



UNIVERSITE
Abdelhamid Ibn Badis
MOSTAGANEM

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

N° D'ORDRE : D.../2014

THESE

Présenté pour obtenir le diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option: **GENIE DES PROCEDES**

Par

HADDOU Nabila

Optimisation des paramètres plasmagènes pour le traitement
des effluents liquides

Soutenue le

30/11/ 2014 devant la commission d'examen :

Président :	Bestani Benouda	Professeur	Université de Mostaganem
Examineurs :	Rais Abdelmadjid	Professeur	Université de Sidi Belabes
	Bouberka Zohra	Professeur	Université d'Oran (USTO)
Rapporteur :	Ghezzar Mouffok Redouane	Maître de Conférences A	Université de Mostaganem
Invité :	Addou Ahmed	Professeur	Université de Mostaganem

Abréviations

J~D	Densité de flux de transfert diffusif (kg/(m ² _s))
K	Constante de vitesse de réaction (1/s) ou (L/(mol_s))
k	Coefficient de transfert de matière (m/s)
L	Longueur (m)
Q	Débit volumique (m ³ /s)
t	Temps (s)
λ	Longueur d'onde (m)
RA	Rouge Alizarine
AO7	Acide Orange 7
TiO₂	Semi-conducteur
CAP	Charbon active poudre
f	Facteur de dilution
°C	Degré Celsius
μM	Micromole
A	Absorbance
C	Concentration molaire
COT	Carbone Organique Totale
Cm	Centimètre
DCO	Demande Chimique en Oxygène
g.L⁻¹	Gramme par Litre
L	Litre
H	Heure
IRTF	Infra Rouge à Transformé de Fourier
K	Constante de vitesse d'oxydation
min	Minute

Nomenclature

POA Procède d'oxydation Avancé

UV Ultra Violet

V Volume

}

Longueur d'onde

A Coefficient stœchiométrique

BET Brunauer Emet Teller

BV Bande de Valence

C Concentration molaire

ENH Electrode Normal à Hydrogène

eV Electro Volts

u Fréquence

He Constante de Henry

INTRODUCTION GENERALE

L'eau a toujours été considérée comme une richesse rare. L'épuisement des ressources en eau et la pollution hydrique par les rejets industriels et l'activité agroindustrielle constituent une réelle menace pour l'environnement et la survie sur terre.

La protection de l'environnement constitue ainsi un enjeu économique et politique majeur incitant les autorités à trouver de nouveaux moyens d'acheminement et de traitement des eaux afin de garantir la quantité et la qualité d'eau nécessaire aux besoins domestiques et industriels.

Un des moyens conventionnel de traitement d'eau est le traitement biologique qui se base sur l'activité métabolique des microorganismes permettant le traitement et la dégradation des polluants organiques présents dans l'eau. Néanmoins, ces procédés biologiques sont inefficaces devant une charge polluante bio réfractaire. Devant cette situation d'impuissance, on a souvent recours aux procédés d'épuration physico-chimique qui en dépit de leur efficacité ne font que transférer la pollution en donnant lieu à des boues et des résidus nécessitant eux même un post traitement ce qui augmente le coût du traitement.

Des techniques simples, efficaces et peu onéreuses et qui remplissent les conditions exigées sont actuellement préconisées. Il s'agit des Procédés d'Oxydation Avancés (POA), dont l'émergence a révolutionné le domaine de traitement des eaux. Ces POA reposent sur la formation des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) ayant un fort pouvoir oxydant qui les rend capables de dégrader d'une manière non sélective et rapide les polluants organiques.

Les POA incluent divers procédés notamment les procédés plasma. En effet, les plasmas non thermique (appelé aussi plasmas « froids ») présentent une nouvelle alternative écologique et peu coûteuse. Ils permettent des traitements à des températures ambiantes et des pressions atmosphériques en plus de la production in situ de diverses espèces actives oxydantes telles que $\cdot\text{OH}^\circ$, H_2O_2 , HO^\cdot_2 , O_3 , O^\cdot_2 , etc.

Parmi les techniques permettant de générer de tel plasma, on note les décharges glissantes (Glidarc). Le « Glidarc » (décharge glissante ou arc rampant) est un procédé plasma simple et peu coûteux. La décharge glissante s'obtient en appliquant une différence de potentielle très élevée (5-10 kV) entre deux électrodes divergentes disposées symétriquement autour d'un jet gazeux d'air humide. Ce procédé assez prometteur a été efficacement couplé avec l'oxyde de titane (TiO_2) pour le traitement des rejets liquides.

Cette étude a pour objectif l'optimisation du traitement par plasma-Glidarc en modélisant la diffusion des espèces plasmagènes dans les liquides, d'une part, et en le couplant avec les particules de TiO_2 d'une autre part. Dans ce contexte, cette thèse a été divisée en cinq chapitres :

Le premier chapitre a été dédié à une synthèse bibliographique où il était question de donner des aperçus sur les différents procédés électriques de dégradation. Un accent particulier a été fait pour le réacteur Glidarc. Une section comprise dans ce chapitre explique le principe de la photocatalyse hétérogène en présence de TiO_2 .

Le deuxième chapitre a été consacré à la présentation des techniques analytiques et le matériel utilisés pour suivre l'évolution les paramètres indicateurs de pollution.

L'étude de la diffusion des espèces plasmagènes dans un liquide a été présentée dans un troisième chapitre. Un bilan de matière a été réalisé et une solution mathématique en a été déduite pour avoir une idée sur le comportement d'une entité plasma-Glifarc dans un milieu aqueux. Les résultats de la modélisation ont été confrontés aux expérimentations réalisées sur le traitement de l'eau distillée par Glidarc.

Le quatrième chapitre montre la synergie établie entre le plasma-Glidarc et les particules de TiO_2 . Ces dernières ont été utilisées seules et mélangées à un charbon actif poudre pour améliorer son activité catalytique en augmentant sa surface spécifique d'adsorption. Les résultats de ce chapitre ont fait l'objet d'une publication internationale à 'Plasma Science and Technology'.

Un dernier chapitre traite de la dégradation plasma et plasmacatalyse de l'acétate de plomb, sel soluble mais non ionisable en milieux aqueux. Le plasma a eu pour rôle la libération des ions plomb renfermés dans la molécule organométallique. Les Pb^{2+} ont été pris en charge par un procédé de précipitation chimique. Les résultats qui découlent de cette étude ont été publiés à 'Chemosphere'.

Notre travail de thèse se termine par une conclusion générale et des perspectives.

Introduction

Dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées à la dégradation des composés organiques réfractaires ou toxiques, que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour. Les POA sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) à température ambiante. Le développement des POA pour le traitement des eaux contaminées par les matières organiques, est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la rapidité de réaction des $\cdot\text{OH}$. Les radicaux libres $\text{HO}_2\cdot$ et leur base conjuguée $\text{O}_2\cdot^-$ sont également utilisés dans les processus de dégradation, mais ces radicaux sont moins réactifs que les radicaux libres hydroxyles ^[1]. Les procédés d'oxydation avancée peuvent être classés en six grandes catégories :

1. Procédés d'oxydation homogène : les radicaux sont générés par la réaction de Fenton, ozone à pH élevé ou $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$;
2. Photolyse homogène UV : ces procédés emploient la photolyse UV de H_2O_2 et/ou O_3 en solution homogène pour générer les radicaux $\cdot\text{OH}$;
3. Photocatalyse hétérogène : une source lumineuse induit des réactions photoélectrochimiques à la surface du photocatalyseur semi-conducteur tel que TiO_2 .
4. Radiolyse : des espèces $\cdot\text{OH}$, $\text{H}\cdot$, e^-_{aq} sont produites par irradiation de forte énergie (rayon-g) des solutions à traiter ;
5. Procédés électrochimiques d'oxydation : 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) ;
6. Procédés électriques : ce sont des techniques innovantes générant un plasma qui dépend de la nature du gaz vecteur utilisé. En ce qui concerne la dépollution des liquides, le plasma produit est à pression atmosphérique et à température ambiante.

Dans ce chapitre, nous présentons deux procédés générant le plasma à pression atmosphérique : la décharge couronne, la décharge à Barrière Diélectrique (DBD) et l'arc glissant (Glidarc). Une attention particulière sera accordée au dernier procédé, vu qu'il fait l'objet d'études et d'applications diverses dans ce travail de thèse.

I.1. Décharges électriques

Les procédés plasmas figurent parmi les techniques électriques innovantes en plein essor ^[1]. Ils sont bien adaptés au traitement des effluents gazeux (COV) et liquides ^[1]. L'effluvage électrique regroupe diverses techniques qui permettent de générer un gaz partiellement ionisé à pression atmosphérique, un plasma, tout en conservant une température macroscopique proche de la température ambiante. Ces plasmas particuliers, intermédiaires entre plasmas thermiques et non thermiques, ont l'avantage de présenter simultanément les propriétés d'un plasma thermique (à pression atmosphérique) et d'un plasma "froid" (basse température). L'emploi de ces plasmas "tièdes" en dépollution connaît actuellement un développement très important, du fait de la commodité de leur mise en œuvre.

L'effluvage électrique regroupe en particulier la décharge couronne, la décharge avec barrière diélectrique (DBD) qui s'apparente à la décharge couronne, la décharge luminescente à pression atmosphérique et la décharge d'arc. Toutes ces décharges sont relativement économes en énergie ($E < 10 \text{ eV}$) ⁽⁴⁾. Les plasmas d'arc glissant d'air humide développés pour la première fois en 1988 par (Czernichowski H. LESUEUR, 1988) ^[2] est le siège d'une forte production d'espèces actives (électrons, espèces excitées ou ionisés, et radicaux libres) à la température quasi ambiante. Il est d'un très grand intérêt pour l'élaboration de procédés chimiques. Ses applications concernent aussi bien le traitement de surface que la chimie en phase gazeuse, la dépollution ou la fonctionnalisation de composés organiques. Une particularité intéressante est la possibilité de traiter efficacement des effluents liquides industriels chargés de solutés organiques (Forum Technique ALSACE, 2006) ^[3].

I.2 Définition du plasma

Le terme plasma, appelé aussi « quatrième état de la matière », été utilisé en physique pour la première fois par le physicien américain Irving Langmuir en 1928. Les plasmas sont extrêmement répandus dans l'Univers puisqu'ils représentent plus de 99% de la matière connue. Il est défini comme étant un milieu gazeux plus ou moins ionisé, mais électriquement neutre ^[4,5]. Il comporte autant de charges négatives (électrons, anions) que de charges positives (cations) ainsi que des espèces non chargées (atomes, molécules et radicaux libres) qui sont à un état électronique actif ou à l'état fondamental ^[4].

C'est la présence de ces espèces excitées qui induit la réactivité chimique du plasma. En général, tout transfert d'énergie à un gaz susceptible de l'ioniser est une source de plasma ^[4].

Il peut s'agir de : (i) sources électromagnétiques (décharges électriques, champ magnétique, décharges micro-ondes, décharges Lasers), (ii) sources thermiques (flamme), (ii) et ondes de chocs [6].

I.3 Classification des plasmas

Au sein du plasma, il n'y a pas toujours un équilibre thermodynamique entre les espèces mais un état stationnaire dans lequel chaque espèce de particules a une énergie caractérisée par une température T . Celle-ci est définie par l'énergie cinétique moyenne [7]. Les espèces lourdes ont des énergies cinétiques moyennes comparables entre elles et représentées par la température macroscopique (T_g). En revanche, l'énergie des électrons peut être beaucoup plus élevée (T_e) [7]. Une classification des différents types de plasma qui repose sur l'écart entre T_e et T_g a été proposée, elle est présentée dans la figure I.1 [8].

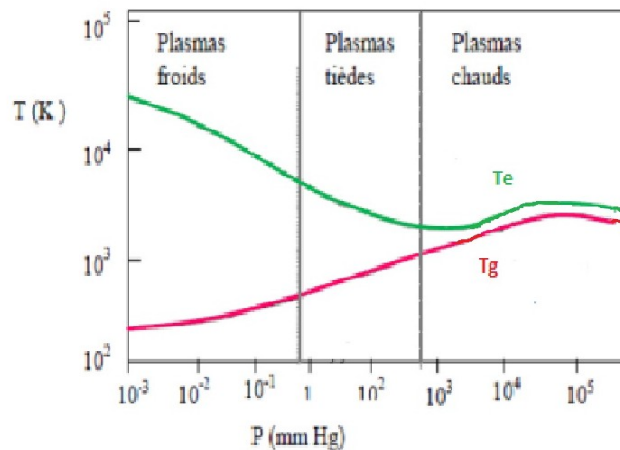


Figure I.1. Températures des électrons (T_e) et des espèces lourdes (T_g) dans un plasma en fonction de la pression [8].

Cette classification est dictée selon que l'équilibre thermodynamique local (ETL) soit établi ou non. On dit qu'un milieu est en équilibre thermodynamique local, lorsque la température des électrons est identique à celle du gaz. D'après cette figure, il existe deux grands types de plasma, les plasmas thermiques dans le domaine des hautes pressions et les plasmas froids aux basses pressions [8] :

I.3.1 Les plasmas thermiques

Les plasmas thermiques sont obtenus à hautes densités et à des températures élevées. Ils sont riches en ions et sont caractérisés par un équilibre thermodynamique local (ETL) réalisé entre les électrons et les espèces lourdes. Leurs températures avoisinent les 10000 K [9]. Ces

plasmas nécessitent des énergies considérables, et ils sont générés le plus souvent au moyen des torches à plasma et d'arcs électriques.

Ces plasmas sont générés au moyen des décharges luminescentes, des décharges micro-ondes. L'arc électrique (figure I.2) est un exemple typique cette catégorie de plasma. En effet, Le régime d'arc électrique est une décharge dite avec rupture. L'arc électrique est généré à pression atmosphérique entre deux électrodes suffisamment rapprochées et alimentées par un générateur pouvant délivrer de fortes intensités de courant et des tensions élevées^[10].



Figure I.2. Photographie d'un arc électrique.

Cette décharge est caractérisée par une densité de courant élevée (> 10A), une tension allant de 10 à 20 Volts. Les plasmas thermiques présentent certains inconvénients comme les coûts des installations, l'usure rapide des électrodes et la formation des dérivés toxiques, dans le cas du traitement des déchets. De plus l'énergie de fonctionnement est élevée.

I.3.2 Les plasmas non thermiques (froids)

Les plasmas hors équilibre thermique local ou plasmas froids sont définis à basse densité. Ils sont caractérisés par une température électronique beaucoup plus grande que la température macroscopique du gaz^[7, 11]. La température très élevée des électrons leur permet d'interagir avec les autres particules du plasma en leur conférant une grande réactivité. Ces plasmas faiblement ionisés, sont plus faciles à obtenir et plus stables à pression atmosphérique. Les électrons accélérés par le champ électrique entre en collision non élastique avec les espèces lourdes et leur transfèrent une partie de leur énergie cinétique pour donner des espèces réactives tels que : les espèces métastables, radicaux et ions. Grâce aux espèces réactives créées, ils sont très utilisés et peuvent être adaptés à plusieurs applications telles que la dépollution des liquides et des sols par exemple^[12].

Parmi les décharges électriques à pression atmosphérique on trouve par exemple : la décharge couronne, la Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) et la décharge Glidarc.

a) Décharge couronne

La décharge est classiquement établie entre une électrode active et une électrode passive (électrode reliée à la terre). L'électrode active est une pointe (ou un fil de petit diamètre) à laquelle on va appliquer un haut potentiel électrique tandis que l'électrode passive est une plaque ou une grille (Figure I.3). On obtient alors une décharge couronne volumique. La dissymétrie des électrodes conduit à un champ électrique inhomogène dans l'espace inter-électrodes ^[13].



Figure I.3. Photographie d'une décharge couronne (pointes / électrode terre) ^[13].

Dans cette configuration pointe-plaque, le champ électrique au voisinage de la pointe est intense ce qui permet l'ionisation. La région d'ionisation caractérisée par une zone bleutée, au bout et autour de la pointe, est appelé « décharge » ^[13].

b) Décharge à barrière diélectrique

Les décharges dites à barrière diélectrique se caractérisent par la présence d'un composant diélectrique (matériaux semi-conducteur ou isolant) sur au moins une des deux électrodes ^[14]. Les configurations possibles sont présentées sur la figure I.4.

Figure I.4. Différentes configurations de DBD : (A) cylindrique et (B) plane ^[14].

La présence du diélectrique permet d'éviter le passage à l'arc lors de l'établissement de la décharge. Ceci résulte de l'accumulation de charges sur le matériau isolant. Ces charges, de

même polarité que l'électrode opposée provoquent une chute du champ et une extinction de la décharge^[7]. C'est la raison pour laquelle, lorsque l'on travaille avec de telles décharges, il est impératif qu'elles soient alimentées par une tension alternative. Dans ce cas, la présence des charges va accélérer la formation des streamers par augmentation du champ dans l'alternance suivante. Les décharges fonctionnant en présence d'un diélectrique s'allument lorsque le potentiel appliqué est supérieur à la tension de claquage du gaz, le courant qui traverse l'espace inter-électrode n'est plus uniquement que du courant capacitif et la décharge se propage à travers l'espace inter-électrode sous la forme de micro décharges ou filaments.

c) Décharge glissante

Le « Glidarc » (décharge glissante ou arc rampant) est un procédé plasma simple et peu coûteux. La décharge glissante s'obtient en appliquant une différence de potentielle très élevée (5-10 kV) entre deux électrodes divergentes disposées symétriquement autour d'un jet gazeux d'air humide (figure I.5)^[15].

Figure I.5. Plasma d'arc glissant^[15].

Un arc s'amorce au minimum d'écartement des électrodes et glisse le long de celles-ci en s'allongeant sous l'effet du flux gazeux avant qu'il n'éclate en panache et qu'un nouvel arc ne se forme. Ce panache est très riche en espèces fortement réactives qui, au contact d'une surface inerte ou biologique, peuvent la modifier. Ce sont ces espèces réactives qui sont responsables en partie des propriétés chimiques et de l'effet létal du Glidarc^[16].

Le 'Glidarc' génère in situ des espèces oxydantes telles que les radicaux hydroxyles capables de dégrader le polluant cible jusqu'à minéralisation. Parmi ces espèces, le radical

hydroxyle qui joue un rôle important dans la dégradation des composés organiques vu son potentiel d'oxydation élevé ($E^\circ=2.85 \text{ V/ENH}$)^[17].

Dans les deux dernières décennies, différents prototypes de 'Glidarc' ont été développés pour le traitement des liquides. Quel que soit le type du réacteur plasmagène, le principe de production du plasma est identique. Dans sa première configuration, le 'Glidarc I' (figure I.6) permet de traiter des liquides dans une enceinte en verre à double parois, où le plasma est au contact de la surface dans une atmosphère libre.

Figure I.6. Schéma du Glidarc I- Cellule ouverte^[18].

Dans une version améliorée (figure I.7), cette cellule de réaction est munie d'un couvercle en verre permettant la récupération des espèces plasmagènes libérées pendant le traitement du liquide. Cette adaptation a permis de traiter un bon nombre de polluants organiques récalcitrants en phase aqueuse et des rejets industriels liquides. Néanmoins, elle présente des limites d'ordre techniques vis-à-vis de son extrapolation à une échelle pilote ou industrielle.

Figure I.7. Schéma du Glidarc II- Cellule fermée^[18].

Pour remédier à ces problèmes, une autre génération de ‘Glidarc’ appelée ‘Glidarc III’ (figure I.8) a été développée par Ghezzar el al. 2013^[18] pour traiter les liquides à l’état film et en régime d’écoulement continu et en système de boucles : la cellule en verre a été remplacée par une plaque inoxydable sur laquelle sont usinés des canaux rectilignes. Cette plaque constitue la partie fonctionnelle du dispositif c’est-à-dire le cœur du réacteur. Elle a la particularité d’être inclinée selon des angles différents allant de 0 à 90°. Elle est le siège de la réaction d’absorption entre le gaz ionisé (plasma) et le film liquide tombant canalisé le long des canaux. Le liquide à traiter est puisé à partir d’un réservoir grâce à une pompe péristaltique.

Le ‘Glidarc’ III a été optimisé en variant des paramètres extensifs par rapport à la configuration primitive, soient : largeur du canal, vitesse de circulation de la pompe et angle d’inclinaison de la plaque.

Figure I.8. Glidarc III- (GAD-Film tombant)^[18].

Les composantes intrinsèques du Glidarc dans ses différentes configurations sont :

- i. **Diamètre de la buse d'admission du gaz plasmagène ()**

La buse est en relation directe avec le flux de jet du gaz plasmagène. Plus il est étroit, plus les espèces actives sont mobiles et diffusent significativement dans la cible à traiter. Dans toutes les générations du 'Glidarc' = 1 mm.

ii. **Distance inter électrodes (e)**

Selon la distance entre les électrodes, le volume du panache plasmagène est plus au moins important. Ainsi, un écartement (e) de 3 mm, conduit à un volume considérable. Par contre, e = 5 mm constitue la distance maximale à partir de laquelle l'arc électrique s'éteint.

iii. **Gaz plasmagène**

Les gaz plasmagènes utilisés peuvent être l'oxygène, l'azote, l'air, etc. Dans ce travail, l'air saturé en eau a été retenu comme gaz plasmagène pour minimiser le coût de traitement et pour générer les espèces $\bullet\text{NO}$ et $\bullet\text{OH}$.

iv. **Distance électrode-surface du liquide**

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 régulier du film à l'intérieur de la rainure et éviter sa rupture. Dans ce nouveau réacteur, (d) a été fixée à 5.5 cm, cette valeur est 'suffisante' et 'nécessaire' pour avoir une meilleure diffusion des espèces plasmagènes et permettre un écoulement homogène tout au long de la plaque de circulation.

v. **Débit du gaz plasmagène (Q)**

Lorsque le débit se situe dans l'intervalle [700, 900] L h⁻¹, le panache plasmagène est rose, couleur caractéristique d'un plasma d'oxygène et les espèces plasmagènes migrent rapidement vers la cible à traiter. Au-dessous de cet intervalle, soit à 360 L h⁻¹, ce panache devient jaune pâle, couleur caractéristique d'un plasma d'azote et par conséquent, les entités actives diffusent lentement. Par contre, un débit élevé, 700-900 L h⁻¹, génère une couleur rose, caractéristique d'un plasma d'oxygène^[19].

La conception du Glidarc III pour le traitement des films liquides a nécessité l'ajout des composants suivants :

vi. **Plaque d'écoulement (Δ , α)**

La circulation du film liquide est effectuée sur une plaque fabriquée en acier inoxydable, dont les dimensions sont (L = 300 mm, ℓ = 150 mm, p = 5 mm).

Elle est le siège même de l'interaction plasma-film. Comme le montre la figure I.8, elle comporte trois canaux de longueurs identiques $L = 300$ mm et de profondeurs égales $\Lambda = 1$ mm mais de largeurs différentes soient $\Delta = 1, 2$ et 3 mm. Le canal assure un écoulement homogène, régulier et orienté du film liquide. Cette plaque peut être inclinée avec différents angles α tel que $0^\circ < \alpha < 90^\circ$.

vii. **Pompe péristaltique (ω)**

La pompe assure la continuité de l'écoulement du liquide à traiter tout au long de la rainure. La vitesse de circulation (ω) peut être commandée et ajustée selon l'échelle du dispositif et la stratégie du traitement.

viii. **Réservoir (V)**

Le liquide à traiter est emmagasiné dans un réservoir de capacités volumiques variable, voire illimité.

Le tableau I.1 résume les paramètres fonctionnels du 'Glidarc' dans ses différentes configurations.

Tableau I.1. Paramètres fonctionnels des différentes générations de Glidarc^[18].

Paramètres fonctionnels	Décharge glissante GAD		
	GAD I	GAD II	GAD- FF
Diamètre de la buse (mm)	2	1	1
Distance inter électrode e (mm)	3	3	3
Distance électrode-film d (cm)	5	5	5.5
Débit de l'air humide Q (L h ⁻¹)	975	700-900	700
Vitesse de recirculation (L h ⁻¹)	0	0	1
Épaisseur de la couche limite δ (mm)	40	40	2
Volume à traiter (mL)	125	180-300	Illimité
Circuit électrique	9000 Volts/100 mA	9000 Volts/100 mA	9000 Volts/100 mA
Nature du réacteur	Pyrex glass. Open device	Pyrex. Glass Closed device	Steel plate
Disposition de la décharge	Vertical	Vertical	Horizontal
Nature de l'écoulement	Stationnaire	Stationnaire	Dynamique
Angle d'inclinaison de la plaque (degrés)	-	-	45
Largeur du canal (mm)	-	-	3
Réfrigération	Avec	Avec	Sans
Forme du liquide à traiter	Cylindrique	Cylindrique	Film tombant

Un autre dispositif Glidarc a fait l'objet d'applications sur des substrats liquides. Il s'agit du Glidarc « spray » développé par Ch. M. Du et al (2006)^[20].

Son principe de base est similaire au réacteur 'Bach' (Glidarc II) à deux électrodes. La figure I.9 illustre le schéma de ce réacteur.

