

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

N° D'ORDRE : M /2010

MEMOIRE

Présenté pour obtenir

LE DIPLOME DE MAGISTER

FILIERE : GENIE DES PROCEDES

SPECIALITE : EAUX ET DECHETS

Par

M^{elle} FEDLAOUI Zahra

Traitement de polluants organiques persistants (POP) par des procédés couplés avec le Glidarc

Soutenu le 17 / 04 / 2012 devant le jury composé de :

à 10 H 00

Président :	A. Djelloul	Professeur	Université de Mostaganem
Examineurs :	A. Ghomari	Professeur	Université de Mostaganem
	F.Abdelmalek	Professeur	Université de Mostaganem
Rapporteur :	M.R .Ghezzar	Maître de conférences	Université de Mostaganem

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement et de la Valorisation (STEVA) que dirige Monsieur **A. ADDOU** Professeur de l'Université de Mostaganem.

Je voudrais adresser mes plus sincères remerciements à Monsieur **M.R. GHEZZAR**, Maître de conférences à l'université de Mostaganem, pour son encadrement pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de diriger cette étude, pour sa disponibilité, ses remarques fructueuses.

Je tiens à remercier Monsieur **A. DJELLOUL**, Professeur à l'Université de Mostaganem pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire de Magister.

Je remercie également Monsieur **A. GHOMARI**, Professeur à l'université de Mostaganem d'avoir accepté d'examiner ce travail malgré ses différentes charges et responsabilités.

Je ne saurais remercier Madame **F. ABDELMALEK**, Professeur à l'université de Mostaganem, pour m'avoir enseigné la chimie et pour avoir accepté d'examiner mon mémoire tout en étant en année sabbatique.

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

*La vie n'est qu'un éclair, Et un jour de réussite est un jour très
cher.*

*Avant tous j'ai remercié Allah qui m'accordé la santé, la possibilité
ainsi que la volonté d'entamer et de continuer mon étude.*

Je dédie ce modeste travail :

*A ma grande mère qui m'aide beaucoup pour terminer mes études,
et qui me toujours encouragé et soutenu moralement et prié pour
moi ;*

A mes très chers et meilleurs parents dans l'univers,

A Mes chères sœurs et mes chers frères ;

A ma très chère amie Meriem.

*A tous mes amis de la promotion de magister 2009-2010 chacun
par son nom.*

Abstract

The anthraquinone dye Acid Green 25 (AG25) was treated with a non-thermal plasma generated by a new "Glidarc", designed for the treatment of falling liquid films. The gaseous species formed in the landfill, particularly the radical $\bullet\text{OH}$, induce oxidation effects strong enough to degrade refractory molecules. The new design has been exclusively used to treat liquid films flowing continuously. Optimisation experiments were able to determine the crucial parameters for more efficient operation of the new device. In the latter, the glass cell was removed and replaced by a stainless steel plate, instead of the recirculation liquid to be treated according to a groove depth equal to the thickness of the aqueous film. The removal of the glass cell has to overcome the cooling liquid to be treated, allowing to reduce the cost of the process in question. All these features combined, extrapolated to encourage the process in question to a larger scale (pilot and / or industrial). Among others, this process lends itself easily to the couplings with technical water pollution. As direct application of this concept, the photocatalyst TiO_2 particles were dispersed in the aqueous solution of AG25, thus obtaining a film as a suspension. It was submitted to the sliding discharge generated by the new "Glidarc". The results showed that the maximum decolorization and degradation were achieved for a dose of 1 g L^{-1} TiO_2 . At this concentration, the fading of dye film (80 μM) was 98% after 180 min and COD decreased by 73% for the same processing time. By cons, in the absence of photocatalyst, the discoloration was 94% after 3 h of treatment, while the COD reduction reached 63% for the same duration. The new device for treatment of liquid films you is promising and can be applied on a larger scale.

Résumé

Le colorant anthraquinonique Acide Vert 25 (AG25) a été traité par un plasma non thermique généré par un nouveau "Glidarc", conçu pour le traitement des films liquides tombants. Les espèces gazeuses formées dans la décharge, et particulièrement les radicaux $\bullet\text{OH}$, induisent des effets d'oxydation assez forts pour dégrader les molécules réfractaires. Le nouveau design a été exclusivement mis en œuvre pour traiter des films liquides en écoulement continu. Des expériences d'optimisation ont pu déterminer les paramètres déterminants pour un fonctionnement plus efficace du nouveau dispositif. Dans ce dernier, la cellule en verre a été supprimée et remplacée par une plaque en acier inoxydable, lieu de la recirculation des liquides à traiter suivant une rainure permettant de véhiculer le film aqueux. La suppression de la cellule de verre a permis de s'affranchir de la réfrigération du liquide à traiter, ce qui permet de diminuer le coût du procédé en question. Toutes ces caractéristiques associées, encouragent à extrapoler le procédé en question à une plus grande échelle (pilote et/ou industrielle). Entre autre, ce procédé se prête facilement aux couplages avec les techniques de dépollution des eaux. Comme application directe de ce concept, les particules du photocatalyseur TiO_2 ont été dispersées dans la solution aqueuse d'AG25, obtenant ainsi un film sous forme de suspension. Celle-ci a été soumise à la décharge glissante générée par le nouveau "Glidarc". Les résultats ont montré que les maximums de décoloration et de dégradation ont été atteints pour une dose de 1 g L^{-1} de TiO_2 . À cette concentration, la décoloration du film de colorant ($80 \mu\text{M}$) a atteint 98% au bout de 180 min et la DCO a diminué de 73% pour le même temps de traitement. Par contre, en absence du photocatalyseur, la décoloration était de 94 % au bout de 3 h de traitement, alors que la réduction de DCO atteint 63% pour la même durée.

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

المخلص

الملون المدعو بالحمض الأخضر 25 (AG25) قد عولج ببلازما غير حرارية ولدت من طرف glidarc جديد، صمم لمعالجة الأفلام السائلة الهابطة. إن العناصر الغازية المشكلة في البلازما و خاصة الجذور (OH^\bullet)، تقوم بإحداث تأثيرات أكسدة قوية بما فيه الكفاية لأجل تفكيك و تحليل الجزيئات الحرارية.

صمم الجهاز الجديد خصيصا للتعامل مع معالجة الأفلام السائلة ذات التدفق المستمر، و كانت هناك تجارب مثالية لتحديد معايير أكثر كفاءة لعمل الجهاز الجديد. في هذا الأخير (الجهاز الجديد) الحاوية المصنوعة بالزجاج أزيلت و استبدلت بلوحة من الفولاذ المقاوم للصدأ. أين يتم جريان السائل المراد معالجته و الذي يتتبع الأخدود بلوحة الفولاذ.

إن نزع حاوية الزجاج يجعلنا نستغني عن المبرد الذي يستعمل لتبريد السائل المعالج و هذا يمنحنا خفض في تكلفة العملية. كل هذه المميزات و الخصائص المجموعة تشجعنا على استعمال الجهاز الجديد في نطاق واسع (يمكن تصميمه على أرض الواقع في مجال الصناعة). إضافة إلى ذلك الجهاز الجديد يمكن بسهولة استعماله مع تقنيات أخرى لنزع تلوث المياه.

و كتطبيق مباشر لهذا المفهوم، استعملت جزيئات من المحفز أكسيد التيتان (TiO_2) هذه الأخيرة أضيفت للمحلول المائي للحمض الأخضر 25 و من أجل الحصول على فيلم على شكل خليط غير متجانس. هذا المحلول الملون عرض للبلازما التي ولدت من طرف الجهاز الجديد. النتائج برهنت على إزالة كبيرة للون و تفكك كبير للمحلول الملون، بفعل 1 غ/ل من المحفز أكسيد التيتان، في هذا التركيز تم إزالة لون الفيلم الملون (80 ميكرومول) وصل إلى 98 % خلال 180 دقيقة و تفكك الملون هبط إلى 73 % بالنسبة لنفس وقت المعالجة. و العكس بالنسبة غياب المحفز ، إزالة اللون كانت بنسبة 94 % خلال 3 ساعات حيث كان هناك تراجع لتفكك اللون بنسبة 63 % خلال نفس المدة.

الجهاز الجديد يستعمل لمعالجة الأفلام السائلة يبشر بأنه يمكن تطبيقه على نطاق واسع.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
------------------------------------	---

PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Les procédés d'oxydations avancées

I.1. Principaux procédés classiques de traitement des eaux contaminées	3
I.1.1. Principaux types de contamination de l'eau.....	3
I.1.1.1. La pollution chimique.....	3
I.1.1.2. La pollution microbiologique.....	4
I.1.2. Procédés classiques de dépollution de l'eau.....	5
I.1.2.1. Les procédés physiques.....	5
I.1.2.2. Les procédés biologiques.....	6
I.1.2.3. Les procédés chimiques.....	7
I.1.2.3.1. Les méthodes de récupération.....	7
I.1.2.3.2. Les méthodes d'oxydation classiques.....	7
I.1.2.3.2.1. La chloration.....	7
I.1.2.3.2.2. L'ozonation.....	8
I.1.2.3.2.3. Développement d'autres procédés d'oxydation.....	8
I.2. Les procédés d'oxydation avancés.....	9
I.2.1. Présentation des POA.....	9
I.2.1.1. Les Oxydant.....	10
I.2.1.1.1. Le radical hydroxyle.....	10
I.2.1.1.2. Le radical hydroperoxyde.....	10
I.2.1.1.3. L'oxygène atomique.....	11
I.2.1.1.4. Le peroxyde d'hydrogène.....	11
I.2.1.1.5. L'ion radical ozone.....	11
I.2.1.1.6. L'ozone.....	11
I.2.1.2. Les principaux POA non photochimiques.....	12
I.2.1.3. Les principaux POA photochimiques.....	13
I.3. Généralité sur les plasmas non-thermiques.....	15
I.3.1. Définition du plasma.....	15

I.3.2.Classification des plasmas.....	15
I.3.2.1.Les plasmas thermiques.....	16
I.3.2.2.Les plasmas non thermiques.....	16
I.3.2.3. Les plasmas tièdes.....	17
I.3.3. Réactivité dans les plasmas.....	17
I.3.3.1.Les collisions élastiques.....	17
I.3.3.2.Les collisions inélastiques.....	17
I.3.4.Présentation de quelques types de décharge.....	17
I.3.4.1.Exemples de plasma thermique.....	18
I.3.4.2.Exemples de plasma non thermique.....	18
I.3.5.Composition chimique d'un plasma d'air humide.....	19
I.3.6.Propriétés chimiques des espèces présentes dans un plasma d'air humide.....	20
Références bibliographiques.....	21

II. Les polluants organiques persistants

II.1.Introduction.....	30
II.2.Définition des POPs.....	30
II.3.Propriétés et comportement des polluants organiques Persistants dans l'environnement	32
II.4.Propriétés chimiques et toxicologiques.....	34
II.4.1.Propriétés chimiques.....	34
II.4.2.Propriétés toxicologiques.....	35
II.4.2.1.Environnement.....	35
II.4.2.2 Santé humaine.....	36
Références bibliographiques.....	38

PARTIE II : ETUDE EXPERIMENTALE

III. Protocoles expérimentaux et méthodes analytiques

III.1.Introduction.....	39
III.2.Protocoles expérimentaux.....	39
III.2.1.Nouvelle génération de glidarc.....	39
III.2.1.1.Dispositif expérimental du glidarc troisième génération.....	39

III.2.2.Optimisation du nouveau réacteur.....	42
III.2.2.1.Diamètre de la buse d'admission du gaz plasmagène (ϕ).....	42
III.2.2.2. Distance inter électrodes (e).....	42
III.2.2.3.Gaz plasmagène.....	43
III.2.2.4.Distance électrode-cible (d).....	43
III.2.2.5.Débit du gaz plasmagène (Q).....	43
III.2.2.6.Vitesse de circulation du liquide (ω).....	43
III.2.2.7.Distance électrode –film.....	44
III.3.Méthodes Analytiques.....	45
III .3.1.Polluant de l'étude.....	45
III.3 .1. 1. Molécule modèle.....	45
III.3 .1. 2. Propriété physiques et chimique.....	46
III .3.2 . Les techniques analytiques.....	46
III.3 .2.1.Spectrophotométrie UV /Visible.....	46
III.3.2.2. Suivi du pH	47
III.3 .2.3. Demande Chimique en Oxygène (DCO).....	47
III.3.2.4. Dosage des nitrites – méthode de ZAMBELLI.....	49
III.3 .2.5. Dosage des nitrates- Méthode de salicylate de sodium.....	51
III.4. Conduite opératoire générale.....	53
Références bibliographiques.....	54
IV. Résultats et discussion	
IV.1.Introduction.....	55
IV.2.Traitement d'un film d'eau distillée par plasma – glidarc III.....	55
IV.3. Spectre d'absorption UV/ Visible.....	58
IV.4.Influence du pH sur la décoloration de l'AG25.....	58
IV.5.Traitement d'un film de solution aqueuse d'AG25 par plasma – glidarc III.....	59
IV.5.1. Préparation des solutions.....	59
IV.5.2. Suivi par spectrophotométrie UV/Visible.....	61
IV.5.3. Évolution de la concentration résiduelle.....	61
IV.5.4. Etude de la cinétique de la décoloration de l'AG 25.....	63
IV.5.5.Suivi de la dégradation par DCO.....	65

IV.6.Traitement plasma catalytique en phase hétérogène de l'AG25.....	67
IV.6.1. Préparation des échantillons.....	67
IV.6.2.Détermination de la quantité optimale de TiO ₂	68
IV.6.3.Etude de la cinétique de décoloration et de dégradation en présence de TiO ₂	68
IV.6.3.1. Évolution de la décoloration et la concentration résiduelle.....	79
IV.6.3.2. Etude de la dégradation.....	70
IV.6. 4.Effet de la concentration initiale.....	70
IV.7.Conclusion.....	73
Références bibliographiques.....	74
Conclusion générale	77
Annexe	80

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Avec le développement rapide de l'industrie chimique depuis le début du 20^{ème} siècle, l'environnement s'est trouvé contaminé par des quantités croissantes de substances toxiques d'origines diverses, industrielles ou agricoles. La prise de conscience de la dégradation de notre cadre de vie par ces contaminants a conduit à s'intéresser à leur devenir dans l'environnement. En particulier, la caractérisation des sources et apports de ces substances aux milieux (diffusion et dispersion à travers les différents compartiments de l'environnement), la compréhension des processus de bioconcentration et de bioaccumulation dans le cas de contaminants persistants, et finalement les effets toxiques, directs ou indirects, qu'ils peuvent engendrer sur les individus et/ou populations sont désormais des questions majeures que se posent de nombreuses équipes de recherche à travers le monde.

Les Polluants Organiques Persistants (POP) sont des substances chimiques faiblement biodégradables, qui s'accumulent dans les tissus adipeux des organismes vivants, se propagent le long des chaînes alimentaires, et présentent le risque d'entraîner des effets nuisibles pour la santé humaine et l'environnement. Le caractère persistant de ces composés couplé à une certaine volatilité explique que ces POP puissent être détectés très loin de leurs lieux d'émission, jusqu'aux pôles, transportés par les courants marins ou atmosphériques. Les POP font aujourd'hui l'objet d'une préoccupation mondiale (UNEP, 2001).

De nombreux procédés chimiques ou encore physiques sont en appliqués pour remédier à ce problème crucial. Cependant, chacune de ces techniques, présente des avantages et des inconvénients. La recherche de méthodes alternatives ou complémentaires pour le traitement des eaux polluées, a conduit depuis quelques années à l'émergence de nouvelles technologies. Parmi ces technologies, les procédés dits d'oxydation avancée (POA) sont en plein essor. Il s'agit de technologies basées sur la production d'espèces réactives oxydantes non sélectives qui vont permettre l'oxydation d'un grand nombre de polluants organiques. L'oxydant le plus utilisé est le radical hydroxyle en raison de sa haute réactivité avec un potentiel d'oxydoréduction $E^{\circ} = 2,73$ V.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à deux types de POA en phase aqueuse:

- La décharge glissante appelée "glidarc", permettant de générer des espèces plasmagènes réactives dont les propriétés sont essentiellement oxydantes et acidifiantes. Nous avons travaillé sur un nouveau dispositif plasmagène pour le traitement des films liquides, qui a été utilisé pour la minéralisation des eaux renfermant un colorant anthraquinonique acide vert 25 (AG25) comme modèle de polluant organique persistant. Avec le nouveau design, les volumes à traiter sont plus importants et le régime d'écoulement est continu. Ce "Glidarc" se compose de: (i) une plaque inoxydable, où le liquide à traiter s'écoule en film tombant par gravitation, (ii) une pompe péristaltique permettant la recirculation et le refoulement du liquide et (iii) des électrodes en aluminium. Il est à noter que la réfrigération, opération relativement coûteuse, n'est plus nécessaire dans le procédé en question ;
- la photocatalyse en milieu hétérogène à base de TiO_2 couplée avec le nouveau dispositif de "Glidarc". Ce POA repose sur la photoexcitation d'un catalyseur (un semi-conducteur), suivie du transfert de charges vers les molécules adsorbées en surface.

Ces concepts ont fait l'objet de ce mémoire, qui renferme deux parties distinctes, mettant en valeur le couplage du nouveau "glidarc" avec l'oxyde de titane (TiO_2). Dans la première partie, nous présentons une mise au point bibliographique, qui contient un rappel sur les différents POA, ainsi que la toxicité des POP et leur effet sur l'environnement, l'homme et l'écosystème. Dans la deuxième partie, nous avons précisé les différentes méthodes expérimentales employées lors de cette étude, puis nous avons présenté une étude expérimentale sur la décoloration et la dégradation d'un film de colorant anthraquinonique (acide vert 25 (AG25)) par une nouvelle génération de "Glidarc" en présence et en absence du photocatalyseur TiO_2 .

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

Etude bibliographique

LES PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉS

I.1. Principaux procédés classiques de traitement des eaux contaminées

I.1.1. Principaux types de contamination de l'eau

La pollution de l'eau est une altération qui rend son utilisation dangereuse et/ou perturbe la vie aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et les eaux souterraines. Les origines de la pollution des eaux sont variées et intimement liées aux activités humaines : pollutions domestiques, urbaines, industrielles et agricoles. Les principales manifestations de la pollution des eaux de surface sont de nature chimique ou biologique et peuvent être pathogènes pour l'homme [1,2].

En France, les critères d'une eau "propre à la consommation" sont définis par arrêté fixé par la Direction Générale de la Santé après consultation de l'Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments. Les limites imposées évoluent et elles sont aujourd'hui au nombre de 63 [3]. Elles sont subdivisées selon différentes catégories pour différents types d'eaux (brute, distribuée, embouteillée). Certaines sont spécifiques des paramètres microbiologiques, organoleptiques (couleur, odeur, saveur) et physico-chimiques (pH, conductivité...). D'autres réglementations limitent la présence des substances chimiques minérales (nitrates, plomb, cyanures...), organiques (pesticides, aromatiques polycycliques...), ou encore les substances liées aux produits de désinfection (hypochlorite, bromates...) et à la radioactivité. Les nouvelles normes européennes fixent pour diviser par 5 la quantité de plomb dans l'eau d'ici 2013 [4]. La norme fixe à 0,1 µg/L la concentration pour chaque type de pesticide et 0,5 µg/L la concentration totale en pesticides, dans les eaux de consommation humaine.

I.1.1.1. La pollution chimique

La pollution chimique peut être chronique, accidentelle ou diffuse. Le risque chimique est lié à la présence de constituants géologiques ou de contaminants issus des activités humaines (aménagement, industrie, agriculture).

L'utilisation excessive d'engrais pour l'agriculture et l'élevage apporte une présence d'azote et de phosphore en quantité excessive dans les cours d'eau. Les algues de surface prolifèrent rapidement entraînant une diminution de la luminosité et surtout une consommation importante d'oxygène dissous dans l'eau ; c'est le phénomène d'eutrophisation. L'oxygène

n'est alors plus en quantité suffisante pour les organismes supérieurs. Les pesticides constituent un problème majeur pour l'environnement. On inclut dans les pesticides toutes les substances avec lesquelles on combat les animaux et végétaux nuisibles à l'Homme et aux êtres vivants supérieurs. Sur le plan chimique, on distingue plusieurs groupes de pesticides qui sont caractérisés par des persistances différentes. Les plus persistants sont les hydrocarbures chlorés (e.g. le DDT, 1, 1,1-trichloro-2,2-bis (4-chlorophényl)-éthane) qui s'accumulent dans les tissus graisseux [5].

Les métaux lourds, métaux ayant une densité supérieure à 5 g/cm³ (plomb, mercure, cadmium...) ne sont pas dégradables par voies chimique et biologique. Ils forment une famille de polluants très dangereux : absorbés par les plantes ou les animaux, ils s'accumulent et se concentrent tout au long de la chaîne alimentaire [6].

L'évolution des connaissances toxicologiques et l'abaissement des seuils de détection des méthodes analytiques amènent de nouvelles questions quant à la présence de polluants, tels que les médicaments ou les perturbateurs endocriniens. Cependant, ces substances n'étant souvent pas recherchées dans les analyses de routine, les connaissances relatives à leur présence dans l'eau, leur aptitude à persister dans l'environnement, à migrer dans les ressources en eau ou à traverser les filières de potabilisation restent limitée.

Par ailleurs, les effets de ces substances et ceux de leurs produits de décomposition, aux doses retrouvées dans l'eau, sont souvent mal connus. Les données épidémiologiques et toxicologiques les concernant restent souvent insuffisantes [7]. L'évaluation des risques liés à la présence de ces substances est donc l'un des enjeux majeurs pour l'amélioration de la qualité de l'eau destinée à la consommation humaine. Conscientes de cet état de fait, les instances européennes ont établi une liste prioritaire de molécules qui doivent faire l'objet d'évaluation [8].

I.1.1.2. La pollution microbiologique

L'eau peut contenir des micro-organismes pathogènes tels que les bactéries (comme *Salmonella*), les virus (hépatite A) et les protozoaires (*Toxoplasma*, *Cryptosporidium*) [9].

La pollution microbiologique a souvent pour source des eaux usées improprement traitées ou des eaux de ruissellement provenant d'installations d'élevage et se déversant dans les cours d'eau. Des épidémies peuvent émerger et limiter les usages que l'on peut faire de l'eau.

Par exemple, à Milwaukee, en 1993, plus de 400 000 personnes ont souffert de symptômes gastro-intestinaux après avoir été en contact avec de l'eau potable contaminée par le protozoaire *Cryptosporidium* [10]. La virulence de l'épidémie a montré que la désinfection traditionnelle, notamment par voie de chloration, élimine la plupart des bactéries pathogènes, mais est parfois sans effet sur d'autres agents microbiologiques résistants.

I.1.2. Procédés classiques de dépollution de l'eau

Pour atteindre la qualité conforme à la réglementation à partir d'une eau brute, il est nécessaire de mettre en place des traitements efficaces et multiples. Ils forment une chaîne de traitement, plus ou moins sophistiquée qui doit être évolutive étant donné que les caractéristiques de l'eau à traiter ainsi que les exigences normatives sont susceptibles d'être modifiées. Les méthodes utilisées sont classées selon 3 catégories principales : les procédés physiques, biologiques et chimiques.

I.1.2.1 Les procédés physiques

Des opérations physiques ou mécaniques permettent un prétraitement de l'eau brute.

L'adsorption sur charbons actifs est très répandue. Le charbon est dit actif après avoir subi diverses opérations telles que la pyrolyse. Ces opérations permettent de le rendre poreux (surface spécifique de 700 à 1500 m²/g) et d'augmenter sa surface d'échange avec l'eau [11].

De nombreux adsorbants sont retenus par le charbon ainsi transformé. Ses propriétés ont été largement utilisées pour la purification de l'air et la dépollution des eaux potables, en particulier pour le traitement des polluants organiques et inorganiques [12,13]. Des études ont aussi montré qu'il est possible d'immobiliser des ions métalliques tels que le cuivre, le zinc, le cadmium ou le chrome [14,15]. La principale limite d'un tel traitement réside dans le fait qu'en aucun cas les polluants ne sont dégradés mais concentrés sur le charbon actif qui doit être traité ultérieurement afin de le régénérer. De plus, le coût du charbon actif est relativement élevé.

Les technologies membranaires [16] permettent la séparation de particules, de molécules ou d'ions entre deux phases. La membrane est constituée d'une couche mince (de dix à quelques centaines de microns) d'une matière permettant l'arrêt ou le passage sélectif de substances sous l'action d'une force motrice de transfert. Cette force peut provenir de la convection ou de la diffusion des molécules induites par un gradient de champ électrique, de concentration,

de pression ou encore de température. La nature de la membrane varie et son application à la dépollution de l'eau en dépend fortement : il existe des membranes poreuses (microfiltration: pores de 0,05 à 10 μm , ultrafiltration: pores de 1 à 100 nm, nano filtration: pores de 1 à 2 nm), des membranes denses (osmose inverse) ou encore des membranes échangeuses d'ions. Le procédé d'osmose inverse est utilisé pour le dessalement de l'eau de mer et la production d'eau ultra-pure [17]. Les autres procédés membranaires sont souvent couplés à d'autres techniques (biologiques, chimiques) de dépollution et sont utilisés en tant que pré ou post traitement [18,19].

I.1.2.2 Les procédés biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés en particulier pour le traitement des eaux résiduaires urbaines. Le traitement des contaminants repose sur l'utilisation de microorganismes qui dégradent les polluants organiques en composés moins toxiques ou les minéralisent en dioxyde de carbone, eau et sels inorganiques.

