu\text{M}$ )	R %
0	3,096	177,215	0,000
5	3,014	172,521	2,649
10	2,968	169,888	4,134
20	2,958	169,316	4,457
30	2,802	160,386	9,496
40	2,662	152,373	14,018
60	2,190	125,356	29,264
75	2,078	118,945	32,881
90	1,868	106,924	39,664
100	1,622	92,843	47,610
120	1,446	82,769	53,295
140	1,176	67,314	62,016
160	0,954	54,607	69,186
180	0,769	44,018	75,161
200	0,637	36,462	79,425
220	0,505	28,906	83,689
240	0,432	24,728	86,047

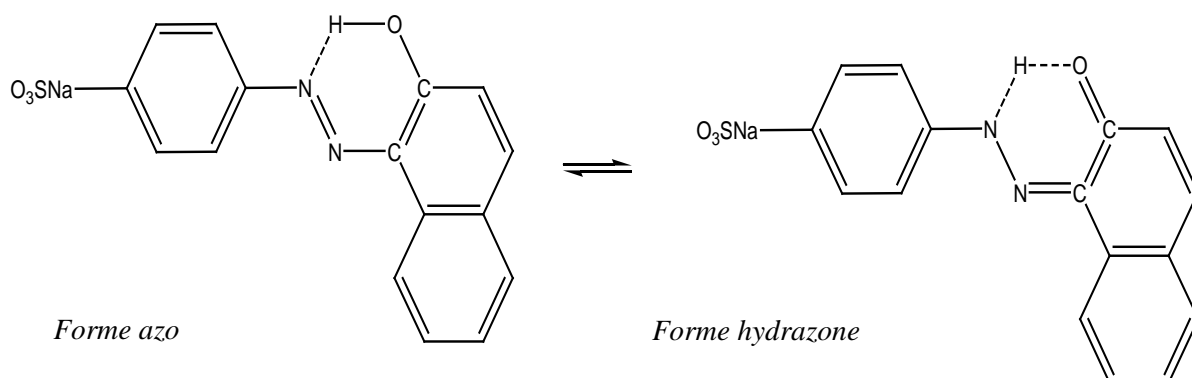
L'élimination du colorant en fonction du temps a été illustrée par la figure. IV.16.



**Figure IV.16.** Evolution de la concentration de l'OII en fonction du temps de traitement.

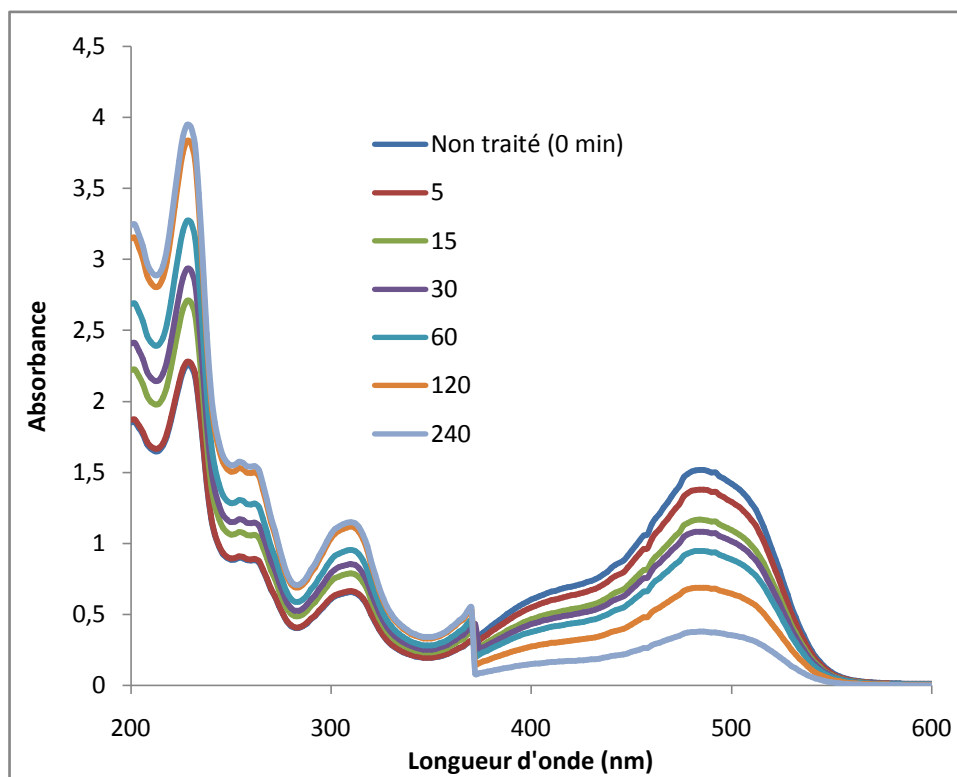
La figure IV.16 montre que la décoloration de l'Orange II par plasmachimie se fait de façon progressive. Le traitement plasmagène a provoqué la diminution de l'absorbance à la longueur caractéristique 484 nm et la décoloration a atteint un taux de 86,04% après 240 minutes de traitement. Cette diminution indique que le groupe chromophore est détruit.

240 minutes de traitement plasmachimique n'ont pas suffi pour complètement décolorer le colorant azoïque (OII). En effet, le spectre de l'AO7 non traité présente deux bandes significatives situées à 228 et 310 nm caractérisant les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  du cycle benzénique et naphthalénique du colorant. Les bandes dans la région du visible correspondent à la forme hydrazone à 483 nm et à la forme azoïque du colorant à 415 nm. L'équilibre entre les deux formes est à l'origine des interactions tautomériques entre l'oxygène du groupement naphtol et le  $\beta$ -hydrogène de la liaison azoïque où l'atome d'hydrogène est échangé entre l'oxygène et l'azote (Fig.IV.17).