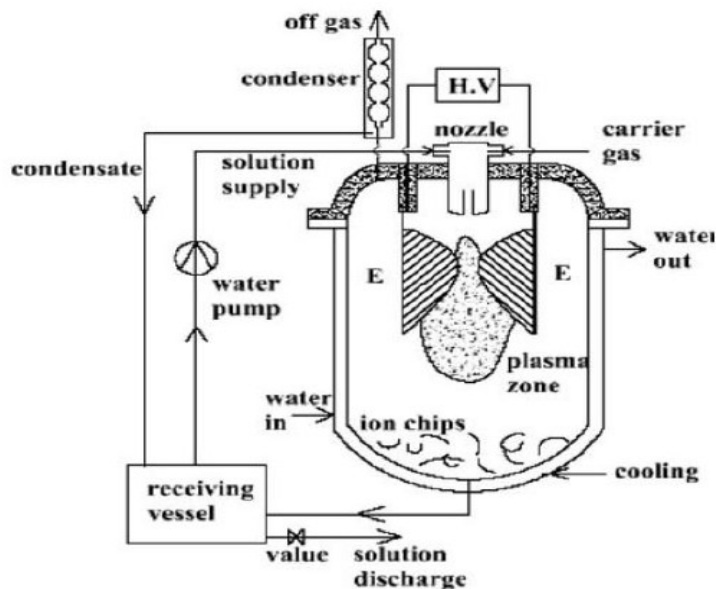


Figure I.9. Glidarc « spray »^[20].

La cellule de traitement est plus volumineuse (2,5 L) et la distance inter-électrodes est de 3 mm. La solution à traiter est introduit dans la décharge sous forme de « spray » par l'entremise d'un atomiseur ayant un diamètre de 0,33 mm.

Les différents prototypes présentés et autres qui n'ont pas été cités, donnent naissances aux mêmes espèces plasmagènes actives dans la zone de décharge et sont réactives avec les substrats solides, liquides, gazeux et les micro-organismes ainsi que les cellules vivantes. Cette réactivité est fortement influencée par des paramètres physiques et chimiques.

I.4. Paramètres influençant la formation des espèces en phase gazeuse

La production des espèces réactives dans un plasma dépend de la puissance injectée dans la décharge et de la nature du gaz plasmagène utilisé^[7].

I.4.1 Puissance injectée

Pour générer une décharge plasmagène, le premier geste technique à effectuer c'est mettre les deux bornes d'électrodes sous tension, ce qui va engendrer une puissance électrique. Certaines décharges nécessitent un apport élevé en puissance et d'autres n'ont besoin que de faibles apports énergétiques, ce qui affecte la variation de la thermique de la décharge. La température influence drastiquement la nature, la réactivité et la stabilité de certaines espèces. Les travaux de B. Eliasson et al (1991)^[21] ont montré que pour une densité d'énergie faible correspondant à des températures faibles, on produirait majoritairement l'ozone au dépend des oxydes d'azotes. Quand la densité d'énergie augmente (température élevée), la production d'ozone dans la décharge diminue : à forte énergie, la production des oxydes d'azotes est favorisée.

I.4.2 Nature du gaz plasmagène

La nature des espèces générées par la décharge est directement liée à la composition du gaz plasmagène utilisé [7]. Pour l'oxygène, on produirait les espèces oxygénées telles que le radical O[•], l'ozone (O₃), etc. Par contre, si l'on utilise de l'air sec (N₂+O₂), on aura une interaction entre les molécules de l'azote et de l'oxygène pour former des espèces tels que : O[•], O₃, NO_x, N[•], [•]NO, etc. Si la décharge est établie dans l'air humide, d'autres interactions supplémentaires entre l'O₂, le N₂ et le H₂O peuvent exister et favoriser par la suite la formation de nouvelles espèces très réactives telles que : les radicaux [•]OH et [•]OH₂ [22].

I.5. Plasmachimie - Réactivité

Sous l'effet donc d'un champ électrique généré entre au moins deux électrodes, on parvient à produire des électrons qui sont vecteurs des réactions d'amorçage et de formation des espèces au sein d'une décharge plasma thermiques non thermiques. Les différents types de réactions qui se produisent au sein du plasma peuvent donc se regrouper en termes de réactions d'excitation, d'ionisation, de dissociation, de recombinaison et d'autres. Ces réactions se regroupent en deux grands processus [7, 23] :

I.5.1 Processus primaire (Processus physique)

Dans ce processus, ce sont des phénomènes purement physiques qui se déroulent dans la décharge plasma. Des réactions d'ionisations et d'excitation ont lieu et sont initiées par les électrons produits en appliquant une différence de potentiel appropriée, suivie des réactions de transfert de charge et la propagation du streamer. La durée des phénomènes du processus primaire est de l'ordre de la nanoseconde (ns). L'efficacité de ce processus est fonction de la nature de la décharge, du type du courant utilisé, des formes et de la nature des électrodes. Les principales espèces résultantes du premier processus en ce qui concerne les plasmas atmosphériques sont les électrons, des radicaux atomiques et des espèces ioniques [7,23].

I.5.2 Processus secondaire (Processus chimique)

Une fois formées, les espèces produites dans le premier processus interagissent chimiquement entre elles pour donner lieu à des espèces actives et réactives par des réactions radicalaires durant un temps proche d'une milliseconde (ms). Une fois créées en phase gazeuse, elles peuvent se transférer en phase liquide pour former d'autres espèces réactives nouvelles et/ou d'accroître la concentration de certaine espèces [7]. Dans ce sens, le processus complémentaire

serait que les espèces générées viennent interagir avec un liquide. On assiste ici à un troisième processus, qui lui aussi assimilé à un processus chimique.

I.5.3 Processus tertiaire

Dans cette partie, nous donnons les différentes réactions plasmagènes se déroulant dans un milieu liquide, utiles pour la compréhension des résultats de cette thèse. La figure I.10 illustre sommairement le déroulement des trois processus en question.

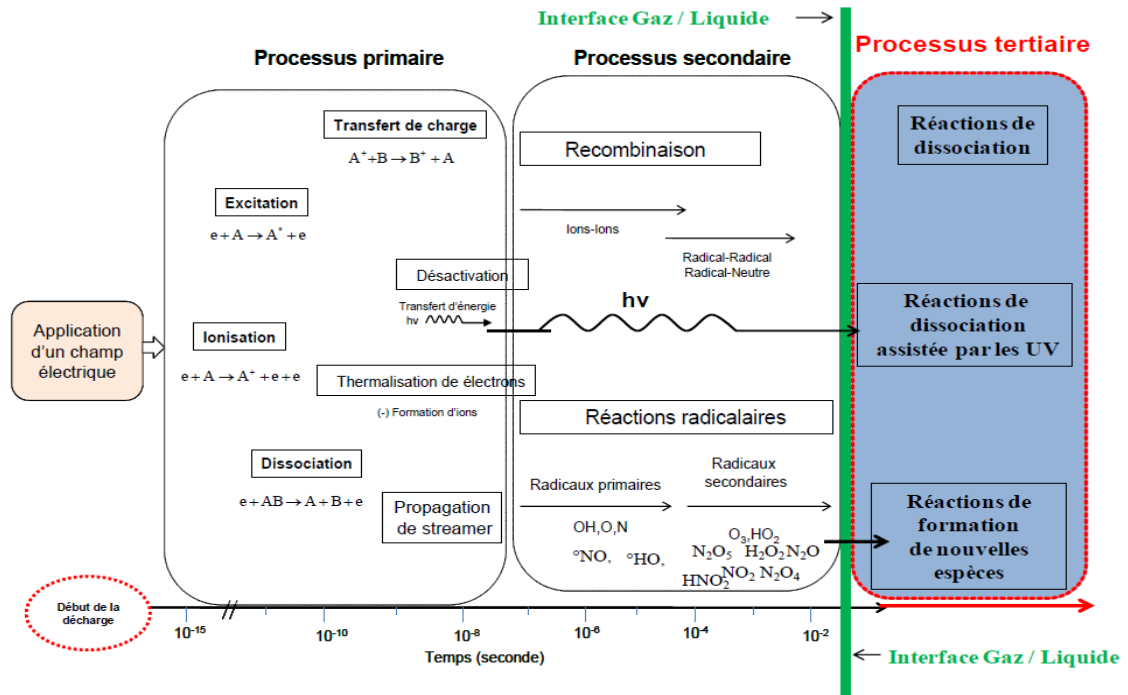


Figure I.10. Mécanisme de formation des espèces en phase plasma et liquide [7].

Il est important à signaler que le phénomène de transfert des espèces dans le liquide est régi par la règle de solubilité/volatilité exprimée par la loi de Henry [24].

$$(Eq.I.1)$$

Où, C_l et C_g sont les concentrations respectives du soluté dans la phase liquide et dans la phase gazeuse en (mol m^{-3}), et H_e représente la constante de Henry.

Dans la partie qui suit, nous détaillons les réactions plasmagènes qui se déroulent dans la phase gaz. Les espèces neutres, O , O_3 , NO , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5 , HNO_2 et HNO_3 formées dans le plasma diffusent dans la phase aqueuse. La figure I.11 récapitule les différents mécanismes de migration des espèces plasmagènes dans une phase liquide [7]:

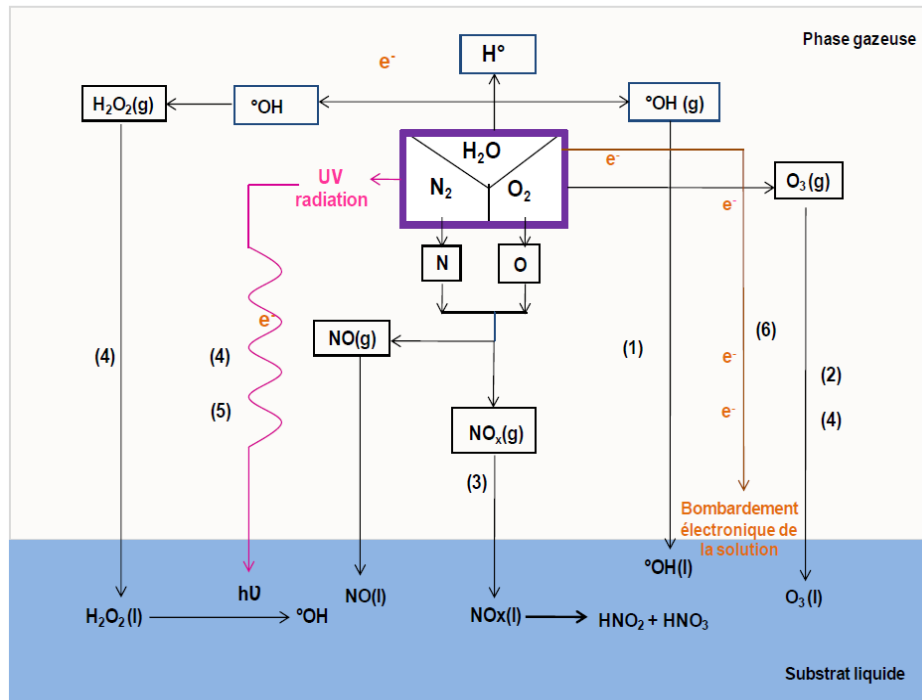


Figure I.11. Mécanismes de transfert des espèces plasmagènes en phase liquide [7].

Une fois en solution, ces espèces engendrent des réactions dont certaines sont analogues à celles présentes dans le plasma.

La génération du plasma à partir de l'air humide est principalement due aux collisions élastiques et inélastiques entre les particules. Ces collisions engendrent plusieurs processus : excitation, désexcitation, ionisation, dissociation, recombinaison et transfert de charges. La décharge dans un système ($\text{N}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$) donnerait les espèces suivantes : N_2 , $\bullet\text{NO}$, NO_2 , N_2O_4 , $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{OH}_2$, H_2 , H_2O_2 , $\bullet\text{H}$, $\bullet\text{O}$, O , O_3 .

a) Radicaux

En solution aqueuse les espèces et donnent diverses réactions dont beaucoup sont communes aux réactions présentes en phase gazeuse. Le peroxyde d'hydrogène est synthétisé par couplage radicalaire entre deux radicaux [24].

$$k_1 = 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (1)^{[6]}$$

$$k_2 = 2.10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (2)$$

Le peroxyde d'hydrogène convertit et

$$k_3 = 5.107 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (3)^{[25]}$$

Les radicaux disparaissent via la réaction (4)

$$k_4 = 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (4)^{[25]}$$

Le radical est un acide de $pK_5 = 4,8 - 4,9$. Sa dissociation fournit l'ion superoxyde qui accélère la production de peroxyde d'hydrogène par les réactions (5), (6) et (7).

$$pK_5 = 4,8-4,9 \quad (5)^{[25]}$$

$$k_6 = 5 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (6)^{[25,26]}$$

$$k_7 = 3,98 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (7)^{[27]}$$

Le pKa du couple (H₂O₂/ est de 11,6. L'ion est également oxydé par le radical

$$k_8 = 8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (8)^{[27]}$$

b) Oxydes d'azote et acides HNO₂ et HNO₃

En présence de vapeur d'eau, les oxydes NO₂, N₂O₄, et N₂O₅ s'hydratent rapidement en milieu aqueux pour générer les acides HNO₂ et HNO₃ ^[28-31].

$$K_9 = 6,5 \cdot 10^4 \quad (9)$$

$$K_{10} = 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (10)$$

$$(11)$$

NO et NO₂ peuvent donner N₂O₃ qui s'hydrolyse en HNO₂.

$$K_{11} = 1,3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \quad (12)$$

$$K_{12} = 5,3 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1} \quad (13)$$

c) Réactions de NO avec les radicaux et

Le monoxyde d'azote donne de l'acide nitreux par addition avec et des peroxydinitrites par réaction avec .

$$K_{13} = 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (14)$$

$$K_{14} = 3,7 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (15)$$

L'acide peroxydinitreux d'un pK₁₅ de 6,8 peut se dissocier en NO₂ et ou s'isomériser en acide nitrique (réaction 18)

$$K_{15} = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (16)$$

$$(17)$$

$$K_{16} = 2 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (18)$$

Dans le cas où le liquide à traiter serait des composés organiques, les espèces ci-dessous montrées peuvent les oxyder. Le $\cdot\text{OH}$ étant donné le plus réactif et le moins sélectif ^[32,33] des espèces radicalaires, il est le plus redouté pour la dégradation des polluants organiques. D'autres espèces sont susceptibles de faire de même, mais avec un degré moindre. Il s'agit des espèces radicalaires: $\cdot\text{O}$, $\text{O}^{\cdot-}_2$, $\cdot\text{NO}$, $\cdot\text{NO}_2$ ^[34] et des composés stables: N₂O₄, N₂O₃, les NO_x et particulièrement le peroxydinitrite. Les radiations UV et les électrons contribuent efficacement dans le procédé d'oxydation, soit par leur action direct sur le substrat ou par synergie avec les autres espèces plasmagènes.

I.6. Dégradation des composés organiques par plasma-Glidarc

Plusieurs travaux ont pu mettre en avant la réactivité des espèces issues du plasma-Glidarc et ainsi le recommander comme une alternative à la dépollution des effluents liquides. L'action oxydante du plasma-Glidarc sur des Polluants Organiques Persistants (POPs) en phase aqueuse est reportée sur le tableau I.2.

Tableau I.2. Exemples de dégradation de POP par plasma-GAD.

Type de polluant		Prototype de GAD	Concentration du POP	Temps de traitement (min)	Taux de dégradation
Colorants synthétiques	OII	gas-liquid gliding arc discharge	500 mg. L ⁻¹	20	96,35%
	AO 7		180 M	125	99 %
	alcaloïde		7,47 × 10 ⁻⁴ M	300	50%
	AG25	GAD-TiO ₂	100 μM	15	100%
Bis Phénol A			120 μM	60 min	54%

Nous remarquons que le Glidarc a été couplé avec succès avec des catalyseurs : (i) en phase hétérogène en présence du semi conducteur TiO₂ degussa P25 et (ii) en phase homogène en adoptant la réaction de Fenton. Une synergie accrue a été constaté lors du couplage du Glidarc avec les deux POA. En effet, le plasma issu de la décharge glissante comporte des rayons UV, qui d'une part sont utilisés par le substrat comme apport d'énergie pour la casser d'avantage, et d'une autre part pour être utilisé dans le la mise en marche du mécanisme propre à la photocatalyse.

I.7. Photocatalyse

Le concept de la dégradation photocatalytique est simple, un semi-conducteur solide stable est irradié pour stimuler des réactions à l'interface solide/liquide. L'excitation photonique conduit à la création de paires électrons (e⁻)- trou positif (h⁺) résultant du passage des électrons de la bande de valence (BV) du semi-conducteur à la bande de conduction (BC) à travers la bande interdite (BI). Ces paires (e⁻/h⁺) sont des systèmes oxydoréducteurs puissants qui conditionnent l'habilité des catalyseurs à détruire la plupart des polluants organiques adsorbés sur leurs surfaces. Il existe plusieurs semi-conducteurs, mais le plus utilisé reste le dioxyde de titane car il dispose d'une large BI profondément nouée dans la bande de valence. La figure I.12 montre les différents semi-conducteurs utilisés en photochimie.

Figure I.12. Structure électronique des différents semi-conducteurs.

Le dioxyde de titane existe sous différentes formes cristallographiques : le rutile, l'anatase, la brookite, et un grand nombre de phases obtenues sous hautes pressions : (i) le rutile est un isolant qui a un réseau tétraédrique de cations, (ii) l'anatase est une structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irréguliers, (iii) la brookite est orthorhombique avec une structure plus complexe.

Le dioxyde de titane est employé comme un pigment blanc. A l'état naturel, il est coloré parfois même en noires, à cause de la présence d'impuretés comme le fer.

Imprégné avec quelques complexes de métal, il a été très étudié comme catalyseur pour une photo-décomposition de l'eau. L'irradiation par UV d'une interface gaz/solide du TiO_2 microcristallin en présence de l'eau et du dioxyde de carbone mène à la formation du CO , H_2 et CH_4 . L'anatase et le rutile ont une activité photocatalytique intéressante. Toutefois, l'anatase est la forme la plus active car il a une bande interdite de 3,23 eV (385 nm) ; alors que le rutile, sa bande interdite est de 3,02 eV (411 nm). Dans certaines recherches, le TiO_2 est traité chimiquement afin d'accroître sa réactivité en abaissant sa bande interdite.

I.7.1 Principe de la photocatalyse en présence de TiO_2

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du TiO_2 par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieur à 400 nm. Le mécanisme de fonctionnement d'un catalyseur est représenté sur la figure I.13.

Figure I.13. Mécanisme d'excitation et de fonctionnement d'un catalyseur.

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

(I.19)

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

(I.20)

(I.21)

(I.22)

La recombinaison des charges trou positif/électron est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode, d'autant plus que la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9%.

Dans un photoréacteur, la vitesse de réaction initiale est directement proportionnelle à la masse du catalyseur introduite. Cependant, à partir d'une certaine valeur, cette vitesse devient indépendante car lorsque la concentration en catalyseur est élevée, un effet écran est produit, empêchant la lumière d'atteindre le cœur du réacteur. Ce phénomène provoque la désactivation du catalyseur, et par conséquent la diminution de la vitesse de réaction.

L'étude de conception d'un réacteur nécessite donc la connaissance de la quantité optimale de catalyseur pour laquelle la vitesse de réaction est supérieure. Cette vitesse dépend, aussi, de la géométrie et des conditions de travail du photoréacteur.

La figure I.14 présente le principe d'adsorption, d'oxydation et de désorption d'une molécule organique sur un film de catalyseur fixé sur un support ^[35].

Figure I.14. Mécanisme de dégradation d'une molécule organique.

En photocatalyse, les lampes à arcs ainsi que les lampes fluorescentes sont fréquemment utilisées. Quant aux lampes à mercure ou au xénon, elles offrent un spectre d'émission très proche du spectre solaire et émettent peu de chaleur par rapport aux autres lampes (incandescence et laser) [36,37, 38].

I.7.2 Principe du procédé Fenton

Le mécanisme de la réaction Fenton est connu depuis très longtemps (1894) [39], il consiste à mettre en présence deux réactifs, le fer ferreux (Fe²⁺) et le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). L'oxydation du Fe²⁺ par H₂O₂ conduit à la formation de radicaux hydroxyles HO° en milieu acide (pH ≤ 3) suivant la réaction II.11 (réaction Fenton sombre) :



Seulement, il est primordial d'optimiser les concentrations initiales du H₂O₂ et du Fe²⁺ par rapport au soluté organique afin d'éviter d'autres réactions compétitives (I.24 et I.25) qui consomment les radicaux hydroxyles formés par la réaction (I.23) [39]:



D'autres intermédiaires peuvent aussi être formés et contribuer à l'oxydation des composés organiques tels que les ions ferryles $Fe^{IV}O^{2+}$ [40].

Le Fe^{3+} formé suivant la réaction peut aussi catalyser la décomposition du H_2O_2 et produire le HO° . Seulement, la vitesse de décomposition ainsi que la vitesse d'oxydation des solutés organiques sont plus faibles que celles observées dans le système Fe^{2+}/H_2O_2 .

L'un des inconvénients du système Fenton est son coût relativement élevé car il consomme énormément de réactifs Fe^{2+} et H_2O_2 . A cet effet, un nouveau procédé assurant la production *in situ* du réactif Fenton par voie électrochimique a été développé. L'approche consiste à employer une cellule électrochimique avec des électrodes en fer (cathode et anode).

L'anode est une électrode sacrificielle qui délivre le fer à la solution alors que la cathode fonctionne comme une électrode inerte pour la réduction de l'eau comme il est illustré dans la réaction :

(I.26)

Ce système est appelé électro-Fenton. Le peroxyde d'hydrogène qui est soit ajouté à la solution, soit produit *in situ* suivant la réaction (I.24) réagit avec le Fe^{2+} (réaction Fenton sombre (I.27) :

(I.27)

Dans certains travaux le fer ferreux (Fe^{2+}) n'est pas produit mais ajouté à la solution et l'électrode est utilisée pour produire du peroxyde d'hydrogène.

L'irradiation du réactif Fenton par une source lumineuse (UV et solaire) permet d'améliorer l'efficacité du système, elle est appelée « photo-Fenton ». Son principe consiste en une régénération des ions Fe^{2+} à partir des Fe^{3+} obtenus de la réaction (I.23). La reformation du Fe^{2+} se fait suivant la réaction:

(I.28)

La photo Fenton crée des réactions en boucle dans le milieu aqueux jusqu'à consommation totale du peroxyde d'hydrogène. Sachant que la profondeur de la pénétration de la lumière est élevée, l'avantage principal du procédé photo-Fenton est sa sensibilité à la lumière pour des longueurs d'onde supérieures à 600 nm soit environ 35% des irradiations solaires.

Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la description des différents dispositifs générant des plasmas froids à pression atmosphérique. L'accent a été mis sur le Glidarc puisque nous l'avons utilisé dans la présente thèse. Les caractéristiques du plasma, sa production et les

mécanismes de génération des espèces actives ainsi que l'historique du réacteur ont été brièvement abordé dans ce chapitre. Une liste exhaustive des différents travaux réalisés sur le Glidarc pour le traitement des polluants organiques persistants a été réalisée dans le but de montrer l'efficacité et l'opportunité du procédé dans le traitement des eaux.

Comme nous l'avons décrit, le Glidarc a été couplé avec la photocatalyse en phase hétérogène et homogène. Dans ce sens, une description concise a été donnée aux deux procédé d'oxydation avancé soient : la photocatalyse en présence de TiO₂ et le procédé Fenton.

Le chapitre suivant, présentera les techniques analytiques utilisées pour le suivi des différents traitements plasmagènes réalisés par Glidarc II.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] B. H. J. BIELSKI, D. E. CABELLI, R. J. ARUDI, A. B. ROSS "Reactivity of HO₂/O₂⁻ radicals in aqueous solution". J. Phys. Chem. Ref. Data, 14, 1041-1100, **1985**.
- [2] H. LESUEUR, A. CZERNICHOWSKI, J. CHAPELLE, « Dispositif de génération de plasma basse température par formation de décharges électriques glissantes », Brevet français F. Pat, 2639172, **1988**.
- [3] Forum Technique ALSACE, « Traitement des effluents par les biotechnologies », Visite chez Europe Environnement Forum à l'Embarcadère à Viux-Thann, **2006**.
- [4] F. ABDELMALK, « Plasmachimie des solutions aqueuses. Application à la dégradation des composés toxiques », thèse de doctorat, Université de Mostaganem, **2003**.
- [5] I. Langmuir « Electrical discharges in gases at low pressures » z. Physik, vol. 46, p271-299, **1927**.
- [6] S. HAMMAMI « Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée : Application à la dépollution des rejets industriels » thèse de doctorat en co-tutelle université de Paris-Est (France) **2008**.
- [7] S. YSODHARAN, « Supercritical water oxidation: An environmentally safe method for the disposal of organic waster », CURRIN SCIENCE, 82, (9), pp.1112-1122, **2002**.