Ces techniques peuvent être utilisées in situ ou ex-situ (à travers des bioréacteurs) sous des conditions aérobies ou anaérobies [20].

Le traitement in situ présente de nombreux avantages en termes de simplicité, de coût et d'efficacité [21]. Au sein d'une station d'épuration, il est souvent utilisé en aval des procédés physiques.

Un bioréacteur est un système dans lequel la dégradation biologique des contaminants est effectuée ex-situ selon des paramètres (température, pH, aération, agitation) bien définis et contrôlés. Par ce procédé, il a été rapporté dans la littérature de nombreux cas réussis de traitement d'eau contaminée par divers polluants chimiques (perchlorates [22], bromates [23],

hydrocarbures chlorés [24] ou encore des hydrocarbures aromatiques polycycliques [25].

Les principaux inconvénients des bioréacteurs sont l'apport d'énergie nécessaire et le pompage de l'eau à traiter.

Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité.

I.1.2.3 Les procédés chimiques

Les traitements chimiques peuvent être classés selon 2 groupes : i) les méthodes de récupération qui consistent à précipiter, complexer ou coaguler et ii) les méthodes d'oxydation.

I.1.2.3.1 Les méthodes de récupération

La clarification par «coagulation-floculation-décantation » est un des procédés les plus utilisés. Il permet l'élimination des matières en suspension. Les matières colloïdales sont coagulées par un apport en sels minéraux (de fer ou d'aluminium). Il y a formation de floccs qui entraînent les particules coagulées. Le mode d'action des coagulants a fait l'objet d'un grand nombre de recherches destinées à améliorer le rendement d'élimination des composés organiques [26,27].

La précipitation par ajout d'un agent chimique permet de rendre insoluble l'espèce chimique à traiter que l'on peut ensuite récupérer par filtration. Par exemple, le phosphore difficilement dégradable par voie biologique, est précipité sous forme de phosphate (PO_4^{3-}) à l'aide de sels de fer(III) ou d'aluminium(III) [28]. Il peut aussi être adsorbé par les hydroxydes d'aluminium [29].

I.1.2.3.2 Les méthodes d'oxydation classiques

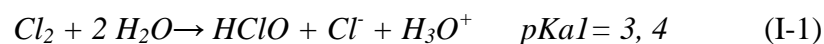
La chloration et l'ozonation constituent les 2 voies majeures d'oxydation classique.

Elles sont surtout appliquées à la désinfection, étape commune à tous les traitements de l'eau.

Le chlore et l'ozone agissent sur les métaux, les matières organiques et inactivent les bactéries.

I.1.2.3.2.1 La chloration

Le chlore est l'un des produits utilisés pour la désinfection de l'eau potable où il est employé essentiellement sous forme de chlore gazeux ou d'hypochlorite de sodium (eau de Javel). Dans l'eau, le chlore libre est présent sous trois formes acido-basiques: l'acide hypochloreux (HOCl), l'ion hypochlorite (ClO^-) et l'ion chlorure (Cl^-).

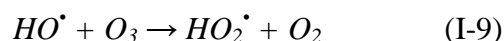
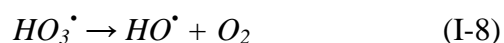
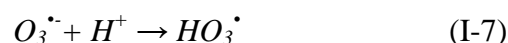
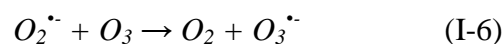
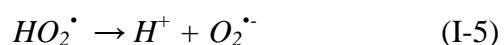
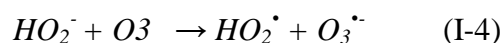
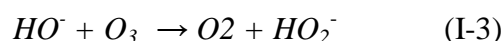


L'acide hypochloreux, majoritaire en milieu acide, possède l'action biocide la plus efficace. En effet il ne porte pas de charge électrique et sa forme ressemble à celle de l'eau. Il traverse alors la membrane cytoplasmique, contrairement à l'ion hypochlorite qui lui, ne pénètre pas du fait de sa charge négative [30,31]. A l'intérieur de la cellule, *HOCl* bloque toute activité enzymatique, entraînant ainsi la mort cellulaire [32]. De plus, il a un pouvoir oxydant favorable à la dégradation de composés organiques [33].

I.1.2.3.2.2.L'ozonation

L'ozone est produit dans des générateurs d'ozone par le biais de décharges électriques dans de l'air purifié et séché ou directement dans de l'oxygène industriel [34].

L'ozone se décompose rapidement au contact de l'eau en milieu alcalin pour former notamment des radicaux hydroxyles selon les équations I-3 à I-9 [35]. Dans ce cas, les anions hydroxyde jouent le rôle d'initiateurs.



Tandis que l'ozone n'oxyde lui-même que certaines substances, les radicaux hydroxyles formés, du fait de leur haute réactivité, oxydent un grand nombre de composés [36,37]. L'ozone possède en outre la capacité de détruire les microorganismes, ce qui lui confère un grand intérêt en tant que désinfectant [38].

I.1.2.3.2.3.Développement d'autres procédés d'oxydation

L'oxydation par des procédés classique demeure souvent partielle. La minéralisation totale de la matière organique, c'est-à-dire la conversion complète du composé cible en dioxyde de carbone,

eau et ions inorganiques n'est pas forcément nécessaire. Cela dépend de la nature et de la toxicité des polluants à traiter [39].

Cependant, de nombreux sous-produits de dégradation peuvent être toxiques et ne peuvent donc pas être directement traités par des procédés biologiques. Il a aussi été très souvent observé que les polluants toxiques et/ou non biodégradables sont caractérisés par une haute stabilité chimique et par une forte difficulté à être totalement minéralisés.

La faible réactivité des oxydants électrophiles, y compris l'ozone, avec certains polluants organiques (composés saturés, certains composés chlorés, pesticides de la famille des triazines) a conduit les chercheurs à étudier plusieurs procédés plus efficaces que les procédés d'oxydation classiques pour le traitement de l'eau [40].

Ces technologies d'oxydation sont regroupées sous le terme de procédés d'oxydation avancés (POA). L'activation catalytique et/ou photochimique du processus oxydatif est utilisée dans le but d'obtenir une oxydation totale et une minéralisation complète des polluants organiques. Dans la suite de ce travail, l'accent sera mis essentiellement sur ces dernières techniques.

I.2. Les procédés d'oxydation avancés

I.2.1 Présentation des POA

Depuis 25 ans, la recherche sur le traitement de l'eau s'est fortement développée. Les contrôles de pollution sont plus rigoureux et la législation devient de plus en plus stricte sur la qualité de l'eau potable.

De nouvelles techniques de traitement ont été développées, tels que les Procédés d'Oxydation Avancés (POA). Ces techniques sont des alternatives très intéressantes pour la dégradation de polluants organiques non biodégradables. Elles sont beaucoup plus efficaces que les techniques habituelles de floculation, précipitation, adsorption sur charbon activé ou l'osmose inverse. Le traitement chimique par les POA peut conduire à la minéralisation complète des polluants en CO_2 et autres composés minéraux tels que Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- ,...

Les POA sont basés sur l'utilisation des radicaux hydroxyles comme oxydant primaire pour la dégradation de polluants organiques. Les POA, tels que la réaction de Fenton, la photolyse du peroxyde d'hydrogène par les irradiations UV, l'oxydation par l'ozone, la photolyse de l'eau, les ultrasons et surtout la photocatalyse ont largement démontré leur efficacité dans l'oxydation

De composés organiques [52]. Ces procédés reposent sur la production efficace d'espèces oxydantes hautement réactives, principalement les radicaux hydroxyles HO^\bullet , à température et pression ambiantes [40,53]. Le radical hydroxyle présente de nombreux avantages par rapport aux autres oxydants puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux car il répond à un ensemble de critères d'exigence en particulier de par sa non sélectivité [54].

Les POA offrent différentes possibilités pour la formation des radicaux hydroxyles: l'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique. Le Tableau I-1 présente une classification possible des POA en distinguant les procédés photochimiques des autres.

Tableau I-1 : Différents procédés d'oxydation.

Procédés non photochimiques	Procédés photochimiques
Peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)	$\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$
Procédé Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$)	$\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$
Sonochimie	Photo-Fenton
Radiolyse	Photocatalyse hétérogène
Electro-Fenton	Sonophotocatalyse
Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau ($\text{UV-V}/\text{H}_2\text{O}$)

I.2.1.1. Les Oxydants

I.2.1.1.1. Le radical hydroxyle

Le radical hydroxyle est l'un des plus puissants oxydants [41]; 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 [42].

I.2.2.1.2. Le radical hydroperoxyde

Le radical hydroperoxyde HO_2^\bullet est moins oxydant que le radical hydroxyle, l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène. Son potentiel redox standard est de 1,44 V/ENH en milieu acide. C'est un radical qui se forme dans une eau riche en oxygène. En milieu alcalin, le radical

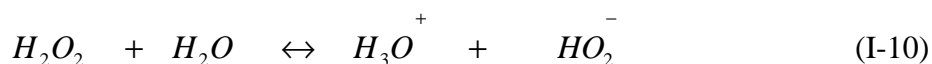
hydroperoxyde est sous la forme de l'ion radical superoxyde $O_2^{\bullet-}$. Les radicaux $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$ occupent une place particulière dans la chimie des radicaux peroxydes car ils possèdent non seulement des propriétés oxydantes mais aussi, dans le cas des radicaux $O_2^{\bullet-}$ des propriétés réductrices [43].

I.2.1.1.3.L'oxygène atomique

L'oxygène atomique (O) est produit par dissociation de la molécule d'oxygène, ce qui exige une énergie de l'ordre de 498,4 KJ/mol (5,2 eV) [44]. En milieu acide l'oxygène atomique est plus oxydant que l'ozone, son potentiel standard est de 2,43 V/ENH, mais sa stabilité est cependant limitée. En phase gazeuse, l'oxygène atomique réagit directement avec la molécule d'oxygène pour donner l'ozone avec une énergie d'activation de 16,7 KJ/mol [45]. L'oxygène atomique oxyde l'eau en peroxyde d'hydrogène.

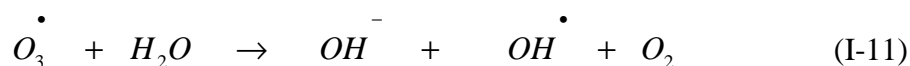
I.2.1.1.4.Le peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 [46,47], (dimérisation des radicaux hydroxyles), est moins réactif que les radicaux hydroxyles, son potentiel standard est de 1,76 V/ENH en milieu acide. Sa photolyse donne les radicaux hydroxyles.



I.2.1.1.5.L'ion radical ozone

Bien que le radical hydroxyle soit considéré comme un puissant oxydant à base d'oxygène, l'ion radical ozone $O_3^{\bullet-}$ est aussi puissant, sinon davantage en solution acide [48] qui peut donner le dioxygène et de l'eau. Son potentiel standard vaut 3,34 V/ENH, En solution aqueuse, l'ion radical $O_3^{\bullet-}$ oxyde l'eau pour donner le radical hydroxyle, l'ion hydroxyde et l'oxygène, selon l'équation I-11.



I.2.1.1.6.L'ozone

L'ozone O_3 [49,50] est un oxydant fort, comme l'indique son potentiel standard qui vaut 2,08 V/ENH. Il oxyde l'eau pour donner le peroxyde d'hydrogène. Sa solubilité est alors assez faible (0,1 mM/L) à T = 293 K [51].

L'irradiation de l'ozone par les photons à une longueur d'onde $\lambda \leq 310$ nm le décompose en atome d'oxygène (1D) et en oxygène moléculaire ($^1\Delta_g$) (Eq I-12). En présence d'air humide, l'oxygène singulet réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles (Eq I-13).

Dans la phase aqueuse, les radicaux hydroxyles peuvent se recombiner pour générer le peroxyde d'hydrogène (Eq I-10). L'oxygène moléculaire ($^1\Delta_g$) est également très réactif avec une durée de vie dans l'eau de 4,4 μ S [42].



I.2.1.2. Les principaux POA non photochimiques

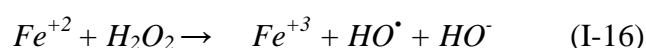
Parmi les procédés d'oxydation non photochimiques cités dans le Tableau I-1, nous pouvons distinguer différentes classes de procédés : les procédés d'oxydation en phase homogène (peroxonation, réaction de Fenton), les procédés physiques et les procédés électrochimiques (électro-Fenton et oxydation électrochimique).

➤ Les procédés d'oxydation avancée en phase homogène

- **la peroxonation (O_3 / H_2O_2)** : Dans ce système, les radicaux hydroxyles, principaux oxydants de la peroxonation, sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène (Eq I-15) [55]. Ce procédé est plus efficace que l'ozonation grâce aux radicaux hydroxyles. Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation à savoir la faible solubilité de O_3 et dépend de nombreux paramètres tels que le pH, la température, les réactions parasites consommant les HO^\bullet et le type de polluant [56].



- **la réaction de Fenton** : Les radicaux hydroxyles sont produits à partir de la décomposition de H_2O_2 catalysée par des sels ferreux ou ferriques (réactions de type Fenton ou « Fenton like ») (Eq I-16).



➤ **Les procédés d'oxydation avancée de nature physique**

-**la sonochimie** : Dans ces procédés, le radical hydroxyle est produit dans l'eau par application d'une onde sonore à une fréquence supérieure au seuil de l'audition humaine ($f > 20$ kHz) (Eq I-17) [57].



- **la radiolyse** : Des espèces HO^\bullet , H^\bullet , sont produites par un rayonnement de forte énergie

(rayon- γ) exposé aux solutions à traiter [58]. La rupture résulte de l'excitation électronique de la molécule d'eau (H_2O) ou du phénomène d'ionisation.



➤ **Les procédés d'oxydation avancés électrochimiques**

Les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie

(Electro-Fenton) ou à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau).

I.2.1.3. Les principaux POA photochimiques

Les procédés d'oxydation avancés photochimiques permettent la production continue et efficace de radicaux hydroxyle généralement par la photolyse d'un solvant (H_2O) et/ou d'un additif (H_2O_2 , O_3) ou bien par l'excitation d'un semi-conducteur.

- **la photolyse de H_2O_2 (UV/ H_2O_2):**

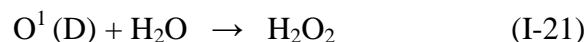
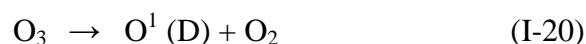
L'absorption de photons à $\lambda < 330$ nm induit la photolyse de H_2O_2 qui se décompose pour former des radicaux hydroxyles (Eq I-19). L'avantage du procédé est que H_2O_2 est soluble dans l'eau en toute proportion.



- **la photolyse de l'ozone (O_3 /UV):**

L'ozone absorbe les longueurs d'onde inférieures à 300 nm (Eq I-20). Sa photolyse en solution aqueuse génère H_2O_2 (Eq I-21), qui initialise sa décomposition en radicaux hydroxyles lesquels sont moins sélectifs qu' O_3 . Ainsi l'irradiation UV accroît la dégradation des polluants par

formation des radicaux HO[•]. L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées [59] et reste coûteux.



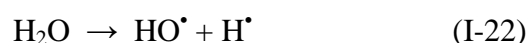
- la photo-peroxonation (O₃ / H₂O₂ / UV)

Dans ce système, l'irradiation à 254 nm permet à la fois la photolyse de H₂O₂ et de l'ozone

[60]. H₂O₂ et la lumière UV sont utilisés pour activer l'ozone dans des eaux à pH neutre, faisant de l'ozonation un procédé d'oxydation avancé. Le coefficient d'absorption molaire de l'ozone ($\epsilon_{254 \text{ nm}} = 3\,600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) est beaucoup plus élevé que celui de H₂O₂ ($\epsilon_{254 \text{ nm}} = 18,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), ce qui permet de réduire l'effet de filtres internes provoqués par des composés tels que les aromatiques par rapport au système H₂O₂/UV.

- la photolyse UV-V de l'eau (H₂O/UV):

H₂O absorbe la lumière à $\lambda < 190 \text{ nm}$. L'air absorbant les photons en dessous de 200 nm et le vide étant nécessaire dans les spectrophotomètres pour travailler dans cette région du spectre optique, « l'ultraviolet du vide (UV-V) » est le nom que l'on donne à la plage de longueurs d'ondes [61,62] utilisée pour la photolyse de l'eau (Eq. I-22).



-la photocatalyse hétérogène: Une source lumineuse induit l'excitation d'un semiconducteur (appelé photo-catalyseur) tel que le TiO₂. Il y a alors photo-génération de charges positives et négatives qui migrent à la surface du photo-catalyseur. Ces charges réagissent ensuite avec le milieu environnant pour former des espèces oxydantes et réductrices [63].

- la réaction de photo-Fenton : L'irradiation dans ce système permet une augmentation de la vitesse des réactions et des taux de minéralisation par rapport à la réaction de Fenton. Ceci est dû à un recyclage du Fe(II) et à une production de radicaux plus efficace grâce à la photoréduction du Fe(III) [64, 65, 66].

- la sonophotocatalyse est un exemple de POA qui implique la combinaison de plusieurs procédés. Dans ce cas, la photocatalyse et la sonochimie sont employées synergiquement dans le but d'accélérer la formation des radicaux hydroxyles [67].

D'un point de vue général, les POA sont très prometteurs de par la vaste étendue de leur domaine d'application pour le traitement des eaux industrielles (pharmaceutiques, textiles, agro-alimentaires...) [68,69]. Il est en particulier très intéressant d'utiliser ces 190 nm procédés pour le traitement des eaux contenant un taux limité de matière organique (< 5 g/L) afin d'éviter une consommation excessive de réactifs qui serait trop onéreuse [70]. Les coûts à prendre en compte pour le développement à l'échelle industrielle de tels procédés sont tant liés à la concentration qu'à la nature des polluants, au débit, au réacteur ainsi qu'à la consommation électrique nécessaire au fonctionnement des lampes dans le cas POA photochimiques. Peu de données sont disponibles dans la littérature sur les coûts des POA mais les résultats publiés indiquent généralement que le coût total est comparable aux procédés de traitement des eaux déjà communément utilisés à grande échelle [71,72].

I.3.Généralité sur les plasmas non-thermiques

I.3.1.Définition du plasma

Le terme plasma a été utilisé pour la première fois en 1928 par le physicien américain Langmuir pour décrire la région centrale d'une décharge électrique [73,74]. Le plasma est considéré comme le quatrième état de la matière [75,76], en suivant les états « solide-liquide-gaz » et défini aussi comme étant un gaz partiellement ou totalement ionisé [77], et électriquement neutre comportant des espèces légères qui sont les électrons et des espèces lourdes qui sont constituées par des ions, des molécules, des radicaux et des atomes [73,74]. Toutes ces espèces sont dans des états électroniques excités ou bien à l'état fondamental donnant lieu à un mélange d'espèces chimiques artificielles, instables et complexes, appelé plasma [78]. Les plasmas fortement ionisés représentent les plasmas thermiques, alors que les plasmas faiblement ionisés sont caractérisés par l'absence d'équilibre thermodynamique local (ETL) entre les électrons et les espèces lourdes [75,76].

On distingue deux températures : la température du gaz T_g obtenue à partir des énergies cinétiques moyennes des particules lourdes et la température des électrons T_e obtenue à partir des énergies cinétiques des électrons. L'écart entre les températures des électrons et des particules lourdes permet de classer les différents types de plasma [75,76].

I.3.2.Classification des plasmas

Suivant leurs caractéristiques (pression, température, caractéristiques du champ d'excitation), les plasmas sont classés par les industriels en trois catégories (Fig. I-1) [78] :

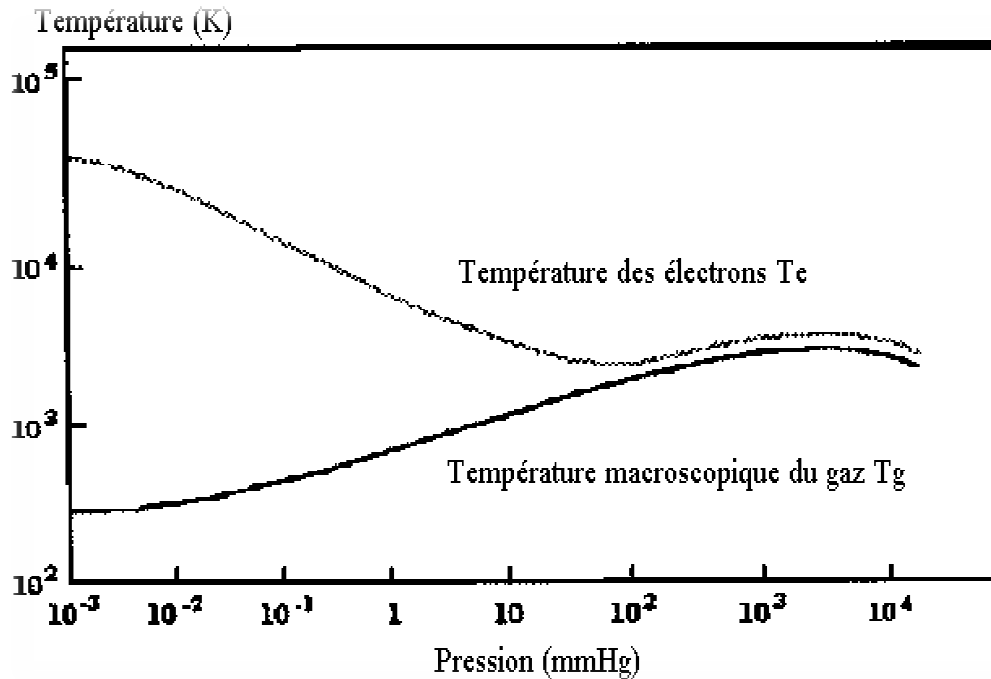


Figure. I.1.classification des plasmas

I.3.2.1.Les plasmas thermiques [78]

Sont composés essentiellement d'espèces chargées. Ils sont caractérisés par la réalisation de l'équilibre thermodynamique local (ETL) entre les électrons et les espèces lourdes. Ceci signifie que la température des électrons est sensiblement la même que celles des espèces lourdes (de l'ordre de 5000 K). La pression est en général voisine de la pression atmosphérique ou légèrement supérieure. De tels plasmas sont réalisés par exemple dans les torches ou les pistolets à plasma.

I.3.2.2.Les plasmas non thermiques [78]

Sont partiellement ionisés. L'équilibre thermodynamique local n'est pas réalisé. En effet, la température des espèces lourdes présentes dans le système (de l'ordre de 1000 K) est très inférieure à la température des électrons (de l'ordre de 10000 K). Ces plasmas fonctionnent en général sous basse pression (130 à 13000 Pa).

I.3.2.3. Les plasmas tièdes [78]

Aux alentours de la pression atmosphérique, l'équilibre thermodynamique local n'est pas rigoureusement réalisé, mais la température macroscopique des gaz demeure proche de

l'ambiante. Cette catégorie de plasmas présente un intérêt particulier, du fait qu'ils permettent de modéliser les propriétés thermiques, tout en s'affranchissant des effets de température et surtout parce qu'il est possible de les mettre au contact des liquides. C'est ce type de plasma que nous avons créé et utilisé au sein du laboratoire de chimie analytique et électrochimie.

On distingue ainsi les plasmas froids des plasmas thermiques, selon que les électrons et les espèces lourdes sont ou non en équilibre thermodynamique.

I.3.3. Réactivité dans les plasmas

Dans les plasmas se trouvent des particules qui rentrent en collisions les une avec les autres [79]. Ceci peut être généré en fournissant de l'énergie à un gaz, en appliquant par exemple un champ électrique intense conduisant à l'ionisation du gaz. Cette dernière se fait par le transfert de l'énergie cinétique des électrons aux molécules neutres du gaz, et dans ce cadre il existe deux types de collisions entre ces éléments : [77]

I.3.3.1. Les collisions élastiques, sont responsables de la conduction et de la diffusion de la chaleur. Elles conduisent essentiellement à un changement de trajectoire des particules et des transferts d'énergie cinétique, sans modification des énergies internes [77].

I.3.3.2. Les collisions inélastiques, sont responsables de changements au niveau de l'énergie interne des molécules, de la nature des particules (ionisation, dissociation, attachement électronique, etc.), en fonction de l'énergie cinétique des électrons. Ces collisions participent à la réactivité chimique des plasmas [77].

I.3.4. Présentation de quelques types de décharge

Du fait de sa définition comme gaz ionisé, un plasma résulte de toute interaction entre la matière gazeuse et un vecteur d'énergie. D'une façon générale, tout transfert d'énergie à un gaz susceptible d'ioniser celui-ci sera source de plasma. Nous allons définir quelques types de décharges électriques qui sont utilisées pour générer un plasma.

I.3.4.1. Exemples de plasma thermique

➤ **L'arc soufflé** : Le gaz plasmagène est soufflé à travers un arc électrique créé entre deux électrodes connectées à un générateur haute tension délivrant un courant d'intensité supérieur à 10 A. Il s'extrait à grande vitesse un plasma dont la température peut dépasser 10000 K. L'intérêt de ce procédé est d'offrir une énergie très élevée et extrêmement concentrée, utilisable pour des opérations de découpage, de soudage et de fusion-projection de métaux réfractaires.

Cette décharge est réalisée à pression atmosphérique ou légèrement supérieure.