**Figure. IV.17.** Formes azoïques et hydrazone de l'AO7.

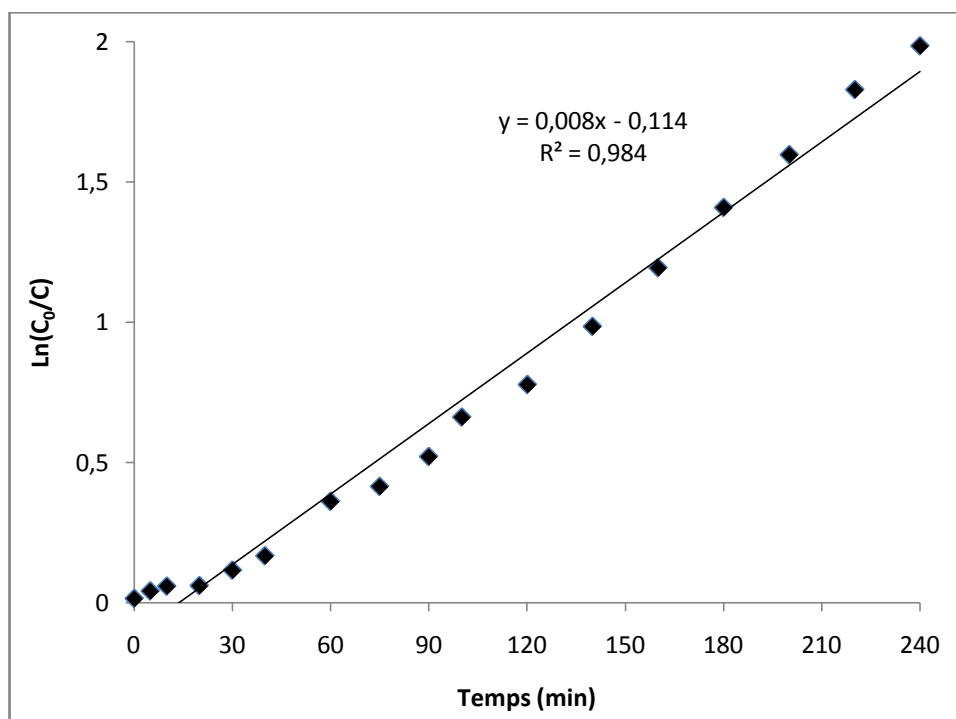
La figure IV.18 montre les différents spectres UV/Visible lors du traitement de l'OII par plasmachimie.



**Figure. IV.18.** Spectres UV-Visible en fonction du temps de traitement plasmachimique de l'OII (180  $\mu$ M).

Le traitement plasmachimique a provoqué la diminution de l'absorbance dans la partie visible du spectre, tandis qu'aux faibles longueurs d'onde apparaissent quelques pics attribués au benzène multi-substitués. Le même comportement a été observé lors du traitement du VM par plasmachimie.

La modélisation cinétique de décoloration par plasmachimie est représentée par la figure (IV.19).



**Figure. IV.19.** Cinétique de décoloration de l'Orange II par plasmachimie.

La réaction de décoloration de l'OIIse fait selon le modèle cinétique du pseudo-premier ordre, et comporte une seule étape assez lente, comparée à celle du V.M, avec une constante de vitesse de décoloration égale à  $0,0084 \text{ min}^{-1}$ . Pour améliorer l'efficacité du traitement plasmagène nous ajouterons des particules de  $\text{TiO}_2$  comme ça été fait pour le V.M.

### **b) Etude de la dégradation**

La décoloration est un paramètre indiquant la dégradation du colorant mais en aucun cas sa minéralisation. Pour suivre la dégradation complète du colorant, nous avons mesuré la demande chimique en oxygène en fonction de la durée de traitement des échantillons précédents.

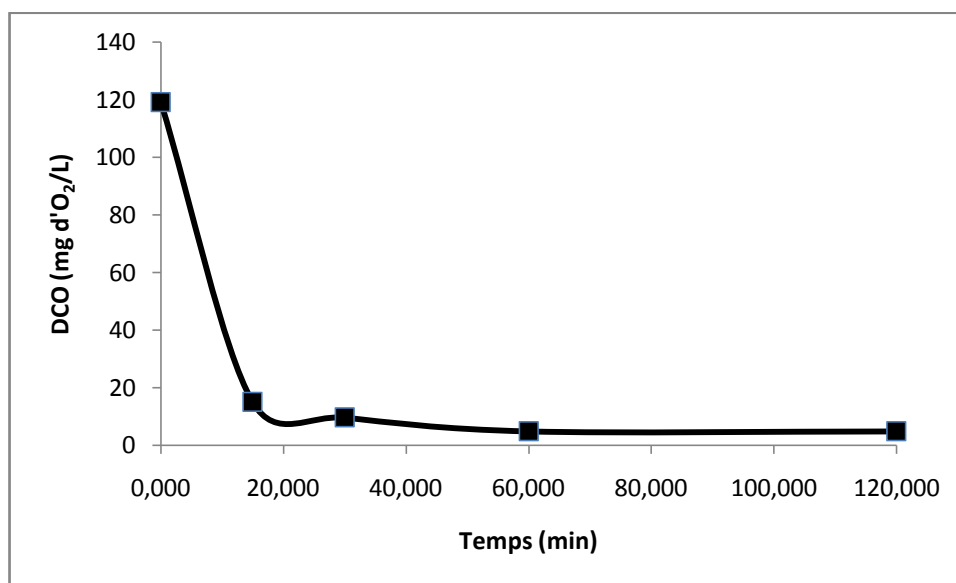
Le calcul de la DCO théorique est basé sur la réaction d'oxydation globale de l'Orange II qui s'écrit comme suit :



La DCO<sub>th</sub> théorique est égale à 121 mg d'O<sub>2</sub>/L selon l'équation IV.1. La valeur trouvée expérimentalement est de 119 mg d'O<sub>2</sub>/L. La variation de la DCO en fonction du temps de traitement plasmachimique est donnée dans le tableau IV.9 et illustrée sur la figure. IV.20.