- [8] K. LIN, W.J. COOPER, M.G.NICKELSEN, C.N.KURUCZ, T.D. WAITE, « Decomposition of aqueous solutions of phenol using high-energy electron beam irradiation : a large scale study », APPLIED RADIAT. ISOT, 46, 12, pp.1307-1316, **1995**.
- [9] A.M.POINTU, J. PERRIN, J. JOLLY, « Plasma froid de décharge, Propriétés électriques », Techniques de l'ingénieur, Traité :Génié électrique D2, Edition Technip, **2000**.
- [10] J. LARBRE « Décontamination de surface par un procédé plasma froid à pression atmosphérique » Thèse de Doctorat, Université de Paris sud-XI, 128p, **2006**.
- [11] A.M.POINTU, J. PERRIN, J. JOLLY, « Plasma froid de décharge, Application et diagnostic », Techniques de l'ingénieur, Traité :Génié électrique D2, Edition Technip, **2000**.
- [12] F. Damerval, «Essais de destruction électrolytique du TBP et du n-dodécane, Synthèse résines-solvants», S.T.M.I., Ref DEP/FD/ST/NT93052, 20/08/**1993**.
- [13] A.Doubla « Propriétés oxydo-réductrice des plasmas non thermiques d'air humide : application à la dépollution des eaux et à la corrosion de matériaux métalliques. HDR, Université de Rouen, Rouen (France), **2002**.
- [14]J.Larbre «Décontamination de surface par procédé plasma froid à pression atmosphérique » Thèse. Université Paris Sud - XI, Paris (France), **2006**.
- [15] A. Fridman, Plasma Chemistry, United States of America, Cambridge University Press, 978p, ISBN-13 978-0-521-84735-3,**2008**.
- [16] K. Meguernes, J. Chapelle, A. Czernichowski, 11th Int. Symp. Plasma Chem., (Loughborough, Grande Bretagne), Ed. J. Harry, 2, p710-715, **1993**.
- [17] G. U. BUXTON, C. L. GREENSTOCK, W. P. HELMAN, A. B. ROSS « Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO[•]/O^{•-}) in aqueous solution ». J. phys. Chem. Ref. Data, 17, 2, 513-759, **1988**.
- [18] M.R. GHEZZAR, N. SAÏM, S. BELHACHEMI, F. ABDELMALEK, A. ADDOU « New prototype for the treatment of falling film liquid effluents bygliding arc discharge part I: Application to the discoloration anddegradation of anthraquinonic Acid Green25 ».Chemical Engineering and Processing 72, 42– 50, **2013**.
- [19] B. Benstaali, « Etude des propriétés chimiques des espèces OH[°] et NO[°] créés par plasma non thermique d'air humide de type Glidarc. Application au traitement des aciers inoxydables », Thèse de Doctorat, Université de Sidi Bel-Abès, **2000**.
- [20] Ch. M. Du, J. H. Yan, B. Cheron, « Degradation of 4-chlorophenol using a gas-liquid gliding arc discharge plasma reactor », Plasma Chem. Plasma Process. 27 (15), 635–646, **2007**.

- [21] B.Eliasson , U. Kogelschatz, *IEEE Trans. Plasma Sc*, 19, **1991**.
- [22] B. BENSTAALI, thèse de doctorat, « Etude des propriétés chimiques des espèces OH° et NO° créées par un plasma non thermique d'air humide de type glidarc Application au traitement d'aciers inoxydables », **2001**.
- [23] D. MOUSSA, « Destruction du tributylphosphate par effluage électrique. Utilisation d'une réaction à décharge glissantes », thèse de doctorat, université de Rouen, France, **1999**.
- [24] E. Badareu, I. Popescu, « Gaz ionisé et décharges électriques dans les gaz », Ed. Dunod, Paris, **1965**.
- [25] Y. Itikawa, M. Hayashi, A. Ishimura, K. Onda, K. Sakimoto, K. Takayanagi, M. Nakamura, H. Nishimura, T. Takayanagi, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 15(3), 985-1010, **1986**.
- [26] T. J. Dolan, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 26, 4-8, **1993**.
- [27] R.B. Cordaro, K.C. Hsieh, L.C. McIntyre, *J. Phys. B : At. Mol. Phys.*, 19, 1863-187, **1986**.
J. Mack, R. James, R. Bolton, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 128 : 1-13, **1999**.
- [26] A.J. Sweeney and Y.A. Liu, *Ind. Eng. Chem. Res*, 40 :2618-2627, **2001**.
- [27] J. Dzenkel, J. Theurich, DW Bahnmann, *Environ.Sci.Technol.*, 33 (2) :294-300, **1999**.
- [28] D. Vione, V. Maurino, C. Minero, E. Pelizzetti, *Chemosphere*, 45 : 903-910, **2001**.
- [29] J. Van Durme , J. Dewulf , W. Sysmans, C. Leys, H. Van Langenhove, *Chemosphere*, 68 : 1821-1829, **2007**.
- [30] L. Wang, X. Jiang, Y. Liu, *Journal of Hazardous Materials*, 154:1106-1114, **2008**.
- [31] J.L. Brisset , D. Moussa, A. Doubla, E. Hnatiuc, B. Hnatiuc G K Youbi, JM Herry, M. Naïtali, and M.N.B Fontaine, *Ind. Eng.Chem.Res.*, 47 :5761-5781, **2008**.
- [32] Y. NAGATA, M. NAKAGAWA, H. OKUNO, Y. MIZUKOSHI, B. YIM, Y. MAEDA, « Sonochemical degradation of chlorophenols in water », *ULTRASONICS SONOCHEM*, 7, pp.115-120, **2000**.
- [33] K. ATTALI, « Wastewater depollution by photocatalytic and biodegradation processes », eau et développement durable, université Hassan II, Maroc, **2002**.
- [34] F.J. RIVAS, F.J. BELTRAN, B. ACEDO, « Chemical and photochemical degradation of acenaphthylene. Intermediate identification », *J.HAZARD. MATERIAL*, 75, pp.89-98, **2000**.
- [35] D. BONNEFONT-ROUSSELOT, « Oxydation des lipoprotéines et mécanisme d'action des antioxydants : apport de la radiolyse gamma », *Annales de Biologie Clinique*, 57, 4, pp.409-416, **1999**.

[36]N.K. VEL LEITNER, P. BERGER, P. GEHRINGER, « γ -irradiation for the removal of atrazine in aqueous solution containing humic substances », *RADIAT.PHYS.CHEM*, 55, pp.317-322, **1999**.

[37]S. SCHID, P. KRAJNIK, R. M.QUINT, S. SOLAR « Degradation of monochlorophenols by γ -irradiation », *RADIAT. PHYS.CHEM.* 50, 5, 493-502, **1997**.

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons le dispositif expérimental du Glidarc utilisé dans cette thèse, pour le traitement des solutions aqueuses de polluants organiques réfractaires. Nous exposons brièvement les différentes techniques analytiques qui ont servi pour suivre l'évolution des différentes entités entrantes (in) et sortantes (out) du procédé Glidarc.

II.1. Glidarc

Le dispositif utilisé dans ce travail est un Glidarc de deuxième génération (Glidarc II). Ses principaux paramètres de fonctionnement sont résumés dans le tableau II.1 ^[1].

Tableau II.1. Paramètres De fonctionnement du Glidarc II.

Gaz plasmagène	Air humide
Débit du gaz plasmagène (m ³ h ⁻¹)	900
Volume du liquide à traiter (mL)	500
Distance électrode-cible (cm)	3,5
Diamètre de la buse (mm)	1

Le Glidarc II que nous avons utilisé tient compte des spécificités du travail que nous présentons dans cette thèse. Il a été spécialement conçu pour mener à bien les expériences de ce travail et d'en tirer les meilleures conclusions. La figure II.1 montre une photographie du réacteur utilisé.

Figure II.1 Photographie du Glidarc II ^[2].

Le volume du liquide à traiter est plus important et la distance électrode-cible est plus grande par rapport aux réacteurs utilisés dans les travaux antérieurs de notre laboratoire et de ceux des autres chercheurs.

II.2. Techniques physico-chimiques d'analyse

Les analyses physico-chimiques effectuées ont concernées les espèces plasmagènes dans la phase liquide et les polluants en solution avant et après traitement par plasma-Glidarc. Quelques caractérisations de base ont été réalisées sur des matériaux commerciaux type oxyde de titane (TiO₂ Degussa P-25) et charbon actif poudre (Merck).

Dans ce qui suit nous donnons un aperçu global sur l'ensemble des techniques utilisées dans ce travail :

II.2.1 Spectrophotométrie UV/Visible ^[3]

L'absorption des radiations lumineuses par la matière dans la plage spectrale s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, soit entre 180 et 1 100 nm. Cette gamme d'onde a été largement abordée dans son côté fondamental. Cette partie du spectre est désignée par l'« UV/Visible ». Elle apporte peu d'informations structurales, par contre, beaucoup d'applications en analyse quantitative. Les calculs de concentration qui découlent de la loi de 'Beer-Lambert' (Eq.II.1) ont donné naissance à la méthode connue sous le terme général de colorimétrie. L'UV/Visible est divisé en trois plages de longueurs d'onde appelées proche UV (185-400 nm), visible (400-700 nm) et très proche infrarouge (700-1100 nm).

Où :

T : transmittance de la solution (sans unité) ;

A : absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité) ;

ϵ_{λ} : coefficient d'extinction molaire (en L mol⁻¹ cm⁻¹). Il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité à analyser et de la température ;

ℓ : longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée (cm) ;

C : concentration molaire de la solution (mol L⁻¹).

L'instrument utilisé pour effectuer un spectre UV-visible est appelé spectrophotomètre UV-visible. Un spectrophotomètre est conçu autour de trois modules: **(i)** source, **(ii)** système dispersif (souvent un monochromateur) et **(iii)** le détecteur.

Comme le représente le schéma de la figure II.2, l'ensemble est réuni dans une structure unique. Un compartiment échantillon est inséré sur le trajet optique après ou avant le système dispersif selon la conception du montage.

Figure II.2. Modules d'un spectrophotomètre UV-visible.

Certains spectromètres sont réservés aux analyses de routine pour lesquelles il n'est pas besoin d'avoir une résolution élevée, sachant qu'en solution la plupart des composés conduisent à des spectres dépourvus de bandes fines. Il est essentiel, en revanche, que ces instruments conduisent à des mesures d'absorbance précises sur une gamme étendue de concentrations.

Cette technique a été essentiellement utilisée pour déterminer le taux de décoloration (DEC) des colorants traités par plasma-Glidarc. L'équation II.2 calcul le taux en question :

Où :

: absorbance mesurée à une longueur d'onde λ à l'instant $t=0$ (échantillon non traité) ;

: absorbance mesurée à une longueur d'onde λ l'instant t (échantillon traité pendant un temps t).

II.2.2 Spectroscopie Infrarouge ^[4]

La spectrométrie infrarouge est une méthode d'analyse destructive, basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques de longueurs d'ondes comprises entre 1 et 1000 μm , soit nombre d'ondes compris entre 1 et 10^3 cm^{-1} . La partie la plus riche en informations et la plus accessible du point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge (comprise entre 2.5 et 25 μm soit compris entre 0.04 et 0.4 cm^{-1}). Les absorptions dans ce domaine forment une sorte d'empreinte spectrale des composés caractéristiques des liaisons inter atomiques qui le composent. Dans le proche et le moyen infra rouge, l'absorption de la lumière a pour origine l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques. L'absorption de rayonnement dans ce domaine provoque les vibrations et les rotations moléculaires. Ces vibrations sont essentiellement localisées dans les groupements fonctionnels mais n'atteignent pas le reste de la molécule ; de tels groupements fonctionnels peuvent ainsi être identifiés par leur bande d'absorption.

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

Nous avons appliqué cette technique analytique sur les échantillons de TiO_2 et de charbon actif, par un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Ce dernier, contrairement au spectromètre dispersif, ne possède pas de monochromateur mais un interféromètre de Michelson dont le schéma est représenté sur la figure II.3 :

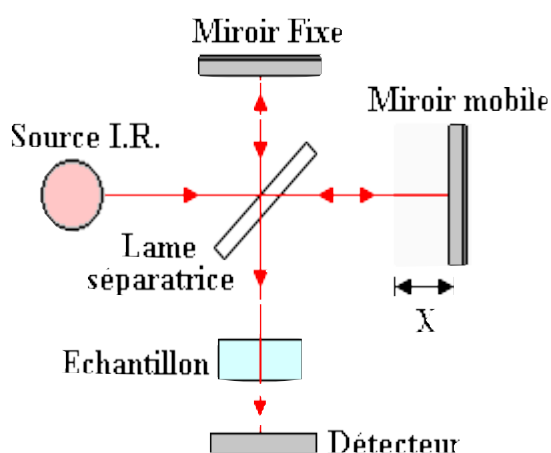


Figure II.3. Interféromètre de Michelson.

C'est une lame séparatrice partageant le faisceau issu de la source en deux faisceaux, l'un dirigé vers un miroir fixe, l'autre vers un miroir mobile. Ce miroir se déplace (sur une

distance X), les deux faisceaux se recombinaient après la séparatrice avec une différence de trajet optique (X). Un aller-retour du miroir permet une analyse simultanée de toutes les longueurs d'onde du rayon IR incident. L'énergie reçue par le détecteur correspondant alors à la figure d'interférences obtenue par recombinaison des deux faisceaux, appelée interférogramme, modulée par l'absorption par l'échantillon [5].

II.2.3 Diffraction des rayons X

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

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

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule de Bragg (Eq.II.3) :

Avec :

d = distance interréticulaire;

θ = demi-angle de déviation;

n = ordre de réflexion ;

λ = longueur d'onde des rayons X.

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller (hkl), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices. Nous avons utilisé cette technique pour analyser le TiO_2 et le charbon actif en poudres.

II.2.4 Chromatographie ionique

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

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

Pour les expériences menées au laboratoire, nous avons utilisé un chromatographe ionique type METROHM (883 Basic IC plus) avec une détection conductimétrique non sélective. La phase mobile (éluant) est un mélange de 1,8 mM de Na_2CO_3 et de 1,7 mM de NaHCO_3 . La colonne (METROSEP A 250/ 4.0) a une longueur de 250 mm. Cette colonne contient une phase stationnaire composée d'alcool polyvinylique avec des groupes ammonium. Le programme est commun à tous les anions qui ont une durée de 30 minutes. Le volume d'échantillon injecté est de 20 μL .

Cette technique a été utilisée pour l'analyse de quelques espèces plasmagènes et des sous produits de dégradation du colorant azoïque type AO7 et de l'acétate de plomb traités séparément par plasma-Glidarc.

II.2.5 Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

La SAA permet de doser un ou plusieurs éléments prédéfinis (métaux ou non-métaux) choisis dans une liste en contenant environ 70. La sensibilité permet d'atteindre pour certains éléments des concentrations inférieures au $\mu\text{g L}^{-1}$ (ppb).

Pour doser un élément, il doit être sous forme d'atomes libres. L'échantillon est donc porté dans l'appareil à une température d'au moins 2000°C afin de dissocier toutes les combinaisons chimiques dans lesquelles sont l'élément considéré ainsi que tout le reste de l'échantillon. Deux dispositifs thermiques coexistent : l'un est constitué par un brûleur alimenté par un mélange gazeux (comburant / combustible), l'autre par une sorte de petit four électrique tubulaire. Dans le premier montage, qui convient pour la plupart des éléments, une solution aqueuse de l'échantillon est nébulisée puis entraînée à débit constant dans la flamme. Dans le second, l'échantillon est déposé dans un petit tube en graphite ouvert à ses deux extrémités, où il est volatilisé.

La concentration est déduite de la mesure de l'absorption de la lumière par les atomes de l'élément restés à l'état fondamental lorsqu'ils sont éclairés par une source lumineuse convenable.

Le schéma optique d'un appareil d'absorption atomique (figure II.4), illustré ici par un modèle de base de type monofaisceau, comporte quatre parties principales.

Le faisceau lumineux issu de la source (1) traverse la flamme (2) dans laquelle l'élément se trouve porté à l'état atomique, avant d'être focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur (3) qui sélectionne un intervalle très étroit de longueurs d'onde. Le trajet optique se termine sur la fenêtre d'entrée du détecteur (4).

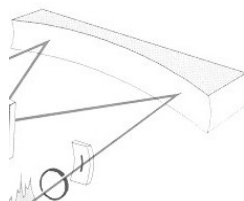


Figure II.4. Optique d'un appareil d'absorption atomique.

En ce qui concerne cette thèse, nous avons dosé par SAA la concentration du plomb ionique contenu dans des solutions aqueuses d'acétate de plomb traitées par plasma-Glidarc. L'appareil utilisé dans ce sens est un Thermo Solaar S spectrophotometer.

II.2.6 Carbone organique total (COT) ^[6]

Le secteur du traitement des eaux domestiques ou industrielles fait appel à un type particulier d'analyseurs de carbone tel que l'analyse du COT. Ce dernier sert à mesurer la charge polluante en carbone organique total (COT). Nos échantillons liquides ont été analysés par un COT-mètre Shimadzu-5000A. Au cours de l'analyse, le carbone inorganique est tout d'abord éliminé par simple réaction acido-basique en introduisant de l'acide chlorhydrique dans les échantillons à analyser, puis en éliminant le CO₂ formé par un bullage. Le carbone organique restant en solution est ensuite oxydé dans un four contenant un catalyseur. Le CO₂ formé lors de cette étape est enfin quantifié par absorption dans l'infrarouge. L'appareil nous donne directement les valeurs du COT contenu dans nos échantillons en mg L⁻¹. Le taux de dégradation (DEG) d'une molécule sera donc calculé par l'équation II.4 :

Où :

COT_0 : COT mesuré à l'instant $t=0$ (échantillon non traité) ;

COT_t : COT mesuré à l'instant t (échantillon traité pendant un temps t).

II.2.7 Demande chimique en oxygène (DCO) [7]

La DCO est la quantité d'oxygène consommée par l'ensemble des matières oxydables dissoutes. Ces derniers sont oxydés quantitativement par le bichromate de potassium en milieu acide fort (H_2SO_4) et au reflux pendant 2 heures. La mesure de la demande chimique en oxygène nécessite d'abord la préparation d'une solution oxydante ($K_2Cr_2O_7$) : 167 mL d'acide sulfurique avec 17 g de sulfate de mercure et 10,2 g de dichromate de potassium et une solution catalytique ($Ag_2SO_4+H_2SO_4$) : 22 g de sulfate d'argent dans 1L d'acide sulfurique concentré. L'étape suivante consiste à ajouter 1,2 mL de la solution oxydante et 2,8 mL de la solution catalytique à 2 mL de l'échantillon à analyser. Le tout est chauffé sous reflux réfrigérant pendant 2 heures à $80^\circ C$. Après refroidissement, il est procédé à la mesure de DCO par dosage volumétrique au sel de Mohr en présence de l'indicateur coloré Ferroïne.

Ce dosage a été utilisé dans cette thèse en complément de l'analyse par COT. Il servira comme ce dernier, à prouver la dégradation des colorants et de l'acétate de plomb.

II.2.8 MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE (BET)

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

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

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

Toutes les mesures obtenues sont déterminées à la température de l'azote liquide $195^\circ C$.

Préparation des échantillons

- S'il s'agit des premières mesures de la journée, placer 3 tubes de test vides (avec leur bouchon) dans l'appareil de conditionnement d'échantillons sous flux de gaz et les laisser sécher sous un flux d'azote pendant 1h ou jusqu'à un poids constant. Sortir les tubes du four

et les laisser refroidir durant 5 min. Un tube de test sera utilisé pour l'analyse et les deux autres pour calibrer le P_0 ;

- Au moyen de la balance analytique (précision de 0.1 mg), peser un tube de test vide avec son support et son bouchon. Noter soigneusement le résultat W_T [g];
- A l'aide de la spatule ajouter une quantité suffisante de poudre dans le tube de test. (la surface totale devrait être comprise entre 5 et 10 m^2);
- Peser le tube de test contenant la poudre avec son support et son bouchon (précision de 0.1 mg). Noter soigneusement le résultat W_B g;
- Placer le tube de test avec son bouchon posé sur le tube sur le stand de conditionnement d'échantillons avec flux de gaz pour la durée nécessaire en fonction de la nature de l'échantillon. Sortir le tube de test du four et le laisser refroidir 5 min. Placer le tube de test (avec bouchon) sur son support et peser (précision de 0.1 mg). Noter soigneusement le résultat W_C g;
- La masse de poudre à insérer dans le système de mesure peut être calculée à partir de :

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

Opérations

- Lorsque l'échantillon est en train de sécher et d'être dégazé dans le stand de conditionnement d'échantillons, placer les deux autres tubes de test sur l'installation afin de procéder au P_0 (mesure de la pression de saturation) ; Remplir le Dewar avec de l'azote et le placer sur la plateforme au dessous des deux tubes de test;
- Appuyer sur le bouton blanc du clavier (2^{ème} fonction) puis "P₀/" et enfin "Enter" – la calibration prend environ 10-15 min; P_0 est automatiquement enregistré.
- Remplacer le tube de test à droite sur l'instrument par le tube de test contenant l'échantillon;
- Contrôler le niveau d'azote dans le Dewar et si nécessaire ajouter de l'azote au Dewar;
- Appuyer sur le bouton blanc du clavier (2^{ème} fonction) puis "Analyse/4 1" et enfin "Enter"
 - ✓ "Sample ID": taper le numéro de l'échantillon puis appuyer sur "Enter";
 - ✓ "Mass": taper la masse WP puis appuyer sur "Enter";
 - ✓ "Saturation pressure 738.52 mmHg" appuyer sur "Enter";
 - ✓ "Evacuation rate 50mmHg/min 50mmHg/min" appuyer sur "Enter";
 - ✓ Appuyer sur "Enter" pour commencer;
 - ✓ Une mesure standard prend entre 50 et 60 min.
- Lorsque la mesure a commencé, ouvrir "Gemini.ht" à l'ordinateur, Ouvrir le menu "Transfert", sélectionné "Capturer le texte", puis avec Browse, sélectionner le dossier dans

lequel sera enregistrée la mesure. Nommer l'échantillon Powder-Lotn «-BET-Experimentn »-Operator.txt, puis OK.

Lorsque la mesure est terminée, ouvrir le menu "Transfert", sélectionner "Capturer le texte", et "Arrêter".

- Une fois la mesure terminée et enregistrée, sortir la poudre du tube de test, laver le tube à l'eau en utilisant le bain ultrasonique, le rincer à l'éthanol et le sécher à 60 °C dans le four.

Conclusion

Les différentes techniques d'analyse effectuées pour répondre aux préoccupations de cette thèse ont été succinctement présentées dans ce chapitre. Il est utile de signaler que ces analyses n'ont concerné que la cible traitée par plasma-Glidarc. Pour ce qui est des espèces en phase plasma, nous nous sommes basés sur des calculs thermodynamiques et/ou des données issues de la littérature.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1]K.KHELIFA, « étude de certaines propriétés fondamentales du glidarc, élimination des polluants par le système combine plasma/catalyse et par adsorption », thèse de doctorat, université de Mostaganem, **2007**.

[2]M. R. GHEZZAR, « Traitement par plasma glidarc de composés toxiques et de rejets industriels », thèse de doctorat, Université de Mostaganem, **2007**.

[3]L. Pierre, D. Raphy, «Spectrophotométrie», Ecublens, **1994**.

[4]R S.DRAGO, Physical Methodes for Chemists, Saunders College Publishinh, **1992**.

[5] M C.TERKHI « étude des interaction de la matière organique du sol, avec les métaux lourds par spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier », thèse doctorat université de Mostaganem, **2008**.

[6]J. Rodier, « Analyse des eaux de l'eau. Eaux naturelles. Eaux résiduaires. Eaux de mer », 7ème Ed., pp : 42, Dunod, Paris, **1996**.

[7]AFNOR, « la qualité de l'eau, tome II », NFT 90-102, **1999**.

Introduction

Lorsque les performances de systèmes complexes dépendent de nombreux paramètres, il est souvent difficile de déterminer quelles sont les bonnes expérimentations à réaliser. La modélisation mise en œuvre dans ce chapitre constitue une aide puissante à l'optimisation du procédé Glidarc pour le traitement des eaux chargées en matière organique.

Le transfert de matière est très important dans le dimensionnement des procédés chimiques. Pour modéliser le transfert de matière dans des procédés pareils passe inévitablement par l'établissement par un bilan de matière dont la résolution nécessite souvent la résolution d'équations différentielles. Dans ce chapitre, la même démarche a été suivie pour répondre à la préoccupation majeure de cette thèse, qui est l'optimisation du procédé électrique 'Glidarc'.

III.1. Aspects théoriques de la diffusion

Le déplacement des atomes, ions ou molécules dans un milieu, que celui-ci soit solide, liquide ou gazeux, est appelé de manière générale « migration » ou « diffusion »^[1].

Lorsqu'un atome se déplace parmi des atomes de même nature, on parle d'autodiffusion. Par exemple, on parlera d'autodiffusion du fer pour désigner la migration d'un atome de fer dans un cristal de fer. Lorsque l'on a deux milieux homogènes différents que l'on met en contact, on parle d'interdiffusion.

L'étude de la cinétique de diffusion est importante. Cette étude se fait généralement en suivant les variations de la quantité de solvant dans un matériau, par exemple, en suivant l'évolution de la masse, au cours du temps.

Les équations de Fick sont les lois macroscopiques établies par analogie avec des phénomènes similaires à la diffusion (conduction thermique et électrique).

III.1.1 Première loi de Fick

Dans les contacteurs gaz-liquide, le soluté gaz diffuse à travers l'interface ; il est alors absorbé et peut éventuellement réagir avec la phase liquide. Le flux de transfert de matière est dû à un mécanisme de transport par diffusion moléculaire de ce soluté gaz vers une phase liquide, est donné par la loi de Fick et qui énonce que le flux de diffusion est proportionnel au gradient de concentration selon l'équation suivante^[1]:

$$(III.1)$$

Avec : D : coefficient de diffusion (m^2/s), \vec{C} : vecteur densité de courant de particules et C : concentration de l'espèce diffusante.

Le signe (-) est introduit pour tenir compte du fait que flux et gradient de concentration sont de signes opposés. Le flux s'établissant vers la concentration la plus faible.

III.1.2 Deuxième loi de Fick

Considérons un volume de matière compris entre x et $(x + dx)$, et exprimons la conservation de l'espèce diffusante pendant un temps dt .

En utilisant la première loi de Fick et en supposant D constant, il est possible de constituer la deuxième loi de Fick. Cette loi stipule que la variation de la concentration en fonction du temps est proportionnelle à la dérivée seconde de la concentration par rapport à la distance.

Cette équation est susceptible d'intégration en fonction des conditions initiales et des conditions aux limites du système. Elle est donnée par la relation suivante :

$$(III.2)$$

En l'absence de terme de transport, elle se réduit à :

$$(III.3)$$

Avec C : concentration de l'espèce, D : coefficient de diffusion et x : distance.