➤ **La torche à plasma** : Cette source d'excitation admet comme principe de base le plasma d'arc. Si dans la flamme de l'arc, on injecte un gaz inerte (Argon) à pression atmosphérique, le résultat d'une décharge dans ce gaz est la production d'un plasma thermique. L'argon ionisé a tendance à revenir à l'état fondamental, il libère une grande quantité d'énergie qui constitue un panache lumineux pouvant atteindre des températures de 5000 à 8000 K. Le jet de plasma est formé entre deux électrodes en carbone et une cathode en tungstène disposées en Y inversé et un faible débit d'argon arrive par les jaquettes des deux électrodes en graphite. Ce type de plasma est utilisé essentiellement pour les applications analytiques avec les techniques spectrales ICP.

I.3.4.2. Exemples de plasma non thermique

➤ **La décharge couronne** : la décharge couronne est obtenue par application d'une différence de potentiel suffisante entre deux conducteurs de rayon de courbure très différents (pointe-plan, fil-cylindrique). L'un des conducteurs présente une forte densité de charge électrique à son voisinage; ceci engendre la formation d'une ionisation caractérisée par une émission lumineuse et sonore. D'une manière générale, la décharge couronne est observée au niveau de la pointe fortement chargée.

➤ **La décharge de type Glidarc** : Tout récemment, une technique plus facile à mettre en œuvre et présentant plusieurs avantages a été proposée par Czernichowski et al [80,81], avec l'utilisation d'un arc glissant qui se déplace dans un écoulement de gaz entre deux électrodes divergentes. Le dispositif fonctionnant à la pression atmosphérique permet de réaliser des plasmas "tièdes". La décharge s'amorce à l'endroit où la distance entre les électrodes est la plus faible et ensuite glisse sous l'effet du flux de gaz vers les extrémités des électrodes. L'interaction entre l'arc et les espèces du gaz plasmagène entraîne la formation d'un plasma. C'est ce type de décharge que nous avons utilisé pour la dégradation des colorants de textile.

I.3.5. Composition chimique d'un plasma d'air humide

Les plasmas sont des milieux complexes. Une analyse spectroscopique complète s'avère nécessaire pour identifier les espèces constituant le plasma.

La spectrométrie d'émission est l'une des méthodes expérimentales utilisée pour déterminer ces espèces, leur nature et leur niveau énergétique.

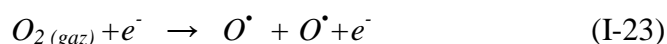
Les espèces présentes dans le plasma dépendent de la nature du gaz plasmagène.

Dans le cas de l'air humide, ces espèces dérivent donc de N_2 , O_2 , et H_2O .

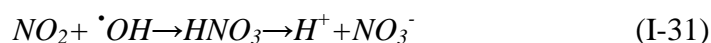
Des travaux de recherche [82,83] ont mis en évidence la présence d'ozone, d'oxydes d'azote et des radicaux NO^\bullet , $^\bullet OH$, et HO_2^\bullet .

Nous présentons ci-dessous quelques réactions chimiques envisageables dans le plasma d'air humide :

Formation d'ozone O_3 [84, 85] Eq (I-23, I-24, I-25)



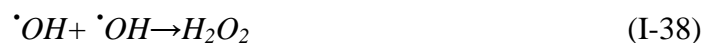
Formation d'acides nitrés et de NO_x [86-87] Eq (I-26, I- 27, I- 28, I- 29, I-30, I-31)



Formation de radicaux primaires $^\bullet OH$ et HO_2^\bullet [88] Eq (I-32, I-33, I-34, I-35)



Formation d'eau oxygénée H_2O_2 [88] Eq (I-36, I-37, I-38)



I.3.6. Propriétés chimiques des espèces présentes dans un plasma d'air humide

Récemment, la technique de décharge d'air humide a été appliquée au traitement de la matière condensée, des propriétés chimiques remarquables ont été mises en évidence [89] : des propriétés acides et oxydantes ont été observées et mesurées dans le soluté [90, 91,92]. Ces propriétés sont directement liées à la composition du gaz employé.

Comme il a été mentionné dans les paragraphes précédents, dans le cas de l'air humide, les espèces actives dérivent d' O_2 , N_2 et H_2O (Fig. I.2). Cette figure montre que les propriétés oxydantes de la décharge sont principalement dues aux radicaux hydroxyles, alors que les radicaux $NO\bullet$ sont à l'origine de la formation des espèces à pouvoir acide tels HNO_2 et HNO_3 . Cependant, le potentiel standard moyennement élevé des couples $HNO_2/NO\bullet$ et NO_3^-/HNO_2 (1,00 et 1,04 V/ENH, respectivement) explique le caractère oxydant de l'ion nitrate. Le radical $OH\bullet$ est l'oxydant le plus fort ($E^\circ (OH\bullet/H_2O) = 2,85$ V/ENH) et est responsable des réactions d'oxydation.

Par ailleurs, Benstaali et al. [90] ont prouvé que le radical hydroxyle est présent dans le plasma d'air humide avec une densité plus importante que celle des radicaux $NO\bullet$, d'autres espèces à potentiel élevé telles que $HO_2\bullet$, H_2O_2 et O_3 confèrent un caractère fortement oxydant au plasma d'air humide.

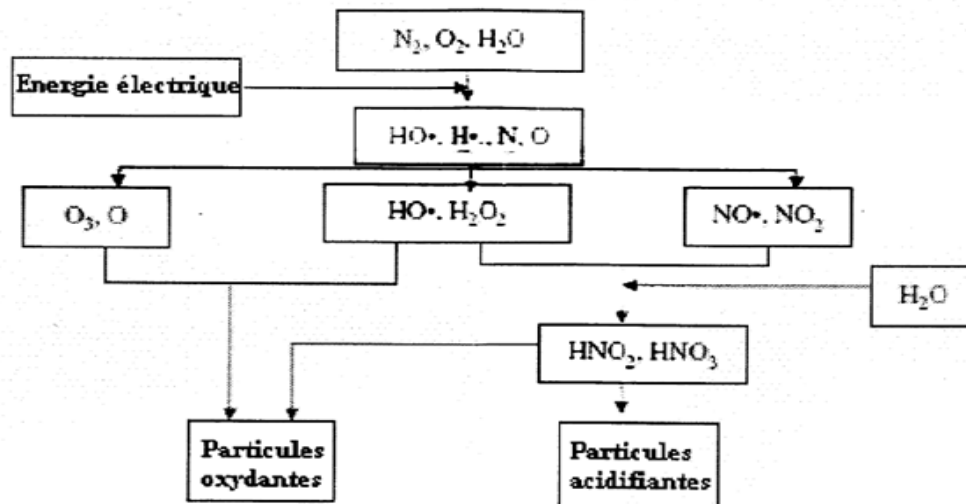


Figure I.2. principales espèces moléculaires dans un plasma d'air humide

References bibliographiques

- [1] 1. World Health Organization, Guidelines for drinking-water quality, 2004, 3rd ed., vol. 1 recommendations, Geneva, p. 366.
- [2] World Health Organization, Guidelines for drinking-water quality, 2006, first addendum to 3rd ed., vol. 1 recommendations, Geneva. p.68.
- [3] http://basse-normandie.sante.gouv.fr/dep1/environnement/eau_tabsynthese.htm
- [4] <http://www.ecologie.gouv.fr/>
- [5] H. Karlsson, D. Muir, C.F. Teixeira, D.A. Burniston, W. M. J. Strachan, R.E. Hecky, J. M. Harve, A. Bootsma, N. P. Grift, K. A. Kidd, B. Rosenberg, Persistent Chlorinated Pesticides in Air, Water, and Precipitation from the Lake Malawi Area, Southern Africa, *Environ. Sci. Technol.*, 34 (21), 2000, 4490–4495.
- [6] A. Begum, S. HariKrishna, I. Khan, Analysis of Heavy metals in Water, Sediments and Fish samples of Madivala Lakes of Bangalore, Karnataka, *ChemTech*, 1, 2009, 245-249.
- [7] J. Hospitalier-Rivillon, R. Poirier, Drinking water intended to human consumption, *Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement*, 69, 3, 2008, 496-505.
- [8] Décision no 2455/2001/CE du Parlement européen et du Conseil du 20 novembre 2001 établissant la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau et modifiant l'« Directive 2000/60/CE ».
- [9] P. Hartemann, Contamination des eaux en milieu professionnel, *EMC-Toxicologie Pathologie 1*, 2004, 63–78.
- [10] G. Mougeot, Infections à protozoaires et environnement, *Revue Française des Laboratoires*, 336, 2001, 25-31.
- [11] K. Gergova, A. Galushko, N. Petrov, V. Minkova, Investigation of the porous structure

of activated carbons prepared by pyrolysis of agricultural by-products in a stream of water vapor, *Carbon*, 30, 1992, 721-727. Jayson, T.A. Lawless and D. Fairhurst

[12] G.G. Jayson, T.A. Lawless and D. Fairhurst, The adsorption of organic and inorganic phosphates onto a new activated carbon adsorbent, *J. Colloid Interface Sci.*, 1982, 397-410.

[13] E. Utrera-Hidalgo, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, M. Ferro-Garcia and F. Carrasco-Marin, Activated carbon columns as adsorbents of gallic acid from aqueous solutions: Effect of the presence of different electrolytes, *Carbon*, 30, 1992, 107-111.

[14] M.A. Ferro-García, J. Rivera-Utrilla, J. Rodríguez-Gordillo and I. Bautista-Toledo, Adsorption of zinc, cadmium, and copper on activated carbons obtained from agricultural byproducts, *Carbon*, 26, 1988, 363–373.

[15] V. Strelko and D. Malik, Characterization and metal sorptive properties of oxidized active carbon, *J. Colloid Interf. Science*, 250, 2002, 213–220.

[16] M. Ravanchi, T. Kaghazchi, A. Kargari, Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review, *Desalination*, 235, 2009, 199–244.

[17] L. Heinz. “Hybrid systems in seawater desalination – practical design aspects, present status and development perspectives, *Desalination*, 164, 2004, 1-18.

[18] E.J. McAdam, S.J. Judd, A review of membrane bioreactor potential for nitrate removal from drinking water, *Desalination*, 196, (1-3), 2006, 135-148.

[29] T. Leiknes, The effect of coupling coagulation and flocculation with membrane filtration in water treatment: A review, *Journal of Environmental Sciences*, 21, 1, 2009, 8-12.

[20] M. Farhadian, D. Duchez, C. Vachelard, C. Larroche, Monoaromatics removal from polluted water through bioreactors—A review, *Water Res.*, 42, 2008, 1325 – 1341.

[21] W. Dott, D. Feidieker, M. Steiof, P.M. Becker, P. Kampfer, Comparison of ex situ and in situ techniques for bioremediation of hydrocarbon-polluted soils. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 35, 1995, 301–316.

[22] B. Min, P.J. Evans, A.K. Chu, B.E. Logan, Perchlorate removal in sand and plastic media bioreactors. *Water Res.*, 38, 2004, 47–60.

[23] R. Butler, S. Ehrenberg, A.R. Godley, R. Lake, L. Lytton, E. Cartmell, Remediation of bromate-contaminated groundwater in an ex situ fixed-film bioreactor, *Sci. Total Environ.*, 366, 2006, 12–20.

[24] K. Ohlen, Y.K. Chang, W. Hegemann, C.R. Yin, S.T. Lee, Enhanced degradation of chlorinated ethylenes in groundwater from a paint contaminated site by two-stage fluidized bed reactor, *Chemosphere*, 58, 2005, 373–377.

[25] B. Guieysse, I. Bernhoft, B.E. Andersson, T. Henrysson, S. Olsson, B. Mattiasson, Degradation of acenaphthene, phenanthrene and pyrene in a packed-bed biofilm reactor, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 54, 2000, 826–831.

[26] E. Lefebvre et B. Legube, Coagulation par Fe(III) de substances humiques extraites d'eau de surface: effet du pH et de la concentration en substances humiques, *Wat. Res.*, 24, 1990, 591-606.

[27] M. Franceschi, A Girou, A.M. Carro-Diaz, M.T. Maurette, E. Puech-Costes, Optimisation of the coagulation–flocculation process of raw water by optimal design method, *Wat. Res.*, 36, 2002, 3561–3572 .

[28] Metcalf and Eddy, *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, 4th ed., McGraw-Hill Co., New York, p. 186, 2003.

[29] H. Ratnaweena, H. Odegaard, J. Fettig, Coagulation with prepolymerized aluminum salts and their influence on particle and phosphorus removal, *Water Sci. Technol.*, 26, 1992, 1229–1237.

[30] H.J. Sips, M.N. Hamers, Mechanism of the bacterial action of myeloperoxidase: increased permeability of the *Escherichia coli* cell envelope, *Infect. Immun.*, 31, 1981, 11–16.

[31] C. Venkobachar, L. Iyengar and A.V.S. Prabhakara Rao, Mechanism of disinfection:

effect of chlorine on cell membrane functions, *Water Res.*, 11, 1977, 727–729.

[32] J.M. Albrich and J.K. Hurst, Oxidative inactivation of *Escherichia coli* by hypochlorous acid, *FEBS Lett.*, 144, 1982, 157–161.

[33] J.L. Acero, F. J. Benítez, F. J. Real, M. González, Chlorination of organophosphorus pesticides in natural waters, *J. Haz. Mat.*, 153, 2008, 320-328.

[34] B. Langlais, D. A. Reckhow, D. R. Brink, Ozone in water treatment, AWWA Research Foundation, Compagnie générale des eaux, Paris, France.

[35] J. Hoigné, Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozone and advanced oxidation processes, in J. Hrubec (Ed.), *The Handbook of Environmental Chemistry*, vol.5, part C, Quality and treatment of drinking water, Part II, Springer, Berlin Heidelberg, 1998.

[36] J. Hoigné, H. Bader, Characterization of water quality for ozonation processes. Part II. Lifetime of added Ozone, *Sci. Eng.*, 1994, 16, 121-134.

[37] S.D.D. Yao, W.R. Haag, Rate constants for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants, *Wat. Res.*, 25, 1991, 761-773.

[38] U. Von Gunten, Ozonation of drinking water: part (II). Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine, *Water Res.*, 2003, 37, 1469-1487.

[39] P. Patnaik, A comprehensive guide to the hazardous properties of chemical substances, 2e Ed., New York : Wiley, 1999, 835-865.

[40] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical Processes for Water Treatment, *Chem. Rev.*, 93, 1993, 671-698.

[41] G.V. Buxton, C.L Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, «Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\text{OH}^\circ / \text{O}^\circ$) in aqueous solution», *J. Phys. Chem. Ref*, (1988), 17 (2), 513-531.

- [42] R.P. Haugland, «Handbook of fluorescence probes», 6th edn, Eugen (OR): Molecular Probes, ISBN 0-9652240-1-5, (1996), 484-493.
- [43] S. Patai, «The Chemistry of Functional Groups: The Chemistry of the hydroxyl group», Part 1, London: Interscience, ISBN 0-471-66-939-3, (1971), 138-139.
- [44] D.R. Lide, «Handbook of Chemistry and Physics», 79th edn, Cleveland (OH): Chemical Rubber Co, ISBN 0-8493-9720-0, Ionization energies of gas phase molecules, (1999), 10-181/182.
- [45] T. Moeller, «Inorganic chemistry», 6th edn, New York: Willy, LCCC Nr. 52-7487, (1957), 484; 505.
- [46] Ullmann, «Encyclopedia of Industrial Chemistry», 5th edn. Vol. A 13, Weinheim: Verlag Chemie, ISBN 3-527-20113-0, Hydrogen peroxide, (1989), 443-466.
- [47] R.E. Kirk, D.F. Othmer, «Encyclopedia of Chemical Technology», 4th edn. Vol. 13, London: Willy-Interscience, ISBN 0-471-52682-7, Hydrogen peroxid, (1995), 961-995.
- [48] S.G. Bratsh, «Standard Electrode potentials and temperature coefficients in water at 298, 15 °K», J. Phys. Chem. Ref. Data, (1989), 18 (1), 1-21.
- [49] Ullmann, «Encyclopedia of Industrial Chemistry», 5th edn. Vol. A 18, Weinheim: Verlag Chemie, ISBN 3-527-20118-1, Ozone, (1991), 349-357.
- [50] R.E. Kirk, D.F. Othmer, «Encyclopedia of Chemical Technology», 4th edn. Vol. 17, London: Willy-Interscience, ISBN 0-471-526
- [51] D.R. Lide, «Handbook of Chemistry and Physics», 79th edn, Cleveland (OH): Chemical Rubber Co, ISBN 0-8493-9720-0, Solubility of selected gases in water, (1999), 8-86 – 8-89.86-X, Ozone, (1996), 953-994.
- [52] J.L. Delacroix, «Gaz ionisés et plasmas», Technique de l'ingénieur, D2(II)320.
- [53] M. Prados, H. Paillard, P. Roche, Hydroxyl radical oxidation processes for the removal triazine from natural water, Ozone-Science & Engineering, 17, 1995, 183-194.
- [54] J.J. Rook, Formation of haloforms during chlorination of natural waters. Wat. Treat. Exam., 1974, 23, 234-243.
- [55] J. Staehelin, and J. Hoigné, Decomposition of ozone in water: rate of initiation by

hydroxide ion and hydrogen peroxide, *Environ. Sci. and Techn.*, 16, 1982, 676-680.

[56] 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.

[57] A. Henglein, Sonochemistry-historical developments and modern aspects, *Ultrasonics*, 25, 1987, 6-16.

[58] N. Karpel Vel Leitner, P. Berger, G. Dutois, B. Legube, Removal of hydroxylamine by processes generating HO• radicals in aqueous solution, *J. Photochem. Photobiol. A Chemistry*, 129, 1999, 105-110.

[59] R. Sauleda, E. Brillas, Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe²⁺ and UVA light, *Applied catalysis Environmental B*, 29, 2001, 135-145.

[60] G.R. Peyton, W.H. Glaze, Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation, Part 3. Photolysis of aqueous ozone, mechanism of photolytic ozonation, *Environ. Sci. Technol.*, 22, 1988, 761-767.

[61] J.C. Boyce, Spectroscopy in the vacuum ultraviolet, *Revs. Mod. Phys.*, 1941, 13, 1-57.

[62] J.A.R. Samson, *Techniques of vacuum ultraviolet spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York, 1967.

[63] A. Fujishima, X.T. Zhang, D.A. Tryk, TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, *Surface Science Reports*, 63, 2008, 515-582.

[64] R.F.P. Nogueira, A.G. Trovo, M.R.A. da Silva, R.D. Villa, M.C. de Oliveira, Fundamentals and environmental applications of Fenton and photo-Fenton processes, *Quimica Nova*, 30, 2007, 400-408.

[65] J. J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry, *Crit. Rev. Envi.*

Sci. Technol. 36, 2006, 1-84; Erratum, 37, 2007, 273-275.

[66] R. Bauer, H. Fallmann, The Photo-Fenton oxidation - A cheap and efficient wastewater treatment method, Research on chemical intermediates, 23, 1997, 341-354.

[67] C.G. Joseph, G.L. Puma, A. Bono, K..D. Krishnaiah, Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review, Ultrasonics Sonochemistry, 16, 2009, 583-589.

[68] S. Parsons, Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, (Ed.) IWA, London, 2004.

[69] F. Luck, M. Djafer, N. Karpel Vel Leitner, B. Gombert, B. Legube, Destruction of pollutants in industrial rinse waters by advanced oxidation processes, Wat. Sci. Technol., 35, 1997, 287-292.

[70] V.S. Mishra, V.V. Mahajani, J.B. Joshi, Wet air oxidation, Ind. Eng Chem. Res., 34, 1995, 2-48.

[71] S.B. Garland, An evaluation of the use of a combination of ozone, ultraviolet radiation, and hydrogen peroxide to remove chlorinated hydrocarbons from groundwater at the department of Energy, Kansas City Plant, Natl., Tech. Inform. Ser., U.S., Dept. of Commerce, DE89-011567, 1989.

[72] A. Hirvonen, T. Tuhkanen, M. Ettala, S. Korhonen, P. Kallioski, Evaluation of a fieldscale UV/H₂O₂-Oxidation system for the purification of groundwater contaminated by PCE, Environ. Technol, 19, 1998, 821-828.

[73] E. Szabo-Bardos, Czili H., Horvath A., Photocatalytic oxidation of oxalic acid enhanced by silver deposition on a TiO₂ surface, J. Photochem. Photobio. A: Chem., 154, 2003, 195201.

[74] J.C.S Wu, J.C.S Chen., A visible-light response vanadium-doped titania nanocatalyst by sol-gel method, J. Photochem. and Photobiol. A : Chem., 163, 2004, 509-515.

- [75] A. Von Engel, «Ionized Gases», Chap9 : Arc discharge, American Vacuum Society Classics, American Institutes of Physics, (1994).
- [76] E. Badareu, I. Popescu, «Gaz ionisés & décharges électriques dans les gaz», Edition. Dunod, (1965).
- [77] J. S. Townsend, “The theory of Ionization of Gases by Collision”, Constable & Co. Ltd., London, (1910),
- [77] M. Iwasaki., M. Hara, H. Kawada, H. Tada, S. Ito., Cobalt Ion-Doped TiO₂ Photocatalyst Response to Visible Light , J. of Coll. Inter. Sci., 224, 2000, 202-204.
- [79] E. Hnatiuc, «Procédés électriques de mesure et de traitement des polluants», Tec & Doc Paris : Ed. INSBN: 2-7430-0578-5, (2002), 235-237.
- [80] Bellakhal N., Moras F., Boulay S., Desanaux C., Brisset J.L., The use of gliding arc discharge for pollution abatement of industrial waste waters. Water Waste Environ. Res. 2 (2001) 59-68.
- [81] Bellakhal N., Dachraoui M., Study of the benzotriazole efficiency as a corrosion inhibitor for copper in humid air plasma. Mater. Chem Phys. 85 (2004), 366-369.
- [82] Clements J.S., Sato M., Davis R.H., Preliminary investigation of prebreakdown phenomena and chemical reactions using a pulsed high voltage discharge in water, IEEE Trans. Ind. Appl. IA 23 (1985) 1372–1379.
- [83] Burlica R., Kirkpatrick M.J., Locke B.R., Formation of reactive species in gliding arc discharges with liquid water, J. Electros. 64 (2006) 35–43.
- [84] Peyrous R., Pignolet P., Held B., Kinetic simulation of gaseous species created by an electrical discharge in dry or humid oxygen, J. Phys. D: Appl. Phys. 22 (1989) 1658–1667.
- [85] Samaranayake W. J. M., Miyahara Y., Namihira T., Katsuki S., Sakugawa T., Hacham R., Akiyama H., Pulsed streamer discharge characteristics of ozone

production in dry air, IEEE T. Dielect. El. In. 7 (2000) 254–260.

[86] Lowke J.J., Morrow R., Theoretical analysis of removal of oxides, sulphur and nitrogen in pulsed operation of electrostatic precipitators, IEEE T. Plasma Sci. 23 (1995) 661–671.

[87] Khelifa M. K., Abdelmalek F., Khelifa A., Belhadj M., Addou A., Brisset J. L., Reduction of nitrite by sulfamic acid and sodium azide from aqueous solutions treated by gliding arc discharge, Sep. Purif. Technol. 50 (2006) 373–379.

[88] Du C.M., Shi T. H., Sun Y.W., Zhuang X. F., Decolorization of Acid Orange 7 solution by gas–liquid gliding arc discharge plasma, J. Hazard. Mat. 154 (2008) 1192-1197

[89] Czernichowski A., Fouillac C., Czernichowski I., Lesueur H., Chapelle J., Procédé de traitement électrochimique d'un gaz contenant de l'hydrogène sulfuré. Fr. Patent 8905356; 1989.

[90] Benstaali B., Boubert P., Chéron B.G., Addou A., Brisset J.L., Density and rotational temperature measurements of NO• and •OH radicals produced by a gliding arc in humid air and their interaction with aqueous solutions, Plasma Chem. Plasma Proc. 22 (4) (2002) 553–571.

[91] Doubla A., Abdelmalek F., Khelifa K., Addou A., Brisset J. L., Post-discharge plasma-chemical oxidation of iron(II) complexes, J. Appl. Electrochem. 33 (2003)

[92] Benstaali B., Moussa D., Addou A., Brisset J. L., Plasma treatment of aqueous solutes: some chemicals properties of a gliding arc humid air, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 4 (1998) 171-179.

LES POLLUANTS ORGANIQUES PERSISTANTS (POPs)

II.1.Introduction [1]

Les Polluants Organiques Persistants (POPs) sont des substances chimiques à base de carbone comprenant des pesticides organochlorés comme le DDT, des composés chimiques industriels comme le polychlorobiphényle (PCB) ainsi que des contaminants et des sous-produits générés non intentionnellement comme les dioxines.

Les POPs sont d'actualité depuis une période relativement récente et sont essentiellement des produits et sous-produits de l'activité industrielle et agricole.

Les informations de plus en plus disponibles mettent en exergue les effets des POPs sur la santé humaine et sur l'environnement qui est le milieu ambiant comprenant l'eau, l'air, sol et leurs interactions, ainsi que tous les rapports de ces éléments avec les organismes vivants.

Les POPs libérés dans l'environnement sont sujets à transport frontalier sur de longues distances à travers l'air et l'eau jusque dans les régions très éloignées de leurs sources d'émission.

Les POPs s'accumulent dans les organismes vivants, persistent dans l'environnement et produisent des effets à long terme.

Les POPs sont surtout rejetés dans l'environnement par les activités humaines depuis plusieurs dizaines d'années. On en trouve aujourd'hui dans de vastes régions du globe, y compris là où on n'en a jamais utilisé, et pour certains d'entre eux, dans le monde entier.