**Tableau. IV.9. Evolution de la DCO en fonction du temps.**

Temps (min)	0	15	30	60	120
DCO (mg d'O <sub>2</sub> /L)	119	100,5	85,5	50,4	18,3



**Figure.IV.20.** Variation de la DCO en fonction du temps de traitement plasmachimique.

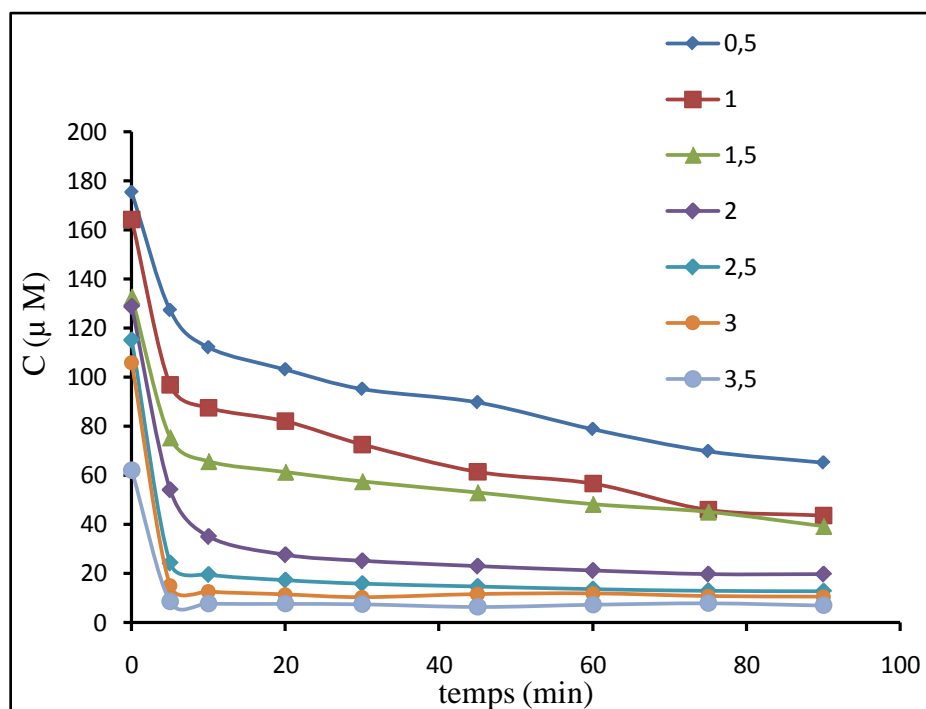
Le traitement plasmachimique de l'OII a permis de réduire la DCO de 119 à 18,3 mg d'O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, ce qui correspond à 85% de taux de dégradation. Ce résultat peut être expliqué par le fait que l'OII comporte moins de cycles benzéniques que le VM dont le taux de dégradation avait atteint 70% au bout de 2 h de traitement plasmachimique

IV.6.4. Traitement du colorant Orange II en présence de  $\text{TiO}_2$ a) Optimisation de la dose de  $\text{TiO}_2$ 

La détermination de la quantité optimale du catalyseur a été faite par rapport à la décoloration du colorant en fonction du temps. L'effet de la concentration du catalyseur sur l'élimination du colorant a été étudié en utilisant différentes concentrations de  $\text{TiO}_2$  allant de 0,5 à 3 g/L. Les résultats sont consignés dans le tableau IV.10, et illustrés par la figure. IV.21.

Tableau. IV.10. Optimisation de la dose de  $\text{TiO}_2$ .

$\text{TiO}_2$ (min)	0,5g/l	1g/l	1,5g/l	2g/l	2,5g/l	3g/l	3,5g/l
0	175,383	164,164	132,682	128,790	115,167	105,780	62,163
5	127,302	96,736	75,271	54,035	24,155	14,997	8,472
10	112,133	87,405	65,597	34,974	19,462	12,593	7,670
20	103,146	81,910	61,247	27,532	17,172	11,448	7,613
30	95,190	72,466	57,412	25,071	15,741	10,303	7,441
45	89,752	61,304	52,890	22,896	14,596	11,562	6,354
60	78,819	56,496	48,139	21,122	13,509	11,849	7,269
90	65,196	43,502	39,152	19,633	12,650	10,532	6,926



**Figure IV.21.** Évolution de la concentration de l'orange II pour chaque concentration de TiO<sub>2</sub>.

Les taux de décoloration augmentent en fonction de la concentration de TiO<sub>2</sub>. Cependant, une augmentation supplémentaire de 3 g L<sup>-1</sup> conduit à une diminution des taux obtenus.

Ces résultats indiquent qu'au delà de la concentration optimale, d'autres facteurs affectent la dégradation. En effet, à concentration élevées en TiO<sub>2</sub>, l'agrégation des particules réduit la surface de contact entre la solution et le catalyseur, ce qui réduit le nombre de sites actifs à la surface. La lumière s'infiltrerait difficilement à cause de l'opacité de la solution. Ce phénomène a été observé pour le colorant V.M et connu par 'l'effet écran'.

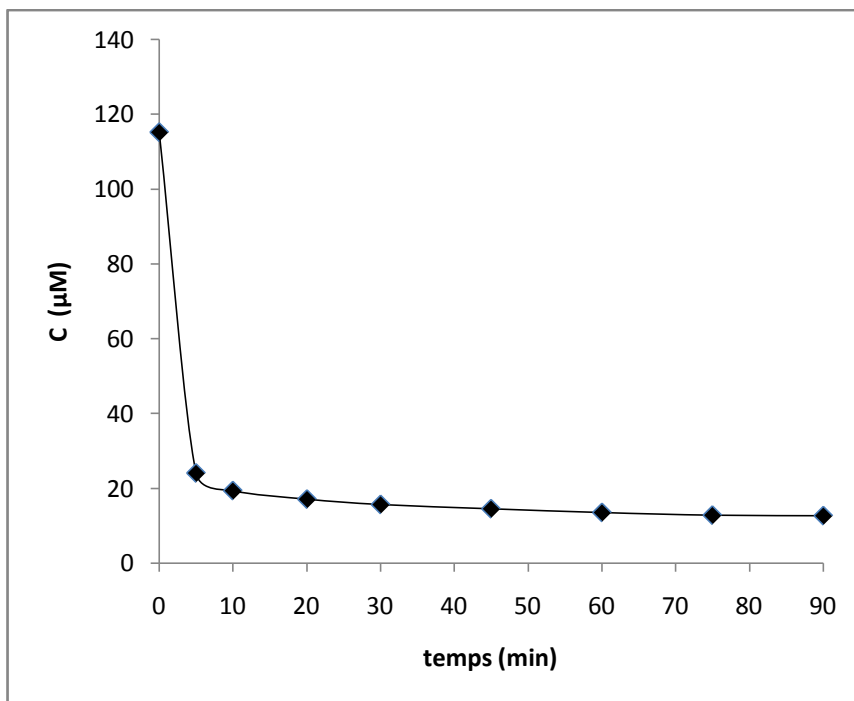
**b) Étude de la décoloration**

Les taux de décoloration et la concentration résiduelle de l'OII traité par plasmacatalyse sont consignés dans le tableau IV.11.

**Tableau. IV.11. Taux de décoloration et concentrations de l'OII traité par plasmacatalyse.**

Temps (min)	abs	C ( $\mu$ mole)	R %
0	2,012	115,167	0,000
5	0,422	24,155	79,026
10	0,340	19,462	83,101
20	0,300	17,172	85,089
30	0,275	15,741	86,332
45	0,255	14,596	87,326
60	0,236	13,509	88,270
75	0,224	12,822	88,867
90	0,221	12,650	89,016