Il existe différentes expressions analytiques pour les solutions des équations (III.2) et (III.3), suivant les conditions initiales et aux limites du problème. Ces solutions expriment la forme du profil de diffusion $C(x, t)$ et permettent de calculer le coefficient de diffusion D à partir des profils expérimentaux.

Le coefficient de diffusion des ions dans leur propre gaz neutre est 4 ou 5 fois plus que celui des molécules neutres. A cause du potentiel d'interaction ion-molécule neutre qui est supérieure a celui des molécules entre elles puisque les ions peuvent, a distance, induire dans les molécules elles-mêmes des dipôles électriques.

Le coefficient de diffusion des électrons est plusieurs milliers de fois plus grand que celui des ions et des neutres, a cause de leur faible masse.

A la différence des ions, il n'y a pas en général de relation simple entre le coefficient de diffusion et la mobilité des électrons : la vitesse d'entraînement des électrons soumis a une force extérieure est en général si grande que la répartition des vitesses résultantes n'est plus du tout maxwellienne ; la vitesse d'entraînement n'est même plus proportionnelle a la force appliquée.

III.2. Principaux modèles de transfert de matière gaz-liquide

Pour caractériser le transfert de matière dans une phase, un coefficient partiel ou local de transfert de matière k_L en phase liquide et k_G en phase gazeuse ont été définis. Ces

coefficients représentent le rapport entre le flux d'absorption et une force motrice caractéristique qui peut être, selon la phase, un gradient de concentration ou de pression.

(III.4)

Avec : flux spécifique moyen d'absorption par unité d'aire interfaciale ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$).

C_{AO} et C_{Ai} : concentration du soluté A, au sein du gaz ionisé et à l'interface respectivement (mol m^{-3}).

(III.5)

Où P_A est la pression partielle du soluté A dans la phase gaz et P_{Ai} sa pression partielle à l'interface gaz-liquide.

Cependant il est difficile de déterminer expérimentalement la composition du soluté à l'interface. Il est donc préférable de définir des coefficients de transfert globaux tels que :

(III.6)

(III.7)

Où et sont les grandeurs fictives représentant la pression partielle et la concentration de phases qui seraient en équilibre avec des mélanges de pression partielle P_A et de concentration C_A .

A l'interface, les concentrations sont à l'équilibre et suivent la loi de Henry (équation III.8), à savoir qu'il y a proportionnalité entre la concentration du composé A dans la phase gazeuse et la concentration de A dissoute dans la phase liquide:

(III.8)

H_e : est la constante de Henry ;

P_G : pression partielle du composé dans la phase gazeuse ;

C_L : concentration du soluté dans la phase liquide.

La combinaison des équations (III.6-8) permet de relier les coefficients globaux de transfert aux coefficients de transfert du film par :

(III.9)

(III.10)

Ainsi, l'inverse des coefficients globaux de transfert est assimilé à une résistance globale définie comme la somme des résistances partielles dans les deux couches limites de part et d'autre de l'interface.

Le transfert de matière dans les réacteurs gaz-liquide est souvent complexe car diffusion, convection et réaction chimique ont lieu simultanément. Dans ces réacteurs, l'absorption est le phénomène global de passage d'un soluté gazeux dans le liquide. Plusieurs modèles ont été proposés pour expliciter une loi phénoménologique du transfert et en phases en présence et aux conditions hydrodynamiques de leur écoulement. Ces modèles s'appuient sur des hypothèses différentes selon que l'absorption ait lieu accompagnée ou non de réaction chimique. Parmi ces modèles de transfert de matière, nous pouvons citer ^[2]:

- Le modèle du double film de Lewis et Whitman (1924) ;
- Le modèle de pénétration de Higbie (1935) ;
- Le modèle de renouvellement de surface de Danckwerts (1951) ;
- Le modèle de Bakowski (1966) ;
- Le modèle de Noyas et coll. (1992).

En considérant que la résistance au transfert de matière est entièrement localisée dans une faible épaisseur près de l'interface, les modèles ci-dessus cités ont été proposés pour quantifier le transfert. Cependant, du fait de sa simplicité, le modèle le plus utilisé est celui développée par Lewis et Withman (1924).

III.3. Modèle de double film (1924) -Absorption sans réaction chimique

Cette une absorption physique dont le modèle est basée sur l'existence d'un mince film stagnant adjacent à l'interface gaz-liquide. De manière générale, lorsqu'une phase gazeuse riche en soluté A et une phase liquide pauvre en A sont mises en contact, le composé A diffuse spontanément à travers l'interface gaz-liquide. L'approche mathématique du modèle en question est relativement simple et les prédictions aux quelles il conduit sont souvent voisines de celles obtenues à partir de modèle plus sophistiqués comme ceux à renouvellement de surface. Dans notre cas, le modèle du double film appliqué au transfert des radicaux majoritaires $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{NO}$ dans la phase liquide à traiter par plasma-Glidarc ^[3]. L'absorption physique 'plasma-liquide' sera assimilée à un traitement plasmagène d'une eau distillée.

Le modèle est basé sur l'existence de deux films illustrés sur la figure.III.1, et situés de part et d'autre de l'interface gaz-liquide.

Le modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- Il existe, entre les deux phases en contact, une interface sans épaisseur ;
- de chaque côté de l'interface, se développe un film où le transfert des espèces se fait par diffusion moléculaires ;

- chaque film est caractérisé par un coefficient de transfert k_L du côté liquide et k_G du côté gazeux ;
- à l'interface, les concentrations en $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{NO}$ sont à l'équilibre et suivent la loi de Henry ;
- à l'extérieur des deux films les concentrations sont homogènes dans tout le volume ;
- le transport à travers les deux films s'effectue en régime stationnaire.

Figure III.1. Modèle de double film. (Exemple dans le cas du $\cdot\text{OH}$).

Où :

$P_{\cdot\text{OH}}$: pression partielle de $\cdot\text{OH}$ dans la phase gazeuse (Pa).

$P_{\cdot\text{OH}}^i$: pression partielle de $\cdot\text{OH}$ à l'interface gaz-liquide (Pa).

$C_{\cdot\text{OH}}$: concentration en $\cdot\text{OH}$ dans la phase liquide (g m^{-3}).

$C_{\cdot\text{OH}}^i$: concentration en $\cdot\text{OH}$ à interface gaz-liquide.

δ_G, δ_L : épaisseurs respectives des films gazeux et liquides (m).

k_G, k_L : coefficient de transfert de film coté liquide et coté gaz ($\text{g m}^{-2}\text{Pas}^{-1}$).

En tenant compte de ces hypothèses, l'équation décrivant le transfert de matière est :

$$(III.11)$$

Avec les conditions aux limites côté liquide :

Quand $x=0$ $C_A = C_{Ai}$

Et quand $x = \delta_L$ $C_A = C_{A0}$

Dans le cas d'une interface plane, ce modèle conduit à l'expression suivante du flux spécifique d'adsorption :

$$(III.12)$$

D_{AL} et D_{AG} désignent respectivement les coefficients de diffusion du soluté A dans la phase liquide et la phase gazeuse.

Avec :

$$(III.13)$$

$$(III.14)$$

III.4. Modélisation mathématique de la diffusion sans réaction des espèces plasmagènes dans le réacteur Glidarc

Pour entamer cette étude, un certain nombre de postulats et d'hypothèses ont été établis. Il est nécessaire de rappeler que tous les travaux de modélisation sont cernés par ce genre de restrictions. Les postulats concernant ce travail sont les suivants :

- (i) Le plasma d'air humide génère plusieurs espèces réactives dont deux sont majoritaires $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{NO}$ [4, 5,6]. Dans ce travail, nous considérons la diffusion dans la phase liquide d'une seule espèce appelée A et qu'on peut supposer la résultante des deux espèces majoritaires ;
- (ii) Le flux plasmagène, lorsqu'il est au contact du liquide, ne perturbe pas la surface libre du liquide et ne crée pas un effet de vortex ;
- (iii) La mise en contact des espèces en réaction dans la phase liquide est assurée uniquement par diffusion moléculaire (absence d'agitation).

III.4.1 Bilan de matière

Les espèces entraînées par le flux plasmagène plongent au centre de la surface libre du liquide à traiter où l'espèce A se dissout avec une concentration comme l'indique le schéma de la figure III.2.

En conséquence, une diffusion moléculaire de A dans les deux directions axiale et radiale s'établit dans le liquide. La réaction homogène qui se déroule entre l'espèce A diffusant en régime transitoire et le colorant (polluant organique) présent dans la solution liquide avec une concentration initiale uniforme est :

$$(III.23)$$

Le bilan de matière de l'espèce A écrit dans la couronne tracée entièrement dans la surface du liquide à traiter entre r_1 et r_2 et d'épaisseur z donne :

En remplaçant les densités de flux par leurs expressions respectives, on obtient :

Figure III.2. Bilan de matière élémentaire dans le réacteur plasmagène Glidarc II.

En absence de réaction chimique, cas de la diffusion dans l'eau distillée, l'équation de bilan se réduit à :

Après élimination des termes identiques et réarrangement, il vient :

Avec les conditions aux limites et initiale :

pour $\frac{dC}{dz}$ à $z=0$ et $z=L$ (III.24)

Commençons par examiner le cas particulier où l'on suppose qu'il y a répartition uniforme et instantanée de l'espèce à la surface libre du liquide. Dans ce cas, la diffusion se fait uniquement suivant l'axe z (diffusion axiale). Le bilan de matière, en considérant la diffusion en régime transitoire de l'espèce, dans un élément de solution d'épaisseur dz se trouvant entre la profondeur z et $z + dz$ s'écrit :

(III.25)

En simplifiant l'équation (III.24), il vient :

(III.26)

Avec les conditions initiale et aux limites :

l'eau distillée ne contient initialement pas .

La résolution de l'équation (III.26) du modèle nous permet de prévoir l'évolution spatio-temporelle de la concentration dans le réacteur, en absence de réaction plasmachimique.

Réduisons les variables et écrivons l'équation (6) sous forme adimensionnelle :

avec

L'équation (III.26) devient :

à pour

à

à (à x quelconque)

Appliquons la transformation de Laplace à l'équation aux dérivées partielles du système d'équations (III.27) :

Ce qui donne :

avec la variable de Laplace

Notons, il vient :

(III.28)

La solution de l'équation (III.28) peut être mise sous la forme :

(III.29)

Sachant que (et donc doit rester fini lorsque , on obtient :

d'où

Avec

Et enfin :

(III.30)

La fonction qui permet de revenir à la fonction origine donne :

(III.31)

La solution en variables réduites est :

(III.32)

La solution en variables réelles est une fonction erreur complémentaire fonction de la profondeur z et du temps de traitement t :

(III.33)

L'évolution spatio-temporelle (les profils instantanés) de la concentration réduite dans l'eau distillée est donnée dans les figures 4, 5 et 6. Il est à signaler que D a été fixée à $9.10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ qui correspond à la diffusivité moléculaire des $\cdot\text{OH}$ radicalaires, une des deux espèces majoritaires dans le plasma d'air humide [7] et responsable en majeure partie de la dégradation des polluants organiques [8-10].

L'étude de ces profils de concentration permet de déduire un processus très lent de diffusion de l'espèce $\cdot\text{OH}$ dans l'eau distillée. En effet, pendant les premières heures de diffusion, les profils instantanés de concentration montrent une diminution forte en fonction de la profondeur (fig.3a). En effet, après une heure de diffusion, la concentration à une profondeur réduite est quasiment nulle signifiant ainsi que l'espèce diffusante n'a pas encore atteint cette faible profondeur. La moitié de la profondeur du liquide mis dans le réacteur plasmagène ($x = 0.5$ et $z = 2 \text{ cm}$), n'est atteinte qu'après 2 à 3 jours de diffusion c'est-à-dire de traitement par GAD, où la concentration est encore très faible. Pour atteindre le fond du réacteur, la diffusion doit se poursuivre pendant au moins 6 jours pour avoir une concentration réduite de l'ordre de 0.5. Après cette durée, la concentration à une profondeur fixe commence à augmenter jusqu'à atteindre un palier (fig.3b) et reste constante avec le temps de la diffusion ; c'est la diffusion en régime permanent. Il faut un temps infiniment grand pour que la concentration en $\cdot\text{OH}$ devienne uniforme et égale à 1 dans tout le volume du liquide.

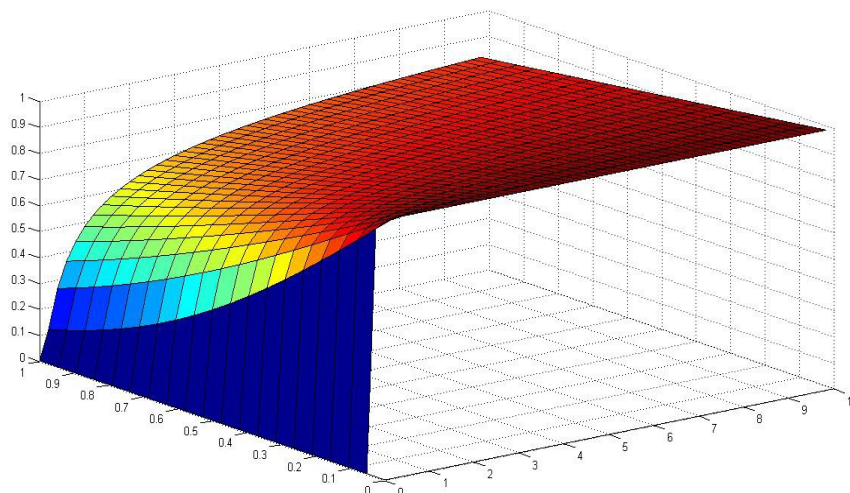


Figure III.3. Evolution spatio-temporelle de la concentration réduite.

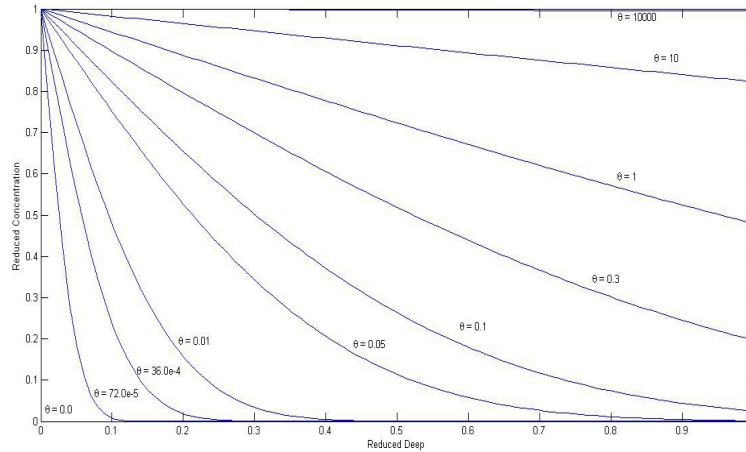


Figure III.4. Variation de la concentration réduite en fonction de la profondeur réduite à différents temps.

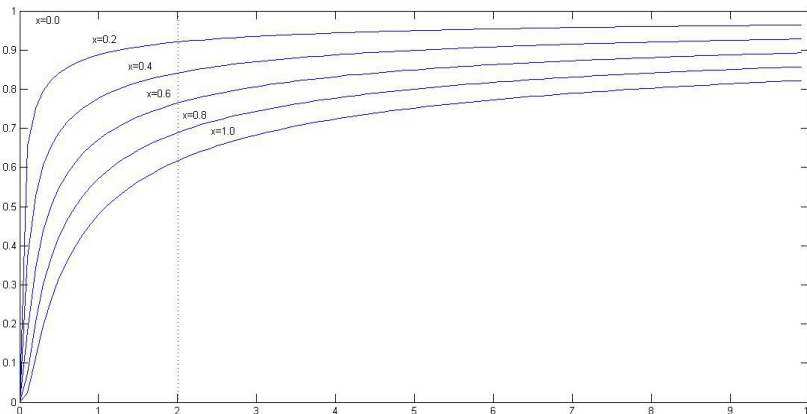


Figure III.5. Variation de la concentration réduite en fonction du temps réduit à différentes profondeurs.

III.4. Validation du modèle mathématique

Afin de valider le modèle mathématique de l'équation III.33, nous avons suivi expérimentalement la concentration de certaines espèces plasmagènes. Le choix de ces entités repose essentiellement sur trois critères : stabilité chimique, accessibilité analytique et reproductibilité de l'expérience.

Le protocole expérimental adopté est le suivant : un volume non agité de 500 mL d'eau distillée est mis sous effluvage plasma-Glidarc pendant 60 minutes. Les paramètres de fonctionnement du réacteur ont été optimisés de façon à ce que la surface libre du liquide reste stable et ne se déforme pas en faveur de la formation vortex sous l'action du flux plasmagène. La paramétrie en question a été établie comme suit : distance inter-électrode $d = 8$ cm et débit du gaz plasmagène $Q = 700$ L h⁻¹.

Durant les 60 minutes, des prélèvements étagés ont été réalisés sur une hauteur $H = 4$ cm du liquide avec un pas $h = 1$ cm. Les échantillons prélevés ont fait l'objet d'une analyse systématique des ions nitrates (NO₃⁻), du pH et du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂).

Les prélèvements ont été réalisés trois fois afin d'avoir des échantillons représentatifs. La figure III.8 illustre la démarche expérimentale ci-dessus expliquée.

Figure III.6. Procédure expérimentale de validation.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures III.9-14.

Figure III.7. Variation spatio-temporelle de la concentration des nitrates ξ GAD II : (a) Evolution expérimentale, (b) Evolution obtenu par

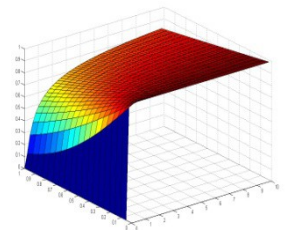


Figure III.8. Variation de la concentration des nitrates en fonction : (a) du temps à différentes profondeurs, (b) de la profondeur à différents temps.

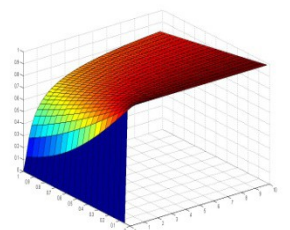


Figure III.9. Variation spacio-temporelle de la concentration des protons générées par plasma-GAD II : **(a)** Evolution expérimentale, **(b)** Evolution obtenu par simulation.

Figure III.10. Variation de la concentration des protons en fonction : **(a)** du temps à différentes profondeurs, **(b)** de la profondeur à différents temps.

Figure III.11. Variation spatio-temporelle de la concentration du peroxyde d'hydrogène générées par plasma-GAD II : **(a)** Evolution expérimentale, **(b)** Evolution par simulation.

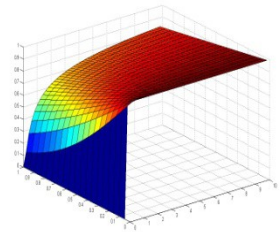


Figure III.12. Variation de la concentration du peroxyde d'hydrogène en fonction : **(a)** du temps à différentes profondeurs, **(b)** de la profondeur à différents temps.

Les entités plasmagènes dont le profil de concentration a été étudié, présentent des concentrations relativement importantes dans un domaine spacio-temporel assez court comparé à celui de la modélisation. En effet, les différentes simulations ont montré des temps de production plasmagène assez grand, par contre, les expérimentations menées au laboratoire montrent un tout autre comportement :

- Nitrates : quelque soit la profondeur dans le réacteur, les concentrations en nitrates augmentent linéairement dans les premières 30 minutes de traitement par GAD pour atteindre les valeurs de 368, 342, 328 et 320 mg L⁻¹ affectées aux profondeurs 0, 10, 20, 30, 40 mm, respectivement. Ces concentrations ont tendance à se stabiliser autour de 411, 408, 342, 340 et 338 mg L⁻¹, respectivement, à 60 minutes d'effluage électrique.

Il est aussi constaté qu'à partir de 30 minutes de traitement, les concentrations en nitrates commencent à diminuer avec le temps pour une profondeur donnée. En effet, à 5, 10, 20 minutes, ces concentrations sont respectivement égales à 70, 132 et

245 mg L⁻¹ quelque soit la profondeur. A 30 mn la concentration en nitrates chute de 368 mg L⁻¹ (surface) à 318 mg L⁻¹ (fond). De même, à 60 mn, elle diminue de 411 mg L⁻¹ (surface) pour atteindre 342 mg L⁻¹ (fond).

- Protons : les concentrations en ion hydronium augmentent linéairement avec le temps dans toutes les profondeurs du réacteur plasmagène. En effet, des concentrations de 0,00355 ; 0,00311 ; 0,00261 ; 0,00252 et 0,00248 mol L⁻¹ sont atteintes au bout de 60 mn de traitement pour des profondeurs respectives de 0, 10, 20, 30 et 40 mm.

Une tendance similaire que celle de l'ion nitrate, qui pour des temps inférieurs à 30 mn, les concentrations restent pratiquement constantes et égales à 0,00023; 0,00051 et 0,001 mol L⁻¹ pour les temps respectives 5, 10, 20 mn, et ce, quelque soit la profondeur du réacteur. A 30 mn ces concentrations augmentent pour atteindre respectivement 0,0017 ; 0,0015 et 0,0017 mol L⁻¹ pondérées aux profondeurs 0, 10, 20, 30 et 40 mm. Ces mêmes concentrations augmentent d'avantage pour atteindre 0,0035 ; 0,0029 et 0,0026 mol L⁻¹ au bout de 60 mn pour les mêmes profondeurs.

- Peroxyde d'hydrogène : se trouvant à un état d'oxydation élevé, les profils instantanés de H₂O₂ sont de même nature que ceux des ions nitrates. Ils sont en augmentation constante quelque soit la profondeur du réacteur en atteignant des concentrations de 0,0009 ; 0,0008 ; 0,00066 ; 0,0006 et 0,00054 mol L⁻¹ pour 0, 10, 20, 30 et 40 mm après 60 mn de traitement. Par contre, à une profondeur donnée, les concentrations en H₂O₂ diminuent de 0,0001 à 0,00006 mol L⁻¹ pour 5 minutes de traitement et de 0,0009 à 0,0006 mol L⁻¹ pour 60 mn.

Pour expliquer le comportement des espèces plasmagènes produites par le GAD II, nous présentons le schéma présenté sur la figure III.13.

Figure III.13. Schéma simplifié de la diffusion de quelques espèces plasmagène dans de l'eau distillée.

D'après ce schéma les OH radicalaires présentes dans le panache plasmagènes ont différents chemins à suivre :

- transfert direct en phase liquide selon une constante de Henry de 760 S.I, et puis recombinaison pour donner du H_2O_2 ;
- réaction avec d'autres $\cdot OH$ pour donner du H_2O_2 en phase gaz, qui à son tour, se verra transféré en phase liquide grâce à sa grande solubilité dans l'eau ($H_e = 186000$ SI) ;
- une partie de H_2O_2 formé en solution se dissociera en OH radicalaire par le biais de l'énergie lumineuse ($h \nu$) provenant du plasma.
- Ces $\cdot OH$ peuvent aussi interagir avec des espèces azotées de forme réduites pour donner des nitrates.

En regardant ces mécanismes de diffusion-réaction, il est facile d'expliquer la différence entre les profiles de concentration calculés et expérimentaux. La matrice plasmagène dans sa

complexité pousse les espèces actives à s'oxyder le maximum possible pour arriver à un grand degré de stabilité avec des vitesses plus au moins importantes. La diffusion des espèces plasmagènes ne peut être égale à $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ comme il a été préconisé pour les profils calculés.

Les coefficients de diffusion doivent être réévalués selon la formule suivante :

$$(III.34)$$

La variation de $\ln(C)$ en fonction de x (Figure III.16) donnera une courbe linéaire passant de l'origine dont la pente, ce qui impliquera

Figure III.14. Calcul des coefficients de diffusion des espèces plasmagènes dans l'eau.

Domine de linéarité : [20-40] mm.

Il apparait que le coefficient de diffusion apparent d'une espèce plasmagène ; en l'occurrence celui des nitrates, proton et peroxyde d'hydrogène, est égal à $7 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, c'est-à-dire, 778×10^6 fois plus grand que celui des OH radicalaires produits par les autres procédés d'oxydation avancés (POA).

Conclusion

La résolution analytique de l'équation de bilan de matière a donné des profils spatio-temporels des espèces plasmagènes type : A partir de ce modèle, il a été possible de tracer le profil instantané de concentration ainsi que son évolution dans le temps à des profondeurs fixes dans le liquide à traiter. L'étude montre qu'il s'agit d'une cinétique de diffusion très lente. La répartition de l'espèce dans tout le liquide nécessite un temps exagérément élevé (117 jours) comparé aux temps de séjour habituellement admis dans les réacteurs. Les résultats expérimentaux montrent que le coefficient de diffusion apparent est très grand (778×10^6 fois plus grand) par rapport à celui utilisé dans les simulations.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] K. F. KHALIDE. Thèse de doctorat. « Traitement des effluent gazeux sous hautes vitesses de gaz. Cas de la colonne à gouttes transportées », **2002**.
- [2] J. PHILIBERT. Livre, « Diffusion et transport de matière dans les solides », Monographies de Physique, les éditions de physique, **1985**.
- [3] M.R. GHEZZAR, N. SAÏM, S. BELHACHEMI, F. ABDELMALEK, A. ADDOU « New prototype for the treatment of falling film liquid effluents by gliding arc discharge part I: Application to the discoloration and degradation of anthraquinonic Acid Green25 ». *Chemical Engineering and Processing* 72, 42– 50, **2013**.
- [4] D. Moussa, J. L. Brisset, « Disposal of spent tributylphosphate by gliding arc plasma », *J. Hazard. Mater*, B 102, 189–200, **2003**.
- [5] I. A Soloshenko, V.V.Tsiolko, S.S.Pogulay, A.G.Terent'yeva, V.Yu Bazhenov, A.I. Shchdrin, *Plasma Source Sci. Technol.*, 16 :56-66, **2007**.
- [6] U. Kogelschatz, B. Eliason and W. Elgi, *Pure Appl.Chem*, 71 (10) : 1819-1828, **1999**.
- [7] B. H. J. BIELSKI, D. E. CABELLI, R. J. ARUDI, A. B. ROSS “Reactivity of HO₂/O₂⁻ radicals in aqueous solution”. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 14, 1041-1100, **1985**.
- [8] F.ABDELMALEK; S. GHARBI; B. BENSTALI; A.ADDOU; J.L,BRISSET, “Plasmachemical Degradation of Azo Dyes by humid air plasma: Yellow Supranol 4 GL, Scarlet Red Nylon F3 GL and industrial waster “ *Water. Research*. 38, 23338-2346, **2004**.
- [9] M.R.GHEZZAR; F. ABDELMALEK; M.BELHADJ; N. BENDERDOUCHE; A. ADDOU, “fGliding arc plasma assisted photocatalytic degradation of anthraquinonic Acid green 25 in solution with TiO₂”, *Applied catalysis B, Environnemental* 72, 304-313, **2007**.
- [10] K. MAROUF KHELIFA, “etude de certaines propriétés fondamentales du glidarc Elimination de polluants par le système combine plasma catalyse et par adsorption”, these de doctorat, université de Mostaganem, **2007**.