Cette importante contamination des écosystèmes, des organismes vivants et de nombreuses denrées alimentaires a entraîné une exposition continue d'une multitude d'espèces dont l'être humain, pendant plusieurs générations, accompagnée d'effets toxiques et chroniques.

II.2.Définition des POPs

Les POP sont des substances chimiques persistantes, qui s'accumulent dans les tissus adipeux, se propagent dans la chaîne alimentaire et sont nocives pour la santé et l'environnement [2]. Ces molécules complexes qui, contrairement aux autres polluants ne sont pas définies en fonction de leur nature chimique mais à partir de quatre propriétés qui sont :

-la **toxicité** (elles ont un ou plusieurs impacts prouvés sur la santé humaine) [3].
 -la **persistance dans l'environnement** (molécules résistantes aux dégradations biologiques naturelles) [3], Ces molécules se dégradent de 50 % sur une durée de 7 à 8 ans [4].

- la **bioaccumulation** dans les tissus vivants et augmentation des concentrations le long de la chaîne alimentaire (bioamplification) [2].

- **Transport longue distance** de par leurs propriétés de persistance et de bioaccumulation, ces molécules ont tendance à se déplacer sur de très longues distances et se déposer loin des lieux d'émission, typiquement des milieux chauds (à forte activité humaine) vers les milieux froids (en particulier l'Arctique) [4]. Parmi les principaux POP les substances suivantes: aldrine, chlordane, DDT, dieldrine, endrine, heptachlore, hexachlorobenzène (HCB), mirex, toxaphène, biphényles polychlorés (PCB) [2].

Plusieurs dizaines de familles de molécules organiques sont susceptibles de répondre à ces critères. Aujourd'hui, étant donné l'impact planétaire des POP, deux textes internationaux récents visent ces polluants (protocole d'Aarhus et convention de Stockholm) [5].

Ces textes dressent une première liste nominative de POPs qui se répartissent en trois catégories :

Tableau II.1

- substances produites non intentionnellement par des activités humaines ;
- substances issues de la fabrication et de l'utilisation de produits chimiques ;
- substances utilisées comme pesticides (insecticides, fongicides) [5].

Tableau II.1. Une première liste nominative de POPs qui se répartissent en trois catégories [5]

Catégorie	Nom	Particularité
Production nonintentionnelle (sous-produit de réaction)	Dioxines	Sous-produit de combustion ou d'autres
	Furannes	
	Hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP)	
	Hexachlorobenzène (HCB)	
Produits chimiques Industriels	Polychlorobiphényles (PCB)	Utilisés comme isolant électrique, fluide caloporteur,

		additif dans les peintures et plastiques
	Hexachlorocyclohexane (HCH)	Produit intermédiaire de l'industrie chimique
	Hexachlorobenzène (HCB)	Utilisé dans la fabrication de munitions et de caoutchouc
	Hexachlorobenzène (HCB)	Fongicide
Pesticides	Endrine	Insecticides
	Aldrine	
	Dieldrine	
	Toxaphène	
	Mirex	
	Chlordane	
	Chlordécone	
	Heptachlore	
	DDT	
	Lindane	

II.3. Propriétés et comportement des polluants organiques Persistants dans l'environnement [6]

Le comportement et le devenir des substances chimiques dans l'environnement dépendent de leurs propriétés chimiques et physiques et de la nature de l'environnement. Les propriétés chimiques et physiques sont déterminées par la structure de la molécule et par les atomes qui la composent. Ces propriétés physiques et chimiques varient énormément selon la structure de la molécule. Des composés peuvent être très peu persistants, peu toxiques et rester immobiles, et donc peu susceptibles de présenter un risque pour l'environnement ou la santé humaine. Par contre, à l'autre extrémité du spectre, il y a des composés persistants, mobiles et toxiques, auxquels appartiennent les POP toxiques et lipophiles. Le comportement dans l'environnement et l'exposition sont intimement liés. Par conséquent, le risque d'exposition à une substance sera beaucoup plus faible si la substance n'est pas persistante, et le risque, le cas échéant, sera localisé

à moins que les propriétés de la substance lui permettent de se déplacer sur de longues distances.

Certaines substances peuvent être très persistantes dans l'environnement (c.-à-d. présentant des demi-vies (t_2) supérieures à 6 mois). La nature de cette persistance doit être précisée C il s'agit du temps que le composé demeure dans l'environnement avant d'être décomposé ou dégradé en d'autres substances moins dangereuses. La dissipation est la disparition d'une substance qui résulte d'au moins deux processus, soit la dégradation et la mobilité. La dissipation n'est pas une mesure appropriée de la persistance, car la mobilité d'une substance peut faire en sorte qu'elle soit simplement transportée ailleurs, à des endroits où elle peut exercer des effets néfastes si sa concentration atteint un seuil critique.

L'une des propriétés importantes des POP est leur semi-volatilité. Cette propriété leur confère un degré de mobilité suffisant leur permettant d'atteindre des concentrations relativement grandes dans l'atmosphère et d'être transportés sur de longues distances. Cette volatilité moyenne ne conduit pas la substance à rester en permanence dans l'atmosphère où elle ne présenterait directement que peu de risques pour les humains et les organismes dans l'environnement. En effet, ces substances peuvent se volatiliser dans des régions chaudes, puis se condenser et se déposer dans des régions plus froides. Les substances présentant cette propriété sont habituellement fortement halogénées, ont un poids moléculaire compris entre 200 et 500 g/mole et une pression de vapeur inférieure à 1 000 Pa.

Pour se concentrer dans les organismes présents dans l'environnement, les POP doivent également avoir une autre propriété qui leur permet de se déplacer dans les organismes. Cette propriété est la lipophilie ou la tendance à se dissoudre de préférence dans les graisses et les lipides plutôt que dans l'eau. Une lipophilie élevée permet aux substances d'être bioconcentrées **dans** les organismes à partir du milieu environnant. Associée à la persistance dans l'environnement et à la résistance à la biodégradation, la lipophilie est également à l'origine d'une bioamplification par la chaîne alimentaire. La bioamplification se traduit par une exposition beaucoup plus grande des organismes qui se situent au sommet de la chaîne alimentaire.

II.4. Propriétés chimiques et toxicologiques [6]

II.4.1. Propriétés chimiques [6]

Les POP sont, par définition, des composés organiques très résistants à la dégradation par des processus biologiques, photolytiques ou chimiques. Les POPs sont souvent halogénés, le plus souvent chlorés. La liaison carbone-chlore est très stable et résiste à l'hydrolyse. En outre, plus la molécule comporte d'atomes de chlore et d'autres groupements fonctionnels, plus elle est résistante à la dégradation biologique et photolytique. Le chlore fixé à un noyau aromatique (benzène) est plus difficile à hydrolyser que le chlore fixé à une chaîne aliphatique. Ainsi, les POPs chlorés ont habituellement des structures cycliques comportant des chaînes ramifiées ou non. En raison de leur degré élevé d'halogénéation, les POPs sont très peu solubles dans l'eau et très solubles dans les lipides, ce qui leur permet de traverser facilement la structure phospholipidique des membranes biologiques et de s'accumuler dans les graisses.

Les hydrocarbures halogénés constituent un groupe important de POP, dont les organochlorés sont de loin le sous-groupe le plus important. Les dioxines et les furanes, les BPC, l'hexachlorobenzène, le mirex, le toxaphène, l'heptachlore, le chlordane et le DDT sont tous des hydrocarbures halogénés. Ces substances se caractérisent par leur faible solubilité dans l'eau et leur solubilité élevée dans les lipides et, comme de nombreux POP, elles se distinguent par leur persistance dans l'environnement, leur longue demi-vie et leur capacité de bioaccumulation et de bioamplification dans les organismes une fois qu'ils sont dispersés dans l'environnement.

Les POP sont habituellement des composés semi-volatils, une propriété qui favorise le transport de ces substances sur de longues distances dans l'atmosphère.

La volatilisation peut se produire à partir des végétaux et du sol sur lesquels on a appliqué des POPs sous forme de pesticides.

Les hydrocarbures chlorés aromatiques cycliques de type cyclodiène et de type cyclobornane, comme certains pesticides chlorés, dont le poids moléculaire dépasse 236 g/mole, se distinguent par leur capacité de s'accumuler dans les tissus biologiques, et notamment de se concentrer dans les organismes qui occupent les plus hauts niveaux trophiques; il n'est donc pas surprenant que ces composés soient également réputés pour leur persistance dans l'environnement.

Les composés appartenant à cette catégorie ont souvent des propriétés physico-chimiques similaires et comprennent les pesticides organochlorés les plus anciens comme le DDT, le chlordane, le lindane, l'heptachlore, la dieldrine, l'aldrine, le toxaphène, le mirex et le chlordécone. Par contre, les hydrocarbures chlorés de plus faible poids moléculaire (PM inférieur à 236 g/mole) comprennent un certain nombre d'alcane et d'alcènes (dichlorométhane, chloropicrine, chloroforme) qui sont souvent associés à une faible toxicité aiguë, à des effets toxiques réversibles et à des demi-vies relativement courtes dans l'environnement et les organismes vivants. La biodisponibilité, c'est-à-dire la proportion de la concentration totale de la substance qui peut être absorbée par un organisme, dépend de certaines propriétés chimiques de la substance et du milieu ambiant et de caractéristiques morphologiques, biochimiques et physiologiques de l'organisme lui-même.

En général, l'excrétion d'un polluant organique est facilitée par sa transformation métabolique en des formes plus polaires. Étant donné leur résistance à la dégradation, les POP ne sont pas facilement excrétés, et les polluants qui résistent le plus au métabolisme et à l'élimination (p. ex. le toxaphène, les BPC, etc.) ont tendance à s'accumuler dans les organismes et dans la chaîne alimentaire. Certains polluants organiques peuvent notamment être transformés en des métabolites plus persistants que le composé d'origine, comme dans le cas du DDT qui se transforme en DDE. Notons également la transformation rapide de l'aldrine en dieldrine, un métabolite extrêmement persistant dans l'environnement.

II.4.2. Propriétés toxicologiques [6]

II.4.2.1. Environnement [6]

On retrouve presque toujours certains POP dans les tissus ou les échantillons prélevés dans l'environnement. Comme c'est le cas avec de nombreux polluants présents dans l'environnement, il est extrêmement difficile d'attribuer directement la cause d'une affection ou d'une maladie à l'exposition à un polluant organique persistant ou à un groupe de POP. Cette difficulté est amplifiée par le fait qu'il est peu fréquent d'observer un POP isolé et que les études sur le terrain permettent rarement de recueillir les preuves suffisantes pour attribuer la cause d'une maladie à ce POP et à lui seul. Bien plus, le caractère lipophile prononcé de ces composés fait qu'ils sont susceptibles de s'accumuler, de persister et d'être bioconcentrés jusqu'à atteindre des concentrations toxiques, alors même que l'exposition pouvait sembler limitée au départ.

Sur le plan expérimental, les POPs ont été associés à des effets importants dans l'environnement, sur une gamme étendue d'espèces et à presque tous les niveaux trophiques. Les effets aigus d'une intoxication par des POPs sont bien documentés, mais les effets nocifs associés à une faible exposition chronique dans l'environnement sont particulièrement préoccupants. À remarquer notamment dans ce contexte la longue demi-vie des POPs dans les organismes vivants qui facilite l'accumulation de concentrations apparemment faibles au cours d'une longue période. Pour certains POP, on possède des preuves expérimentales que de faibles expositions répétées peuvent être associées à des effets chroniques non mortels, notamment des effets immunotoxiques, des effets cutanés, une altération de la fonction de reproduction et un effet cancérogène manifeste.

Plusieurs auteurs ont signalé une immunotoxicité associée à l'exposition à différents POP. Des chercheurs ont montré qu'un dysfonctionnement immunitaire était la cause plausible d'un accroissement de la mortalité chez des mammifères marins et qu'une alimentation renfermant des polluants organiques persistants pouvait entraîner des carences en vitamines et une insuffisance thyroïdienne accompagnées d'une sensibilité accrue aux infections microbiennes et de troubles de la reproduction chez des phoques. Des chercheurs ont également signalé qu'un certain nombre de POP courants, comme les TCDD, les BPC, le chlordane, l'HCB, le toxaphène et le DDT, provoquaient une immunodéficience chez diverses espèces sauvages.

Une exposition à des POP a été corrélée à une décroissance de la population chez un certain nombre de mammifères marins, notamment le phoque commun, le marsouin commun, le souffleur et le béluga du fleuve Saint-Laurent. À remarquer qu'une relation évidente de cause à effet a été établie entre l'échec de la reproduction du vison et l'exposition à certains POP.

Dans la littérature scientifique, on a montré une relation directe de cause à effet chez le vison et le furet entre une exposition aux BPC et un dysfonctionnement immunitaire, l'échec de la reproduction, une mortalité accrue des petits, des malformations et la mortalité chez les adultes.

II.4.2.2.Santé humaine [6]

Comme on l'a fait observer pour les effets sur l'environnement, il est également très difficile d'établir des relations de cause à effet entre l'exposition aux POP et l'apparition d'une maladie.

Comme les espèces sauvages, les humains sont exposés à toute une gamme de substances dans l'environnement, et souvent à un mélange de ces substances à la fois. Il reste beaucoup de travail à faire dans l'étude des effets de l'exposition aux POP sur la santé humaine, notamment eu égard à la gamme étendue de substances auxquelles les humains sont exposés en même temps. La masse des données scientifiques indique que certains POP peuvent avoir des effets néfastes importants sur la santé humaine, tant au niveau local, qu'au niveau régional et planétaire, à cause du transport de ces POP sur de longues distances.

Dans le cas de certains POP, une forte exposition dans le cadre du travail et d'incidents est préoccupante pour les travailleurs, que l'exposition soit aiguë ou chronique. Le risque est plus grand dans les pays en développement où l'utilisation de POP dans l'agriculture sous les tropiques a causé un grand nombre de décès et de lésions. Outre les autres voies d'exposition, l'exposition des travailleurs aux POP durant la gestion des déchets est une source importante de risque professionnel dans de nombreux pays. Une exposition à court terme à des concentrations élevées de certains POP a causé des maladies et la mort. Par exemple, une étude aux Philippines a montré qu'en 1990, l'endosulfan a été la première cause d'intoxication aiguë liée aux pesticides chez les producteurs de riz de subsistance et les applicateurs de pesticides sur les mangues. Il est souvent difficile de réduire l'exposition des travailleurs et des tiers (personnes exposées par hasard ou vivant dans le voisinage) à des substances chimiques toxiques dans les pays en développement.

Parmi les plus anciens rapports d'exposition à des POPs traitant des effets sur la santé humaine, mentionnons un épisode d'intoxication à l'HCB dans des aliments, dans le sud-est de la Turquie, qui a causé la mort de 90 % de ceux qui ont été exposés et l'apparition de cirrhose hépatique, de porphyrie et de troubles urinaires, arthritiques et neurologiques chez les autres.

Références bibliographiques

[1] Rapport sur les effets des polluants organiques persistants (POPs) sur la sante et l'environnement, présenté par ; Eve Marie Pauline SASSI et Antoine NGOMA-BAKANA, Brazzaville, Septembre 2003.

[2] http://agora.qc.ca/dossiers/Polluant_organique_persistant

[3] http://www.actu-environnement.com/ae/dictionnaire_environnement/definition/polluant_organique_persistant_pos.php4

[4] <http://www2.ademe.fr/servlet/KBaseShow?sort=-1&cid=96&m=3&catid=15987>

[5] Journées techniques nationales organisées par l'ADEME avec le soutien du Ministère de l'écologie et du développement durable 10 et 11 mars 2004 – Maison de la Chimie, Paris 7e

[6] les polluants organiques persistants, Rapport d'évaluation : DDT-aldrine-dieldrine -endrine-chlordane-Heptachlore-hexachlorobenzène-Mirex-toxaphène-Biphényles polychlorés-Dioxines et furanes, Rédigé par : L. Ritter, K.R. Solomon, J. Forget Réseau canadien des centres de toxicologie, Canada et M. Stemeroff et C. O'Leary Deloitte and Touche Consulting Group, Canada

Etude expérimentale

PROTOCOLES EXPERIMENTAUX ET METHODES ANALYTIQUES

III.1.Introduction

Dans notre laboratoire, nous avons utilisé deux types de "glidarc" : "glidarc I" et "glidarc II". Le premier type est usuellement appelé 'réacteur ouvert' et le deuxième est souvent dénommé 'réacteur fermé'. Les deux types de réacteurs fonctionnent en régime stationnaire et leurs design ne permet que le procédé en question soit ramené à l'échelle pilote ou encore à l'échelle industrielle. Pour rendre la démarche réalisable, nous avons apporté des modifications dans le dispositif plasmagène. Il est à signaler que les paramètres électriques n'ont pas fait l'objet de changements.

Dans cette partie expérimentale nous présentons la nouvelle conception du "glidarc III". Ce nouveau réacteur est principalement destiné à traiter des films liquides en écoulement gravitaire et en régime continue, en faisant recirculer le liquide à traiter. Par la suite, nous avons présenté les méthodes analytiques, ainsi que les conditions opératoires utilisées pour la réalisation du présent travail.

III.2.Protocoles expérimentaux

III.2.1.Nouvelle génération de "Glidarc"

III.2.1.1. Dispositif expérimental du Glidarc troisième génération

Le dispositif "Glidarc", dans ses différentes versions, est composé de deux électrodes de forme semi elliptique, disposées de part et d'autre d'une buse de diamètre \emptyset servant à souffler le gaz plasmagène. Pour des raisons économiques mais aussi techniques, nous utilisons l'air humide comme gaz plasmagène, dont le débit volumique est Q , réglé par un débitmètre à bille. Cet air provient d'un compresseur équipé d'un déshuileur, passe dans un barboteur rempli d'eau distillée puis s'achemine vers la buse d'admission. Sous une ddp de 9 kvolts et d'un ampérage de 100 mA, cet air est ionisé et éclate en panache plasmagène. L'écart entre les électrodes et la surface de la cible (d) est réglé. Les deux premières générations de "glidarc" sont présentées dans les figures (III.1 et III.2).

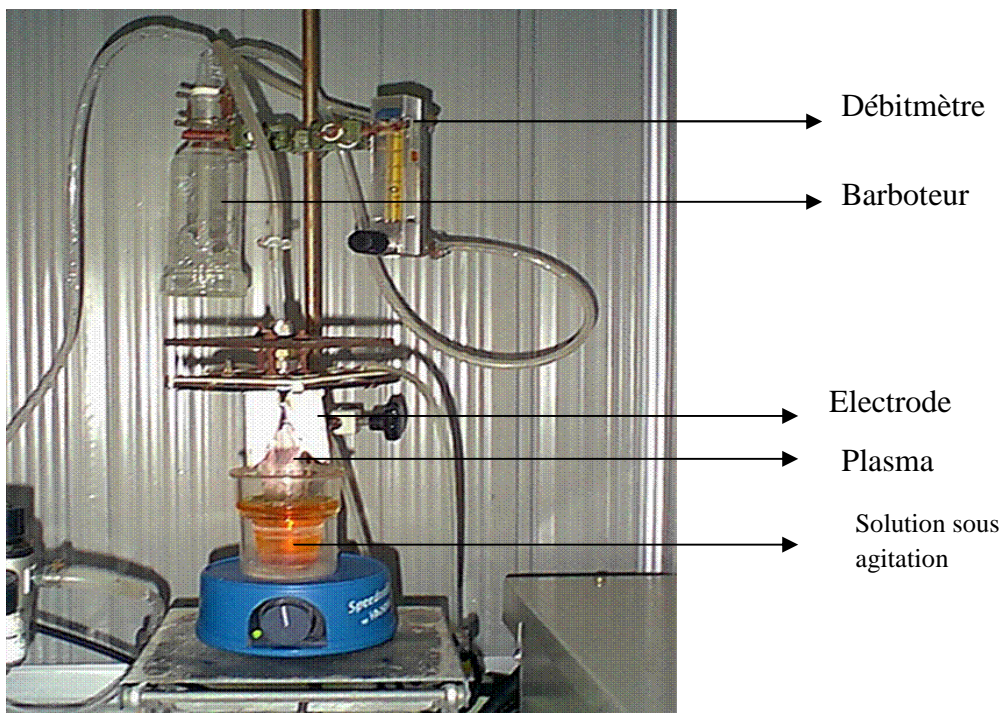


Figure.III.1. Photographie du glidarc I

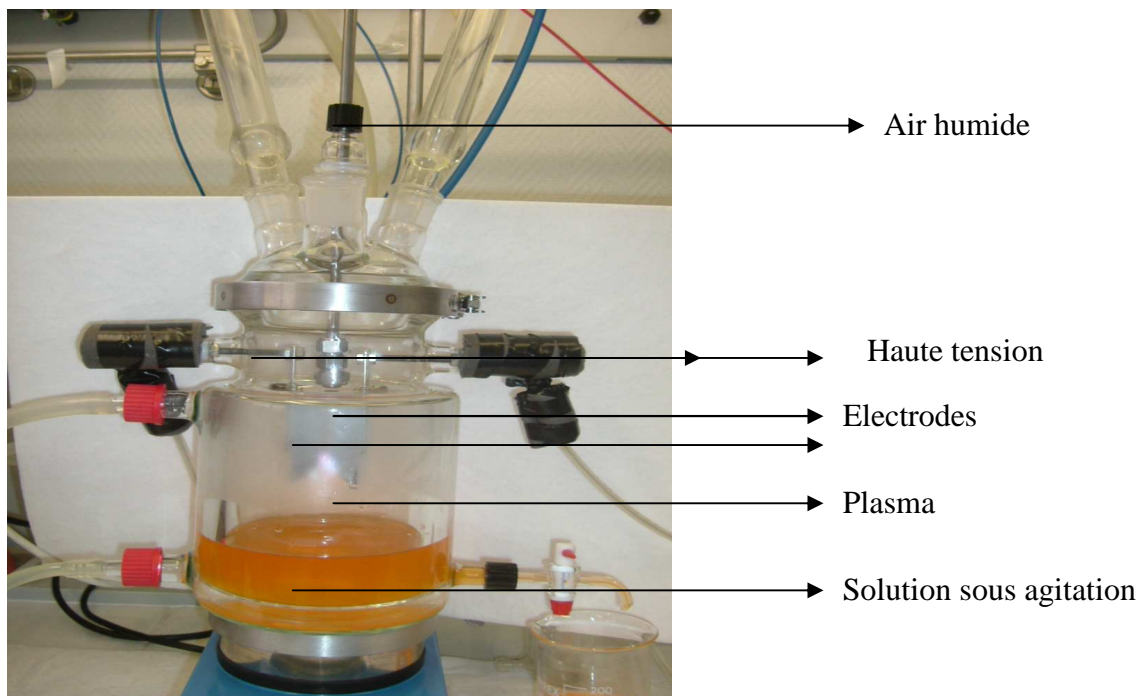


Figure.III.2. Photographie du glidarc II

Puisque ce type de dispositif ne permet pas de traiter des volumes importants d'effluent liquides et d'assurer une continuité dans les écoulements de ces liquides, nous avons utilisé un "Glidarc" de troisième génération, dont le schéma est représenté dans la figure (III.3) et une photographie du réacteur. En effet, le présent design se distingue par rapport aux autres générations par des paramètres extensifs aux autres générations. Les paramètres en question sont les suivants :

- Plaque inoxydable : lieu de circulation du film tombant et de la réaction plasma-film ;
- Pompe de recirculation : elle est exclusivement utilisée dans ce type de réacteur pour puiser le liquide à traiter à partir d'un réservoir de stockage ;
- Réservoir : c'est l'enceinte de stockage du liquide à traiter.