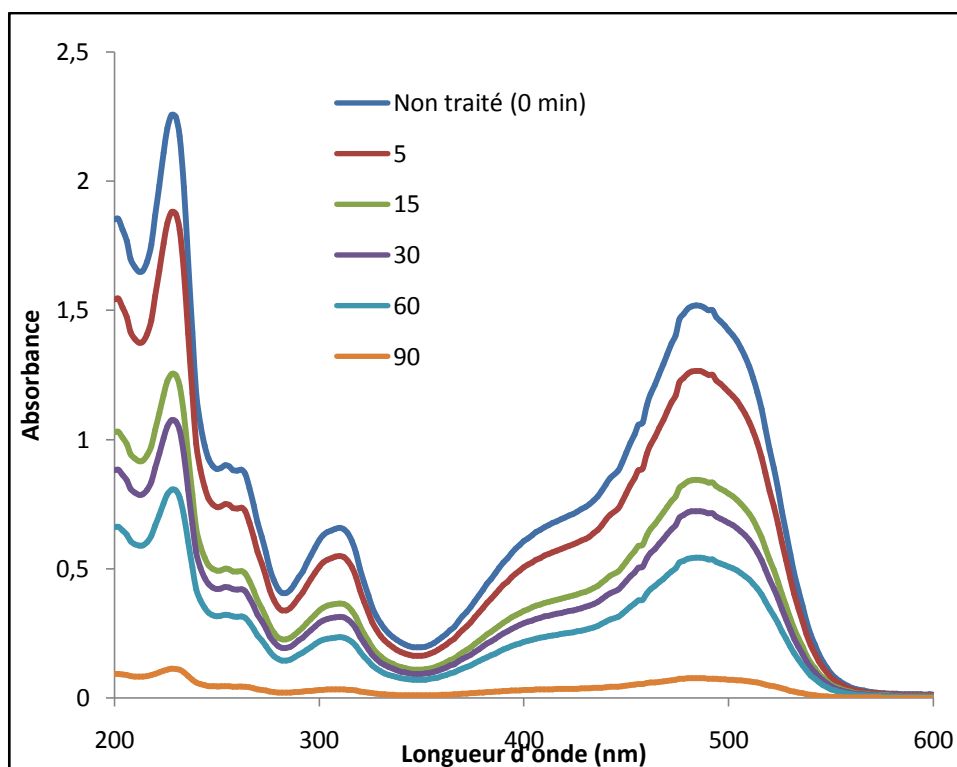
La concentration résiduelle de l'OII traité par plasmacatalyse en présence de la quantité optimale de  $\text{TiO}_2$ , est représentée par la figure. IV.22.



**Figure IV.22.** Évolution du taux de décoloration de l'Orange II en fonction du temps de traitement en présence de 3 g/L de  $\text{TiO}_2$ .

La Figure IV.22 montre un important taux de décoloration de l'orange II, le traitement plasmacatalytique provoque la diminution de l'absorbance à la longueur caractéristique 484nm, la décoloration atteint un taux de 89,016 % après 90 minutes de traitement.

La solution de l'orange II se décolore progressivement durant le traitement par plasmacatalytique. Ceci dit que les liaisons du chromophore sont rompues après un traitement de 90 minutes. Pour confirmer cela, examinons les spectres UV/Visible obtenus en fonction du temps de traitement présentés dans la figure IV.23.



**Figure.IV.23.** Spectres UV-Visible en fonction du temps de traitement plasmacatalytique de l'OII (180  $\mu$ M).

En comparant l'évolution des spectres UV/Visible obtenus avec et sans  $\text{TiO}_2$ , nous constatons que non seulement la diminution des absorbances est importante en présence du catalyseur mais elle concerne les deux régions du spectre (Visible et Ultraviolet).

Il y'a aucune nouvelle bande qui apparaît durant ce traitement, contrairement au traitement sans catalyseur ou l'absorbance augmentait aux faibles longueurs d'onde. Ce résultat montre que pour le traitement plasmachimique seul, des produits intermédiaires légers ont été formés au fur et à mesure du traitement et qui sont caractérisés par une augmentation des absorbances aux faibles longueurs d'onde. Par contre en plasmacatalyse, ces mêmes produits disparaissent rapidement en fonction du temps de traitement avec diminution des absorbances correspondantes.

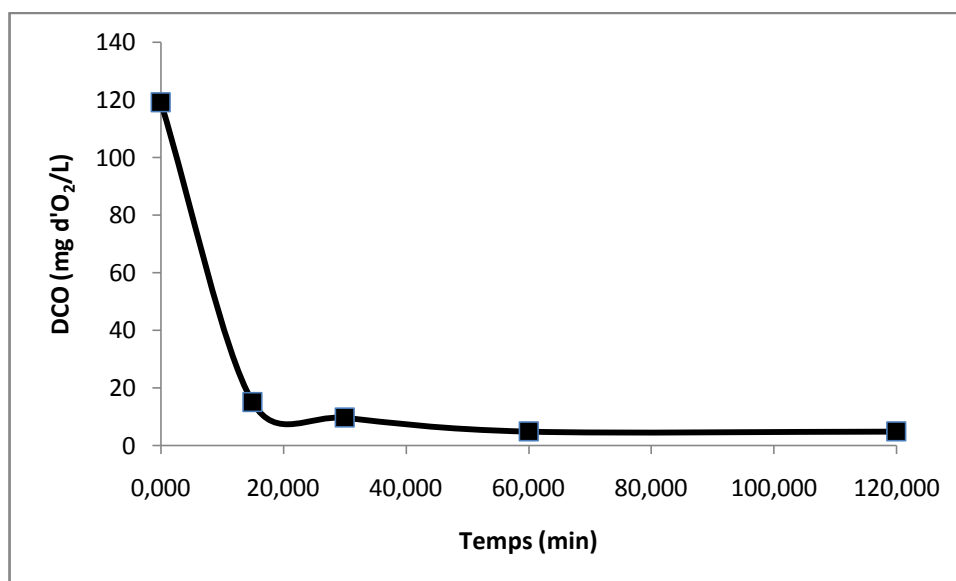
Pour notre cas, avec une concentration de  $180 \mu\text{M}$ , on a une DCOthégale à  $120 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$

Les résultats de la dégradation sont présentés dans le tableau IV.12.

**Tableau.IV.12. Variation de la DCO en fonction du temps**

Temps (min)	0	15	30	60	120
DCO (mg d'O <sub>2</sub> /L)	96	14,4	9,6	4,8	4,8

La figure IV.24 illustre cette variation.



**Figure IV.24.**Évolution de la DCO du l'Orange II en fonction du temps de traitement plasmacatalytique.

Le traitement plasmacatalytique de l'OII a engendré un taux de dégradation de 96% en présence de quantité optimale de  $\text{TiO}_2$ . L'ajout du photocatalyseur a permis de rendre le traitement plasmagène plus efficace en améliorant le taux de dégradation. Dans ce contexte, la vitesse initiale de dégradation est de  $6,94 \text{ mg/L}\cdot\text{min}$ .