Introduction

Des études antérieures ont montré l'effet bénéfique de TiO₂ sur le traitement des polluants organiques par plasma-Glidarc ^[1-3]. Sachant que l'adsorption est une étape incontournable de la catalyse en phase hétérogène Afin d'optimiser d'avantage le couplage en question, nous nous sommes intéressés à étudier le rôle que peut avoir l'adsorption dans le procédé de dégradation plasmagène en présence d'un photocatalyseur. Pour cela, deux colorants synthétiques ont été séparément traités par plasma en présence du photocatalyseur TiO₂-P25. Les mêmes expériences ont été menées en présence d'un adsorbant type charbon actif poudre commercial. Le mélange mécanique TiO₂-Charbon actif a fait lui aussi l'objet d'une application plasmacatalytique dans les mêmes conditions de travail.

IV.1. Généralité sur l'adsorption

IV.1.1 Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique dans lequel les atomes ou les molécules d'un corps se fixent à la surface d'une autre substance. Ce que revient à dire qu'ils se concentrent à l'interface ^[1].

L'adsorption par un solide peut donc être définie comme étant le phénomène d'enlèvement des molécules ou des atomes d'une phase gazeuse ou liquide par la surface de ce solide. Celui-ci est le siège de cette adsorption et est appelé « adsorbant ». La phase gazeuse ou liquide qui subit l'adsorption est appelée « adsorbat » ^[2].

IV.1.2 Principe

C'est un phénomène de fixation de molécules sur la surface d'un solide. La fixation provient de l'établissement entre le solide et les molécules de liaisons de **Van Der Waals** (liaison de type électrostatique de faible intensité, avec des énergies d'interaction entre 5 et 40 KJ/mol). L'efficacité se mesure en pourcentage de la masse de produit adsorbé par rapport à la masse de l'adsorbant; elle est en général inférieure à 30% ^[3].

IV.1.3 Les différents types d'adsorption

L'affinité de l'adsorbant vers l'adsorbat est due à deux types de liaison : chimique ou physique. Donc on distingue deux types d'adsorption :

* Adsorption chimique (chimisorption) : met en jeu des forces de plus grandes intensités (du type liaisons covalentes) et qui modifie la structure moléculaire du soluté. En général l'adsorption chimique est plus lente, très sensible à la température,

irréversible et s'accompagne d'une forte variation d'énergie. La désorption est difficile, elle peut s'exercer à des températures très élevées ^[4]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol ^[4-7]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

* Adsorption physique (physisorption) : a lieu lorsque les forces d'attraction secondaires dites de Van Der Waals lient la molécule adsorbée à la surface du substrat. Ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules adsorbées, elles correspondent à des énergies faibles. Avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole ^[4-7]. La physisorption se caractérise par une réversibilité rapide : la désorption peut avoir lieu simplement si l'on réduit brusquement la pression régnant sur l'adsorption ^[8].

IV.1.4 Facteurs influençant l'adsorption

a) Concentration

Le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de « Freundlich » lorsque les concentrations dissoutes sont faibles. On remarque alors que l'adsorption passe fréquemment par un maximum puis décroît ^[9].

b) Température

L'adsorption est un processus exothermique et son déroulement doit être favorisé par l'abaissement de la température ^[10].

c) Vitesse d'adsorption

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est moins rapide. La viscosité de la solution est un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption ^[9].

d) Nature de l'adsorbat

Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface polaire, de même, moins une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire ^[10].

e) Effet du pH

Le pH d'une solution a un effet sur le taux d'adsorption. Le pH optimal d'adsorption doit être déterminé expérimentalement.

IV.1.5 Modèles d'adsorption

La quantité d'adsorption fixée par l'adsorbant en fonction de sa concentration dans la solution est représentée par une courbe que l'on appelle « isotherme d'adsorption ».

Dans le cas de solutions en contact avec un solide, on s'intéresse à la quantité absorbée par unité de masse de l'adsorbant : la capacité d'adsorption est maximale lorsque l'on atteint la saturation c'est-à-dire lorsque la concentration d'adsorbat dans la solution est constante à l'équilibre.

a) Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé, il est basé sur les hypothèses suivantes :

- on admet que seule une couche mono moléculaire se forme sur la surface du solide adsorbant ;
- l'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide.

Cette isotherme peut être exprimée selon Langmuir par l'équation (IV.1) ^[11] :

$$\dots\dots\dots(\text{Eq.IV.1})$$

La linéarisation de cette équation donnera l'équation (III.2):

$$\dots\dots\dots(\text{Eq.IV.2})$$

- C_{eq} : Concentration à l'équilibre en mg/l.
- q_e : Quantité de substance adsorbée par une unité de masse d'adsorbant en mg/g.
- K : Constante.
- b : Capacité maximale d'adsorption en mg/g.

Le tracé de C_{eq}/q_e en fonction de C_{eq} donne une droite d'ordonnée à l'origine $1/K_b$ et de pente $1/b$.

b) Isotherme de Freundlich

Ce modèle est très utilisé dans le traitement des eaux de rejet. C'est un modèle à deux paramètres qui relie la concentration de la phase adsorbée (q_e) à une concentration à l'équilibre de l'adsorbât (C_{eq}) selon l'équation (IV.3) ^[12].

$$\dots\dots\dots(\text{Eq.IV.3})$$

L'équation de Freundlich est empirique mais souvent utile pour la description des données. Sa forme logarithmique est donnée par l'équation (IV.4):

$$\dots\dots\dots(\text{Eq.IV.4})$$

Le tracé de $(\log q_e)$ en fonction de $(\log C_{eq})$ donne une droite d'ordonnée à l'origine le constant $(\log K_f)$ qui est un indicateur de la capacité d'adsorption et est égale à la valeur de (q_e) lorsque

la concentration à l'équilibre est égale à 1 ($\log C_{eq} = 0$), et de pente $1/n$ représentant l'intensité de l'adsorption avec ($1/n < 1$).

Ils y'a d'autres principaux types d'isothermes d'adsorption qui sont^[13]:

Figure IV.1. Les différents types d'isothermes d'adsorption.

Type I : la quantité p/p^0 de gaz retenue par le solide atteint une valeur limite avant que p/p^0 soit égale à 1 : donc il y a saturation pour de faible valeur de p/p^0 alors il y a édification sur le solide d'une couche mono moléculaire de molécule de gaz et une fois cette couche complète, la surface est inactive.

Type II : multicouche, représente beaucoup de cas. Au début, il y a variation de type I, phénomène similaire au précédent. Édification d'une couche mono moléculaire puis

édification d'une couche et avant qu'elle soit complète, on observe des couches polymoléculaires dont l'édification fait remonter l'isotherme.

Type III : Il est caractérisé par une énergie d'adsorption égale ou plus petite que l'énergie de liquéfaction du gaz. On retrouve seulement la 2^{ème} région de type II : édification de couche polymoléculaire dès des faibles pressions p/p° .

Type IV et V : ces deux types correspondent à des phénomènes de condensation capillaire. Un plateau de saturation est atteint avant l'obtention de la pression de saturation montrant un retard ou une précocité, le type IV peut se résulter de la formation de deux couches successive d'adsorbât à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbât et la surface du solide sont plus fortes que les molécules adsorbées. Dans ce cas les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est à peu près complète. L'isotherme de type V traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes, l'interaction entre les molécules d'adsorbât et le solide étant faible.

IV.2. Caractérisation des matériaux

IV.2.1 Surface spécifique et structure du pore

La surface spécifique d'un solide joue un rôle fondamental dans l'élimination des composés organiques par adsorption et/ou par catalyse. La méthode de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T) est généralement utilisée pour calculer cette propriété et d'autres paramètres tels que le volume poreux (V_p), le diamètre moyen des pores et la taille des cristallites.

Dans ce contexte, nous avons déterminé les propriétés texturales des matériaux par physisorption d'azote. Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote et la distribution des tailles de pores sont présentées sur la Figure IV.2.

Figure IV.2. (a) Isotherme d'adsorption du N₂ et **(b)** distribution de la taille des pores :
(□) TiO₂-P25, (○) CAP et (Δ) CAP-TiO₂.

Les isothermes d'adsorption/désorption sont de types IV et/ou V pour les trois matériaux. Ce qui est typiques des adsorbants mésoporeux où une condensation capillaire se produit assez fréquemment. Dans ce cas-là, l'adsorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible et une hystérèse est observée à la désorption pour les trois échantillons.

Le tableau. IV.1 présente la surface spécifique calculée par BET et les caractéristiques du pore de chaque matériau.

Tableau IV.1. Surface spécifique et caractéristiques du pore.

Matériau	Surface spécifique (m ² g ⁻¹)	Volume du pore (cm ³ g ⁻¹)	Largeur moyenne du pore (nm)
TiO ₂ -P25	48,50	0.1531	21,037
CAP Merck	280,61	0.1911	27,483
CAP-TiO ₂	137,25	0.2374	30,812

La surface spécifique de l'hybride photocatalytique diminue de moitié par rapport à celle du charbon actif seul. Il est fort possible que les particules de TiO₂ occupent une partie significative des micropores du charbon actif, ce qui induirait à une diminution de la surface spécifique du CAP. Le mélange CAP-TiO₂ reste tout de même favorable à une activité photocatalytique importante puisque sa surface spécifique est de 137,25 m² g⁻¹.

La distribution des tailles des pores est calculée par la méthode de BJH et l'isotherme du BET. L'étude des paramètres de pores révèle que les particules de TiO₂ n'ont causé aucun blocage dans les mésopores du CAP et aucune diminution dans la taille de ses pores.

Le même phénomène a été constaté par Liu et al. [25] en étudiant la déposition un film de TiO₂ sur un du charbon actif poudre. En effet, la surface spécifique de ce dernier a diminué après le dépôt de TiO₂ mais la taille des mésopores a augmenté.

IV.2.2 Indice d'iode

L'indice d'iode donne une idée sur la surface spécifique d'un matériau. Il est généralement employé pour mesurer la taille des pores de diamètres supérieurs à 1,0 nm. La figure IV.3 représente les valeurs de l'indice d'iode des matériaux utilisés pour le traitement des colorants par plasmacatalyse. Il s'agit de TiO₂ degussa P25, le charbon actif Merck et de leur mélange.

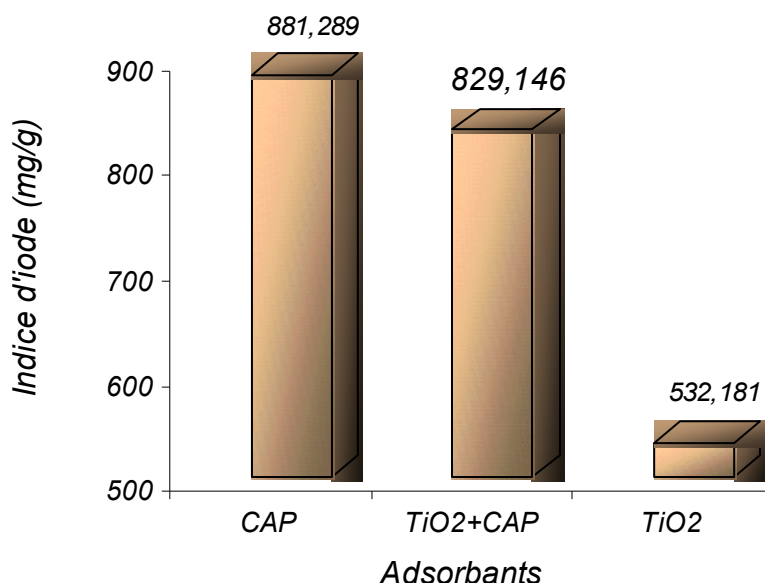


Figure IV.3. Valeurs de l'indice d'iode des divers adsorbants étudiés.

Ces résultats montrent que l'indice d'iode le plus élevé, d'une valeur numérique de 881,29 mg.g⁻¹, est celui du charbon actif poudre commercial, ce qui montre que le matériau en question est mésoporeux. L'indice d'iode de TiO₂-P25 est de 532,18 mg.g⁻¹ ce qui a provoqué une légère diminution de l'indice d'iode de l'hybride (CAP+TiO₂) avec une valeur de 829,15 mg.g⁻¹. Les résultats de l'indice d'iode présentent des matériaux de microporosité moyenne et sont en accord avec les tests de B.E.T présentés précédemment (§IV.2.1).

IV.2.3 Analyse des fonctions chimiques de surface

a) pH au point de charge nulle ()

Le point de charge nulle correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. Nous avons utilisé la méthode décrite par Ferro-Garcia ^{[6], [15]}, pour déterminer le des matériaux.

Sur la figure IV.4, nous avons tracé l'évolution du pH final (après addition du matériau) en fonction du pH initial ajusté. Le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de la bissectrice obtenue correspond au. Pour des pH supérieurs à, la surface est chargée négativement. Alors que, pour des pH inférieurs à la surface est chargée positivement.

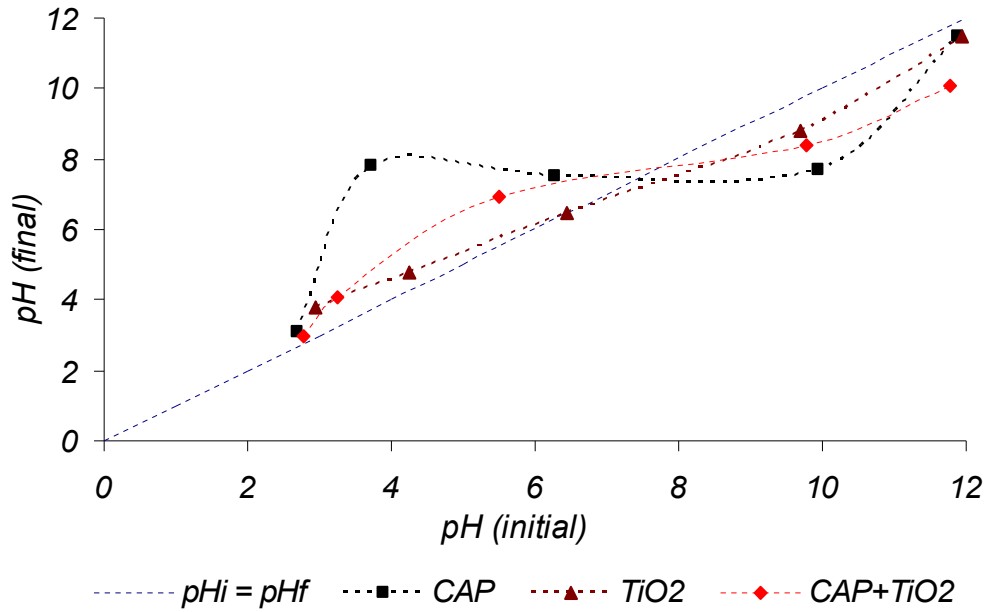


Figure IV.4. Détermination du point de charges nulles des matériaux.

Les points de charge zéro (pH_z) des matériaux : TiO₂, CAP et (CAP+TiO₂) sont respectivement égaux à 6,7 ; 7,5 et 7,9. Pour des valeurs de pH plus grandes que 6,7, la surface du catalyseur est chargée négativement selon l'équilibre électrochimique suivant ^[16-17] :

$$\dots\dots\dots (IV.1)$$

Et à pH inférieur du, la surface du catalyseur est chargée positivement:

$$\dots\dots\dots (IV.2)$$

A la valeur du pH du R.A au-dessous du ($<$), la surface du charbon est chargée positivement et à de soluté au-dessus du ($>$), la surface du charbon est chargée négativement. Ces valeurs obtenus de nous indiquent si l'adsorption d'une molécule est favorable ou pas et contribue à trouver le mécanisme adéquat au phénomène ^[18].

b) Spectroscopie Infrarouge

L'analyse des spectres infrarouges à transformée de Fourier (IRTF) des différents matériaux nous a permis d'identifier six signaux majoritaires. Les spectres en question sont illustrés par la figure IV.5.

Figure IV.5. Spectres Infrarouges de : TiO₂ P25, CAP Merck et du mélange (TiO₂ P25 + CAP Merck).

L'analyse des spectres infrarouge a permis d'identifier les signaux majoritaires pour :

TiO₂-P25 : nous constatons un pic large à 3450 et un autre plus fin à 1650 cm⁻¹ correspondant respectivement aux groupes hydroxyles (O-H) et de l'eau chimisorbée en surface [22-24]. Une

autre bande caractéristique se positionnant à proximité des 800 cm⁻¹ est attribuée à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison O-Ti présente dans Ti-O-Ti [31].

CAP-Merck: les pics caractéristiques observés sont les suivants :

- 3610 cm⁻¹ : correspond à la vibration d'élongation des groupements O-H présents dans des molécules organiques telles que l'alcool ou le phénol. Cette bande d'absorption peut être attribuée éventuellement à la présence de l'eau de constitution (eau cristallisée);
- 2100 cm⁻¹ : cette bande indique les vibrations d'élongation des groupements C=O et C=C susceptibles de se trouver dans le CAP ;
- 1220 cm⁻¹ : indique la vibration d'élongation de C-O dans les groupements alcooliques ou phénoliques;
- 607 et 440 cm⁻¹: empreinte digitale indiquant le caractère monosubstitué d'un aromatique type benzène.

CAP Merck+TiO₂ P25 : l'hybride présente des absorptions représentées par les pics suivants :

- 3450 cm⁻¹ : correspond à la vibration d'élongation des groupements O-H présents dans du CAP ;
- 1680 cm⁻¹ : correspondant à l'eau chimisorbée en surface de TiO₂ ;
- 700 cm⁻¹ : vibration d'élongation asymétrique de la liaison O-Ti présente dans Ti-O-Ti.

IV.2.4 Diffraction des rayons X

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

$$\dots\dots\dots(\text{Eq.IV.5})$$

Où : I_R et I_A sont respectivement l'aire intégrée du pic caractéristique du rutil et de l'anatase.

La figure IV.6 présente les diffractogrammes rayons X du TiO₂-P25, CAP Merck et de l'hybride (TiO₂-P25+ CAP Merck).

Figure IV.6. Spectres DRX de : TiO₂ P25, CAP Merck et du mélange (TiO₂ P25 + CAP Merck).

Le charbon actif poudre (CAP Merck) présente une structure non cristalline. Par contre, le TiO₂-P25 montre deux phases cristallines : anatase (A : 80% massique) et rutile (R : 20% massique).

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

$$\dots\dots\dots (Eq.IV.6)$$

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

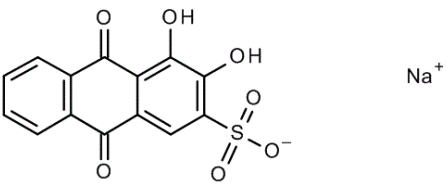
Les pics de diffraction les plus intenses étant positionnés à $\theta = 25,3^\circ$ et $27,4^\circ$ correspondant à l'anatase et au rutile donnent des tailles moyennes de cristallites respectivement égale à 22,9 et 38,5 nm.

L'hybride composé d'oxyde de titane et de charbon actif poudre, présente un pic intense à $25,3^\circ$ correspondant au pic de l'anatase. Le pic du rutile n'apparaît pas clairement, il est fort possible que cette phase soit fortement dispersée dans le charbon actif.

IV.3. Molécules cibles

Pour étudier le procédé plasma en présence de TiO₂, nous avons choisi deux molécules synthétiques. Le tableau IV.2 les présente avec quelques-unes de leurs propriétés physicochimiques.

Tableau IV.2. Propriétés physicochimiques de l'AO7 et de RA.

Propriétés	Molécule 1	Molécule 2
Nom chimique	Orange II (AO7)	Rouge d'alizarine S (RA)
Nature	Colorant azoïque	Colorant anthraquinonique
Formule brute	C ₁₆ H ₁₁ N ₂ O ₄ SNa	C ₁₄ H ₇ O ₇ S Na
Formule développée		
Apparence	Poudre orange	poudre jaune-orange
Masse molaire (g mol ⁻¹)	350,33	342,26
Odeur	Inodore	inodore
Point d'ébullition °C	/	430 (sublimable)
Point de fusion °C	164	287-289
Solubilité	20 dans l'eau	soluble modérément dans l'eau, 0,15% dans l'éthanol

Le choix des molécules à traiter n'est pas fortuit. En effet, la plasmacatalyse en phase hétérogène de deux colorants de familles différentes donnera une idée plus précise sur le mécanisme global du procédé couplé.

IV.4. Établissement de la courbe d'étalonnage

Un balayage est nécessaire afin de déterminer la longueur d'onde maximale d'absorption qui

est 430 et 483 nm pour le Rouge d'Alizarine et AO7 à pH naturel qui est égale à 5,94 et 5,60 respectivement, avec la longueur d'onde maximale d'absorption qui est 515 nm à basique de 8,8 qui est le du CAP pour le RA.

Une solution mère a été préparée en pesant 0,3 g de Rouge d'Alizarine. Cette quantité mise en solution aqueuse dans une fiole de 1000 mL. Le volume est complété avec de l'eau distillée. La concentration correspondante est de 300 mg L⁻¹. De même pour l'AO7 à 35 mg.L⁻¹.

A partir de la solution de mère, des étalons avec des concentrations allant de 0 à 60 mg.L⁻¹. ont été préparés. Chaque solution a été analysée par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 340 et 515 nm pour le RA et 483 nm pour AO7, qui ont été déterminée par balayage, afin de déterminer leurs absorbance qui nous permettra d'établir la courbe d'étalonnage du RA et AO7. Les résultats obtenus sont tabulés dans *l'annexe A* et représentés graphiquement sur la figure IV.7.

Figure IV.7. Courbe d'étalonnage du RA et AO7.

On constate que la courbe est une droite avec un coefficient de corrélation égale à 0,9971 et 0,9967 pour le basique et naturel respectivement pour le RA et $R^2 = 0,99$ pour l'AO7, représentant un bon ajustement linéaire. On utilise les équations $[RA]_{\text{basique}} = 45,22 \times \text{Abs}$, $[RA]_{\text{naturel}} = 86,579 \times \text{Abs}$ et $[AO7]_{\text{naturel}} = 86,579 \times \text{Abs}$, pour déterminer les concentrations résiduelles inconnues.

IV.5. Etude de l'adsorption de la solution R.A et AO7 sur TiO₂ et CAP séparément

IV.5.1. Adsorption

L'intérêt de cette étude est de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption du colorant. Les expériences réalisées à l'obscurité.

a) Détermination du temps d'équilibre du RA et AO7

Afin de déterminer le temps d'équilibre de l'adsorption du colorants par le -P25 et CAP nous avons suivi le protocole expérimental suivant : dans une série de béchers, nous avons introduit 0,02 g de et de charbon actif poudre commercial séparément dans 20 mL de la solution de R.A et AO7 séparément de concentrations connue. Le mélange est agité pendant 5, 10, 20, 30, 40, 60, 90 et 120 minutes, puis systématiquement centrifugé 30 minutes. La concentration résiduelle à l'équilibre est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS à λ_{max} (nm), pour le à et pour le CAP et . Les résultats obtenus sont représentés graphiquement sous la forme de pourcentage d'adsorption en fonction du temps sur la figure IV.8 et V.9.

Pour confirmer le temps d'équilibre, on a étudié deux concentrations dont les résultats obtenus et regroupé dans *l'annexe A*.

Figure IV.8. Temps d'équilibre pour l'adsorption du RA et AO7 par.

Figure IV.9. Temps d'équilibre pour RA et AO7 par CAP.

On remarque que le pourcentage d'adsorption (% d'élimination) du Rouge d'Alizarine augmente avec le temps jusqu'à 1 heure de contact avec le. Après ce temps un palier d'équilibre est atteint et le pourcentage de décoloration reste inchangeable. Ce phénomène est observé pour tous les phénomènes d'adsorption et les auteurs ^[19-20] attribuent ce comportement à la saturation des sites responsables de la fixation des molécules par l'adsorbant. Le pourcentage d'élimination du Rouge d'Alizarine par le CAP et augmente avec le temps jusqu'à atteindre une valeur constante. Caractéristique de l'état d'équilibre entre le charbon actif poudre et le RA présente dans la solution aqueuse. Un temps de 90 min est suffisant pour atteindre l'équilibre.