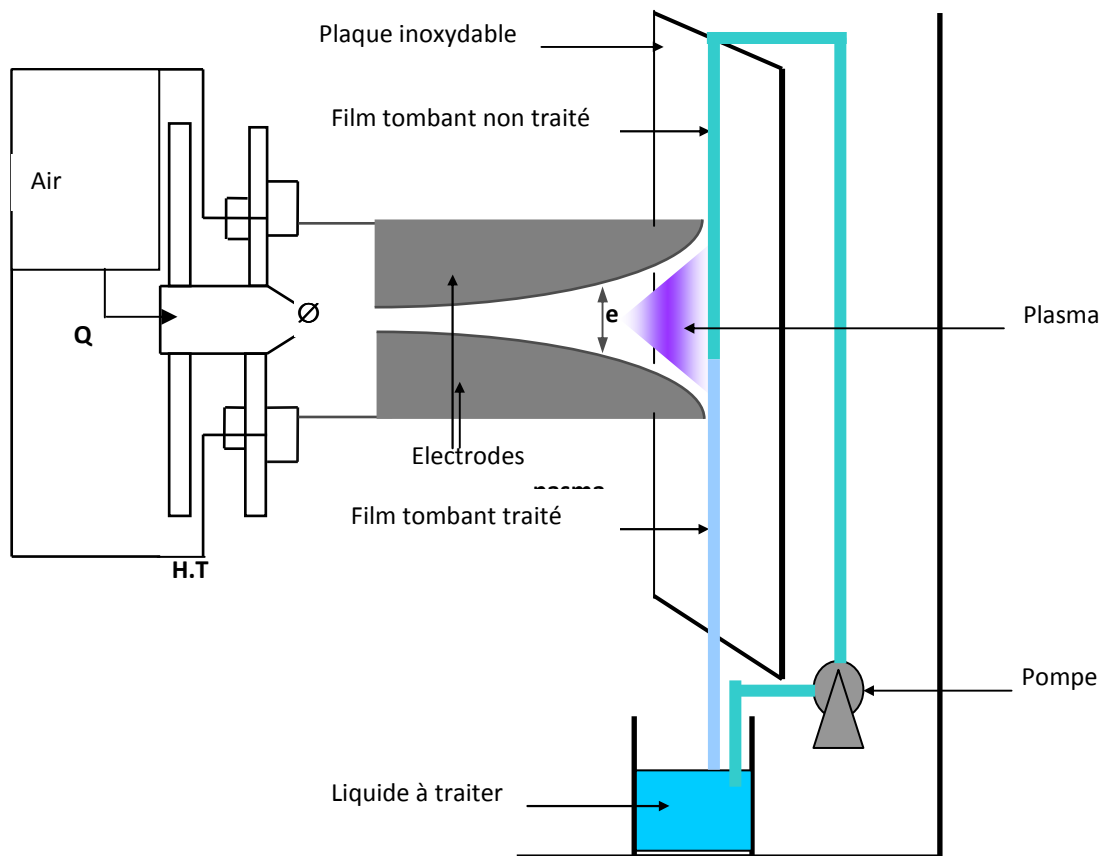


Figure. III.3. Schéma descriptif du glidarc III - Coupe latérale



Film tombant traité

Photographie du glidarc III

III.2.2.Optimisation du nouveau réacteur

Les trois générations de "Glidarc" présentent des possibilités intéressantes pour le traitement des liquides et des surfaces solides ou polymériques. De ce fait, certains paramètres doivent être pris en considération, tels que : la distance inter-électrodes, le débit du gaz plasmagène, le diamètre de la buse d'admission, la distance électrode-cible et la nature du gaz plasmagène. Les premières générations du dispositif plasmagène ont fait l'objet d'optimisation des paramètres de fonctionnement. [1,2]

III.2.2.1.Diamètre de la buse d'admission du gaz plasmagène (ϕ) [3]

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

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

III.2.2.2.Distance inter électrodes (e) [3]

Selon la distance entre les électrodes, nous obtenons un volume plasmagène plus ou moins important. Ainsi, un écartement de 2 mm, conduit à un volume considérable. D'autre

part, 5 mm constitue la distance maximale, à partir de laquelle l'arc électrique s'éteint. Ce paramètre fondamental n'a, lui aussi, subi aucun changement dans le "glidarc III".

III.2.2.3. Gaz plasmagène [3]

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

III.2.2.4. Distance électrode-cible (d)

Le rapprochement des électrodes de la cible, conduit à une diffusion plus rapide des espèces, ce qui permet de minimiser le temps de traitement. Cependant, cette distance doit être relative au débit du gaz plasmagène pour assurer un écoulement homogène du film. Dans ce nouveau réacteur « d » a été fixée à 4,5 cm, cette valeur est « suffisante » pour l'établissement d'une synergie entre le panache plasmagène et le film liquide. [3]

III.2.2.5. Débit du gaz plasmagène (Q)

D'après les études précédentes nous constatons que la concentration des nitrites et nitrates atteint respectivement 8,8 et 9,4 mg/L en un cycle de traitement, pour un débit optimal de 700 L/h. à une distance électrode-film de 4,5 cm avec une vitesse de circulation du liquide de 1 L/h pendant un cycle de traitement généré en 6 min. [3]

III.2.2.6. Vitesse de circulation du liquide (ω) [3]

La vitesse avec laquelle s'écoule le film liquide tout au long de la plaque inoxydable, est la spécificité du nouveau procédé, puisque le régime est permanent. Ce paramètre influence directement sur la nature et le parcours de l'écoulement. Par analogie avec ce qui a été entrepris avec l'optimisation du débit, nous avons traité une solution de 100 ml d'eau distillée avec des ω égales à 1, 1,5 et 3 L/h. Pour éliminer l'influence des autres paramètres, nous avons fixé les autres paramètres ($d = 4,5$ cm et $Q = 700$ L/h).

Les concentrations des ions nitrites et nitrates sont plus importantes lorsque la solution s'écoule avec une vitesse très faible de l'ordre de 1 L/h. En effet, le panache plasmagène comportant une panoplie d'espèces réactives, adhère plus facilement au film tombant quand la vitesse d'écoulement est relativement petite. Ceci est dû au temps imparti aux espèces plasmagènes pour une éventuelle diffusion dans le film.

III.2.2.7. Distance électrode –film [3]

Nous avons exposé au plasma, pour un débit d'air égal à 700 L/h, et une vitesse de circulation 1 L/h, une solution de 100 ml d'eau distillée, avec variation de la distance électrode-film. Le rapprochement des électrodes à la cible, augmente la diffusion des espèces réactives. La distance $d = 2,5$ cm est 'suffisante' et 'nécessaire' pour avoir une meilleure diffusion des espèces plasmagènes et encore un écoulement homogène et sans faille tout au long de la plaque inoxydable. Les solutions à traiter sont en écoulement gravitaire continu.

La différence majeure entre les deux conceptions est la cellule de réaction. En effet, dans le " glidarc " de première génération, le traitement se fait en régime stationnaire dans une enceinte en verre pyrex. Par contre, dans la nouvelle conception l'impact plasma-film est effectué sur une plaque en acier inoxydable selon un mode continu. En outre, l'élimination de la cellule en verre permet de s'affranchir de la réfrigération, opération relativement coûteuse pour l'évaluation du coût de traitement. La recirculation du fluide est très attrayante pour les industriels qui préfèrent les processus dynamiques sur tout ce qui est stationnaire.

Les paramètres plasmagènes retenus pour un fonctionnement optimal du nouveau "glidarc" (GAD- Film tombant) pour le traitement des liquides restent pratiquement identiques à ceux utilisés antérieurement. Ainsi, on a maintenu le débit (Q) à 700 L.h⁻¹, la distance (d) cible-plasma = 2,5 cm, la vitesse de circulation (ω) = 1 L.h⁻¹, et le volume de la solution à traiter ($V_{\text{éch}}$) = 200 ml.

III.3.Méthodes Analytiques

III.3.1.Polluant de l'étude

III.3.1.1.Molécule modèle

Le colorant de notre étude Acide Vert (AG25) est de structure anthraquinonique

(Figure III.4) largement utilisé dans l'industrie du textile.

Synonymes : acide Toluènesulfonique, 6,6'-(1,4-Anthraquinonylenemino) sel sodique. [4]

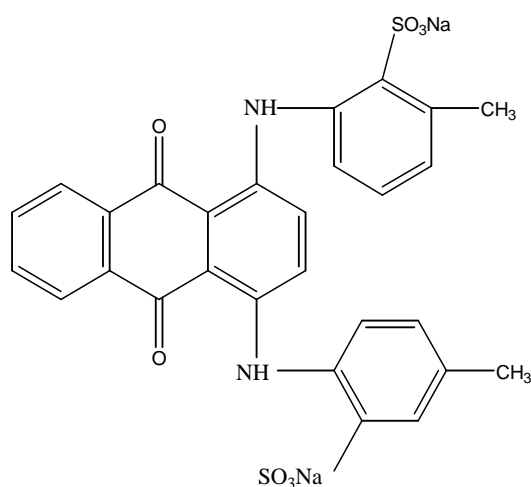


Figure. III.4. Structure chimique: AG 25

III.3.1.2. Propriétés physiques et chimique

Le tableau (III.2) regroupe quelques unes des caractéristiques physico-chimiques du l'AG25.

Tableau III.2 : quelques caractéristiques de polluant étudié.

La substance organique	Acide vert 25
Formule brute	$C_{28}H_{20}N_2O_8S_2Na_2$
Masse molaire (g/mol)	622.57
Couleur	vert
Odeur	inodore
Solubilité (28g/l)	soluble dans l'eau
Longueur d'onde maximale (nm)	642

III.3.2. Les techniques analytiques

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

1. La méthode volumétrique pour la détermination de la demande chimique en oxygène (DCO) ;
2. La spectrophotométrie UV/Visible ;
3. L'analyse électrochimique pour la détermination du pH et de la conductivité ;
4. Colorimétrie : dosage des anions tels que les nitrites et les nitrates.

III.3.2.1. Spectrophotométrie UV /Visible [5]

Le spectrophotomètre employé est un appareil " OPTIZEN 2021 " équipé d'une lampe au 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 cm

La méthode d'analyse quantitative est basée sur la loi de BEER-LAMBERT :

$$A = \log (I_0 / I) = \epsilon.l.C$$

Où,

A: absorbance;

ϵ : coefficient d'extinction molaire;

C: concentration de l'échantillon ;

l : épaisseur de la cuve.

Les spectres UV/Visible ont été obtenus grâce au logiciel approprié. Les cellules de précision sont des cuves en quartz SUPRASIL de trajet optique 1 cm.

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

Le taux de la décoloration est calculé selon la formule

$$\text{Taux de décoloration } R (\%) = 100 * (A_0 - A_t) / A_0$$

Où,

A_0 : absorbance initiale de l'échantillon

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

III.3.2.2.Suivi du pH

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

III.3.2.3.Demande Chimique en Oxygène (DCO) [6]

Principe

La DCO (Demande Chimique en Oxygène) est la quantité d'oxygène consommée par les matières organiques existantes dans les eaux naturelles ou résiduaires, dans des conditions opératoires définies. Ce paramètre offre une représentation plus ou moins complète des matières oxydables présentes dans l'échantillon (certains hydrocarbures ne sont pas, par exemple, oxydés dans ces conditions).

Les matières seront oxydées par un excès de bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$), en milieu acide (H_2SO_4), et à ébullition, en présence de sulfate d'argent (Ag_2SO_4 catalyseur pour

faciliter l'oxydation de certains composés aliphatiques) et de sulfate de mercure (HgSO_4) (agent complexant des chlorures empêchant leur oxydation en Cl_2 gazeux par le bichromate).

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

La réaction de dosage (oxydoréduction) est la suivante :



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

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

Où,

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

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

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

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

La mesure de la DCO permet d'évaluer la minéralisation des matières organiques due au traitement. Cette méthode permet d'estimer le taux de dégradation de chaque composé organique. La formule utilisée pour ce calcul est la suivante :

$$\text{Taux de dégradation } R (\%) = 100 * (\text{DCO}_0 - \text{DCO}_t) / \text{DCO}_0$$

Où,

DCO_0 : la demande chimique en oxygène initiale ;

DCO_t : la demande chimique en oxygène à un temps de traitement donné.

III.3.2.4. Dosage des nitrites – méthode de ZAMBELLI [7]

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

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

Réactifs

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

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

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

- Solution mère étalon de NO_2^- à 0,23 g/l

- Nitrites de sodium 0,345 g/l
- Eau distillée 1000 l
- Solution fille 0,0023 g/l

Courbe d'étalonnage

Dans 6 fioles introduire les différentes solutions filles étalon

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

Mode opératoire

Nous prélevons 50 ml d'échantillon à analyser, nous ajoutons 2 ml de réactif de ZAMBELLI puis nous laissons reposer 10 minutes, ensuite nous introduisons 2 ml d'ammoniaque pur.

La courbe d'étalonnage obtenue est représentée par la figure. III.5.

Tableau III .3. Absorbance à 435 nm en fonction de la concentration en nitrites

Abs_{435nm}	0	0,011	0,084	0,136	0,212	0,278
[NO ₂ ⁻] (mg/l)	0	0,046	0,23	0,46	0,69	0,92

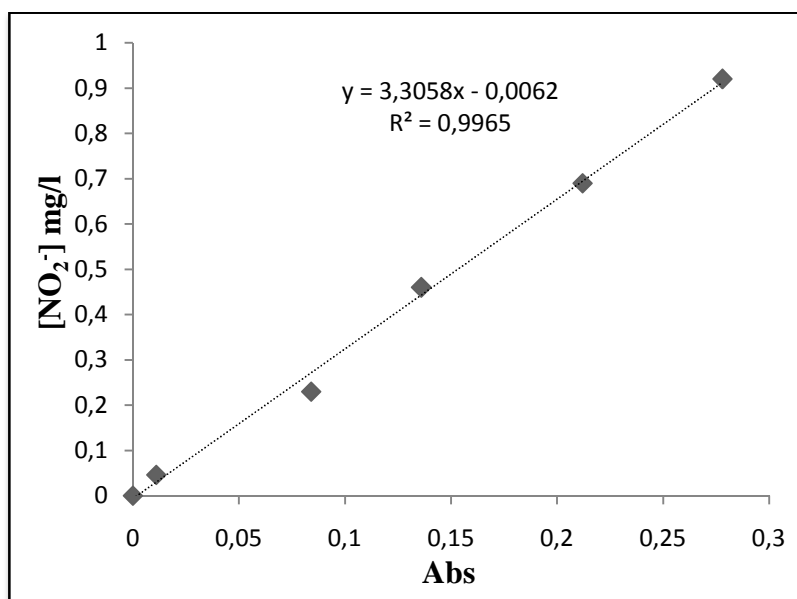


Figure. III.5. Courbe d'étalonnage des nitrites à 435 nm.

III.3.2.5. Dosage des nitrates- Méthode de salicylate de sodium [7]

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

Réactifs

- Solution de salicylate à 0,5% à renouveler chaque 24 heures.
- Acide sulfurique (d=1,84)
- Solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate de sodium et potassium
 - Hydroxyde de sodium 400 g
 - Tartrate de sodium et potassium 60 g
 - Eau distillée 1000 ml

Faire dissoudre les sels et laisser refroidir

- Solution mère étalon à 0,1 g/l
 - Nitrate de potassium 0,722 g
 - Eau distillée 1000 q.s.p
- Solution fille étalon à 0,005 g/l

Courbe d'étalonnage

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

N°	T	I	II	III	IV
Solution fille étalon (ml)	0	1	2	5	10
Eau distillée	10	9	8	5	0
[NO₃⁻] (mg/l)	0,0	0,5	1,0	2,5	5,0
Salicylate de sodium (ml)	1	1	1	1	1

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

Mode opératoire

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

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

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

La courbe d'étalonnage obtenue est montrée sur la figure III.6.

Tableau III .4. Absorbance à 415 nm en fonction de la concentration en nitrate

Abs_{415 nm}	0	0,017	0,037	0,1	0,19
[NO₃⁻] (mg/l)	0	0,5	1	2,5	5

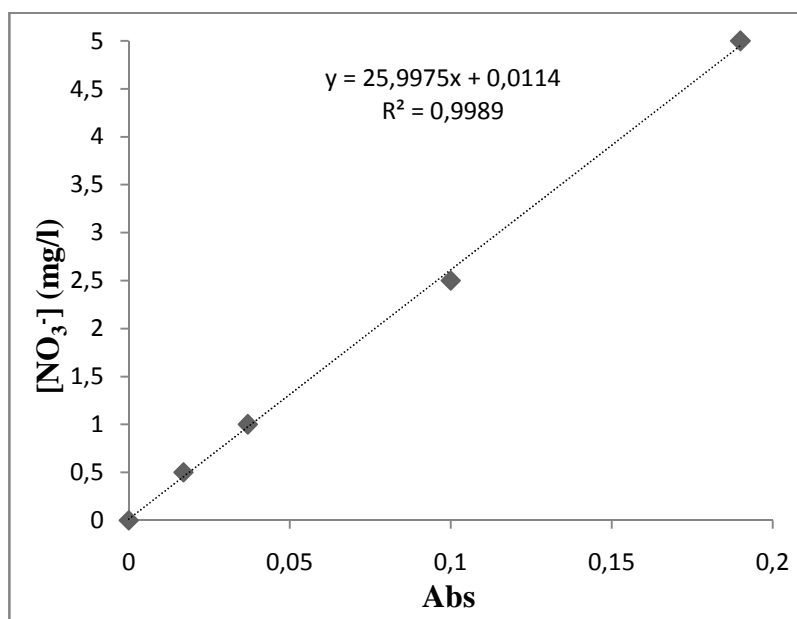


Figure.III. 6. Courbe d'étalonnage des nitrates à 415 nm

III.4. Conduite opératoire générale

Les traitements plasmagènes sont réalisés de la manière suivante :

- Choix du type de réacteur plasmagène ;
- Optimisation des paramètres plasmagènes ;
- Préparation des solutions à traiter ;
- Traitement en présence de catalyseur : plasmacatalyse, en absence de catalyseur : plasmachimie ;
- Les cinétiques se font en continu ;
- Les analyses sont systématiques et multiples (minimum : trois fois).

Dans la suite de notre travail et pour des cycles multiples de traitement par plasma-glidarc, nous appliquerons les paramètres optimaux suivant :

- Vitesse de circulation $\omega = 1$ L/h
- Débit d'air $Q = 700$ L/h
- Distance électrode-film $d = 2,5$ cm

Références Bibliographiques

- [1] D.Moussa, J.L.Brisset, 5 th Int.Symp.On High Low plasma Chem,Hakone V,Milovy,Czerch Republic, (1996) p 165-169.
- [2] D.Moussa, F.Moras, B.Benstaali, A.Addou, J.L.Brisset, Bull.U.phys. 93 (1999) p223 236.
- [2] B.Benstaali, D.Moussa, L.Sauvage, A.Addou, B.G.Chéron, J.L.Brisset, 6 th Int.Symp. "On High Pressure Low Temperature Plasma Chem,Hakone VI,Cork,Ireland,Ed.T.Herbert,U.Murphy, Plasma Irland LTD (1998) p41-46.
- [3] N.Saim, « Optimisation d'un nouveau réacteur plasmagène pour le traitement d'un film liquide tombant », mémoire de magister, Université de Mostaganem, 2011.
- [4] Réactifs produits chimiques, Merck, 250, D-64293, Allemagne, Frankfurter stabe, (2000)
- [5] L. Pierre, D. Raphy, «Spectrophotométrie», Ecublens, 1994.
- [6] AFNOR, « la qualité de l'eau, tome II », NFT 90-102, 1999
- [7] J. Rodier, « Analyse des eaux de l'eau. Eaux naturelles. Eaux résiduaires. Eaux de mer », 7^{ème} Ed., 1996, pp : 42, Dunod, Paris.

TRAITEMENT DE FILMS AQUEUX D'AG25 PAR PLASMA- GLIDARC III AVEC ET SANS TIO₂

IV.1.Introduction

Dans l'étude présentée dans ce chapitre, nous avons utilisé un procédé d'oxydation avancée (POA) afin de dégrader l'acide vert 25, un polluant organique persistant appartenant à la famille des colorants organiques synthétiques qui sont des composés difficiles à épurer par dégradations biologiques naturelles [1], ou par les autres procédés conventionnels. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique.

Le procédé que nous avons donc utilisé n'est que la décharge glissante connue sous le nom de "Glidarc", elle génère un plasma non thermique, constituée d'espèces très réactives dotées d'un pouvoir oxydant et acidifiant élevé ($\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$, H_2O_2 , NO_2 , $\cdot\text{NO}$, N_2O_5). La technique a été utilisée avec succès dans la dégradation de molécules modèles (colorants, phénols, BPA et pesticides) [2,12] et des rejets industriels [27,28].

C'est dans cette optique que nous avons mené ce travail, en un traitement par éffluage électrique des films tombants de solutions aqueuses d'AG25 dans un nouveau réacteur de "Glidarc".

IV.2.Traitement d'un film d'eau distillée par plasma – glidarc III

Une eau distillée a été traitée par plasma – Glidarc III durant 180 min. Une partie des espèces plasmagènes diffusées dans le film tombant, sont périodiquement analysées. Les paramètres mesurés sont le pH et les concentrations des ions NO_2^- et NO_3^- .

Un volume de 200 ml d'eau distillée est soumis à l'éffluage électrique avec un débit d'air $Q = 700 \text{ L/h}$, et à une distance $d = 2,5 \text{ cm}$ entre la surface du liquide et le plasma.

Pendant un temps varie entre 15 min jusqu'à 180 min, des prélèvements sont effectués afin de suivre l'évolution des entités plasmagènes ci-dessus citées.

Les figures (IV.1) et (IV.2) illustrent les variations instantanées du pH, et de la concentration des ions nitrites et nitrates.

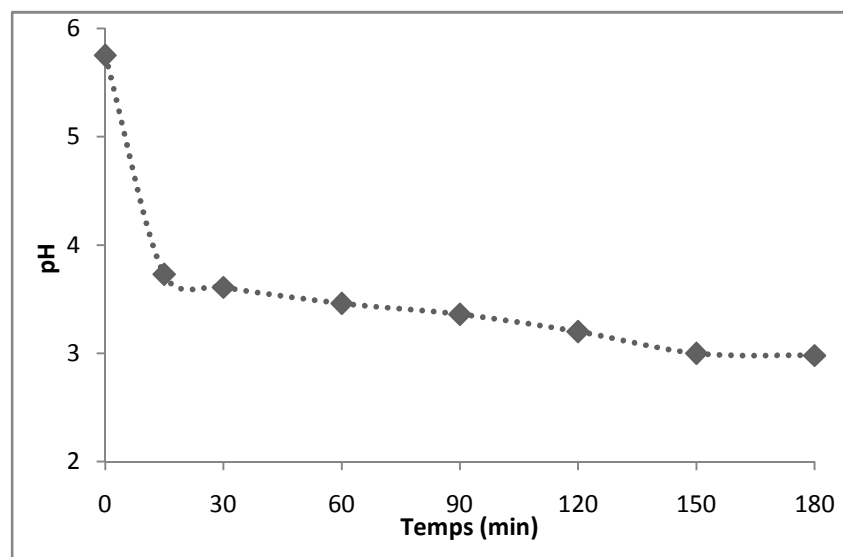


Figure. IV.1. Évolution du pH d'une eau distillée au cours du temps.

$$V = 200 \text{ ml}, Q = 700 \text{ L/h et } d = 2,5, \omega = 1 \text{ L.h}^{-1}.$$

La figure (IV.1) montre qu'après 15 min d'exposition au plasma d'air humide, le pH décroît de 5,75 à 3,73 puis continue à diminuer progressivement au cours du traitement pour atteindre une valeur de l'ordre de 2,98 après 180 min de traitement. La chute du pH au début du traitement, a été expliquée par l'effet tampon du système $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$ dont le $\text{pK}_a = 3,3$. [4]. Dans le même contexte, le traitement d'une eau distillée par "Glidarc II" a provoqué la chute du pH de 5,4 à 2,08 pour 60 minutes d'exposition au plasma. [5]

D'autre part, Benstaali *et al.* [6] ont expliqué la diminution progressive du pH au cours du traitement, par le fait que l'augmentation du temps de traitement favorise la production, davantage, des espèces actives qui diffusent dans la solution aqueuse. Parmi ces espèces, $\text{NO}^\bullet, \text{NO}_2, \text{N}_2\text{O}_4$ et N_2O_5 sont formées dans la phase gazeuse et à l'interface du plasma/ film liquide [7]. D'autre part, les espèces $\text{NO}_2, \text{N}_2\text{O}_4$ et N_2O_5 sont hydratées dans le milieu aqueux pour générer les acides HNO_2 et HNO_3 responsables de l'effet d'acidification du milieu.

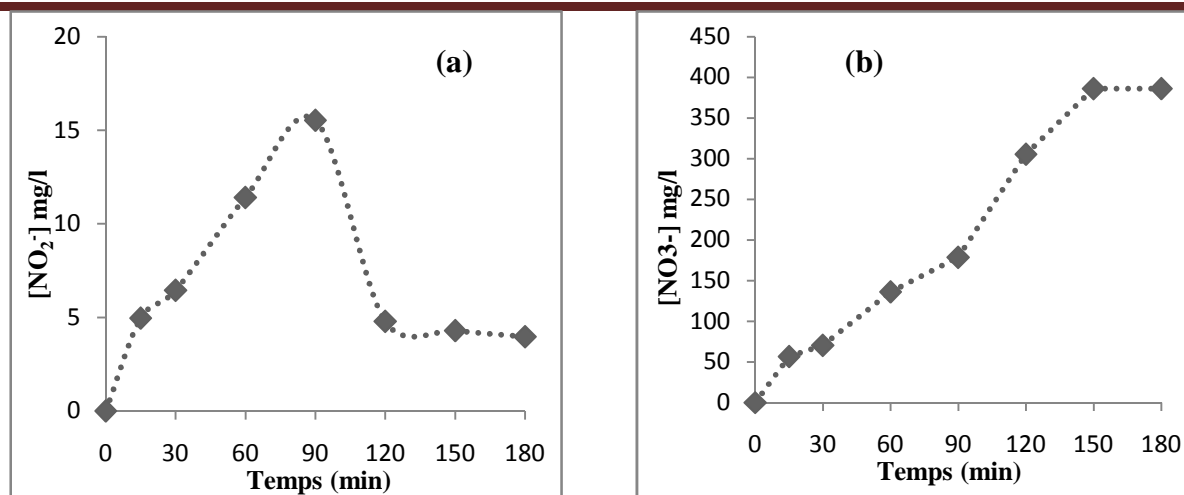
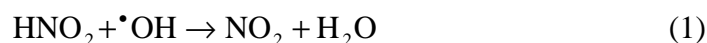


Figure. IV.2. (a) Évolution de la concentration des ions NO_2^- et (b) NO_3^- formés lors du traitement de l'eau distillée. $V = 200$ ml, $Q = 700$ L/h et $d = 2,5$ cm.

La figure (IV.2.a) et (IV.2.b) montre que la concentration des ions NO_3^- augmente proportionnellement en fonction du temps de traitement, alors que les ions NO_2^- augmente jusqu'à atteindre un maximum de 15,53 mg/L au bout de 90 min, au-delà, la concentration diminue jusqu'à 3,96 mg/l. Ce phénomène qu'on observe dans le traitement du film aqueux est retrouvé dans le cas du traitement des liquides en régime stationnaire. Le maximum en nitrites de 122,2 mg/L est observé au bout de 5 min. Après ce temps une diminution progressive prend place, en faveur de la formation des ions nitrates, qui au bout de 2 heures de traitement atteignent la concentration de 246,3 mg/L. [2]

Cette diminution est due à l'oxydation des ions NO_2^- en ions NO_3^- . [4] En effet, l'acide nitreux réagit avec les radicaux $\cdot\text{OH}$ pour former l'acide nitrique (réactions 1 et 2).