#### IV.7. Traitement plasmagène du mélange (VM-AO7)

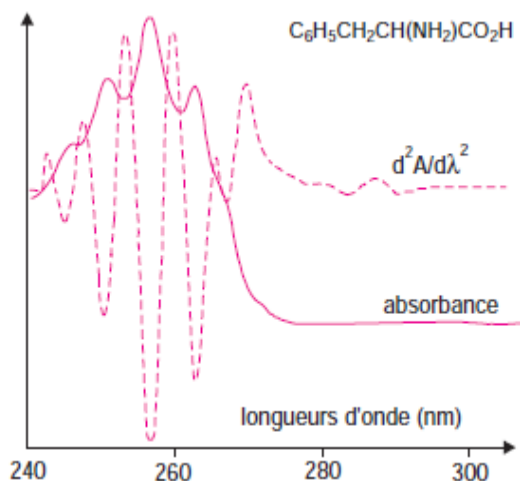
Après avoir traité séparément deux polluants par plasmachimie et par plasmacatalyse, nous nous sommes intéressés au traitement plasmagène du mélange des deux colorants en solution aqueuse.

Avant d'entamer cette étude, il est important d'insister sur le fait que les deux colorants comportent d'une façon similaire vis-à-vis du plasma. Pour résumer :

- l'VM et l'AO7 s'adsorbent à la surface du  $\text{TiO}_2$  ;
- la cinétique de dégradation de l'VM et de l'AO7 est promue par un pH acide;
- les deux composés sont des polluants récalcitrants, c'est-à-dire qu'ils subissent très peu l'influence de la photolyse directe.

L'étude du mélange des deux colorants est l'exemple typique d'un rejet industriel, dans la mesure où, se dernier contiendra une multiplicité de colorants de familles différentes. Lorsqu'on est en présence d'un mélange de composés dont les spectres d'absorption individuels sont connus, on peut en déterminer la composition. Selon la loi d'additivité, le spectre du mélange correspond à la somme pondérée des spectres de chacun des constituants. La loi d'additivité n'est plus utilisée telle quelle, mais au travers des outils logiciels, permettant de réduire l'interférence entre les composant du mélange en appliquant la loi de la dérivée sur les spectres d'absorption, en utilisant un programme informatique approprié.

Le principe consiste à calculer par un procédé mathématique les courbes dérivées des spectres pour améliorer la précision de certains dosages. Ce procédé est appliqué par exemple quand l'analyte se confond dans le spectre global du mélange dans lequel il se trouve. Les tracés des courbes dérivées sont en effet beaucoup plus accidentés que ceux des spectres d'origine appelés spectre d'ordre zéro dont ils mettent en relief les faibles variations de pente. Le processus d'obtention de la courbe dérivée première, peut être étendu aux dérivées successives ( $n^{\text{ième}}$  dérivée) (figure.IV.25)

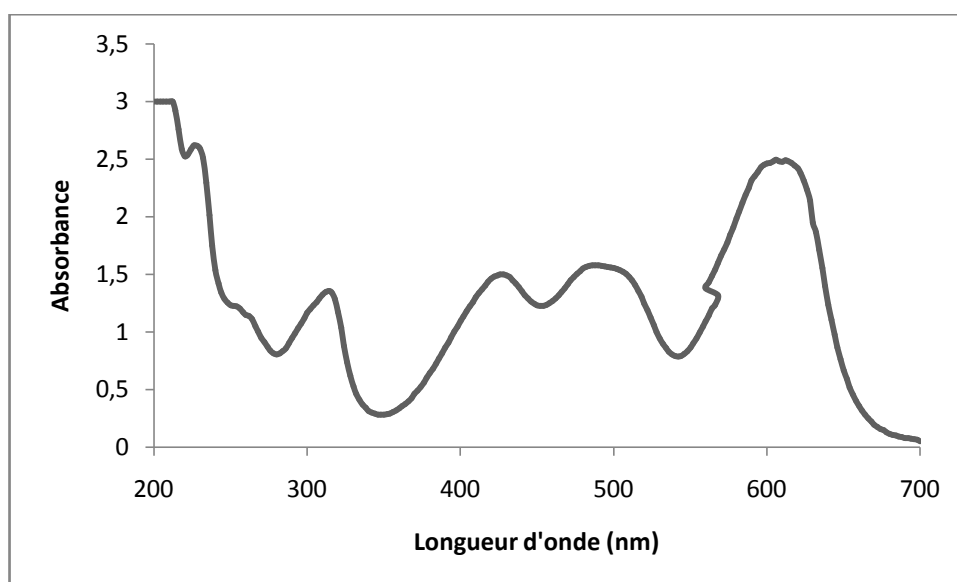


**Figure.IV.25.** Spectre UV d'une molécule organique et de sa  $n^{i\text{ème}}$  dérivée.

#### IV.8.1. Etude spectrophotométrique UV/Visible du mélange de colorant

Les deux colorants V.M et OII ont été mélangés avec les mêmes concentrations molaires soient respectivement 100 et 180  $\mu\text{M}$ .

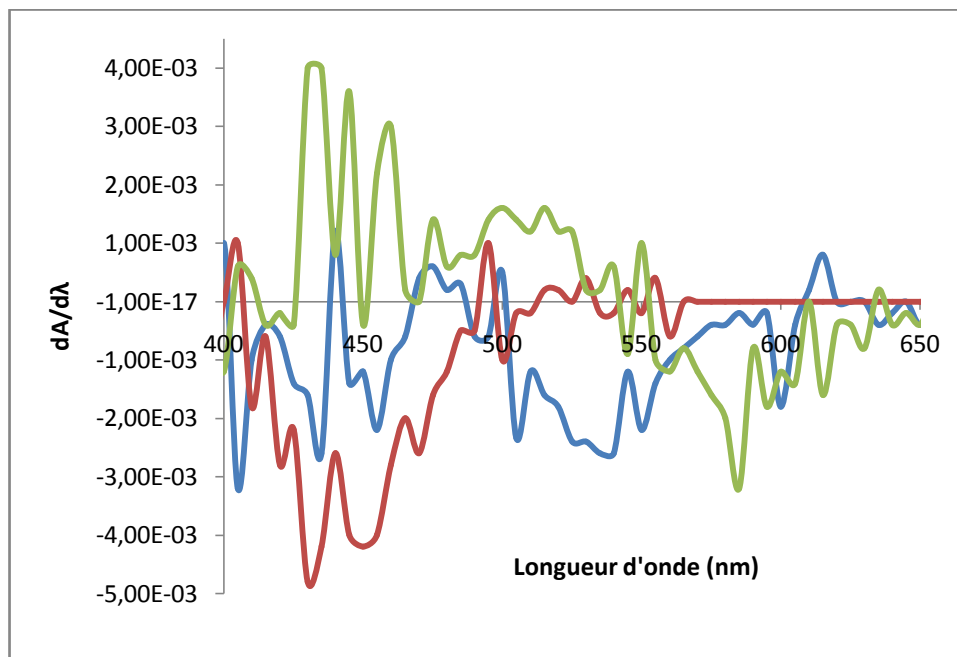
Un balayage de longueur d'onde de 200 à 700 nm a permis d'avoir le spectre d'absorption UV/Visible illustré par la figure. IV.26.