Même phénomène pour AO7 une augmentation du % de décoloration en fonction du temps jusqu'à atteindre l'équilibre a partir de 60 min de contacte avec le TiO₂ nous avons remarqué que l'adsorption sont pratiquement constantes durant le temps (négligeable par rapport au RA) et 40 min avec le CAP.

b) Effet de la dose de TiO₂ et CAP

La dose de et du CAP est un autre facteur influençant les propriétés de l'adsorption. Dans le but d'étudier l'influence de la dose du et du CAP sur la capacité d'adsorption, nous avons suivi les étapes suivantes : dans une série de béchers contient 20 mL de la solution du Rouge d'Alizarine et 20 ml du Orange II séparément, on a introduit différente masses de et du CAP séparément : 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08 et 0,09 g successivement. L'ensemble est agité pendant 1 heure le temps de contact déterminé précédemment pour le et 90 min pour le CAP par rapport le RA, 60 min et 40 min pour le et CAP respectivement pour l'AO7. Les résultats sont représentés graphiquement sur la figure IV.10, IV.11. Et regroupé dans *l'annexe A*.

Figure IV.10. Effet de la dose de sur le pourcentage d'adsorption du RA et AO7.

Figure IV.11. Effet de la dose de CAP sur le pourcentage d'adsorption du RA et AO7.

On constate que plus la concentration de l'adsorbant employé augmente plus le pourcentage de décoloration augmente jusqu'à une concentration qui est égale à 60 g L⁻¹ et 50 g L⁻¹ pour le RA et CAP respectivement. Une fois cette valeur dépassée, on assiste à une diminution du taux d'élimination par rapport au. Par contre une stabilité pour le CAP correspondant à la saturation des sites.

Les résultats obtenus montrent que l'efficacité de la décoloration de l'AO7 augmente avec l'augmentation de la concentration en de 1 g L⁻¹ jusqu'à 3 g L⁻¹ puis diminue. Cette observation peut être expliquée par la disponibilité des sites actifs sur la surface de et la possibilité de la pénétration de l'arc du plasma dans toute la surface du catalyseur dans la solution causant une augmentation du nombre des qui peuvent participer à la dégradation de l'AO7 (ou bien OR II), [21]. Et pour le CAP une concentration optimale de 2 g L⁻¹ au-delà on observe un palier de saturation.

Ces doses présentent les taux d'adsorption les plus élevés. Pour le reste du travail, nous avons choisi ces concentrations pour l'étude des isothermes d'adsorption.

L'augmentation du taux d'adsorption s'implique la diminution de la quantité quelque soit le RA ou AO7, la figure IV.12 présente la quantité retenue observée explique par une diminution de la diffusion moléculaire du soluté quand la masse d'adsorbant augmente. Par conséquent, le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre serait plus long d'après Van Hoff et Andreus [24].

Figure IV.12. Quantité adsorbée du colorant par gramme du et CAP en fonction du rapport (masse adsorbant/volume de la solution).

c) Effet du pH sur la cinétique d'adsorption

Le pH en solution aqueuse affecte énormément la charge de surface du et du CAP, joue un rôle important dans le processus d'adsorption. Beaucoup d'études ont montré que le est un facteur important pour la détermination du potentiel d'adsorption des composés organiques cationiques et anioniques [16, 17, 25-27].

Pour étudier l'effet du sur l'adsorption, nous avons établie la procédure suivante: dans une série de béchers, on introduit successivement 20 mL de la solution de Rouge d'Alizarine 300 mg/L dont le est préalablement ajusté par l'ajout d'un volume insignifiant d'acide sulfurique

concentré ou d'hydroxyde de potassium. Nous avons constaté un changement de décoloration dès l'ajout de la première goutte d'acide ou de base, la couleur ayant viré du rouge Caramail au jaune en milieu acide et au violet en milieu basique ; car le Rouge d'Alizarine est un indicateur coloré. Ceci concorde avec les résultats trouvés dans les travaux de J. SANYOVA [28]

Une quantité de 60 mg de et 50 mg de CAP est alors mise en suspension avec ces solutions. Le mélange est agité pendant le temps d'équilibre pour le et le CAP, puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie dans pour le et pour le CAP et à . Les résultats sont représentés graphiquement sur la figure IV.13 pour les deux matériaux. Et regroupé dans l'annexe A.

Figure IV.13. Effet du pH sur l'adsorption du RA et AO7 par le et CAP.

D'après le graphe, la capacité d'adsorption du RA et AO7 par le et CAP est la plus élevée pour un pH naturel du colorant. Donc le milieu acide et basique n'améliore pas suffisamment le pouvoir adsorbant de ni celui du CAP.

Le point de charges nulles du CAP est de $pH = 7,4$ et du $pH = 6,7$. Pour des valeurs de pH supérieures, la surface des particules des matériaux se charge négativement. Et pour des valeurs de pH inférieur, elle se charge positivement.

Par conséquent, les interactions adsorbant-adsorbé pour le colorant quinonique (Rouge d'Alizarine) avec les particules des matériaux chargés positivement deviennent progressivement significatives pour des valeurs de pH inférieures à . Alors que, l'adsorption du Rouge d'Alizarine dans le milieu basique est défavorisée par les forces répulsives qui existent entre les matériaux et la molécule du RA, prédominant dans ce domaine de pH, avec la surface des matériaux chargés négativement. Ce qui explique la diminution des quantités adsorbées.

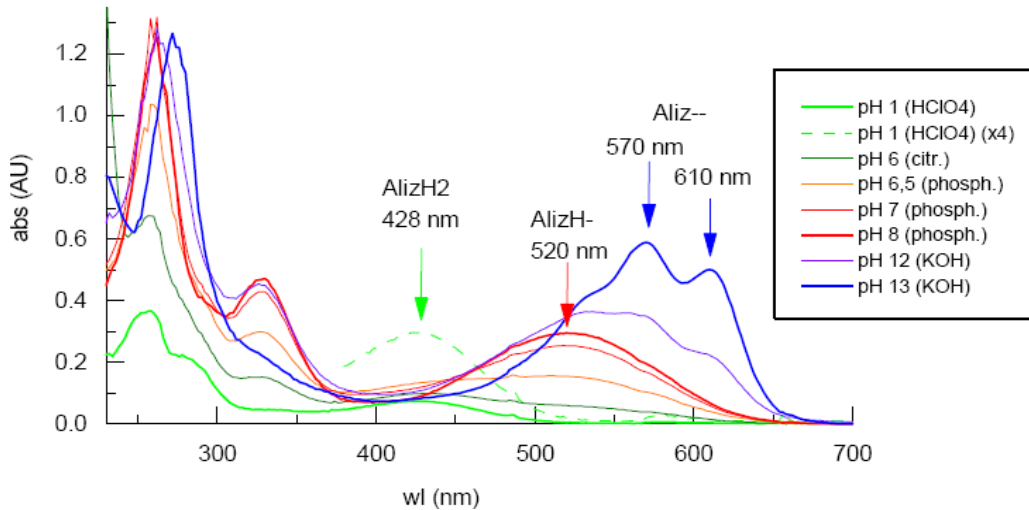


Figure IV.14. Spectres UV-Vis du Rouge d'Alizarine (44 µmol) à différents pH.

d) Isotherme d'adsorption du RA et AO7

Procédure : dans une série de béchers on a introduit successivement 60 mg de et 50 mg du CAP avec 20 mL de RA et AO7 séparément de concentration initiale C_o allant de 100 à 2000 mg /L, le mélange est agité pendant le temps d'équilibre, puis centrifugé et analysé. On calcule ensuite la quantité (masse adsorbée par gramme d'adsorbant) déterminée par l'équation suivante :

$$(\text{mg.g}^{-1}) \dots \dots \dots (\text{Eq.IV.7})$$

- Où C_o : concentration initiale de l'adsorbat (mg.L⁻¹);
- C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg.L⁻¹);
- m : masse de ou CAP (g);
- V : volume d'adsorbat (mL).

Les résultats de ces mesures sont tabulés dans *l'annexe A* et représentés graphiquement sur les figures IV.15, IV .16 et IV.17.

Figure IV.15. Quantité adsorbée du RA et AO7.

Figure IV.16. Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour l'adsorption du R.A et AO7 par et CAP.

Figure IV.17. Représentation linéaire du modèle de Freundlich pour l'adsorption du RA et AO7 par et CAP.

D'après la figure IV.15, on constate que la capacité d'adsorption du Rouge d'Alizarine et l'Orange II sur le et le charbon actif poudre commercial augmentent remarquablement avec l'augmentation de la concentration initiale. L'isotherme présente un palier indiquant la saturation des sites de la surface et donc formation de la monocouche.

- *Pour les* : d'après la figure IV.16, La linéarité du droite donne un coefficient de corrélation $R^2 = 0,9909$, indiquant que l'isotherme d'adsorption du Rouge d'Alizarine suit parfaitement le modèle de Langmuir. L'équation de ce modèle nous permet de calculer la capacité maximale d'adsorption, on peut dire que le présente une très faible capacité d'adsorption, si l'on compare avec les résultats des travaux d'autres auteurs [29] et même par rapport à la quantité maximale adsorbée par le CAP. D'après la figure IV.17, dont le coefficient de corrélation $R^2 = 0,9788$ indique que le modèle de Freundlich n'est pas tout à fait l'isotherme qui traduirait le type d'adsorption du Rouge d'Alizarine.
- *Pour les CAP* : d'après la figure IV.16, La linéarité de la droite avec un coefficient de régression $R^2 > 0,99$, ainsi que l'isotherme d'adsorption du Rouge d'Alizarine suit parfaitement le modèle de Langmuir. Avec la capacité maximale d'adsorption $b = 416$ mg/g, Nous pouvons dire que le charbon activé poudre présente une forte capacité d'adsorption par rapport aux quatre fois supérieure. Et la linéarité de la figure IV.17, dont le coefficient de corrélation $R^2 = 0,9246$ indique que l'isotherme d'adsorption du Rouge d'Alizarine ne suit pas le modèle de Freundlich.

* **AO7**

- *Pour les* : Les coefficients de corrélation pour les droites obtenues de $R^2 > 0,99$ pour le modèle de Langmuir mais pour le modèle de Freundlich le coefficient de corrélation est un peu supérieure à 0,90 donc l'adsorption du l'Acide d'Orange est mieux décrite par le modèle de Langmuir que le modèle de Freundlich. Selon le modèle de Langmuir, la capacité d'adsorption est reliée à la pente de la droite. La capacité d'adsorption de l'AO7 sur le TiO₂ et CAP est de 14,16 et 212,76 mg/g respectivement. Donc la quantité adsorbé par le TiO₂ est presque négligeable vis avis la capacité du CAP.

La meilleure corrélation des résultats expérimentaux est obtenue avec le modèle de Langmuir

L'ensemble des résultats obtenus, concernant les isothermes d'adsorption sont rassemblés dans le tableau suivant.

Tableau IV.3. Résultats des isothermes d'adsorption du Rouge d'Alizarine paret CAP.

Modèle		Equation de Langmuir	b (mg.g ⁻¹)	K _L (L.mg ⁻¹)	R ²
RA	TiO ₂	$C_{\text{éq}}/x/m = 0,0214 C_{\text{éq}} + 0,4778$	46,728	0,044	0,998
	CAP	$C_{\text{éq}}/x/m = 0,0027 C_{\text{éq}} + 0,1956$	416,666	0,012	0,988
AO 7	TiO ₂	$C_{\text{éq}}/x/m = 0,0706 C_{\text{éq}} + 12,796$	14,164	0,0055	0,990
	CAP	$C_{\text{éq}}/x/m = 0,0047 C_{\text{éq}} + 0,255$	212,766	0,0184	0,994
Modèle		Equation de Freundlich	N	K _F	R ²
RA	TiO ₂	$Lg(x/m) = 0,402 Lg C_{\text{éq}} + 0,873$	2,487	7,464	0,978
	CAP	$Lg(x/m) = 0,3026 Lg C_{\text{éq}} + 1,6886$	3,304	47,533	0,924
AO7	TiO ₂	$Lg(x/m) = 0,435 Lg C_{\text{éq}} - 0,1583$	2,298	0,695	0,909
	CAP	$Lg(x/m) = 0,448 Lg C_{\text{éq}} + 1,116$	2,232	13,152	0,9667

En général, l'adsorption des composés organiques sur en solution aqueuse est décrite par le modèle de Langmuir. Vu l'hétérogénéité du photocatalyseur nous avons également testé le modèle empirique de Freundlich. Les coefficients de corrélation linéaire pour le modèle de Langmuir sont plus proches de l'unité que ceux du modèle de Freundlich.

Il est clair qu'une simple équation de Langmuir, qui assume la présence de seulement un type de sites d'adsorption, adaptée à nos données.

IV.5.2. Modèles cinétiques de l'adsorption

IV.5.2.1. Rappel théorique de la loi cinétique d'adsorption

1. Vitesse d'une réaction chimique

La cinétique chimique a pour objet d'étudier la vitesse de formation, de proposer des mécanismes, donc de définir des chemins réactionnels. La cinétique commence par la cinétique empirique, c'est-à-dire la détermination des relations algébrique entre la concentration et le temps. Soit une réaction dont le bilan global est :

$$\dots\dots\dots (IV.3)$$

La vitesse de la réaction se définit par :

$$- \frac{dC}{dt} = \dots\dots\dots (Eq.IV.8)$$

2. Loi de vitesse et constante de vitesse

La vitesse d'une réaction est souvent proportionnelle à la concentration des réactifs élevée à une certaine puissance :

$$\dots\dots\dots (Eq.IV.9)$$

- k est la **constante de vitesse**, fonction unique de la température

- α et β sont des entiers ou demi-entiers, α est l'ordre partiel de la réaction par rapport à A, β est l'ordre partiel de la réaction par rapport à B. $\alpha + \beta$ est l'ordre global de la réaction.

Si $\alpha = 1$, on dit que la réaction est du 1^{ère} ordre par rapport à A

Si $\beta = 2$, on dit que la réaction est du 2^{ème} ordre par rapport à B.

En général, le processus photocatalytique hétérogène, peut être divisé en cinq étapes ^[30]:

- Transfert des réactifs dans la phase fluide ;
- Adsorption des réactifs à la surface du catalyseur ;
- Réaction en phase adsorbée : 3-1- Adsorption de photons par le solide, 3-2- Création de paires électron/trou (e^-/h^+) photo-induites, 3-3- Réaction par transfert électronique ;
- Désorption des produits ;
- Transfert des produits du catalyseur vers la phase fluide.

Et pour le processus d'adsorption sur un adsorbant comme le charbon actif. Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

IV.5.2.2. Quelques modèles des cinétiques

Différents modèles d'études cinétiques sont utilisés pour étudier le processus du mécanisme de l'adsorption tels que les réactions chimiques, parmi ces modèles :

a) 1^{er} modèle de pseudo-premier ordre de Lagergren ^[31].

L'équation est donnée

$$\dots\dots\dots (Eq.IV.9)$$

L'intégration de cette équation donne :

$$\dots\dots\dots (Eq.IV.10)$$

Où : (Eq.IV.11)

1. q_e : la quantité du colorant adsorbé à le temps d'équilibre (mg.g⁻¹);
2. q_t : la quantité du colorant adsorbé en temps t (mg.g);
3. k_1 : la constante de la vitesse du pseudo premier ordre.

b) le pseudo-deuxième ordre ^[32].

L'équation de ce modèle est donnée :

..... (Eq.IV.12)

L'intégration de cette équation :

..... (Eq.IV.13)

Dont : k_2 la constante de vitesse pseudo-2^{ème} ordre (g.mg⁻¹.min⁻¹); $h = k_2 q_2$: la constante de vitesse initiale (mg.g⁻¹.min⁻¹).

c) la Diffusion intraparticule

La vitesse de diffusion intraparticule est déterminée en utilisant l'équation suivante :

..... (Eq.IV.14)

Avec

: Constante de la vitesse de diffusion (mg.g⁻¹. h^{-1/2})

IV.5.3. Etude cinétique du colorants sur TiO₂ et CAP

Pour connaître l'ordre de la réaction d'adsorption du colorant sur et sur le CAP, nous avons suivi le mode opératoire suivant : dans une série de béchers, on introduit successivement 20 mL de la solution coloré de concentration connue (100 et 300 mg.L⁻¹) aux quelles on ajoute 60 mg de et 50 mg du CAP séparément pour RA et 60 mg de et 40 mg du CAP séparément pour AO7. Le mélange est agité pendant 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120 min puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie.

Les résultats représentés sont tabulés dans *l'annexe A* et représenté graphiquement sur les figures suivante.

Figure IV.18. Représentation graphique de Lagergren d'ordre 1, **(a)** , **(b)** CAP de RA.

Figure IV.19. Représentation graphique de lagergren d'ordre 2, **(a)** , **(b)** CAP de RA.

Figure IV.20. Représentation graphique cinétique de diffusion intraparticulaire, (a) , (b) CAP de RA.

Figure IV.21. Représentation graphique de Lagergren d'ordre 1, (a), (b) CAP de l'AO7.

Figure IV.22. Représentation graphique de lagergren d'ordre 2, (a), (b) CAP de l'AO7.

Figure IV.23. Représentation graphique cinétique de diffusion intraparticulaire, (a), (b) CAP de l'AO7.

Les résultats de l'étude cinétique sont résumés dans le tableau IV.4 et tableau IV.5.

Tableau IV.4. Résultats de la cinétique d'adsorption du rouge d'alizarine par et CAP.

Système		TiO ₂ degussa P25		CAP	
C ₀ (mg.L ⁻¹)		100	300	100	300
Q _c (exp) (mg.g ⁻¹)		25,281	38,356	33,212	82,198
<i>Pseudo</i> <i>1^{ier} ordre</i>	Q _c (mg.g ⁻¹)	7,76	21,073	12,688	12,158
	k ₁ (min ⁻¹)	0,0931	0,0605	0,0771	0,0268
	R ²	0,9736	0,8696	0,7682	0,9616
<i>Pseudo</i> <i>2^{ième} ordre</i>	Q _c (mg.g ⁻¹)	25,906	41,66	34,013	82,64
	k ₂ (g.mg ⁻¹ .min ¹)	0,0256	0,00439	0,0108	0,00735
	R ²	1	0,998	0,995	0,999
<i>Diffusio</i> <i>n</i> <i>intrapart</i> <i>iculaire</i>	K _{int} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	0,923	3,165	0,687	1,542
	R ²	0,790	0,825	0,657	0,969

Tableau .IV.5. Résultats de la cinétique d'adsorption du l'acide Orange II par et CAP.

Système		TiO ₂ degussa P25		CAP	
C₀ (mg.L⁻¹)		35	100	35	100
Q_e(exp) (mg.g⁻¹)		2,204	3,785	13,273	32,583
Pseudo 1^{ier} ordre	Q_e (mg.g⁻¹)	1,559	2,614	12,688	14,554
	k₁ (min⁻¹)	0,0428	0,0411	0,0804	0,0911
	R²	0,891	0,931	0,977	0,950
Pseudo 2^{ième} ordre	Q_e (mg.g⁻¹)	2,605	4,438	8,819	34,722
	k₂ (g.mg⁻¹.min¹)	0,0315	0,0191	0,0117	0,0101
	R²	0,9912	0,9907	0,9974	0,9992
Diffusion intrapartic ulaire	K_{int} (mg.g⁻¹.min^{-1/2})	0,2441	0,437	1,401	2,393
	R²	0,931	0,972	0,968	0,855

Les faibles valeurs du coefficient de régression (R²) du modèle cinétique du première ordre, laisse supposer que l'adsorption n'obéit par à ce type de cinétique. Les capacités d'adsorption viennent confirmer cette hypothèse, puisque les valeurs très différentes de Q_e calculé et Q_e expérimental. En effet, en ce qui concerne le et pour une concentration de 100 mg/L, la capacité d'adsorption calculée graphiquement est de 7,67 mg.g⁻¹ pour RA et de 1,559 mg.g⁻¹ pour AO7, par contre expérimentalement, elle est égale à 25, 281 mg/g pour RA et de 2,204 mg/g pour AO7. Le même comportement est adopté pour le CAP, graphiquement nous avons trouvé une capacité d'adsorption de 12,688 mg.g⁻¹. Expérimentalement elle devient égale à 33,212 mg.g⁻¹.

Le deuxième modèle appliqué est celui du pseudo ordre 2. On remarque que les valeurs de coefficient de corrélations R² sont proches de l'unité pour les deux types. Les deux valeurs des capacités maximales d'adsorption expérimentale et graphique sont presque égales et par conséquent la réaction est pseudo d'ordre 2.

L'équation de diffusion intraparticulaire a été aussi appliquée aux résultats expérimentaux. Nous avons tracé q_t en fonction de t^{1/2} pour deux différentes concentrations du Rouge d'Alizarine et de l'acide Orange. L'ajustement linéaire ne convient pas au vu des coefficients de corrélation bas.

IV.6. Etude de l'adsorption des colorants séparés par le mélange (CAP+TiO₂)

IV.6.1 Détermination du temps d'équilibre

Cette étude a été menée sur une série d'échantillons préparés selon le protocole expérimentale

décrit précédemment (§IV.4.2.a), avec des concentrations initiales allant de 300 mg.L⁻¹ à 900 mg/L. Les résultats de ces mesures sont représentés graphiquement sur la figure IV.24. (Pour des faibles concentrations (300 mg.L⁻¹ et 500 mg.L⁻¹) on a trouvé une seule longueur d'onde de 430 nm, et pour 700 mg.L⁻¹ et 900 mg.L⁻¹ on a eu deux longueurs d'onde différentes de 430 nm et 515 nm).

Figure IV.24. Temps d'équilibre pour l'adsorption du RA et AO7 par (+ CAP) en suspension.

Le pourcentage d'élimination des colorants augmente avec le temps jusqu'à atteindre une valeur optimum 90 min pour le RA et de 60 min pour AO7, caractéristique de l'état d'équilibre entre le (CAP+) et la substance présente dans la solution aqueuse. Au-delà de cette valeur on observe une diminution du taux d'adsorption.

IV.6.2 Effet de la dose

Le but d'étudier l'influence de la dose du et du CAP en suspension sur la capacité d'adsorption, nous avons suivi les étapes suivantes : dans une série de béchers contenant 20 mL de la solution du Rouge d'Alizarine ou Acide Orange II on a introduit différentes masses de : 20, 30, 40, 50, 60 et 80 mg, et on ajoute une masse de CAP de 10 mg.L⁻¹ en suspension dans chaque bécher. L'ensemble est agité pendant $t_{RA} = 90$ min et $t_{AO7} = 60$ min le temps de contact déterminé précédemment. Les résultats sont représentés graphiquement sur la figure IV.25. Et regroupé dans *l'annexe A*.

Figure IV.25. Effet de la dose de sur le pourcentage d'adsorption du RA et AO7 on fixe la concentration du CAP de 10 mg.

En suite on fixe la quantité de (50 mg pour RA et 60 mg pour AO7) maximum et on varie la quantité de CAP : 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30 et 40 mg. Les résultats sont représentés graphiquement sur la figure IV.26. Et regroupé dans *l'annexe A*.

Figure IV.26. Effet de la dose de CAP sur le pourcentage d'adsorption du RA et AO7 avec la concentration optimale du.

On constate que plus la concentration du l'adsorbant employé augmente plus le pourcentage de décoloration augmente jusqu'à une concentration qu'est égale à 50 mg/L et 10 mg/L pour le et CAP respectivement pour RA, et pour l'AO7 un rapport de $[CAP]/[TiO_2] = 0,75$. Une fois cette valeur dépassée, on assiste à une diminution du taux d'élimination par rapport au. Par contre une stabilité pour le CAP correspondant à la saturation des sites.

Ces doses présentent les taux d'adsorption les plus élevés. Pour le reste du travail, nous avons choisi ces concentrations pour l'étude des isothermes d'adsorption.

IV.6.3 Effet du pH sur la cinétique d'adsorption

Le pH de la solution et de l'adsorbant a un rôle capital dans l'adsorption. Beaucoup d'études ont montré que le pH est un facteur important pour la détermination du potentiel d'adsorption des composés organiques cationiques et anioniques.

Figure IV.27. Effet du pH sur l'adsorption du RA et AO7 par (+ CAP) en suspension.

Les histogrammes de la figure montrent que, pour le pH n'a pas d'effet sur l'adsorption en milieu acide. On note une nette augmentation de la quantité adsorbée en milieu acide jusqu'à atteint le maximum au pH naturel au-delà de pH = 5,4. La quantité adsorbée diminue avec l'augmentation du pH en milieu basique.

Le taux d'élimination du l'Acide Orange par le mélange (TiO₂+CAP) atteint son maximum à un pH naturel (58,48%). donc on peut travailler avec le pH initial puisque le taux est presque constante à tout les pH.

IV.6.4 Isothermes d'adsorption

Procédure : dans une série de béchers on a introduit successivement 50 mg de + 10 mg du CAP en suspension avec 20 mL de Rouge d'Alizarine de concentration initiale C₀ allant de 300 à 3000 mg /L, et 60 mg de + 15 mg du CAP en suspension avec 20 mL de AO7 avec des concentrations initiale C₀ allant de 100 à 1400 mg .L⁻¹. le mélange est agité pendant le temps d'équilibre ($t_{eqRA} = 90$ mn et $t_{eqAO7} = 60$ mn), puis centrifugé et analysé. On calcule ensuite la quantité (masse adsorbée par gramme d'adsorbant).

Les résultats de ces mesures sont tabulés dans *l'annexe A* et représentés graphiquement sur les figures IV.28, IV.29 et IV.30 et IV.31.

Figure IV.28. Quantité adsorbée du Rouge d'Alizarine à différents λ .

Figure IV.29. Quantité adsorbée de l'Acide Orange.

Figure IV.30. Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour l'adsorption du R.A.

Figure IV.31. Représentation linéaire du modèle de Freundlich pour l'adsorption du R.A et AO7.

D'après la figures IV.28-29, on constate que la capacité d'adsorption du Rouge d'Alizarine sur le et le charbon actif poudre commercial en suspension augmentent remarquablement avec l'augmentation de la concentration initiale de même pour AO7. L'isotherme présente un palier indiquant la saturation des sites de la surface et donc formation de la monocouche.