L'acide nitreux est un intermédiaire formé au début du traitement, puis diminué pour former de l'acide nitrique. Ce dernier est un produit final et sa concentration augmente au cours de la décharge dans la phase liquide. [8,9]

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

IV.3. Spectre d'absorption UV/ Visible

Le spectre d'absorption UV/Visible de l'AG25 non traité montre que le colorant présente des absorptions dans les régions du visible et de l'ultraviolet. Ce dernier illustré dans la figure (IV.3) au dissous.

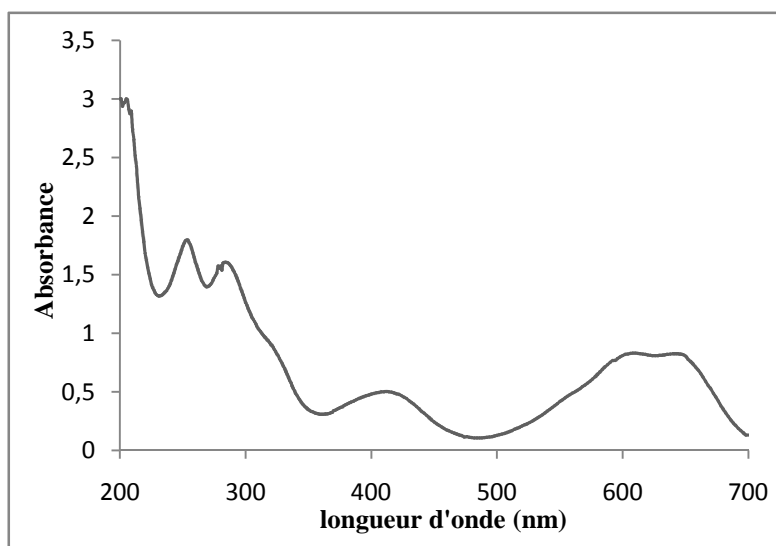


Figure. IV.3. Spectre d'absorption UV/Visible de l'AG 25 (80 µM).

Ce spectre est caractérisé par une bande bifide dans la région du visible dont les absorbances maximales correspondent à 609 et 642 nm est une bande située à 409 nm. Les bandes dans la région de l'ultraviolet sont localisées respectivement à 254 et 284 nm et sont attribués aux cycles benzéniques substitués par les groupements SO_3^- et à la partie anthraquinonique. [10]

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

IV.4. Influence du pH sur la décoloration de l'AG25

Le traitement plasmagène a un double effet oxydant et acidifiant. Certains colorants sont décolorés par une modification du pH. C'est pour cette raison que nous avons tenu à étudier l'effet du pH sur la décoloration de l'AG25. Dans ce sens nous avons préparé une série d'échantillons de colorant à différents pH, par l'ajustement du pH par l'addition de quelques

gouttes de l'HCl concentré (0,1N). Après, les valeurs d'absorbance sont relevées à $\lambda_{\max} = 642$ nm. Les résultats sont traduits sur la figure (IV.4).

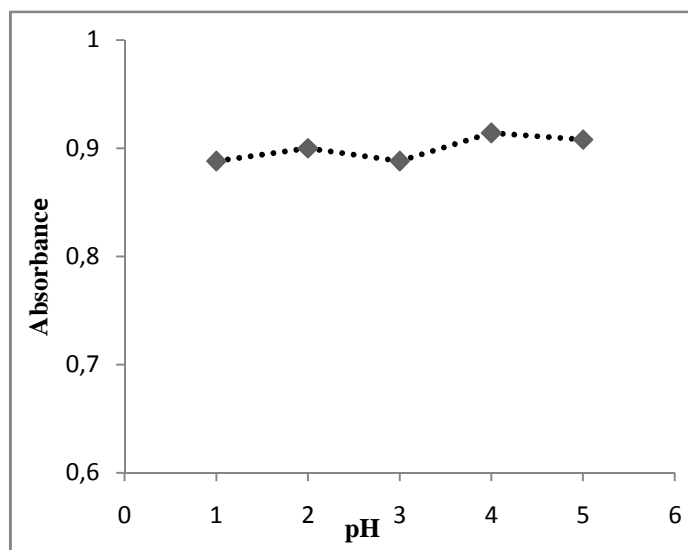


Figure. IV.4. Effet du pH sur la décoloration de l'AG25.

Une modification du pH affecte de façon négligeable sur l'absorbance du colorant. De ce fait, la diminution observée au niveau des spectres UV/Visibles est due à la propriété oxydante des espèces plasmagènes. Nous tenons à signaler que la dégradation plasmagène est due principalement aux radicaux hydroxyles dont le potentiel d'oxydo-réduction est maximal (2.85V/ENH) [11].

IV.5.Traitement d'un film de solution aqueuse d'AG25 par plasma _Glidarc III

IV.5.1.Préparation des solutions

Les expériences sont basées sur l'utilisation d'un plasma d'air humide généré par le " glidarc III" (un réacteur à film liquide tombant), afin d'éliminer les molécules d'AG25.

Une quantité connue de colorant a été dissoute dans 200 ml d'eau distillée pour obtenir une solution de concentration bien définie. Le traitement plasmagène (GAD) se fait à des temps de 15, 30, 60, 90, 120,150 et 180 min. Les paramètres plasmagènes, déjà optimisés, sont maintenus fixes pour toutes les expérimentations ($Q = 700$ L/h, $d = 2,5$ cm, $\omega = 1$ L/h).

Afin d'évaluer leurs efficacité, les traitements par GAD sont suivis d'un certain nombre d'analyse, tel que le pH, la spectrophotométrie UV/Visible et le demande chimique en oxygène (DCO). La figure (IV.5) exprime la variation du pH en fonction du temps.

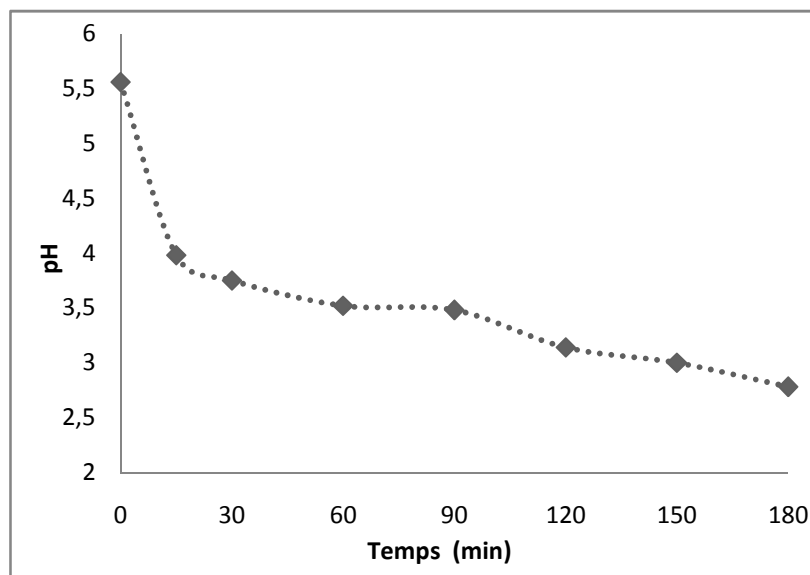


Figure. IV.5. Evolution du pH de l'AG25 en fonction du temps de traitement.

La figure (IV.5) montre que le pH du film tombant diminue avec le temps de traitement. En effet, il chute substantiellement dès les 15 premières minutes de traitement passant ainsi de 5,56 à 3,75. Ce temps passé, le pH continu à diminuer progressivement pour atteindre une valeur de 2,78 en fin de traitement. Le plasma engendrerait apparemment une forte acidité de la solution traitée, ceci est dû à la présence des acides nitreux et nitriques issus de la diffusion des espèces plasmagènes dans le milieu. Le profil de variation observé est similaire à celui que Ghezzar et al. [12] ont obtenu lors du traitement d'AG25 par plasma-Glidarc II en régime stationnaire.

La modification du pH, lors du traitement des solutions colorées par plasma, se traduit en général par la réduction de la couleur et l'abattement de la DCO. Cette conséquence a déjà été vérifiée dans notre travail (§.IV.4).

IV.5.2. Suivi par spectrophotométrie UV/Visible

Les échantillons traités à différents temps sont analysés par spectrophotométrie UV/Visible. Cette analyse consiste à faire un balayage de longueur d'onde de 200 nm à 700 nm sur un spectrophotomètre UV/Visible.

Les spectres des solutions traitées sont regroupés sur la figure (IV.6) Le spectre de l'AG25 non traité est inséré sur la figure afin de mieux apprécier nos résultats.

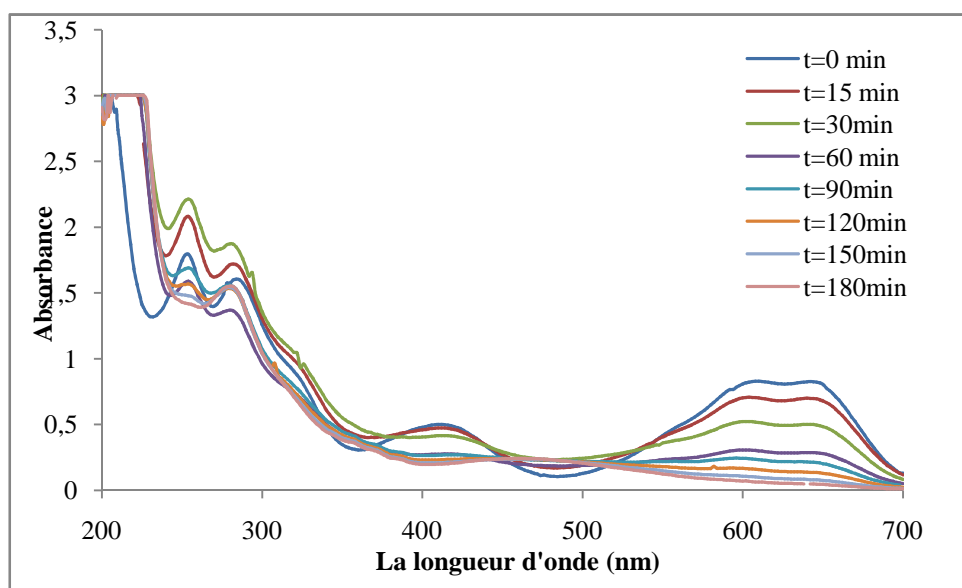


Figure .IV.6. Spectre UV/Visible en fonction du temps de traitement par GAD.

Nous constatons la formation et la disparition de quelques pics au fur et à mesure du traitement par plasma d'air humide. Par ailleurs, nous avons enregistré la diminution de l'intensité du pic caractéristique de l'AG25 situé à 642 nm en fonction du temps de traitement, ce qui traduit la dégradation du chromophore, groupement responsable de la couleur de la molécule d'AG 25. Cette décoloration traduit la diminution de concentration de la molécule.

IV.5.3.Évolution de la concentration résiduelle

Nous avons préparé d'abord une solution mère de 100 μ M, à partir de cette dernière nous préparons par dilution successive, une série de solution filles de concentration bien déterminées de 10 μ mole à 100 μ mole. Chaque solution a été analysée par spectrophotométrie à la longueur d'onde 642 nm; cette courbe nous permet de déterminer la concentration résiduelle du polluant

organique après chaque traitement, elle est présentée sur la figure (IV.7).

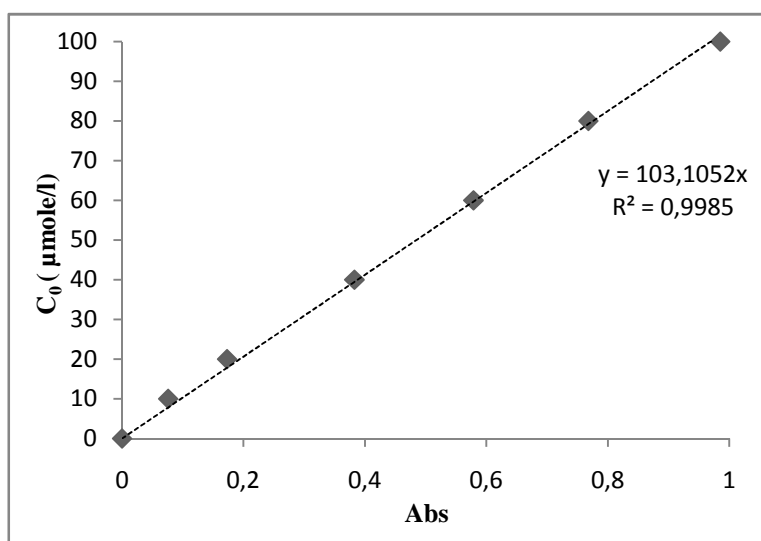


Figure. IV.7. Courbe d'étalonnage de l'AG25.

On constate que la courbe est une droite avec un coefficient de corrélation égale à 0,9985, représentant ainsi un bon ajustement linéaire.

On utilise l'équation $[AG25] = 103,1052 \times Abs$ pour déterminer les concentrations résiduelles du colorant au cours inconnues. Les résultats sont représentés sur la figure (IV.8).

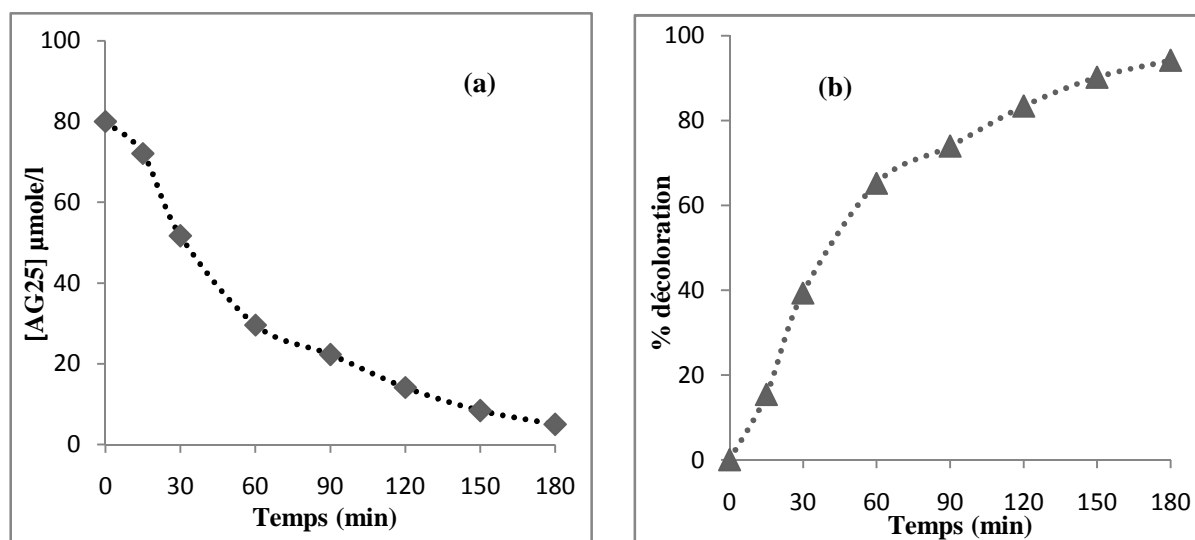


Figure. IV.8. (a) Suivi de la concentration résiduelle en fonction du temps de traitement plasmagène; (b) Taux de décoloration en fonction du temps de traitement plasmagène.

Le traitement du colorant a permis d'atteindre un taux de décoloration de 94,18%. En parallèle de ce phénomène, la concentration initiale du colorant dans la solution aqueuse a diminué de 80 μ M à 4,94 μ M, après 3 heures de traitement. Ghezzar el al. [7] ont trouvé le même pourcentage de décoloration pour la même période de traitement quand ils ont utilisé un "glidar" de deuxième génération pour traiter la même solution aqueuse. Pour faire valoir ces résultats, la recherche de l'ordre de la réaction de décoloration ainsi que de sa constante de vitesse, devient impérative. Ces paramètres sont en général déduits à partir d'une étude cinétique classique.

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

L'étude de la cinétique permet d'apprécier l'efficacité du traitement en déterminant la constante de vitesse k et l'ordre de la réaction n . Pour leurs déterminations, nous avons effectué utilisé l'équation différentielle de premier ordre (Eq.IV.1).

$$-\frac{d[\text{colorant}]}{dt} = k[\text{colorant}]^n \quad (\text{Eq. IV.1})$$

Où :

n : ordre de la réaction ;

t : temps de traitement ;

k : constante de vitesse ;

[Colorant] : concentration de l'AG25.

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

$$-\frac{dC}{dt} = kC \quad (\text{Eq.IV.2})$$

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.3). Cette concentration est obtenue à partir de l'absorbance à 643 nm et de la courbe d'étalonnage de la figure (IV.7).

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

Où : C_0 : concentration initiale de l'AG25 ;

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

k : constante de vitesse ;

t : temps de traitement.

Nous avons tracé $\ln(C_0/C)$ 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 l'AG25 en fonction du temps de traitement par plasma-Glidarc III.

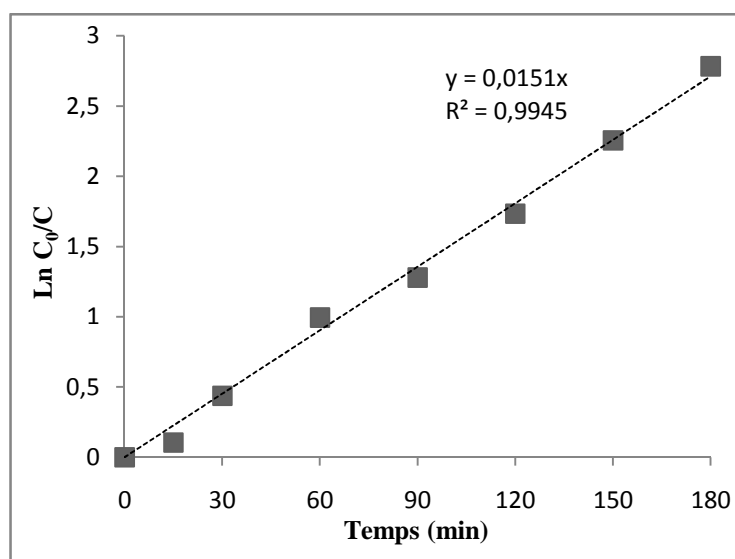


Figure. IV.9. Modélisation cinétique selon le pseudo premier ordre.

La décoloration suit une cinétique de pseudo premier ordre avec une constante de vitesse de $0,015 \text{ min}^{-1}$. Comparée au traitement par plasma-Glidarc II, cette valeur est égale à $0,01 \text{ min}^{-1}$ dans la deuxième étape de la cinétique de décoloration. [12] En effet, le traitement par "glidarc II" a permis de traiter l'AG25 en solution aqueuse, en deux étapes successives. Une première assez lente, et sa lenteur est probablement due à la difficulté avec laquelle diffusent les espèces plasmagènes dans un milieu dense et stationnaire, dont l'épaisseur (profondeur) est de 10 cm.

Dans notre cas, c'est-à-dire lors du traitement de la molécule en écoulement film, la diffusion devient plus facile dans un milieu dynamique et moins dense, et dont l'épaisseur ne dépasse pas les 1 mm. Pour bien saisir le sens de cette interprétation, nous proposons le schéma (IV.1) qui explique le mécanisme approprié à la diffusion des espèces plasmagènes dans les deux types de réacteur.

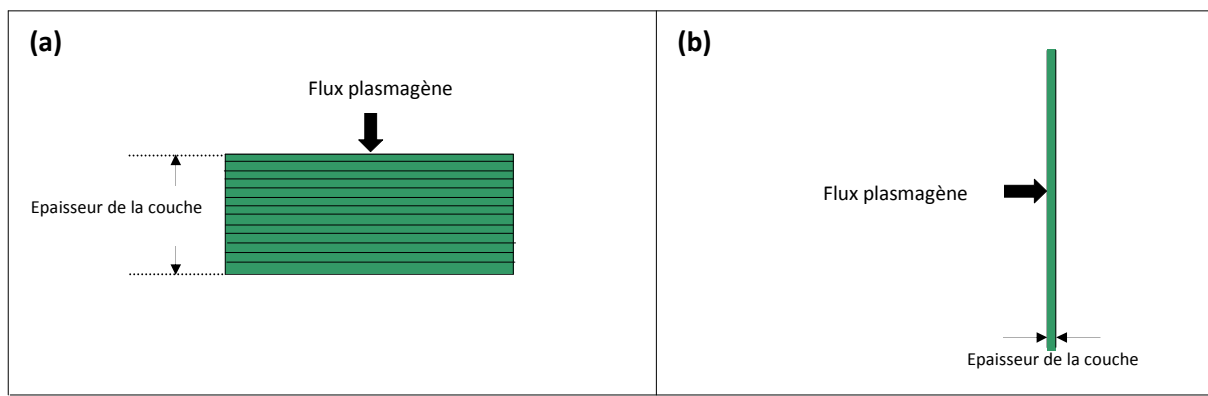


Schéma. IV.1. Diffusion des espèces plasmagène : (a) régime permanent, (b) écoulement film.

En effet, le flux plasmagène pénètre plusieurs étages successifs dans le cas du "glidarc II" pour attaquer les sites actifs de la molécule à traiter. Par ailleurs, dans l'actuel "glidarc", le même flux traverse un seule étage dont la section est relativement fine, ce qui permet de pénétrer la couche limite du film et enfin atteindre plus facilement les différents sites sensibles aux espèces plasmagènes.

La disparition des molécules de l'AG25 lors du traitement plasmagène, se fait en faveur de l'apparition d'autres composés moins complexe. Ceci a été constaté dans la figure (IV.6), ainsi de nouveaux pics sont apparus. Pour confirmer ce constat, des mesures de DCO sont effectuées sur les mêmes échantillons analysés par UV/Visible.

IV.5.5. Suivi de la dégradation par DCO

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

Dans le cas d'une minéralisation totale de l'AG25 on obtient la réaction (3)



La formule qui donne la demande chimique en oxygène théorique est la suivante (Eq. IV.4):

$$DCO = 32000 * \alpha * C \quad (Eq. IV.4)$$

α : coefficient stœchiométrique de l'O₂;

C : concentration molaire du colorant.

La valeur de DCO théorique trouvée est de 89,6 mg d'O₂.L⁻¹. Tandis que, la valeur expérimentale pour la même concentration est de 91,2 mg d'O₂.L⁻¹.

Le profil de variation de la DCO et Ln (DCO₀/DCO) en fonction du temps de traitement, est illustré par la figure (IV.10).

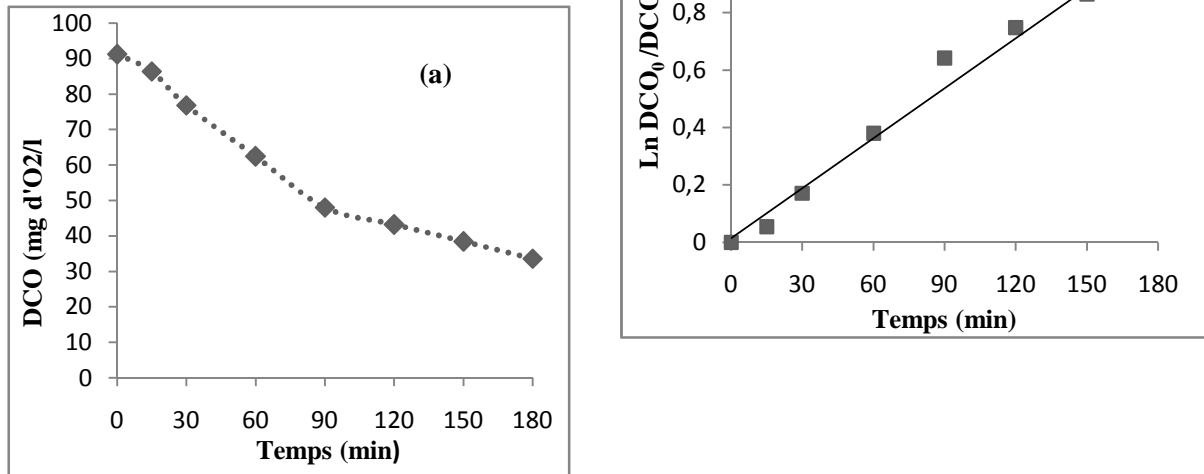


Figure. IV.10. (a) Evolution de la DCO en fonction du temps.

(b) Evolution de la Ln (DCO₀/DCO) en fonction du temps.