**Figure. IV.26.** Spectre d'absorption UV/Visible du mélange de colorant (VM-OII).

Le mélange des solutions de colorants a engendré un autre spectre, dans lequel nous constatons un recouvrement clair des bandes d'absorptions des colorants VM et OII.

Le spectre en question sera dérivé par la méthode des éléments finis avec l'interface MATLAB, et le spectre dérivé entre 400 et 650 est donné par la figure.VI.27.



**Figure. IV.27.** Spectres dérivés de : V.M — ; OII — ; V.M+OII —

L'examen de ces spectres de première dérivée des colorants séparés et mélangés, montre que les zones d'influence ou d'interférences sont présentes entre 400 et 650 nm et que désormais :

- le colorant vert de malachite (VM) en présence de l'orange II (OII) sera caractérisé à 510 nm où l'influence de ce dernier est minimale ;
- le colorant orange II (OII) en présence du vert de malachite (VM) sera caractérisé à 450 nm où l'influence de ce dernier est minimale.

#### IV.7.1. Courbe d'étalonnage

Chaque solution aqueuse de mélange est préparée à base de vert de malachite et d'orange II pour avoir des concentrations différentes et de les faire correspondre à des absorbances à 450 et 510 nm. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure IV.28.

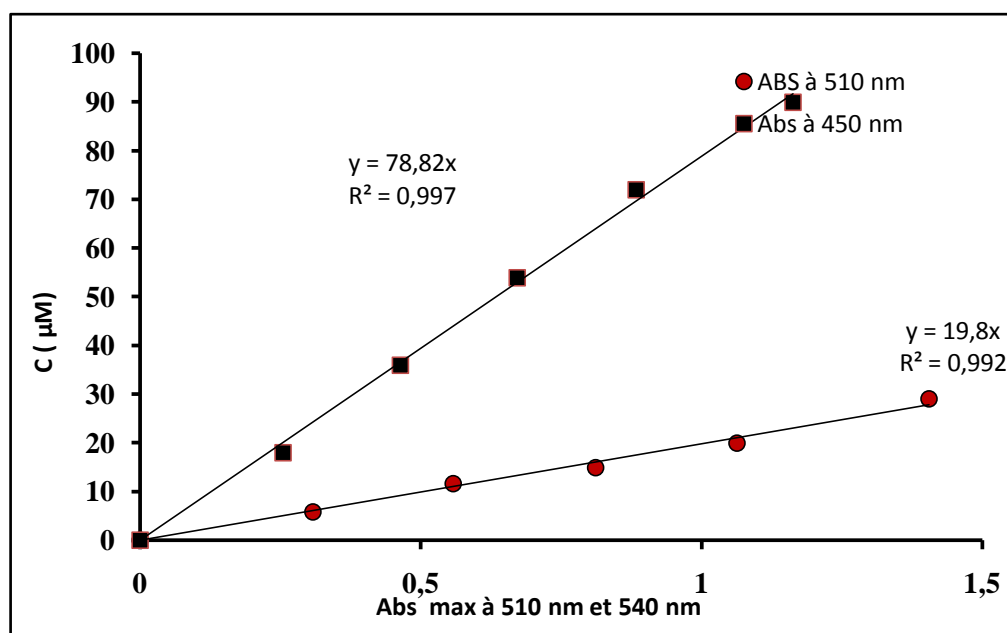


Figure IV.28. Courbe d'étalonnage du mélange.

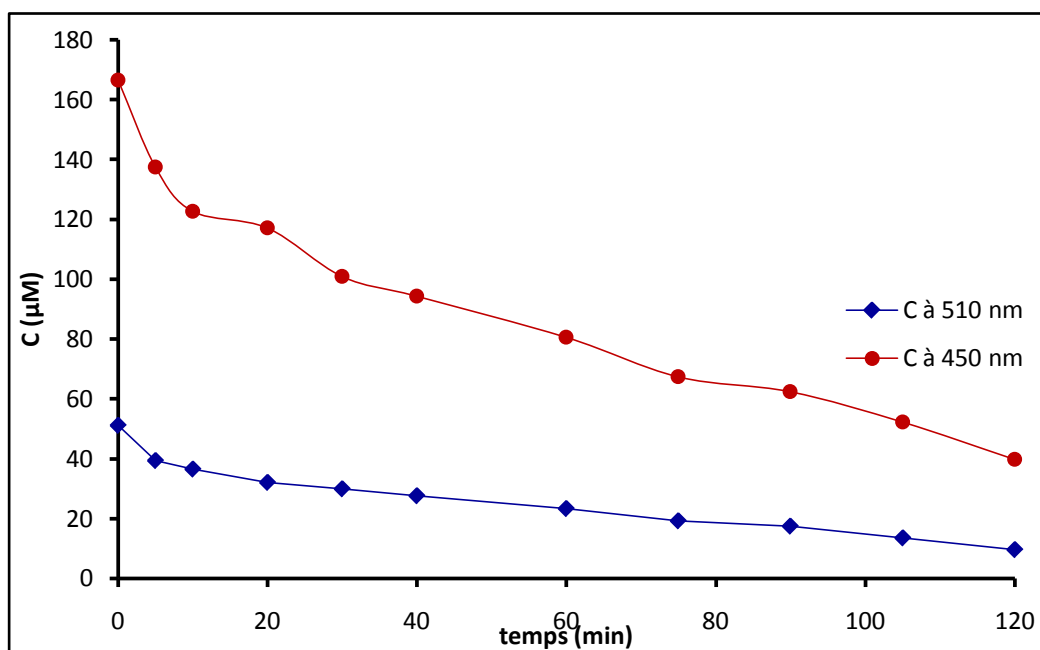
### Suivi de la décoloration du mélange

Le traitement plasmachimique du mélange de colorant a abouti aux résultats consignés dans le tableau IV.13.