*** RA**

D'après la figure IV.30, La linéarité de la droite donne un coefficient de corrélation élevé, indiquant que l'isotherme d'adsorption du Rouge d'Alizarine suit parfaitement le modèle de Langmuir. L'équation de ce modèle nous permet de calculer la capacité maximale d'adsorption, on peut dire que notre support (+CAP) en suspension présente une très grande capacité d'adsorption.

*** AO7**

Le coefficient de corrélation pour la droite obtenue à partir de tableau.IV.6 est $R^2 = 0,99$ indiquant ainsi que l'isotherme d'adsorption du Acide Orange suit parfaitement le modèle de Langmuir. L'équation de ce modèle nous permet de calculer la capacité maximale d'adsorption. D'après la quantité adsorbée $b = 67,56 \text{ mg.g}^{-1}$, on peut dire que le mélange de (charbon actif poudre + TiO₂) présente une capacité d'adsorption très faible par rapport en CAP seul.

La meilleure corrélation des résultats expérimentaux est obtenue avec le modèle de Langmuir. L'ensemble des résultats obtenus, concernant les isothermes d'adsorption sont rassemblés dans le tableau suivant.

Tableau IV.6. Résultats des isothermes d'adsorption du Rouge d'Alizarine par (+ CAP).

	Modèle	Equation de Langmuir	b (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²
RA	515 nm	$C_{\text{éq}}/x/m = 0,0025 C_{\text{eq}} + 0,338$	400	0,00739	0,9898
	430 nm	$C_{\text{éq}}/x/m = 0,0071 C_{\text{eq}} + 1,0767$	140,845	0,00659	0,9981

AO7	483 nm	$C_{eq}/x/m = 0,0148 C_{eq} + 1,1162$	67,568	0,0132	0,9956
	Modèle	Equation de Freundlich	N	K _F	R ²
RA	515 nm	$Lg(x/m) = 0,1417 LgC_{eq} + 2,1017$	5,0571	126,386	0,6864
	430 nm	$Lg(x/m) = 0,1906 LgC_{eq} + 1,4975$	5,246	31,441	0,9727
AO7	483 nm	$Lg(x/m) = 0,2233 LgC_{eq} + 1,1319$	4,478	13,548	0,9837

IV.6.5. L'étude cinétique de l'adsorption

La procédure précédente (§IV.4.4.) a été utilisée pour la détermination l'ordre de réaction d'adsorption du RA et AO7 avec (+ CAP). Les résultats représentés sont tabulés dans *l'annexe A* et représenté graphiquement sur les figures suivante.

Figure IV.32. Représentation graphique de Lagergren d'ordre 1 du RA.

Figure IV.33. Représentation graphique de lagergren d'ordre 2 du RA.

Figure IV.34. Représentation graphique cinétique de diffusion intraparticulaire du RA.

Figure IV.35. Représentation graphique de (a) Lagergren d'ordre 1 et (b) d'ordre 2 du AO7.

Figure IV.36. Représentation graphique cinétique de diffusion intraparticulaire de l'AO7.

D'après ces figures on remarque que pour l'étude cinétique pseudo-premier ordre, les valeurs de coefficient de corrélations R² sont faibles varient entre 0,92 et 0,95 pour les deux colorants. Et pour les valeurs des capacités maximales d'adsorption expérimentale et graphique. Sont largement différente donc l'adsorption du RA et AO7, elle n'est pas du premier ordre.

Le deuxième modèle appliqué de cette étude pseudo-deuxième ordre, on remarque que les valeurs de coefficient de corrélations R² est de 0,9991 pour les deux longueurs d'onde du RA et l'AO7, avec les valeurs des capacités maximales d'adsorption expérimentale et graphique sont très proches et par conséquent la réaction est d'ordre 2. Par conséquent on peut conclure que l'adsorption est régie par une cinétique du deuxième ordre. L'ajustement linéaire ne convient pas au vu des coefficients de corrélation très bas.

Tableau IV.7. Résultats de la cinétique d'adsorption du rouge d'alizarine par (+ CAP).

Système		515 nm		430 nm	
C ₀ (mg.L ⁻¹)		700	900	700	900
Q _e (exp) (mg.g ⁻¹)		225	220,2	99,569	106,178
<i>Pseudo</i> <i>1^{er} ordre</i>	Q _e (mg.g ⁻¹)	83,454	72,0096	54,163	51,367
	k ₁ (min ⁻¹)	0,0221	0,0455	0,026	0,0268
	R ²	0,9593	0,9225	0,9235	0,735
<i>Pseudo</i> <i>2^{ème} ordre</i>	Q _e (mg.g ⁻¹)	232,558	227,272	106,382	112,359
	k ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	0,00078	0,00139	0,000983	0,0011
	R ²	0,998	0,999	0,993	0,993
<i>Diffusion</i> <i>intraparticulaire</i>	K _{int} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	10,8	9,799	7,250	7,4974
	R ²	0,969	0,715	0,905	0,842

Tableau IV.8. Résultats de la cinétique d'adsorption du rouge d'alizarine par (+ CAP).

Système			
C ₀ (mg.L ⁻¹)		200	400
Q _e (exp) (mg.g ⁻¹)		33,417	45,247
<i>Pseudo</i> <i>1^{er} ordre</i>	Q _e (mg.g ⁻¹)	23,076	30,994
	k ₁ (min ⁻¹)	0,0438	0,0712
	R ²	0,9887	0,88
<i>Pseudo</i> <i>2^{ème} ordre</i>	Q _e (mg.g ⁻¹)	38,51	49,75
	k ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	0,00244	0,00321
	R ²	0,99	0,99
<i>Diffusion</i> <i>intraparticulaire</i>	K _{int} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	3,44	3,809
	R ²	0,97	0,87

IV.7. Traitements plasmagènes des colorants

IV.7.1. Traitement de colorants anthraquinonique (RA) et azoïque (AO7) séparés

IV.7.1.1. Préparation de la solution

Une quantité du rouge d'alizarine ont été dissoutes dans 500 ml d'eau distillée pour obtenir une solution de concentration de 700 mg.L⁻¹ (de même pour une concentration de 400 mg.L⁻¹

de l'AO7). Le traitement plasmagène s'effectue à des intervalles de temps réguliers de 5 jusqu'à 180 minutes. Les échantillons du colorant traité sont analysés par spectrophotométrie UV/Visible. Cette analyse consiste à suivre simultanément la variation du pH et de la décoloration en fonction du temps d'exposition.

IV.7.1.2 Influence du pH sur la décoloration

Le traitement par effluage électrique génère des entités acidifiantes. Le suivi de la variation du pH en fonction du temps est représenté sur la figure IV.37.

Figure IV.37. Evolution du pH au cours de traitement.

Les pH des solutions de RA et AO7 ont des valeurs respectives de 5,40 et 5,60. Après 180 minutes de traitement plasmagène, ces valeurs chutent respectivement à 2,75 et 1,52, montrant que ces solutions deviennent acides. Cette diminution observée est d'un côté due à la formation d'acide nitrique et d'acide nitreux et d'un autre côté, à la formation des acides organiques intermédiaires (RCOOH) issus de la dégradation de la molécule mère (R.A), ou encore par exclusion d'un ou de plusieurs groupements du système conjugué. Cependant, certains colorants se décolorent sous l'effet de l'acidité, C'est précisément pourquoi nous avons tenté de savoir si l'acidité contribuait à la décoloration du colorant. Nous avons donc mené une expérience témoin effectuée hors plasma afin de démontrer que l'acidité apportée par le plasma n'est pas responsable de la décoloration de la solution de colorant. L'acidité a été contrôlée par l'ajout de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. La figure IV.38 résume les différentes valeurs du pH à 430 nm, longueur d'onde caractéristique de R.A, et 483 nm pour l'AO7.

Figure IV.38. Effet du pH sur la décoloration du RA et AO7.

Il est maintenant clair que la diminution du pH affecte de façon négligeable l'absorbance du rouge de l'alizarine et Acide d'Orange II. Donc chaque diminution de la bande d'absorbance à 430 nm et 483 nm lors du traitement plasmagène est due aux espèces oxydantes générées par le plasma et les sous produits de dégradation acides.

IV.7.1.3 Suivi de la décoloration

Les échantillons de solution de colorants traités par plasma à différents temps allant de 5 à 180 minutes, ont subi une analyse spectrophotométrique à λ_{max} . Le profile de variation de la

concentration en fonction du temps d'exposition à la source plasmagène est donné dans la figure IV.39.

Figure IV.39. Évolution de la concentration résiduelle en fonction du temps.

* La figure IV.39 montre une importante diminution de la concentration résiduelle du rouge d'alizarine, le traitement plasmagène a provoqué la diminution de l'absorbance à la longueur caractéristique 430 nm, la concentration initiale chute de 82,25% après 180 minutes de traitement. La loi cinétique de décoloration peut être déterminée en traçant 'ln (C₀/C) en fonction du temps de traitement'. En effet, la représentation graphique est donnée par la figure.IV.39, prouve que la réaction est pseudo ordre 1 avec une constante de vitesse égale à 0,0103 min⁻¹.

* La décoloration de l'AO7 est progressive et comprend une seule étape, d'allure exponentielle ($C = C_0 e^{-kt}$). La concentration initiale chute de 55,9% en fin de traitement, correspondant à 180 minutes. La réaction de décoloration comporte une seule étape assez lente, comparée à celle de l'RA, avec une vitesse égale à 0,006 min⁻¹. Des études indiquent aussi une minéralisation non complète après décoloration totale de colorants [34], ont obtenu une minéralisation maximale de 90% de l'ORII par le procédé photo-Fenton, montrant qu'il faut beaucoup plus de temps pour une minéralisation totale (soit plus de 4 heures pour une minéralisation contre 1,5 heures pour une décoloration), opération qui peut être très coûteuse sur le plan économique.

Il est à signaler que la décoloration n'est pas synonyme de dégradation : la première est directement liée à la destruction du chromophore (liaison anthraquinonique), par contre la dégradation concerne la rupture des liaisons dans la partie aromatique du colorant (C-C ; C=C ; C-N, C-S). Il serait donc opportun d'étudier les deux phénomènes distinctement.

IV.7.1.4 Suivi de la dégradation par la DCO

La demande chimique en oxygène nous permet de déterminer la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation de la totalité de la matière oxydable (organique et minérale), il reflète le degré de minéralisation d'une substance oxydable [33, 34].

Dans le cas d'une minéralisation complète du RA et AO7, on obtient les réactions d'oxydation globale.

..... (III.4)

.....(III.5)

En se basant sur la stœchiométrie, nous obtenons l'équation suivante, qui permettra de calculer la DCO théorique du colorant :

$$DCO_{th} = 32000 * \alpha * C \dots\dots\dots(Eq.IV.15)$$

C : concentration molaire du colorant ;

α : coefficient stochiométrique de O₂.

La valeur de DCO théorique trouvée est de 916,262 et 902,72 mg d'O₂.L⁻¹ respectivement pour le RA (700 mg.L⁻¹) et l'AO7 (400 mg.L⁻¹) qui sont rapproche de celle obtenue expérimentaux (916,8 et 902,4 mg d'O₂.L⁻¹). Ces résultats sont convenables, puisque les normes AFNOR préconisent une erreur de $\pm 4\%$ par rapport à la DCO théorique [35].

Les valeurs de DCO et le taux de dégradation obtenus sont rassemblés dans *l'annexe A* et exprimés graphiquement sur la figure IV.40.

Figure IV.40. Évolution de la DCO du RA et AO7 en fonction du temps.

* *Les résultats montrent que le traitement du rouge d'alizarine par effluage électrique (plasma d'air humide) a abouti à un abattement progressif de la DCO d'une manière significative. En effet, la DCO a été réduite de 21,49% en 1 heure de traitement. En prolongeant l'exposition au plasma, la DCO chute de 916,8 à 508,8 mg d'O₂.L⁻¹ en 180 minutes, temps de la fin du traitement, ceci correspond à 43,6% de dégradation.*

Ce comportement est également observé dans l'étude effectuée par Ahmadi.M.Faouzi et al [36]. Lors de la dégradation du même colorant par un procédé électrochimique [36].

L'allure du figure IV.40 du RA est de profil exponentiel ($DCO = DCO_0 \exp^{-kt}$). Ceci atteste que la réaction se fait selon un modèle cinétique de pseudo premier ordre. La cinétique de dégradation représentée par la figure IV.40. En effet, le tracé de $\ln(DCO_0/DCO)$ en fonction du temps de traitement, montre que la cinétique de la dégradation est de pseudo premier ordre, avec une constante de vitesse égale à 0,0031 mn⁻¹. Le temps de demi-réaction ($t_{1/2}$) se calculera à partir de l'équation (IV.16). Le tableau IV.8 résume les paramètres cinétiques de décoloration et de dégradation de la solution de rouge d'alizarine.

$$t_{1/2} = \dots\dots\dots(Eq.IV.16)$$

Tableau IV.9. Paramètres cinétiques de décoloration et de dégradation de RA.

K^{DEC}	K^{DEG}		
------------------------	------------------------	--	--

0,0103	0,0031	67,29	223,59
--------	--------	-------	--------

K^{DEC} , K^{DEG} : respectivement constantes de décoloration et de dégradation (min^{-1}).

$t_{1/2}^{DEC}$, $t_{1/2}^{DEG}$: respectivement temps de demi réaction de décoloration et de dégradation (min).

Les paramètres cinétiques confirment la rapidité de la décoloration par rapport à la dégradation. La décoloration est 3,3 fois plus rapide que la dégradation. Cette proportionnalité est valable pour le temps de demi-réaction. Ceci confirme la corrélation entre les deux phénomènes de décoloration et dégradation.

D'après le schéma réactionnel présenté sur la figure IV.41 établi par Jinzhang Gao et al ^[37]. Le mécanisme de dégradation du rouge d'alizarine par le procédé d'électrolyse à décharge lumineuse, obtenu par GC/MS, le colorant se prête graduellement à la dégradation et donne des acides phtaliques et des acides benzoïques. Après substitution des doubles liaisons d'oxygène par des liaisons OH, ces derniers s'oxydent et se transforment en acides carboxyliques de masses moléculaires plus légères. L'ouverture des cycles aromatiques aboutit à l'étape ultime de la dégradation qui est la formation de CO₂ et H₂O ^[37].

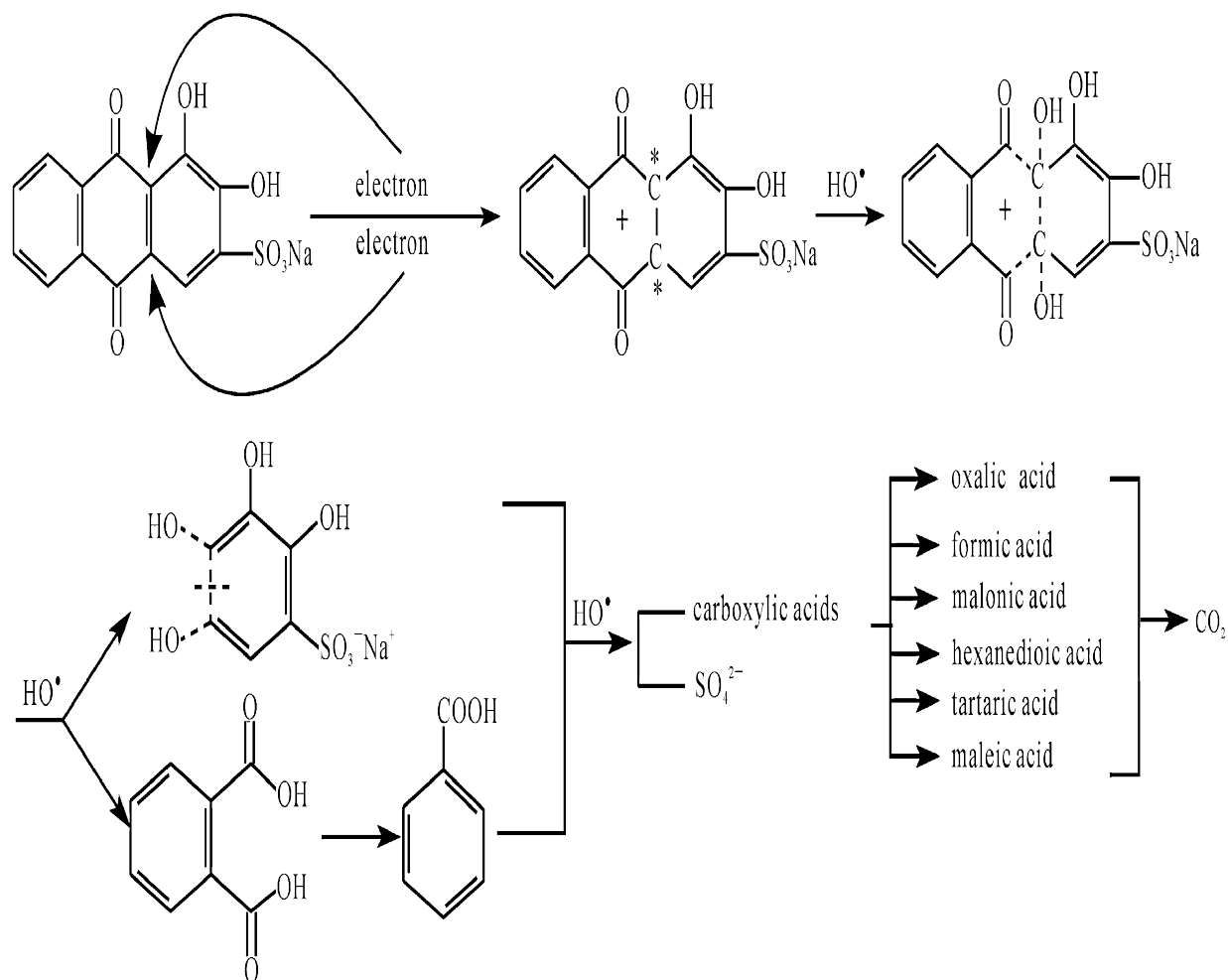


Figure IV.41. Schéma de dégradation du rouge d'alizarine par Jinzhang Gao et al, [37].

La dégradation implique la formation des sulfates à partir de groupement sulfonâtes appartenant à la structure du colorant [38].

* Le traitement plasmachimique du AO7 a aboutit à un même type de dégradation comme le RA. Ceci atteste que les espèces plasmagènes sont actives en présence de composés colorés, en favorisant la dégradation du chromophore plutôt que la partie aromatique du colorant [39]. Quoique la persistance de la couleur de l'AO7 est expliquée par le fait que le chromophore -N=N- reste greffé aux cycles benzéniques considérés comme produits légers de dégradation. Cette hypothèse est confortée par le mécanisme de dégradation de l'AO7 établie par Spadaro et al, [40]. Et représenté par le schéma IV.42. Le tableau IV.9 résume les paramètres cinétiques de décoloration et de dégradation de la solution de l'Orange II.

Tableau.IV.9. Paramètres cinétiques de décoloration et de dégradation.

K^{DEC}	K^{DEG}		
0,006	0,0012	115,52	577,622

Figure IV.42. Mécanisme de dégradation de l'AO7 par Fe³⁺/H₂O₂.

IV.8. Traitement plasmacatalytique

Après avoir étudié les phénomènes d'adsorption et de dégradation, il serait intéressant de traiter les colorants par plasma-GAD en présence des trois matériaux séparément. Cette partie de notre travail permettra d'établir un lien, s'il existe, entre l'adsorption et la dégradation en présence d'effluage électrique type Glidarc.

Le couplage du plasma non thermique type « glidarc » avec TiO₂ en solution aqueuse est appelé plasmacatalyse. Ce système combiné, plasma/catalyseur, est envisagé pour réduire le temps de traitement. Son application aux traitements des eaux s'est fortement développée. Ghezzar et al, [41]. Étaient les premiers à avoir développé cette nouvelle technique pour le traitement des eaux par plasmacatalyse en phase hétérogène.

Des nombreuses études^[41-47] ont démontré l'efficacité de ce couplage sur des différentes familles de composés organiques tels que les hydrocarbures saturés et insaturés, les composés oxygénés, les pesticides, les colorants, les acides aliphatiques, et divers composés aromatiques. Le traitement en présence de catalyseur doit tenir compte de plusieurs paramètres tels que la quantité optimale du catalyseur à utiliser, le pH de la solution, la nature de la substance à traiter, la température ainsi que les composés présents dans la solution.

IV.8.1.1. Optimisation de la quantité de TiO₂

La vitesse de réaction initiale est directement proportionnelle à la masse de catalyseur engagée. Cela indique que le système catalytique est vraiment hétérogène [48]. Cependant, il faut d'abord trouver la quantité optimale à ajouter à la solution colorée, nous avons donc procédé au suivi de la décoloration à différentes concentrations en TiO₂ de 1 jusqu'à 4 g.L⁻¹.

La figure IV.43 exprime la variation des taux de décoloration en fonction de la concentration en photocatalyseur pour un temps de traitement d'une 30 minute.

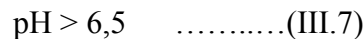
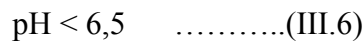
Figure IV.43. Variation du taux de décoloration de RA et AO7 en fonction de la concentration de TiO₂.

Comme prévu, les taux de décoloration augmentent en fonction de la concentration en catalyseur TiO₂ jusqu'à un optimum de 3 g.L⁻¹. Une augmentation supplémentaire de 3 g.L⁻¹ à 4g/L conduit à une diminution des taux obtenus. Cette valeur sera utilisée dans toutes les expériences à venir.

Ces résultats indiquent qu'au delà de la concentration optimale, d'autres facteurs affectent la dégradation. En effet, à concentration élevées en TiO₂, l'agrégation des particules réduit la surface de contact entre la solution et le catalyseur, ce qui réduit le nombre de sites actifs à la surface. La lumière s'infiltrer difficilement à cause de l'opacité de la solution [41].

IV.8.1.2. Evolution du pH

Le pH en solution aqueuse affecte énormément la charge de surface du TiO₂. Avant et après ce pH, la surface de l'oxyde est chargée selon les réactions (IV.6 et 7).



La figure IV.44 exprime la variation du pH en fonction du temps de traitement plasmacatalytique. Il est donc impératif de laisser l'agitation du mélange au moins pendant les temps d'équilibre avant de procéder à GLIDARC les mélanges.

Figure IV.44. Evolution du pH au cours de traitement.

Le pH de la solution diminue de 5,4 et 6,5 à 2,97 et 2,76 après 60 minutes de traitement pour le RA et l'AO7 respectivement. L'ajout de TiO₂ dans la solution de colorant rend le milieu de plus en plus acide.

IV.7.1.3. Evolution de la décoloration de la solution RA et AO7

Une suspension aqueuse de TiO₂ est préparée par addition d'une quantité de 3 g/L de catalyseur à la solution (500 mL) contenant le colorant à concentration bien définie. Le mélange est exposé au plasma d'air humide. Nous avons relevé les absorbances à 430 et 483 nm pour RA et AO7 respectivement et calculé les concentrations résiduelles. Les résultats sont illustrés par la figure IV.45.

Figure IV.45. Plasma-Disparition du colorant en présence et en absence de TiO₂.

Il est clair que le traitement plasmagène en présence de TiO₂ a amélioré le procédé d'oxydation. Les résultats montrent une nette diminution de la concentration des colorants lors du traitement plasmacatalytique. La décoloration est presque totale au bout de 60 minutes de traitement pour RA et de 70,8% pour 180 minutes de traitement du l'AO7. Cela est dû à une activation photocatalytique sous l'effet du plasma qui est source de rayons UV et de. Les rayonnements en question excitent la surface de TiO₂ et celui-ci libère des radicaux hydroxyles qui viennent s'ajouter à ceux générés par le plasma, d'où un pouvoir oxydant de plus en plus important ^[49]. Le tracé de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps exprime la loi cinétique de l'ordre 1, la figure IV.46 exprime cette variation.

Figure IV.46. Cinétique de décoloration du RA et l'AO7 traité par plasmacatalyse.

* L'allure de la variation de la concentration en fonction du temps est exponentielle figure IV.44. La constante de vitesse de la réaction de décoloration du rouge d'alizarine est de 0,0585 min⁻¹, rappelons que le traitement plasmachimique du colorant avait engendré une décoloration dont la constante de vitesse était égale à 0,0103 min⁻¹, cela indique une amélioration du traitement par l'effet catalytique de TiO₂ dont nous allons étudier l'effet sur la dégradation.

* Puisque l'AO7 on abouté 70,8% à 180 minutes de traitement plasmacatalytique, donc une grande constante de vitesse de décoloration qui est égale à 0,0151 min⁻¹ par rapporte au 0,006 min⁻¹ pour le traitement plasmagène.

IV.8.1.4. Etude de la dégradation

Les échantillons qui ont été analysés par spectrophotométrie, subissent en parallèle les mesures de la demande chimique en oxygène (DCO). La figure IV.47 présente l'évolution de la DCO du rouge d'alizarine et du l'Orange II en fonction du temps de traitement en présence de TiO₂.

Figure IV.47. Evolution de la DCO résiduelle en fonction du temps.

* La solution du colorant (RA+ TiO₂) sous l'effluvage électrique subit une chute de la DCO de 916,8 à 336 mg d'O₂.L⁻¹, soit un abattement de 63,35 % au bout de 3 heures de traitement avec une concentration initiale de polluant 700 mg.L⁻¹. On conclue que la photocatalyse à base du TiO₂ est capable non seulement de décolorer mais également de dégrader le colorant comme là démontré la disparition de la DCO.

Le traitement plasmacalytique de l'AO7 a permis de réduire la DCO de 902.7 à presque 403,2 mg d'O₂/L, ce qui correspond à une dégradation de 55,32 %.