D'après ces résultats, nous pouvons affirmer que le plasma d'air humide est une technique efficace pour le traitement de polluants organiques. En effet, après 180 min de traitement, le taux de dégradation est de 63,15%, un résultat que nous pouvons améliorer en modifiant les conditions opératoires (temps de traitement, l'emploi de catalyseurs, etc.). Le plasma généré par "glidarc II" a permis d'atteindre un taux d'abattement de 84,6% pour le même temps de traitement. [12]

Cependant la loi cinétique avec laquelle se traduit cette minéralisation, la cinétique est une cinétique de pseudo premier ordre, si l'on se réfère au profil linéaire entre la variation de la Ln (DCO₀/DCO) et le temps (Eq. IV.6).

$$-\frac{d(DCO)}{dt} = k.(DCO_0) \quad (\text{Eq. IV.5})$$

L'intégration de (Eq. IV.5) donne (Eq. IV.6)

$$\text{Ln} (DCO / DCO_0) = -k.t \quad (\text{Eq. IV.6})$$

L'étude de Ln (DCO_0/DCO) de la dégradation par plasma-Glidarc III de l'AG25 en écoulement film, se fait à priori selon un cinétique pseudo-premier ordre avec une constante de vitesse $k = 0,0058 \text{ min}^{-1}$. Cette tendance montre que la dégradation se fait indépendamment de la concentration du substrat (AG25) et des réactifs ($\cdot\text{OH}$). Ce type de réaction est observé quand la concentration des réactifs et des substrats est largement en excès de telle sorte qu'on atteint dans chaque étape de la réaction une vitesse limite. A cet effet, et pour dynamiser la réaction de dégradation et améliorer le rendement, nous proposons de catalyser le processus en phase hétérogène par TiO_2 .

IV.6.Traitement plasma catalytique en phase hétérogène de l'AG25

Plusieurs études ont été menées sur la dégradation de différents polluants organiques par les procédés de décharge électrique à haute tension, tels que la décharge couronne et le plasma d'air humide "glidarc" et ont montré que ces procédés permettent de dégrader différentes molécules organiques. [13, 14,15, 16,17] D'autres recherches ont tenté d'améliorer l'efficacité de ces procédés et ce en les combinant avec d'autres procédés d'oxydation avancée, tels que le procédé Fenton [18,19], la photocatalyse hétérogène avec TiO_2 [20, 23, 21,12] ou même la combinaison des trois. [22] Par conséquent, dans cette partie du travail, nous avons étudié l'oxydation de l'AG25 par plasma d'air humide combiné avec la catalyse hétérogène TiO_2 .

IV.6.1.Préparation des échantillons

Une suspension aqueuse de TiO_2 est préparée par addition d'une quantité donnée de catalyseur à la solution 200ml contenant le colorant, afin d'obtenir les concentrations respectives en catalyseur de 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1g/l.

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

Les temps de traitement varient dans un intervalle de 15 à 180 minutes. Les échantillons sont centrifugés puis mesurés par spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde 642 nm.

IV.6.2. Détermination de la quantité optimale de TiO_2

Une solution d'AG 25 ($80 \mu\text{M}$) a été soumise à la décharge électrique glissante sous un débit d'air fixé à 700 L/h et à une distance entre le film et l'arc glissant de $2,5 \text{ cm}$, selon les résultats obtenus lors de l'optimisation du dispositif.

Pour assurer le bon fonctionnement du procédé plasma catalyse hétérogène par TiO_2 dans le "glidarc" III, nous avons utilisé une concentration massique de TiO_2 qui ne dépasse pas 1 g/l pour des raisons technique.

La concentration massique de TiO_2 ajoutés varie de $0,2$ à 1 g/l et l'évolution de l'AG25 au cours du temps d'exposition à l'arc glissant est suivie par spectroscopie UV/Visible. La figure (IV.11) traduit cette variation.

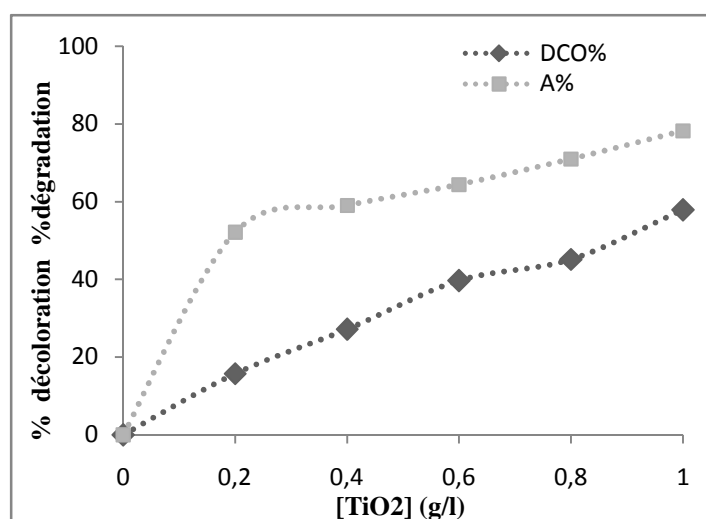


Figure. IV.11. Optimisation de la quantité de TiO_2

Figure (IV.11) exprime la variation des taux de décoloration et de dégradation en fonction de la concentration massique de TiO_2 Pour un temps déterminé de 60 minutes.

Comme prévu, les taux de décoloration et de dégradation augmentent en fonction de la concentration de TiO_2 $78,27\%$ et $57,89\%$ respectivement.

IV.6. 3. Etude de la cinétique de décoloration et de dégradation en présence de TiO_2

Une concentration de $80 \mu\text{M}$ de colorant est traitée par plasma d'air humide "glidarc III" en présence de 1 g/l de TiO_2 . Des prélèvements systématiques sont effectués entre $15,30$ jusqu'à

180 minutes puis centrifugé, pour l'analyse spectrophotométrique UV/Visible et de la DCO.

IV.6.3.1.Évolution de la décoloration et la concentration résiduelle

Pour suivre la décoloration nous étudions le tracé de la variation de la concentration résiduelle de l'AG25 en fonction du temps de traitement plasmacatalytique. Ce tracé est illustré par la figure (IV.12).

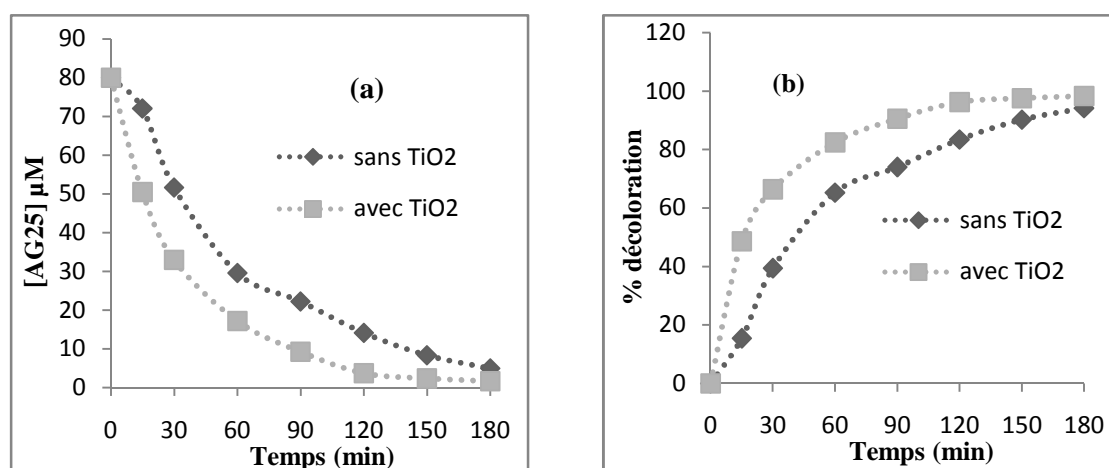


Figure. IV.12. Plasma-disparition de l'AG25 en présence de TiO_2

(a) concentration résiduelle, (b) % décoloration

Le traitement de l'AG25 par plasma/ TiO_2 a permis d'atteindre un taux de décoloration de 98,32% au bout de 180 minute. En parallèle de ce phénomène, on observe une diminution de la concentration initiale du colorant dans la solution aqueuse de $80\mu\text{M}$ à $1,64\mu\text{M}$, après 3 heures de traitement.

L'efficacité plasmagène couplée à une activité photo catalytique est due à la formation des trous positifs sur la surface de TiO_2 par des rayons UV provenant simultanément du plasma et de la lumière solaire. Ces trous oxydants possèdent un potentiel redox du même ordre que les radicaux hydroxyles (2,8 Volts/ENH) qui viennent s'ajouter aux $\bullet\text{OH}$ générés par le plasma d'air humide [13].

Pour vérifier le degré de cette efficacité, nous nous proposons d'étudier le comportement de la demande chimique en oxygène (DCO) face à la technique combinée plasma TiO_2 .

IV.6.3.2. Etude de la dégradation

Les échantillons ayant subi une analyse spectrophotométrique, subissent en parallèle à l'analyse de la demande chimique en oxygène (DCO).

La figure (IV.13) exprime la variation de la DCO en fonction du temps de traitement en présence de la quantité optimale de TiO_2 .

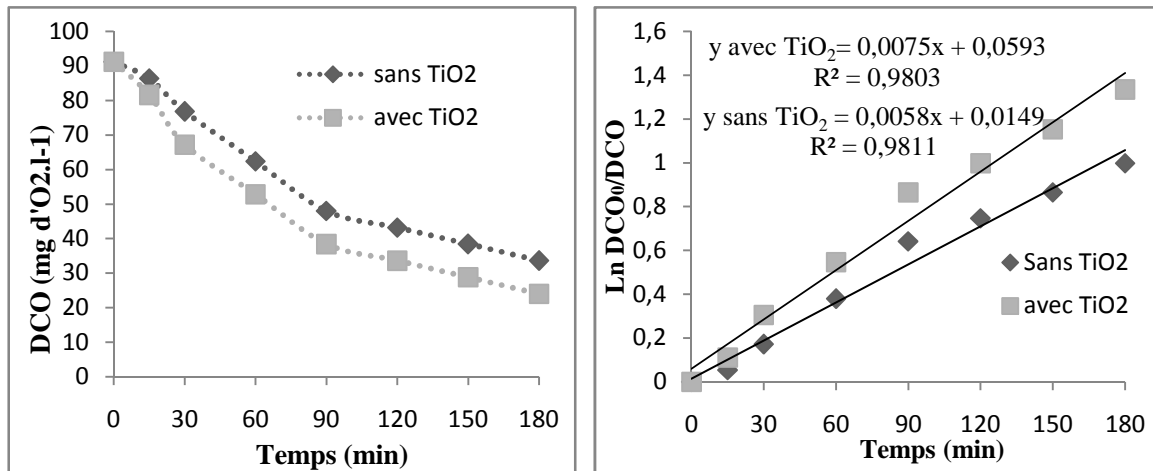


Figure. IV.13. Plasma-dégradation de l'AG25 en présence de TiO_2

(a) la dégradation, (b) % la cinétique de la dégradation

D'après les résultats obtenus, nous pouvons dire que l'effluage électrique subit par la solution d'AG25 pendant 180 minutes en présence de TiO_2 dans un écoulement film, fait chuter la DCO de 91,2 mg d'O₂/l à 24 mg d'O₂/l avec un taux de dégradation est égale 73,68% après 3 heures de traitement.

Cependant la loi cinétique nous avons tracé $\text{Ln}(\text{DCO}_0/\text{DCO})$ en fonction de temps, à partir de la figure (IV.13. b) on peut noter que le graphe est une droite linéaire selon un cinétique pseudo-premier ordre avec une constante de vitesse $k = 0,0075 \text{ min}^{-1}$, avec un coefficient de corrélation qui égale $R^2 = 0,9803$.

IV.6.4.Effet de la concentration initiale

La concentration d'un polluant est un paramètre très important dans le traitement de rejets industriels. C'est pourquoi, nous avons étudié l'effet de la concentration initiale de l'AG25 sur la décoloration et la dégradation, nous avons choisi 160 et 240 μM , en plus de la concentration de 80 μM précédemment étudiée.

Les résultats de cette étude sont illustrés sur les figures (IV.14 et IV.15), les paramètres normalisés (C/C_0) et (DCO/DCO_0) permet d'exprimer toutes les concentrations sur une même échelle.

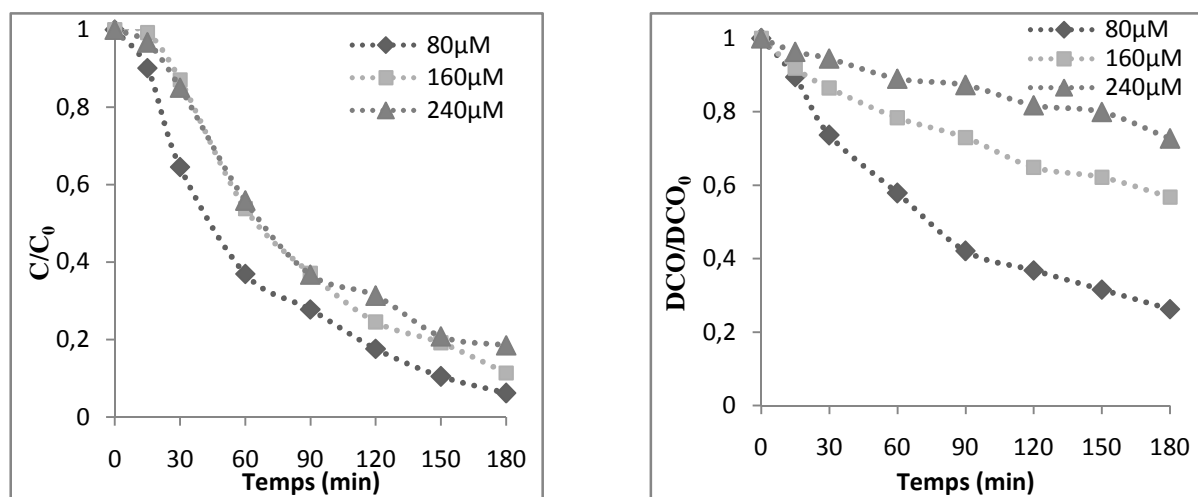


Figure. IV.14. Traitement plasmachimique de l'AG25

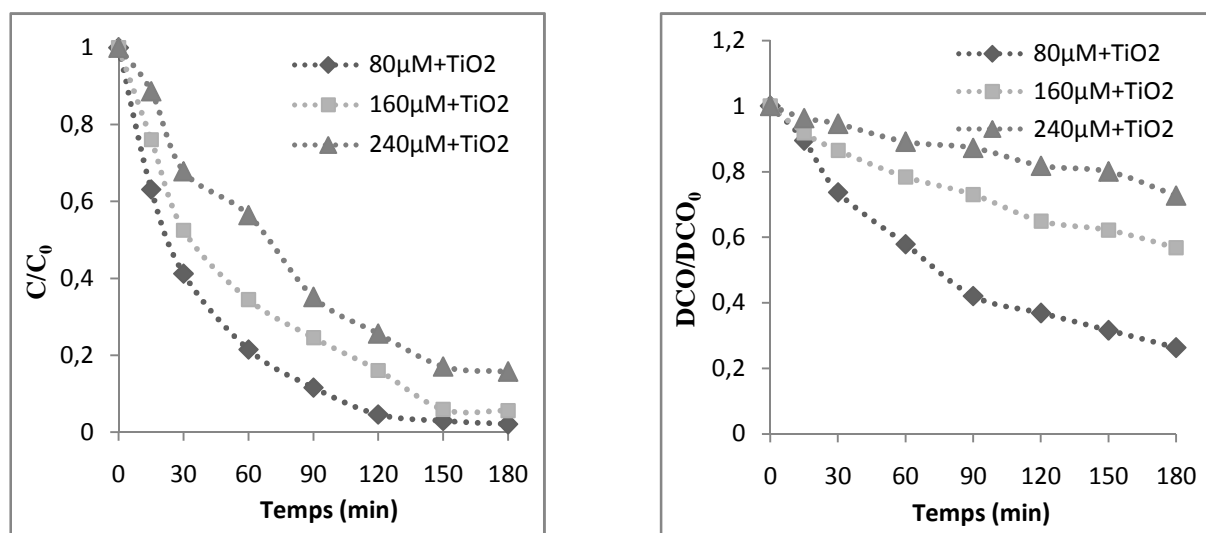


Figure. IV.15. Traitement plasma/TiO₂ de l'AG25

Sans TiO₂

L'augmentation de la concentration initiale de l'AG25 diminue le taux de décoloration. Un taux de 73,97% est obtenu pour une concentration initiale de 80 µM après 90 minutes de traitement, il est de 69,28% pour 160 µM et chute à 57,01% pour une concentration d'AG25 de 240 µM. En parallèle, la dégradation évolue de façon identique car le taux obtenu pour une 90 minutes de traitement est de 47,68% pour la concentration de 80 µM, il est de 23,68% pour 160 µM et de 12,72% pour 240 µM. (Tableau. IV.1.).

Avec TiO₂

Le même phénomène est constaté, la décoloration presque totale après 3heures atteint 98,32 % de l'AG25 pour une concentration de 80µM, de 95% et 86,85% respectivement pour 160µM et 240µM.

Pour l'AG25 (80µM) la dégradation est de 63,15% au bout de 180 minutes de traitement.

Pour la même durée, l'AG25 160µM et 240µM atteignent respectivement des taux de dégradation de 43,24% et 27,27 %.

Nous constatons une diminution dans l'efficacité du traitement plasma catalytique de la solution de colorant plus concentré. Ceci est dû à l'indisponibilité des $\bullet\text{OH}$ devant l'augmentation du nombre de molécule de colorant [24, 25,26].

L'augmentation de la concentration initiale du colorant n'influe pas sur l'ordre global pseudo premier ordre des réactions ayant lieu entre le polluant et le $\bullet\text{OH}$ généré par le plasma. Les tracés de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps donnent des coefficients de régression avoisinant l'unité. néanmoins, cette augmentation diminue la vitesse de décoloration et de dégradation.

L'ensemble des constantes de vitesse est résumé dans le tableau. IV.2.

A partir de tableau. IV.2. On peut conclure que l'efficacité de plasmacatalyse par rapport à la plasmachimie est trouvée dans les valeurs des constantes de vitesse. En présence du catalyseur, la décoloration de l'AG25 à 160µM se fait avec une vitesse de $0,0164\text{min}^{-1}$ par contre en absence de TiO₂ est de 0,0124.

Tableau. IV.1. Effet de la concentration initiale de l'AG25 sur le pourcentage de décoloration et de la dégradation après 3 heures de traitement.

Concentration (μM)		80	160	240
POA	% décoloration	94,18	90,05	85,25
	% dégradation	63,15	39,47	23,63
Plasma chimie	% décoloration	98,32	95	86,85
	% dégradation	73,68	43,24	27,27

Tableau. IV.2. Effet de la concentration initial de l'AG25 sur la vitesse de décoloration et de dégradation.

Concentration (μM)		80	160	240
POA	K_{DEC} (min^{-1})	0,0154	0,0124	0,0102
	K_{DEG} (min^{-1})	0,0058	0,0027	0,0015
Plasma chimie	K_{DEC} (min^{-1})	0,0233	0,0164	0,0109
	K_{DEG} (min^{-1})	0,0075	0,0033	0,0016

Conclusion

Lors de ce chapitre, nous avons réalisé une première étude qui a permis de mettre en évidence le pouvoir acide et oxydant du "glidarc III". Ces propriétés ont été exploitées pour le traitement d'un colorant de textile, qui est l'AG25.

Afin d'améliorer l'efficacité de dégradation de l'AG25, le système "glidarc" a été combiné avec le TiO_2 . Ainsi, une optimisation de la concentration du catalyseur TiO_2 a été effectuée. Les résultats obtenus ont montré que l'utilisation de TiO_2 comme catalyseur couplé avec le "glidarc" est amélioré considérablement l'oxydation de l'AG25 et augmente l'efficacité de traitement plasmagène.

Référence bibliographique

- [1] P. Cooper, *Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists*, Oxford: Aden Press, 1995.
- [2] F. Abdelmalek, « Plasmachimie des solutions aqueuses. Application à la dégradation de composés toxiques », thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2003.
- [3] M.BELHADJ, <étude de la pollution des eaux du bassin de Cheliff et son impact sur l'environnement, mémoire de magister, 2001, université de Mostaganem.
- [4] Khelifa M. K., Abdelmalek F., Khelifa A., Belhadj M., Addou A., Brisset J. L., Reduction of nitrite by sulfamic acid and sodium azide from aqueous solutions treated by gliding arc discharge, *Sep. Purif. Technol.* 50 (2006) 373–379.
- [5] K. Marouf Khelifa , « Etude de certaines propriétés fondamentales du glidarc Elimination de polluants par le système combiné plasma catalyse et par adsorption », thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2007.
- [6] Benstaali B., Moussa D., Addou A., Brisset J. L., Plasma treatment of aqueous solutes: some chemicals properties of a gliding arc humid air, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 4 (1998) 171 179.
- [7] Moussa D., Abdelmalek F., Benstaali B., Addou A., Hnatiuc E., Brisset J.L., Acidity control of the gliding arc treatments of aqueous solutions: application to pollutant abatement and biodecontamination, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 29 (2005) 189–200.
- [8] Liou M.J., Lu M.C., Chen J.N. Oxidation of explosives by Fenton and Photo-Fenton processes. *Wat. Res.*, 37 (2003) 3172-3179.
- [9] Zhang Y, Zhou M, Hao X, Lei L. Degradation mechanisms of 4-chlorophenol in a novel gas–liquid hybrid discharge reactor by pulsed high voltage system with oxygen or nitrogen bubbling. *Chemosphere.* 67 (2007) 702–711.
- [10] M.ZHU, X.HUANG, H.SHEN, « Aromatic azo compounds as spectrophotometric kinetic assay substrate for HRP », *Talanta.*53,927-935,(2001).
- [11]NEPPOLIAN,H.C.CHOI,S.SAKTHIVEL,B.ARABINDOO,V.MURUGESAN,“Solar/ UV induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes”,*J.Hazard. Mat.*B.89, 303-317, (2002).
- [12] M R. Ghezzar; F. Abdelmalek; M. Belhadj; N Benderdouche; A. Addou. “Gliding arc plasma assisted photocatalytic degradation of anthraquinonic Acid Green 25 in solution with TiO₂” *Applied Catalysis B, Environmental* (2007) 72 ; 304-313

- [13] Abdelmalek F., Gharbia S., Benstaali B., Addou A., Brisset J.L., Plasmachemical degradation of azo dyes by humid air plasma: Yellow Supranol 4 GL, Scarlet Red Nylosan F3 GL and industrial waste, *Water Res.* 38 (2004) 2339–2347.
- [14] Du C.M., Shi T. H., Sun Y.W., Zhuang X. F., Decolorization of Acid Orange 7 solution by gas–liquid gliding arc discharge plasma, *J. Hazard. Mat.* 154 (2008) 1192–1197
- [15] Doubla A., Bouba Bello L., Fotso M., Brisset J. L., Plasmachemical decolourisation of Bromothymol Blue by gliding electric discharge at atmospheric pressure, *Dyes and Pigments* 77 (2008) 118–124.
- [16] Hammami S., Bellakhal N., Kallel M., Dachraoui M., Mise au point d'un nouveau procédé de dépollution des effluents tunisiens de tannerie: le plasma d'air humide, Brevet d'invention N° 18609, Tunisie 2007
- [17] Li J., Sato M., Ohshima T., Degradation of phenol in water using a gas–liquid phase pulsed discharge plasma reactor, *Thin Solid Films* 515 (2007) 4283–4288.
- [18] Wang L., Jiang X., Liu Y., Degradation of bisphenol A and formation of hydrogen peroxide induced by glow discharge plasma in aqueous solutions, *J. Hazard. Mat.* 154 (2008) 1106–1114.
- [19] Grymonpré David R., Sharma Amit K., Finney Wright C., Locke Bruce R., The role of Fenton's reaction in aqueous phase pulsed streamer corona reactors, *Chem. Eng. J.* 82 (2001) 189–207.
- [20] Hao X.L., Z.M. Hua, L.L. Cheng, Non-thermal plasma induced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol in water, *J. Hazard. Mat.* 141 (2007) 475–482.
- [21] Li J., Zhou Z., Wang H., Li G., Wu Y., Research on decoloration of dye wastewater by combination of pulsed discharge plasma and TiO₂ nanoparticles, *Desalination* 212 (2007) 123–128.
- [22] Dolan T.J. Electron and ion collisions with water-vapor, *J. Phys. D* 26 (1) (1993) 4–8.
- [23] Marouf-Khelifa K, Abdelmalek F, Khelifa A, Addou A. TiO₂-assisted degradation of a perfluorinated surfactant in aqueous solutions treated by gliding arc discharge. *Chemosphere*, 70 (2008) 1995–2001.
- [24] HABIBI, M.H.; HASSANZADEH, A., MAHDAVI, S.” The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three azo dyes in aqueous TiO₂ suspension.”*Journal of photochemistry*, 172, 89, (2005).
- [25]STYLIDI,M.; KONDARIDES, D.I.; VERYKIOS, X.E. “ Visible light – induced photocatalytic degradation of acid orange 7 in aqueous TiO₂ suspension”. *Applied Catalysis B: Environmental*, 47,189 (2004).

[26] COMPARELLI, R.; FANIZZIA, E.; COZZOLI, P.D.; MASCOLO, G. "Photocatalytic degradation of azo dyes by organic-capped anatase TiO₂ nanocrystals immobilized onto substances ". Applied Catalysis B: Environmental, 55, 81 (2005).

[27] Ghezzar, M.R., Belhadj, M., Abdelmalek, F., Raïs, A., Addou, A., 2008. Non-thermal plasma degradation of wastewater in presence of titanium oxide by gliding arc discharge. Int. J. Environ.Waste Management. 2, 458- 470.

[28] Ghezzar, M.R., F. Abdelmalek, Belhadj, M., Benderdouche, N., Addou, A., 2009. Enhancement of the bleaching and degradation of textile wastewaters by Gliding arc discharge plasma in the presence of TiO₂ catalyst. J. Hazard.Mater. 164, 1266-1274.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Cette étude s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux. Elle a eu pour but d'étudier différents procédés d'oxydation avancée dans le domaine de la plasmachimie et de la plasmacatalyse en milieu hétérogène.