**Tableau IV.13. Taux de décoloration et concentrations résiduelles des colorants traités par plasmachimie.**

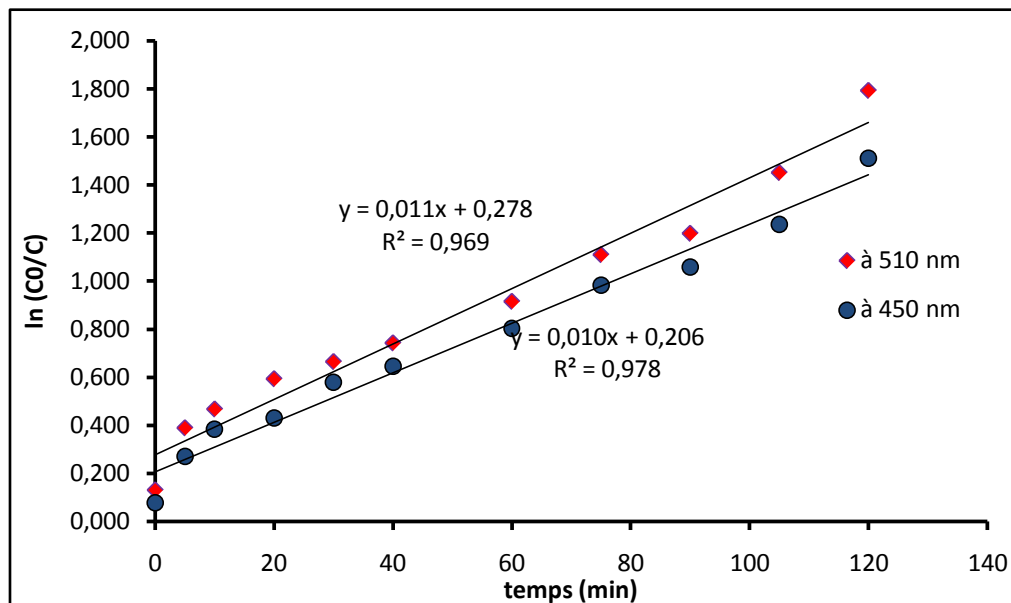
t(min)	Abs à 510 nm	Abs à 450 nm	C à 510 nm	C à 450 nm	R % à 510 nm	R % à 450 nm
0,000	2,578	2,112	51,044	166,468	0,000	0,000
5,000	1,990	1,742	39,402	137,304	22,808	17,519
10,000	1,840	1,556	36,432	122,644	28,627	26,326
20,000	1,622	1,485	32,116	117,048	37,083	29,688
30,000	1,510	1,279	29,898	100,811	41,427	39,441
40,000	1,397	1,195	27,661	94,190	45,811	43,419
60,000	1,175	1,021	23,265	80,475	54,422	51,657
75,000	0,967	0,854	19,147	67,312	62,490	59,564
90,000	0,885	0,792	17,523	62,425	65,671	62,500
105,000	0,687	0,662	13,603	52,179	73,351	68,655
120,000	0,488	0,503	9,662	39,646	81,071	76,184

La figure (IV.30) donne la variation de la concentration des colorants dans le mélange en fonction du temps de traitement plasmachimique.



**Figure IV.31. Évolution de la concentration du mélange en fonction du temps.**

La figure IV.32. Représente la loi cinétique de la décoloration des colorants dans le mélange, selon la loi du premier ordre.



**Figure IV.32.** Loi cinétique de la décoloration du mélange traité par plasmachimie.

Les résultats montrent que la décoloration d'un colorant dans le mélange binaire est moins prononcée en présence de l'autre colorant. En effet, l'OII se décolore de 76% au lieu de 98% lors de son traitement seul ; et le VM se décolore à 81% au lieu de 100% quand il est traité seul. Ceci est dû aux interférences que subissent les éléments composants le mélange binaire lors du traitement par plasma. De même les constantes de vitesse ont été réduites de 20% quand les colorants sont mélangés.

#### IV.4.2. Traitement d'un mélange de colorants en présence de TiO<sub>2</sub>

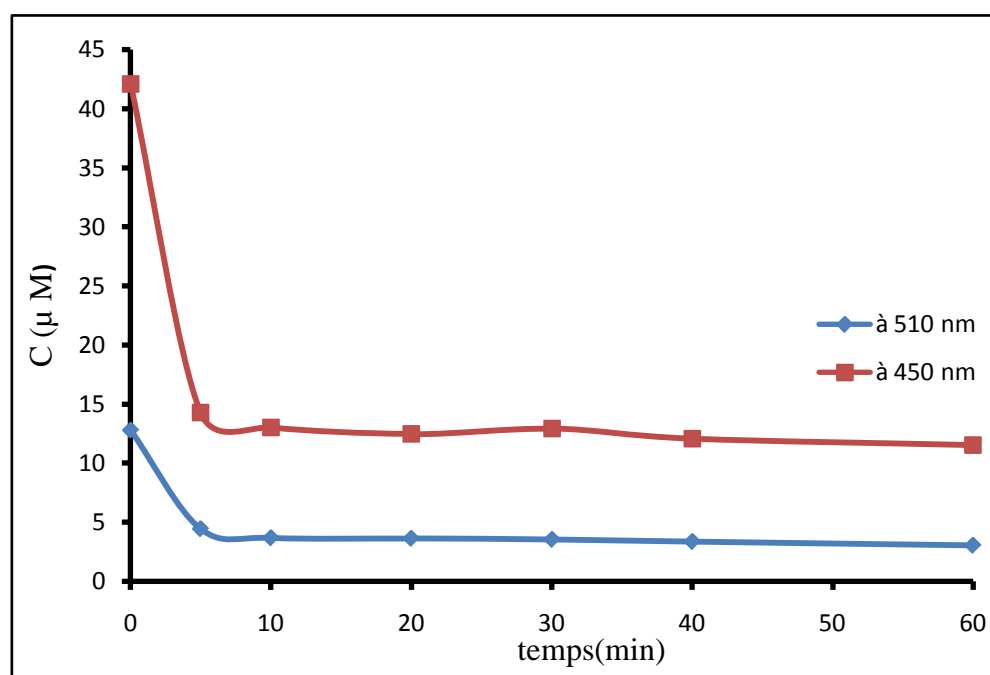
##### Suivi de la décoloration du mélange

La dose optimale de TiO<sub>2</sub> a été fixée à 2,5 g/L avec une période de stabilisation hors décharge de 15 min. Le traitement plasmagène s'effectue à des intervalles de temps réguliers de 0 min jusqu'à 60 minutes. Les échantillons du mélange traité sont analysés par spectrophotométrie UV/Visible à 510 et 450 nm. Le tableau IV.14 exprime les résultats obtenus lors de ces expériences.

**Tableau IV.14. Variation des taux de décoloration et des concentrations lors du traitement plasmacatalytique.**

t(min)	Abs à 510 nm	Abs à 450 nm	C à 510 nm	C à 450 nm	R% (510 nm)	R % (450 nm)
0	0,646	0,534	12,791	42,090	0,000	0,000
5	0,225	0,181	4,455	14,266	65,170	66,105
10	0,185	0,165	3,663	13,005	71,362	69,101
20	0,182	0,158	3,604	12,454	71,827	70,412
30	0,179	0,164	3,544	12,926	72,291	69,288
40	0,169	0,153	3,346	12,059	73,839	71,348
60	0,154	0,146	3,049	11,508	76,161	72,659

La figure. IV.33 exprime la variation de la concentration résiduelle des colorants dans le mélange en fonction du temps de traitement plasmacatalytique.



**Figure. IV.33.** variation de la concentration résiduelle des colorants dans le mélange en fonction du temps de traitement plasmacatalytique.

Le temps de traitement a été réduit de 1/12 lors du traitement plasmacatalytique (10 min). Les réactions de décoloration par plasmacatalyse du mélange de colorant améliorent le traitement plasmagène, comme il a déjà été constaté pour le traitement des colorants séparés.

### CONCLUSION GÉNÉRALE

*L'évolution de l'humanité et du confort de la vie quotidienne des gens a multiplié de façon continue les sources de pollution et les quantités d'éléments polluants rejetés par l'homme dans la biosphère. La diversité de ceux-ci a augmenté sans cesse.*

*Les processus Industriels, de plus en plus performants, assurent les produits nécessaires à la société actuelle mais, malheureusement, génèrent en même temps des résidus qui perturbent l'équilibre de la nature et menacent la vie sur notre Terre.*

*Les effluents industriels issus des activités de textile de la tannerie ou de l'imprimerie présentent souvent une charge polluante colorante importante difficilement biodégradable. Leur décontamination par les techniques conventionnelles s'avère, dans certains cas, inefficace.*

*L'étude des propriétés du plasma d'air humide a permis de mettre en évidence son pouvoir acide dû à la présence des espèces acides telles que  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{HNO}_3$  et  $\text{HNO}_2$  et oxydant résultant de la présence d'espèces réactives fortement oxydantes telles que :  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2\cdot$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}$ .*

*Dans cette optique, nous avons tout d'abord rassemblé les éléments bibliographiques nécessaires à la connaissance des molécules étudiées. Ensuite, nous avons effectué une étude expérimentale comportant : le traitement plasmacatalytique a été réalisé dans un réacteur fermé pour des solutions aqueuses suivantes : Orange II et vert de malachite ensuite en mélange.*

*Nous avons entrepris notre étude sur deux colorants l'Orange II et le vert de malachite en présence d'un catalyseur  $\text{TiO}_2$  que nous avons suivi par la mesure l'absorbance aux longueurs d'onde caractéristiques au 484 et 617 nm respectivement.*

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

- Une décoloration de l'ordre de 100 % pour une solution du vert de malachite (58.14  $\mu\text{M}$ ) et un taux d'abattement de 71.43 % de la DCO

## CONCLUSION GÉNÉRALE

---

- Une décoloration de l'ordre de 88.27 % pour une solution d'Orange II (180  $\mu$ M) et un taux d'abattement de 95 % de la DCO.
- la couleur orange de la solution de l'orange II n'a pas été complètement décolorée. Elle est restée claire.
- par contre la couleur du vert de malachite est complètement décolorée.

Les valeurs de longueur d'onde pour la détermination l'orange II et vert de malachite colorants dans de mélanges, ont été déterminés par le programme de sigmaplot comme a 450 et 510 nm, respectivement.

La solution traitée (Orange II et vert de malachite) produit des taux de décoloration de 76.18% et 81.07 respectivement après 120 minutes de traitement. La cinétique de la décoloration et la dégradation suivent un pseudo cinétique du premier ordre.

Le traitement du mélange (Orange II +vert de malachite) par plasma catalytique a donné une dégradation de 86.2% évaluée par la demande chimique en oxygène après un traitement de 2 heures en présence de catalyseur  $\text{TiO}_2$ .

Notre travail a montré l'efficacité de l'effluage électrique combiné à  $\text{TiO}_2$  dans la dégradation des rejets liquides. L'avantage du plasma-catalyse est le fait qu'il y'a une production importante de radicaux  $\bullet\text{OH}$ , non seulement généré par la décharge d'arc glissant, mais aussi par le  $\text{TiO}_2$ . Le traitement GAD est parfaitement adapté au traitement des teintures.

### LES RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] M.R GHEZZAR, « traitement d'un rejet industriel par plasma », thèse de doctorat, Université de MOSTAGANEM, 2007.
- [2] B. BENSTAALI, « Etude des propriétés chimiques des espèces OH° et NO° créés par plasma non thermique d'air humide de type Glidarc. Application au traitement des aciers inoxydables », Thèse de Doctorat, Université de SIDI BEL-ABES, 2000.
- [3] K. KHELIFA, « étude de certaines propriétés fondamentales du glidarc, élimination des polluants par le système combine plasma/catalyse et par adsorption », thèse de doctorat, université de MOSTAGANEM, 2007.
- [4] D. MOUSSA, « Destruction du tributylphosphate par effluvage électrique. Utilisation d'un réacteur à décharges glissantes », thèse de doctorat, université de ROUEN, FRANCE, 1999.
- [5] principe de Spectrophotométrie <http://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrophotomerie>
- [6] L. pierre, Raphy « spectrophotométrie », Ecublens, 1994.
- [7] AFNOR, « la qualité de l'eau, tome II », NFT 90-102, 1999
- [8] JULIEN TAP et al, IUT génie biologie CRETEIL, 2003
- [9] J. RODIER, « Analyse des eaux de l'eau. Eaux naturelles. Eaux résiduelles. Eaux de mer », 7<sup>ème</sup> Ed., 1996, pp : 42, Dunod, PARIS.
- [10] D. MOUSSA, F. MORAS, B. BESTALI, A. ADDOU, J.L. BRISSET, bull. U phys., 93 (1999) p223-236.
- [11] J.L. BRISSET, N. DUBREUIL, J LELIEVRE, pol. J. appl. chem, XXXIX, z4 (1998) p557-571
- [12] B. BESTALI, D. MOUSSA, A. ADDOU, J.L. BRISSET, eur. phys. J. appl. phys. 4 (1998) p 171-179
- [13] B. BENSTAALI, P. BOUBERT, B.G. CHERON, A. ADDOU, J.L. BRISSET, « Investigation spectrale d'un plasma d'air humide de type glidarc », Proc. 5<sup>°</sup> Journées de Chimie théorique; Université de MOSTAGANEM, ALGERIE, (2001), 67.
- [14] F. ABDELMALEK, « Plasmachimie des solutions aqueuses. Application à la dégradation de composés toxiques », thèse de doctorat, université de MOSTAGANEM, 2003.
- [15] J. MACK, J.R. BOLTON, photochemistry of nitrite and nitrates in aqueous solution. J. of photochemistry and photobiology, A chemistry 128 (1999) p 1-13