Dans le but d'étendre le champ d'application de la décharge glissante, les chercheurs du laboratoire STEVA ont eu le mérite de mettre en place un nouveau "Glidarc" permettant le traitement des films liquides. Cette application vise essentiellement à amener le dispositif en question à l'échelle pilote et/ou industrielle.

Pour tester l'efficacité du nouveau procédé, un colorant anthraquinonique, en l'occurrence l'acide vert 25 (AG25), a été choisi comme modèle de polluant organique persistant (POP).

Cette nouvelle génération de "Glidarc", se prête plus facilement au couplage avec les autres procédés. Dans ce travail, des particules de TiO_2 ont été mises en suspension avec le film tombant, rendant ainsi le milieu hétérogène. C'est dans ce sens que la plasmacatalyse a été investigué dans ce Magister.

Le dispositif plasmagène "Glidarc III" pour le traitement des films tombants a été optimisé pour opérer dans des conditions favorables pour la dégradation des molécules réfractaires. Ceci passe impérativement par le traitement d'un film d'eau distillée en faisant varier les paramètres intensifs et extensifs su dispositif. Les résultats de cette optimisation donnent :

- un débit du gaz plasmagène (Q) de 700 L.h^{-1} ,
- une distance (d) plasma-film = 2,5 cm,
- une vitesse de circulation (ω) de 1 L.h^{-1} .

Le traitement du film aqueux du colorant AG25 par plasma a révélé des résultats très prometteurs. En effet, trois heures de traitement ont donné une décoloration de 94,2% pour une solution de $80 \mu\text{M}$ d'AG25. Le phénomène de décoloration suit une cinétique de pseudo premier ordre avec une constante de vitesse de $0,0154 \text{ min}^{-1}$. En parallèle, la demande chimique en oxygène a chuté de 63,1 % selon une cinétique d'ordre zéro, avec une constante de vitesse de $0,0058 \text{ min}^{-1}$.

Afin d'améliorer les performances du nouveau procédé plasmagène ("Glidarc III"), le TiO_2 a été ajouté à la solution de colorant, les résultats de cet hybride sont résumés comme suit :

En présence d'une concentration optimale de $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g/l}$, après trois heures de traitement ont donné une décoloration de 98,3% pour une solution de 80 μM d'AG25, avec une constante de vitesse de $0,0233 \text{ min}^{-1}$. Dans les mêmes conditions opératoires, la DCO chute de 73,7% au bout de 180 min, avec une constante de vitesse de $0,0075 \text{ min}^{-1}$.

Ceci dit que :

- La combinaison du nouveau système "Glidarc III" par le procédé de la photocatalyse hétérogène avec TiO_2 a amélioré l'efficacité de la dégradation de l'AG25 ;
- Cette nouvelle génération de "Glidarc" peut être facilement couplée avec d'autres techniques de traitement des eaux, conventionnels ou POA ;
- Les paramètres plasmagènes peuvent être optimisés de façon à avoir une minéralisation totale des polluants;
- Le nouveau dispositif peut faire l'objet d'une application à l'échelle pilote et/ou industrielle.

Le tableau (1) résume les paramètres fonctionnels du "Glidarc" dans ses deux versions : GAD et GAD-Film tombant.

Tableau III.1. Comparaison entre "Glidarc" classique et "Glidac-film tombant".

Paramètres fonctionnels	Glidarc	
	GAD	GAD-Film tombant
Diamètre de la buse ϕ (mm)	1	1
Distance inter-électrode e (mm)	3	2
Distance électrode-film d (cm)	5	2,5
Débit d'air humide Q (L.h^{-1})	700-900	700

Vitesse de circulation $\omega(\text{L.h}^{-1})$	0	1
Circuit électrique	9000 Volts-100 mA	9000 Volts-100 mA
Cellule de réaction	Verre pyrex	Plaque en acier inoxydable
Disposition de la décharge	Verticale	Horizontale
Nature de l'écoulement	Stationnaire	Non stationnaire
Refroidissement	Avec	Sans
Nature de la cible liquide	Cylindrique dont l'épaisseur = 4 cm	Film tombant : épaisseur = 1 mm ; largeur = largeur de rainure = 3 mm

Annexe

Annexe 1 : Traitement plasmachimique de l'AG25

Tableau.1. Évolution du pH d'une eau distillée au cours du temps.

Temps (min)	0	15	30	60	90	120	150	180
pH	5,75	3,73	3,61	3,46	3,36	3,2	3	2,98

Tableau.2. Évolution de la concentration des ions NO_2^- formés lors du traitement de l'eau distillée.

Temps (min)	0	15	30	60	90	120	150	180
Abs	0	0,03	0,039	0,069	0,094	0,029	0,026	0,024
Abs*Dilution	0	1,5	1,95	3,45	4,7	1,45	1,3	1,2
C résiduelle	0	4,95	6,44	11,39	15,53	4,78	4,29	3,96

Tableau.3. Évolution de la concentration des ions NO_3^- formés lors du traitement de l'eau distillée.

Temps (min)	0	15	30	60	90	120	150	180
Abs	0	0,049	0,061	0,118	0,155	0,265	0,335	0,335
Abs*Dilution	0	0,49	0,61	1,18	1,55	2,65	3,35	3,35
C résiduelle	0	12,75	15,86	30,68	40,30	68,90	87,10	87,10
C résiduelle*4,43	0	56,48	70,30	135,94	178,56	305,24	385,86	385,86

Tableau.4. Spectre d'absorption UV/Visible de l'AG 25 (80 μM).

200	3	271	1,405	342	1,405	442	0,317	480	0,108	622	0,81
201	3	272	1,416	343	1,416	444	0,298	482	0,107	624	0,809
202	2,938	273	1,429	344	1,429	446	0,28	484	0,105	626	0,808
203	2,966	274	1,449	345	1,449	448	0,26	486	0,106	628	0,809
204	2,97	275	1,473	346	1,473	450	0,242	488	0,107	629	0,81
205	3	276	1,491	347	1,491	452	0,227	490	0,109	630	0,811
206	2,991	277	1,512	348	1,512	454	0,212	492	0,111	631	0,812
207	2,916	278	1,573	349	1,573	456	0,199	494	0,114	632	0,813
208	2,874	279	1,554	350	1,554	458	0,186	496	0,117	633	0,815
209	2,895	280	1,574	351	1,574	460	0,175	498	0,123	634	0,816
210	2,738	281	1,538	352	1,538	462	0,165	500	0,129	635	0,819
211	2,653	282	1,597	353	1,597	464	0,154	502	0,133	636	0,82
212	2,516	283	1,603	354	1,603	466	0,146	504	0,138	638	0,822
213	2,422	284	1,605	355	1,605	468	0,138	506	0,145	640	0,825
214	2,307	285	1,603	356	1,603	470	0,13	508	0,153	641	0,826
215	2,164	286	1,6	357	1,6	472	0,124	510	0,162	642	0,826
216	2,066	287	1,591	358	1,591	474	0,113	512	0,17	643	0,826
217	1,966	288	1,576	359	1,576	476	0,116	514	0,179	644	0,824
218	1,868	289	1,561	360	1,561	478	0,112	516	0,188	645	0,823
219	1,778	290	1,539	361	1,539	480	0,317	518	0,197	646	0,822
220	1,682	291	1,521	362	1,521	482	0,298	520	0,207	647	0,819
221	1,623	292	1,497	363	1,497	484	0,28	522	0,217	648	0,816
222	1,563	293	1,469	364	1,469	486	0,26	524	0,226	650	0,806

223	1,511	294	1,441	365	1,441	488	0,242	526	0,237	651	0,795
224	1,463	295	1,411	366	1,411	490	0,227	528	0,249	652	0,778
225	1,414	296	1,385	367	1,385	492	0,212	530	0,263	654	0,759
226	1,388	297	1,358	368	1,358	494	0,199	532	0,275	656	0,737
227	1,365	298	1,327	369	1,327	496	0,186	534	0,289	658	0,711
228	1,346	299	1,297	370	1,297	498	0,175	536	0,303	660	0,685
229	1,331	300	1,262	371	1,262	500	0,165	538	0,318	662	0,655
230	1,321	301	1,239	372	1,239	502	0,154	540	0,335	664	0,626
231	1,317	302	1,21	373	1,21	504	0,146	542	0,35	666	0,591
232	1,319	303	1,184	374	1,184	506	0,138	544	0,365	668	0,555
233	1,321	304	1,16	375	1,16	508	0,13	546	0,381	670	0,526
234	1,329	305	1,134	376	1,134	510	0,124	548	0,399	672	0,49
235	1,34	306	1,118	377	1,118	512	0,113	550	0,417	674	0,455
236	1,351	307	1,097	378	1,097	514	0,116	552	0,432	676	0,42
237	1,364	308	1,078	379	1,078	516	0,112	554	0,447	678	0,384
238	1,381	309	1,061	380	1,061	518	0,317	556	0,462	680	0,353
239	1,401	310	1,041	381	1,041	520	0,298	558	0,476	682	0,32
240	1,427	311	1,027	382	1,027	522	0,28	560	0,488	684	0,289
241	1,451	312	1,012	383	1,012	524	0,26	562	0,5	686	0,26
242	1,482	313	0,997	384	0,997	526	0,242	564	0,514	688	0,232
243	1,514	314	0,984	386	0,984	528	0,227	566	0,528	690	0,21
244	1,548	315	0,97	388	0,97	530	0,212	568	0,543	692	0,188
245	1,587	316	0,959	390	0,959	428	0,199	570	0,558	694	0,168
246	1,615	317	0,945	392	0,945	430	0,186	572	0,574	696	0,149
247	1,647	318	0,934	394	0,934	432	0,175	574	0,59	698	0,132
248	1,677	319	0,92	396	0,92	434	0,165	576	0,608	700	0,132
249	1,71	320	0,904	398	0,904	436	0,154	578	0,627		
250	1,744	321	0,892	400	0,892	438	0,146	580	0,65		
251	1,767	322	0,876	402	0,876	440	0,138	582	0,669		
252	1,788	323	0,86	404	0,86	442	0,13	584	0,691		
253	1,795	324	0,843	406	0,843	444	0,124	586	0,713		
254	1,794	325	0,823	408	0,823	446	0,113	588	0,732		
255	1,776	326	0,806	410	0,806	448	0,116	590	0,752		
256	1,756	327	0,784	412	0,784	450	0,112	592	0,767		
257	1,727	328	0,762	414	0,762	452	0,317	594	0,767		
258	1,689	329	0,742	416	0,742	454	0,298	596	0,783		
259	1,649	330	0,717	418	0,717	456	0,28	598	0,796		
260	1,605	331	0,698	420	0,698	458	0,26	600	0,808		
261	1,578	332	0,673	422	0,673	460	0,242	602	0,818		
262	1,542	333	0,647	424	0,647	462	0,227	604	0,823		
263	1,511	334	0,623	426	0,623	464	0,212	606	0,827		
264	1,479	335	0,595	428	0,595	466	0,199	608	0,829		
265	1,447	336	0,575	430	0,575	468	0,186	610	0,83		
266	1,43	337	0,551	432	0,551	470	0,175	612	0,827		
267	1,412	338	0,528	434	0,528	472	0,165	614	0,825		
268	3	339	0,507	436	0,507	474	0,154	616	0,822		
269	3	340	0,484	438	0,484	476	0,146	618	0,818		
270	2,938	341	0,468	440	0,468	478	0,138	620	0,814		

Tableau.5. Effet du pH sur la décoloration de l'AG25.(80 μ M)

pH	2	4	7	8	10
Abs	0,884	0,919	0,888	0,936	0,906

Tableau.6. Evolution du pH de l'AG25 en fonction du temps de traitement. (80 μ M)

Temps (min)	0	15	30	60	90	120	150	180
pH	5,56	3,98	3,75	3,52	3,48	3,14	3	2,78

Tableau.7. Etablissement de la courbe d'étalonnage de l'AG25 (100 μ M)

Abs	0	0,076	0,173	0,383	0,579	0,768	0,985
C0 (μ mole/l)	0	10	20	40	60	80	100

Tableau .8. La concentration résiduelle et le taux de décoloration en fonction du temps de traitement plasmagène (80 μ M)

Abs	0,826	0,699	0,501	0,287	0,215	0,137	0,081	0,048
Temps (min)	0	15	30	60	90	120	150	180
C résiduelle	80	72,07	51,65	29,59	22,25	14,12	8,38	4,94
Ln C0/C	0	0,104	0,43	0,99	1,27	1,73	2,25	2,78
A%	0	15,37	39,34	65,25	73,97	83,41	90,19	94,18

Tableau .9. La concentration résiduelle et le taux de décoloration en fonction du temps de traitement plasmagène (160 μ M)

Temps (min)	0	15	30	60	90	120	150	180
Abs	1,76	1,53	1,227	0,835	0,576	0,381	0,298	0,178
dilution	2	2	2					
Abs	0,895	0,77	0,676	0,835	0,576	0,381	0,298	0,178
Abs*dilution	1,79	1,54	1,352	0,835	0,576	0,381	0,298	0,178
C résiduelle	160	158,78	139,39	86,092	59,38	39,28	30,72	18,35
Ln C ₀ /C	0	0,0076	0,137	0,619	0,991	1,404	1,65	2,16
A%	0	13,966	24,469	53,351	62,882	75,448	80,79	90,05
C/C ₀	1	0,9923	0,8712	0,5380	0,371	0,245	0,19	0,11

Tableau .10. La concentration résiduelle et le taux de décoloration en fonction du temps de traitement plasmagène (240 μ M)

Temps (min)	0	15	30	60	90	120	150	180
Abs	2,429	1,923	1,678	1,238	0,857	0,729	0,486	0,432
dilution	5	5	5	5				
Abs	0,586	0,45	0,396	0,26	0,857	0,729	0,486	0,432
Abs*dilution	2,93	2,25	1,98	1,3	0,857	0,729	0,486	0,432
C résiduelle	240	231,98	204,14	134,03	88,36	75,16	50,10	44,54
Ln C ₀ /C	0	0,033	0,161	0,582	0,999	1,160	1,566	1,68
A%	0	23,208	32,423	55,631	70,750	75,119	83,412	85,25
C/C ₀	1	0,966	0,850	0,558	0,368	0,313	0,208	0,185

Tableau.11.Evolution de la DCO en fonction de temps (80µM)

Temps (min)	0	15	30	60	90	120	150	180
V DCO (ml)	8,85	8,9	9	9,15	9,3	9,35	9,4	9,45
DCO (mg d'O ₂ .l ⁻¹)	91,2	86,4	76,8	62,4	48	43,2	38,4	33,6
%DCO	0	5,26	15,78	31,57	47,36	52,63	57,89	63,15
DCO/DCO ₀	1	0,94	0,84	0,68	0,52	0,47	0,42	0,36
LnDCO ₀ /DCO	0	0,054	0,171	0,379	0,641	0,747	0,864	0,998

Tableau.12.Evolution de la DCO en fonction de temps (160µM)

Temps (min)	0	15	30	60	90	120	150	180
V DCO (ml)	7,9	7,95	8,05	8,2	8,35	8,4	8,5	8,65
DCO (mg d'O ₂ .l ⁻¹)	182,4	177,6	168	153,6	139,2	134,4	124,8	110,4
% DCO	0	2,631	7,894	15,789	23,684	26,315	31,578	39,473
DCO/DCO ₀	1	0,973	0,921	0,842	0,763	0,736	0,684	0,605
Ln DCO ₀ /DCO	0	0,026	0,082	0,171	0,270	0,305	0,379	0,502

Tableau.13.Evolution de la DCO en fonction de temps (240µM)

Temps (min)	0	15	30	60	90	120	150	180
V DCO (ml)	7,05	7,15	7,2	7,3	7,4	7,55	7,6	7,7
DCO (mg d'O ₂ .l ⁻¹)	264	254,4	249,6	240	230,4	216	211,2	201,6
% DCO	0	3,636	5,454	9,090	12,727	18,181	20	23,636
DCO/DCO ₀	1	0,963	0,945	0,909	0,872	0,818	0,8	0,763
Ln DCO ₀ /DCO	0	0,037	0,056	0,095	0,136	0,200	0,223	0,269

Tableau.14.La courbe d'étalonnage du nitrate

Abs	0	0,017	0,037	0,1	0,19
C (mg/l)	0	0,5	1	2,5	5

Tableau.15.La courbe d'étalonnage du nitrite

Abs	0	0,011	0,084	0,136	0,212	0,278
C (mg/l)	0	0,046	0,23	0,46	0,69	0,92

Annexe 2: Résultats expérimentaux de la spectrophotométrie

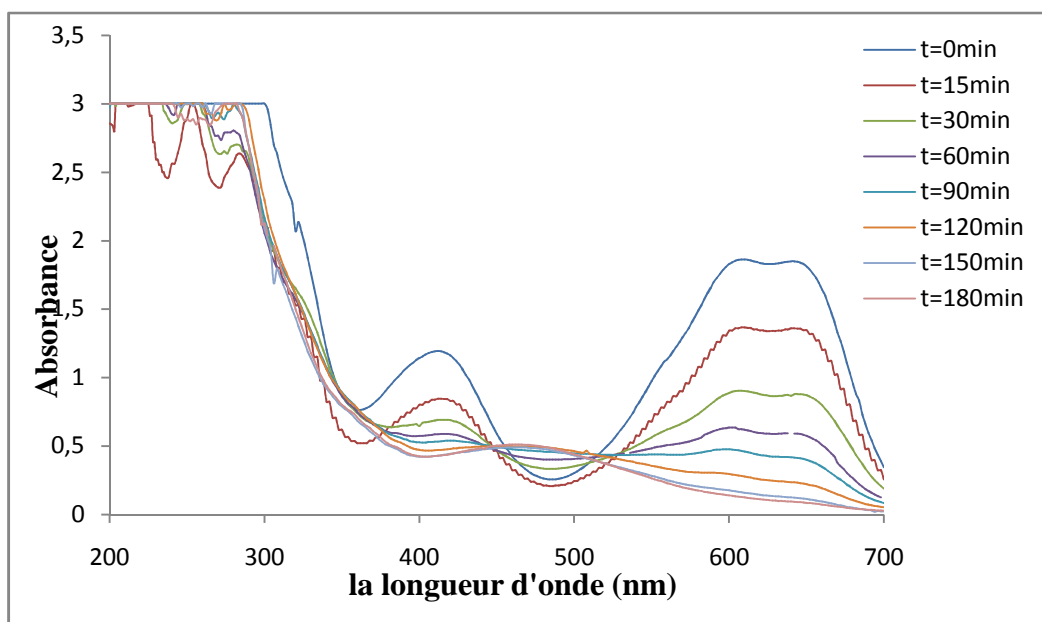


Figure .1. Spectre UV/Visible en fonction du temps de traitement par GAD (160µM).

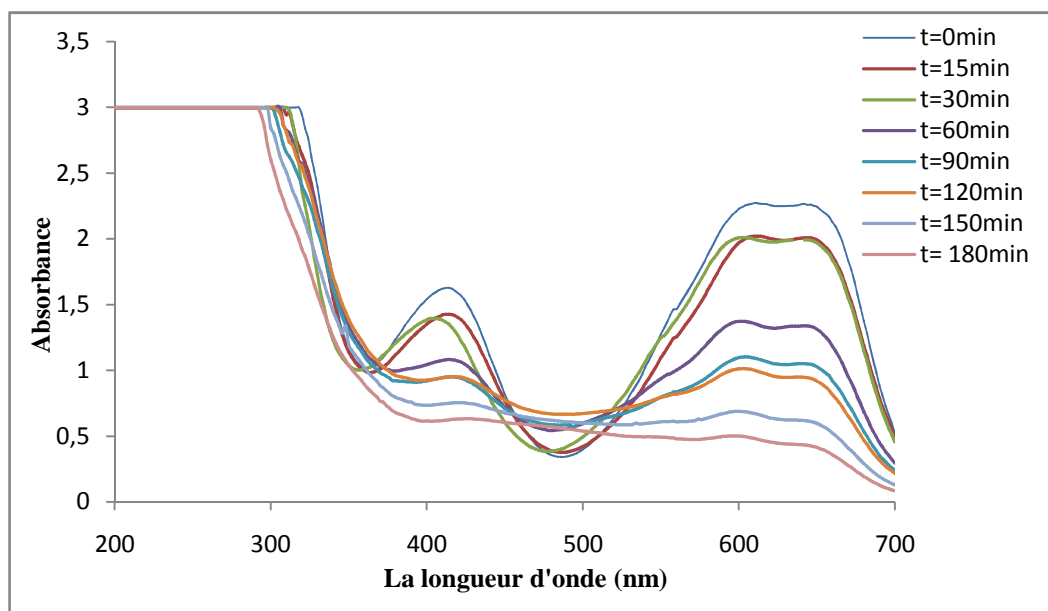


Figure .2. Spectre UV/Visible en fonction du temps de traitement par GAD (240µM).

Annexe 3 : Traitement plasma catalytique de l'AG25

Tableau.1.Optimisation de la quantité de TiO₂ (80μM)

[TiO ₂] g/l	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
DCO%	0	15,789	27,192	39,692	45,175	57,894
A%	0	52,151	59,076	64,428	71,038	78,279

Tableau.2.Plasma-disparition de l'AG25 en présence de TiO₂ (80μM)

Temps (min)	-30	0	15	30	60	90	120	150	180
Abs	0,836	0,953	0,49	0,32	0,167	0,09	0,036	0,023	0,016
C résiduelle	86,195	80	50,521	32,993	17,218	9,279	3,711	2,371	1,649
Ln C ₀ /C	-0,074	0	0,459	0,885	1,536	2,154	3,070	3,518	3,881
A%	12,277	0	48,583	66,421	82,476	90,556	96,222	97,586	98,321

Tableau.3.Plasma-disparition de l'AG25 en présence de TiO₂ (160μM)

Temps (min)	-30	0	15	30	60	90	120	150	180
Abs	1,589	1,719	1,11	0,816	0,535	0,381	0,25	0,092	0,087
Dilution	2	2	2						
Abs	0,782	0,871	0,591	0,816	0,535	0,381	0,25	0,092	0,087
A*Dilution	1,564	1,742	1,182	0,816	0,535	0,381	0,25	0,092	0,087
A%	10,21	0	32,14	53,15	69,28	78,12	85,64	94,71	95,00
C résiduelle	161,256	160	121,870	84,133	55,161	39,283	25,776	9,48	8,97
Ln C ₀ /C	-0,0078	0	0,272	0,642	1,064	1,404	1,825	2,82	2,88
C/C ₀	1,0078	1	0,761	0,525	0,344	0,245	0,161	0,059	0,05

Tableau.4.Plasma-disparition de l'AG25 en présence de TiO₂ (240μM)

Temps (min)	-30	0	15	30	60	90	120	150	180
Abs	2,251	2,395	1,789	1,348	1,197	0,818	0,598	0,398	0,366
Dilution	5	5	5	5	5				
Abs	0,575	0,557	0,413	0,316	0,263	0,818	0,598	0,398	0,366
Abs*Dilution	2,875	2,785	2,065	1,58	1,315	0,818	0,598	0,398	0,366
A%	-3,130	0	25,85	43,26	57,01	70,62	78,52	85,70	86,85
C résiduelle	296,42	240	212,91	162,90	135,58	84,34	61,65	41,03	37,73
Ln C ₀ /C	-0,21	0	0,11	0,42	0,57	1,04	1,35	1,76	1,85
C/C ₀	1,23	1	0,88	0,67	0,56	0,35	0,25	0,17	0,15

Tableau.5. Plasma-dégradation de l'AG25 en présence de TiO₂ (80µM)

Temps (min)	0	15	30	60	90	120	150	180
V DCO (ml)	8,85	8,95	9,1	9,25	9,4	9,45	9,5	9,55
DCO (mg d'O ₂ .l ⁻¹)	91,2	81,6	67,2	52,8	38,4	33,6	28,8	24
%DCO	0	10,52	26,31	42,10	57,89	63,15	68,42	73,68
DCO/DCO ₀	1	0,89	0,73	0,57	0,42	0,36	0,31	0,26
Ln (DCO ₀ /DCO)	0	0,11	0,30	0,54	0,86	0,99	1,15	1,33

Tableau.6. Plasma-dégradation de l'AG25 en présence de TiO₂ (160µM)

Temps (min)	0	15	30	60	90	120	150	180
V DCO (ml)	7,95	8,1	8,2	8,35	8,45	8,6	8,65	8,75
DCO (mg d'O ₂ .l ⁻¹)	177,6	163,2	153,6	139,2	129,6	115,2	110,4	100,8
% DCO	0	8,10	13,51	21,62	27,02	35,13	37,83	43,24
DCO/DCO ₀	1	0,91	0,86	0,78	0,72	0,64	0,62	0,56
Ln DCO ₀ /DCO	0	0,08	0,14	0,24	0,31	0,43	0,47	0,56

Tableau.7. Plasma-dégradation de l'AG25 en présence de TiO₂ (240µM)

Temps (min)	0	15	30	60	90	120	150	180
V DCO (ml)	7,05	7,15	7,2	7,35	7,4	7,55	7,6	7,8
DCO (mg d'O ₂ .l ⁻¹)	264	254,4	249,6	235,2	230,4	216	211,2	192
% DCO	0	3,63	5,45	10,90	12,7	18,18	20	27,27
DCO/DCO ₀	1	0,96	0,94	0,89	0,87	0,81	0,8	0,72
Ln DCO ₀ /DCO	0	0,037	0,056	0,115	0,136	0,200	0,223	0,318