La figure IV.48 exprime de Ln (DCO₀/DCO) en fonction du temps de traitement en présence de la quantité optimal en TiO₂.

Figure IV.48. Cinétique de dégradation du RA et AO7 traité par plasmacatalyse.

L'étude de figure, montre que la présence du catalyseur améliore la dégradation plasmagène du RA. Nous permettons d'avoir une vitesse de dégradation de 0,0054 min⁻¹ soit 1,74 fois plus importante que traitement par plasmagène. Donc les deux colorants suivent une cinétique de pseudo-première ordre avec une constante de vitesse pour AO7 de 0,0044 min⁻¹.

IV.8.2. Traitement plasmagène en présence du CAP

IV.8.2.1. Optimisation de la quantité du CAP

La vitesse de réaction initiale est directement proportionnelle à la masse de catalyseur engagée. Il faut d'abord trouver la quantité optimale à ajouter à la solution colorée, nous avons donc procédé au suivi de la décoloration à différentes concentrations en CAP de 1 jusqu'à 4 g.L⁻¹.

La figure IV.49 exprime la variation des taux de décoloration en fonction de la concentration en charbon active poudre pour un temps de traitement d'une heure.

Figure IV.49. Variation du taux de décoloration de RA et AO7 en fonction de la concentration de CAP.

Le taux de décoloration augmente en fonction de la concentration du CAP jusqu'à un palier de optimum à 2,5 g.L⁻¹ pour le RA et 2 g.L⁻¹ pour AO7. Cette valeur sera utilisée dans toutes les expériences à venir.

Le polluant a été soumis au plasma d'air humide, des échantillons sont analysés à des intervalles de temps jusqu'à 180 minutes. On effectue une analyse à λ_{\max} et les résultats sont illustrés par la figure IV.50.

Figure IV.50. Plasma-Disparition du colorant RA.

Figure IV.51. Cinétique de décoloration du rouge d'alizarine traité par plasma en présence de CAP.

L'allure de la variation de la concentration en fonction du temps, est exponentielle. La réaction de décoloration comporte deux étapes successives dont la cinétique globale est de pseudo premier ordre pour les deux colorants. Dans la première étape, la solution est fortement colorée.

* Pour le RA la constante cinétique correspondant est de 0,036 min⁻¹. Au-delà de 30 min de traitement une deuxième étape se fait plus lente de constante cinétique de 0,0108 min⁻¹.

* Pour le AO7 la constante cinétique correspondant est de 0,0461 min⁻¹. Au-delà de 30 min de traitement une deuxième étape se fait plus lente de constante cinétique de 0,0102 min⁻¹.

IV.8.2.2. Etude de la dégradation

Les résultats qui donnent l'évolution de la DCO du mélange en fonction du temps de traitement en présence de CAP, sont traduits par la figure IV.52.

Figure IV.52. Évolution de la DCO du RA et l'AO7 en fonction du temps de traitement.

Figure IV.53. Cinétique de dégradation du RA et l'AO7 traité par plasma en présence de CAP.

Pour la solution traitée dans le plasma en présence de CAP, la DCO chute de 916,8 à 412,8 mg d'O₂.L⁻¹ en 3 heures de traitement avec une constante de vitesse égale à 0,0043 min⁻¹. Par contre, la DCO de la solution traité en présence de TiO₂ la constante de vitesse de dégradation de 0,0054 min⁻¹.

De même pour l'AO7. L'efficacité du plasma en présence de TiO₂ par rapport à la CAP est trouvée dans les valeurs des constantes de vitesse. En présence du TiO₂, la dégradation du l'AO7 à 400 mg.L⁻¹ se fait avec une vitesse de 0,0044 min⁻¹ contre 0,002 min⁻¹ à la présence de CAP. L'utilisation de TiO₂ comme catalyseur d'oxydation a sans doute amélioré le traitement plasmagène, puisque nous avons pu réduire le temps de traitement et augmenter les vitesses de décoloration et ainsi de la dégradation.

IV.8.3. Traitement du colorant avec « Plasma+TiO₂+CAP »

IV.8.3.1. suivi du taux de décoloration

La solution a été soumise au plasma d'air humide en présence du TiO₂ et de CAP en suspension à des temps allant de 5 à 120 minutes. Les échantillons sont analysés à 430 nm pour le RA et 483 nm pour l'AO7. La figure IV.54 et IV.55 montre l'évolution de la décoloration en fonction du temps. La dose optimum de (CAP+TiO₂) en suspension à été déterminé est de [CAP]= 10 mg.L⁻¹ et [TiO₂]=50 mg.L⁻¹ *Annexe A*.

Figure IV.54. Plasma-Disparition du colorant Rouge d'Alizarine en présence (TiO₂+CAP).

Figure IV.55. Plasma-Disparition du colorant l'Acide d'Orange en présence (TiO₂+CAP).

Figure IV.56. Cinétique de dégradation du RA et AO7 traité par plasma.

La figure IV.54-55 montre clairement l'efficacité du traitement plasmagène en présence du (TiO₂+CAP) en suspension.

La décoloration du RA : 98,91 % de la solution a été obtenue au bout de 60 minutes de traitement. Pour le même temps nous avons obtenu seulement 44,2% lors du traitement avec plasma seul.

La décoloration du l'AO7 : 98,04 % de la solution a été obtenue au bout de 45 minutes de traitement. Pour le même temps nous avons obtenu seulement 25% lors du traitement avec plasma seul.

Par ailleurs, l'efficacité du système (Plasma/catalyseur/charbon) a sensiblement diminuée en présence des anions inorganiques.

De la figure IV.56 nous voyons que la constante de vitesse est de 0,065 min⁻¹ plus importante que celle obtenue sans TiO₂ 0,0108 min⁻¹ pour le RA. De même pour l'AO7 la constante de vitesse du système (Plasma/catalyseur/charbon) est de 0,0889 min⁻¹ plus importante que celle obtenue sans TiO₂ 0,002 min⁻¹.

IV.8.3.2. Etude de la dégradation

La figure IV.57 exprime la variation de la DCO de la solution en fonction du temps de traitement en présence de (TiO₂+CAP).

Figure IV.57. Plasma-Dégradation du colorant en présence (TiO₂+CAP).

Figure IV.58. Cinétique de dégradation du rouge d'alizarine traité par plasma.

Pour la solution du RA, la DCO chute de 916,8 à 115,2 mg d'O₂.L⁻¹ en 3 heures de traitement plasmagène avec une constante de vitesse égale à 0,0109 min⁻¹. Par contre, la DCO de la RA traité seul est de 508,08 mg d'O₂.L⁻¹ pour le même temps du traitement. Notons que ce phénomène a été observé lors du traitement plasmagène avec catalyseur. De même type de dégradation pour la solution du l'AO7 avec une constante de vitesse qui est égale à 0,0055 min⁻¹.

IV.9. Etude comparative

L'utilisation d'un catalyseur rend le traitement plasmagène plus efficace. Notre curiosité nous a conduit encore une fois a utilisé le CAP.

Tableau .IV.10. Résultats du traitement du rouge d'Alizarine au bout de 60 min.

Système		Plasma seul	TiO₂+Plasma	CAP+Plasma	TiO₂+CAP+Plasma
D é c	%	83,25	98,14	84,39	98,91
	k (min ⁻¹)	0,0103	0,0585	0,036	0,065

<i>D</i> <i>é</i> <i>g</i> <i>r</i> <i>a</i> <i>d</i> <i>a</i> <i>t</i> <i>i</i> <i>o</i> <i>n</i>	<i>C</i> _{rés}	117,4	12,9	39,99	7,61
	%	44,50	63,35	54,97	87,43
	k (min ⁻¹)	0,0031	0,0054	0,0043	0,0109
	DCO	508,8	336	412,8	115,2

Tableau .IV.11. Résultats du traitement du l'acide d'orange au bout de 60 min.

Système	Plasma seul	TiO ₂ +Plasma	CAP+Plasma	TiO ₂ +CAP+Plasma	
<i>D</i> <i>é</i> <i>c</i> <i>o</i> <i>r</i> <i>a</i> <i>t</i> <i>i</i> <i>o</i> <i>n</i>	%	55,9	70,80	96,77	98,31
	k (min ⁻¹)	0,006	0,0151	0,0102	0,0887
	<i>C</i> _{rés}	280,73	146,98	12,88	11,84
<i>D</i>	%	20,21	55,32	30,83	64,4

é g r a d at io n	k (min ⁻¹)	0,0012	0,0044	0,002	0,0055
	DCO	720	403,6	624,8	326,4

IV.10. Modélisation cinétique selon Langmuir-Hinshelwood (L-H)

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

Dans le traitement des données à partir du modèle de L-H, il est admis que les réactions se produisent à la surface du catalyseur « support »^[50, 51]. Dans le modèle L-H la vitesse de réaction est proportionnelle à la surface de recouvrement . En conséquence r_0 (mg.L⁻¹.min⁻¹) qui est la vitesse initiale de décolorisation peut s'écrire sous la forme suivante

$$\dots\dots\dots(Eq.IV.17)$$

- Où k_r est la constante de vitesse de la réaction (mg.L⁻¹.min⁻¹);
- K_{ad} est la constante d'adsorption du réactant (L.mg⁻¹) ;
- C est la concentration au temps t (mg.L⁻¹);

L'expression de l'équation IV.17 peut s'écrire sous la forme linéaire (Eq.IV.18)

$$(IV.18)$$

IV.10.1. Application sur la solution de colorant

À différentes concentrations initial du colorant (RA, AO7), est traité plasmagène en présence de TiO₂ Degussa P-25 et CAP séparément et en suspension. Pour chaque concentration, la vitesse initiale r_0 est soigneusement calculée, son inverse (1/ r_0) est tracée en fonction de l'inverse de la concentration résiduelle à l'équilibre (1/ C_e), ceci est représenté sur la figure (IV.59,60 et 61).

Figure IV.59. Effet du concentration initial au fonction du temps en présence de TiO₂.

Figure IV.60. Effet du concentration initial au fonction du temps en présence de CAP.

Figure IV.61. Effet du concentration initial au fonction du temps en présence de (TiO₂+CAP).

L'efficacité du traitement plasmagène diminue face à une solution de colorant plus concentrée. Ceci est probablement du : (i) à l'insuffisance des générés par le plasma/TiO₂, plasma/CAP devant l'augmentation du nombre de molécules de colorants à traiter ; (ii) les produits à la surface de TiO₂ sont réduits à cause des molécules de colorants qui occupent les sites actifs de TiO₂ (iii) la forte concentration de la solution à traiter empêche une majeure partie d'UV de pénétrer les particules de TiO₂ 'auto écran'. Ce phénomène contribuera à diminuer la concentration des.

Les vitesses initiales calculées à partir des figures (IV.59, 60 et 61) seront utilisées pour établir le modèle cinétique de L-H. Ceci est illustré sur les figures suivantes.

Figure IV.62. Modélisation cinétique de la décoloration selon L-H en présence de TiO₂.

Figure IV.63. Modélisation cinétique de la décoloration selon L-H en présence de CAP.

Figure IV.64. Modélisation cinétique de la décoloration selon L-H en présence de (TiO₂+CAP).

On constate que les courbe est linéaire avec des coefficients de corrélation égale entre 0,998 - 0,991, et représentant un bon ajustement linéaire. Donc, la décoloration GAD/TiO₂, GAD/CAP et GAD/TiO₂/CAP est en accord avec la théorie de Langmuir-Hinshelwood.

Les constantes du modèle L-H sont calculées, en utilisant les pentes et l'ordonnée à l'origine de l'équation de ces courbes.

Tableau IV.12. Constantes d'adsorption de Lagmuir et de L-H.

	Constante de Langmuir K _L			Constante du modèle K _{L-H} (L.mg ⁻¹)		
	TiO ₂	CAP	CAP+TiO ₂	TiO ₂	CAP	CAP+TiO ₂
RA	0,044	0,012	0,0065	0,0045	0,0060	0,0045
AO7	0,0055	0,0184	0,0132	0,00024	0,0056	0,004

Nous constatons que K_{L-H} est négligeable devant K_L , ce qui prouve que l'adsorption des constituants de la solution à traiter, sont influencés par l'effluage électrique. Ceci est expliqué par le fait que les substances qui viennent se fixer sur le support se dégradent sur sa surface et sont désorbés par la suite dans la solution. Ceci convient parfaitement les hypothèses avec lesquelles est fondé le modèle cinétique de L-H. En effet, ce modèle est utilisé pour décrire la dépendance de la vitesse de réaction observée sur la concentration initiale de soluté. Il a été convenu avec des réserves minimales, que l'application de ce modèle doit se situer parmi les quatre cas suivants ^[29]: (i) les réactions se font entre deux substances adsorbées; (ii) la réaction se produit entre des présents en solutions et les molécules de substrat adsorbées; (iii) la réaction a lieu entre un radicale liée à la surface et une molécule de substrat en solution et enfin (iv) la réaction se produit avec les deux espèces en solution.

Dans ce travail on rencontre quasiment toutes les possibilités. La modélisation selon ce modèle est donc approuvée, et l'on peut dire que nous pouvons situer la plasmacatalyse dans la classification de Gile et al. ^[53]. Ceci veut dire que l'adsorption, tout en étant primordiale pour la plasmacatalyse mais qu'il n'y a pas une forte compétition entre la dégradation et l'adsorption des substrats à dégrader et que les sites du support sont plus occupés par les molécules du colorants que par les molécules d'eau.

Conclusion

L'adsorption des colorants sur les trois matériaux séparés a été mise en évidence. L'isotherme de Langmuir traduit parfaitement ce phénomène physique. Le processus en question est spontané et exothermique. Cinétiquement, la réaction est de pseudo deuxième ordre. L'adsorption des colorants sur la surface du photocatalyseur est négligeable et est considérée comme étape prédominante dans la dégradation plasmacatalytique. Celle-ci est en accord avec la théorie de Langmuir-Hinshelwood.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R. PAPIN, technique de l'ingénieur, « L'adsorption », J2730, J2731.
- [2] S. MOREAU, « L'adsorption et l'environnement », Expert groupe Air Liquide-Adsorption et adsorbants, professeur agrégée à l'ENS, 2003.

- [3] LUIS ROBERT, « Adsorption », Technique de l'ingénieur, Génie de procédé, Opération unitaire 2730.
- [4] Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS: Water traitement principales and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York. **1985**.
- [5] W.J. Jr. Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz, Water Res. 25, 499-528, **1991**.
- [6] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla, Langmuir 14, 1880-1886, **1998**.
- [7] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron. 31, 33-62, **1980**.
- [8] E. Koller, « génie chimique » P 340-341.
- [9] D. COONEY, « Adsorption design for wastewater treatment », Lewis, Publishers, Boca Raton FL, **1999**.
- [10] I. BOUZAIDE, C. FERRONATO, J. M. COVELON, M. E. RAMMAH, J. M. HERRMANN, « Heterogeneous photocatalytic degradation of the anthraquinonic dye, Acid Blue 25 (AB25): a kinetic approach », Chemistry 168, 23-30, **2004**.
- [11] M. CLAUSSE, « Étude d'un procédé d'adsorption TAS (Temperature Swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirects », thèse de doctorat, Ingénieur INSA-Lyon, **2003**.
- [12] M. Abbasi, N. R. Asl, « Sonochemical degradation of Basic Blue 41 dye assisted by nanoTiO₂ and H₂O₂ », Journal of Hazardous Materials 153, 942-947, **2008**.
- [13] BENDERDOUCHE noureddine, « activation d'un précurseur naturel en vue de l'adsorption de cuivre, nickel et acide acétique », thèse de doctorat d'état es-science, **2004**.
- [14] S. Brunauer, « The adsorption of gases and vapours ». Oxford University Press, 1988.
- [15] H. Sontheimer, J.C. Crittenden, R.S. Summers, Activated carbon for water treatment, DVGW Forschungsstelle Enger-Bunte Institut, Karlsruhe, **1988**.
- [16] Y. Önal, C. Akmil-Başar, C. Sarici-Özdemir, « Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon », Journal of Hazardous Materials, 2006.
- [17] M. HAROUN, « Phases stationnaires chirales à base de teicoplanine et d'aminoglycosides pour la séparation d'énantiomères d'acides aminés », thèse de doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble 1, **2007**.
- [18] G. Visco, F. Bellanti, M. Castrucci, C. Costanza and L. Campanella, « Heterogeneous Photocatalysis Degradation of Wasted Drugs in Water Matrix by Combined UV/Vis/Microwave », Chemistry Department, Rome University "La Sapienza" P.le Aldo Moro 5, 00185 Roma, Italy.

- [19] A.K. Jain, V.K. Gupta, A. Bhatnagar, Suhas, «A comparative study of adsorbents prepared from industrial wastes for removal of dyes », *Sep. Sci. Technol.* 38, , 459, **2003**.
- [20] N. M. Mahmoodi, M. Arami, N. Y. Limaee, N. S. Tabrizi «Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO₂ photocatalytic reactor », *Journal of Colloid and Interface Science* 295, 159–164, **2006**.
- [21] N. Daneshvar, M.H. Rasoulifard, A.R.Khataee, F. Hosseinzadeh, *Journal of Hazardous Materials*. 143, 95-101, **2007**.
- [22] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, « Investigation of the interaction between a sulfonated azo dye AO7/and a TiO₂ surface », *Chemical Physics Letters* 307, pp. 397-406, **1999**.
- [23] M. Styliidi, I. Kondarides Dimitris, E. Verykios Xenophon, « Pathways of solar light induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions », *Applied Catalysis B: Environmental*, 40, pp. 271-286, **2003**.
- [24] P.L. Van Hoff, A.W. Andreus, in: R.A. Baker, (Ed). «Organic substances and sediments in water: Processes and analytical », Lewis, Michigan, 2 , p. 149, **1991**.
- [25] F.A. Batzias, D.K. Sidiras, «Simulation of methylene blue adsorption by salts-treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems ». *Journal of Hazardous Materials* 149, 8–17, **2007**.
- [26] S. Elbariji, M. Elamine, H. Eljazouli, H. Kabli, A. Lacherai, A. Albourine. « Traitement et valorisation des sous-produits du bois ». Application a l'élimination des colorants industriels. *C. R. Chimie* 9, 1314–1321, **2006**.
- [27] P. Pengthamkeerati, T. Satapanajaru, O. Singchan. « Sorption of reactive dye from aqueous solution on biomass fly ash ». *Journal of Hazardous Materials* 153, 1149–1156, **2008**.
- [28] J. Sanyova “ Contribution à l'étude de la structure et des propriétés des laques de garance ” thèse de doctorat, Université de Bruxelles, p 48, **2002**.
- [29] Y. ONAL, C. AKMIL-BASAR, C.SARICI-OZDEMIR, « Investigation kinetics mechanism of adsorption malachite green onto activated carbon», Faculty of Engineering, **2006**.
- [30] C. GUILLARD, « Etude cinétique de la dégradation d'un composé modèle, le phénol. Conception et caractérisation d'un réacteur photocatalytique pilote », Directric de Recherches au CNRS, IRCVYON, UMRS 5256, Université Claude Bernard Lyon 1, 2 av.Albert Einstein-France.
- [31] S. Lagergren, « Zur theorie der sogenannten adsorption geloster Stoffe, Kungliga svenska vetenskapsakademiens », *Handlingar* band. 24, 1-39, **1898**.

- [32] G. McKay, Y.S. Ho, « Pseudo-second order model for sorption processes ». *Process Biochem*, 34:451–65. **1999**.
- [33] G. VISCO, F. BELLANTI, M. CASTRUCCI, C. COSTANZA and CAMPANELLA, « heterogeneous photocatalysis degradation of wasted drugs in water matrix by combined UV/Vis/Microwave », University La Sapienza, ITALY.
- [34] T.H BUI, « dégradation photocatalytique des principaux colorants azoïques présents dans les effluents aqueux issu de l'industrie textile », thèse de doctorat, Université de CLAUDE BERNARD. LYON. FRANCE, **2005**.
- [35] AFNOR, « le livre de l'eau », NFT 90-102, **1998**.
- [36] A. M. FAOUZI, B. NASR, G. ABDELLATIF, « Electrochemical degradation of anthraquinone dye Alizarine Red S by anodic oxidation on boron-doped diamond », *dyes and pigments*, **2005**.
- [37] JINZHANG GAO, JIE YU, QUANFANG LU, XIAOYAN HE, « Decoloration of alizarin red S in aqueous solution by glow discharge electrolysis », *Dyes and Pigments*, **2006**.
- [38] A. K. GUPTA, ANJALIPAL, C. SAHOO, « Photocatalytic degradation of a mixture of Crystal Violet (Basic Violet 3) and Methyl red dye in aqueous suspension using Ag⁺ doped TiO₂ », *Dyes and Pigments*. 69, 224-232, **2006**.
- [39] NAM, SO, RENGANATHAN, V, TRATNYEK, P.G, « Substituent effects on azo dye oxidation by the Fe^{III}–EDTA–H₂O₂ system », *Chemosphere*.45, 59-65, **2001**.
- [40] E. SPADARO, O.GULNAZ, S.IRMAK, M. OSMAN, M. ATANUR, H.IBRAHIM, H. YAVUS, O. ERBATUR, « Comparison of several advanced oxidation processes for the decolorization of Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution » . *Journal of Hazardous Materials B109*, 85-93, **2004**.
- [41] 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*, in press **2006**
- [42] W. BARAN, J. SOCHACKA and W. WARDAS, « Toxicity and biodegradability of sulfonamides and products of their photocatalytic degradation in aqueous solution », *Chemistry*, 65, 21-24, **2005**.
- [43] F. ZHANG, J. ZHAO, H. HADAKA, E. PELIZZETTI, N. SERPONE, *environ.sci. technol* , 33, 1379-1387, **1999**.
- [44] G. WU, T. LIN, J. ZHAO, H. HADAKA, N. SERPONE, *j.phys.chem. B* 103, 4862-4867, **1999**.

- [45] H. HADAKA, *proc. indian acad chem. sci.*, 110(3), 215-228, **1998**.
- [46] F. FORMENTI, P. JUILLET, S. MARIAUDEAU, S. J. TEICHNER, *chemtech* 1, 680, **1971**.
- [47] P. PICHAT, *handbook of heterogeneous catalysis eds ertl G.; KNOZINGER, H.; Weitkamp, J. wiley-VCH*, 4, 2111-2122, **1997**.
- [48] J. CUNNINGHAM, G. AL-SAYYED, P. SEDLAK, J. CAFFREY, « Aerobic and anaerobic TiO₂-photocatalysed purifications of waters containing organic pollutants », *Catalysis Today*, 53, 145-158, **1999**.
- [49] D. DIONYSIOU, M. SUIDAN, E. BEKOU, I. BAUDIN, J. LAINE, « Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water », *Applied Catalysis B : Environmental*, 26, 153-171, **2000**.
- [50] S. LAKSHMI, R. RENGANATHAN, S. FUJITA, « Study on TiO₂-mediated photocatalytic degradation of methylene blue », *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 88, **1995**, 163-167.
- [51] I. KONSTANTINOU, T. ALBANIS, « TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations », *Applied Catalysis B: Environmental* 49, **2004**, 1-14.
- [52] J. CUNNINGHAM, G. AL-SAYYED, P. SEDLAK, J. CAFFREY, « Aerobic and anaerobic TiO₂-photocatalysed purifications of waters containing organic pollutants », *Catalysis Today*, 53, 145-158, **1999**.
- [53] C.H. GILES, A.P. Da SILVA, I.A. EASTON, *J. Colloid. Interf. Sci.* 47, (1974), 766. 28, 1389, **1994**.

CONCLUSION GENERALE

La principale espèce générée par le plasma d'air humide est le radical $\cdot\text{OH}$ qui lui confère la propriété oxydante. L'interaction plasma-solution conduit à la diffusion des $\cdot\text{OH}$ responsables de l'oxydation des substances traitées. La combinaison plasma/catalyseur permet de générer plus de radicaux hydroxyles, d'où l'intérêt d'étudier l'efficacité de ce système combiné.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux de rejets industriels, par un procédé d'oxydation avancé. Elle a pour objectif de renforcer et d'optimiser le traitement des liquides par plasma-Glidarc en empruntant une démarche de génie chimique et en étudiant le mécanisme d'action de TiO_2 sous effluage électrique. Le génie de la réaction plasmachimique n'a jamais été abordé à cause de la complexité de la phase plasma. C'est dans ce sens qu'un modèle simplifié a été montré pour étudier la diffusion d'une espèce plasmagène dans un liquide en absence de réaction. La résolution analytique de l'équation de bilan de matière a donné des profils spatio-temporels des espèces plasmagènes type : A partir de ce modèle, il a été possible de tracer le profil instantané de concentration ainsi que son évolution dans le temps à des profondeurs fixes dans le liquide à traiter. L'étude montre qu'il s'agit d'une cinétique de diffusion très lente. La répartition de l'espèce dans tout le liquide nécessite un temps exagérément élevé (117 jours) comparé aux temps de séjour habituellement admis dans les réacteurs.

Les profils de concentration des espèces H_2O_2 , NO_3^- et H^+ ont montré une similitude avec ceux calculés par modélisation le coefficient de diffusion apparent de ces espèces plasmagènes est de $7.10^{-2} \text{ m}^2\text{S}^{-1}$.

Pour optimiser le traitement par plasma-Glidarc, le TiO_2 a été utilisé comme photocatalyseur pour l'élimination de colorants synthétiques et d'un composé organométallique.

Sachant que l'adsorption est une importante étape de la catalyse en phase hétérogène, son rôle a été étudié lors de la dégradation plasmagène en présence de TiO_2 . Dans ce sens, deux colorants synthétiques ont été séparément traités par plasma en présence du photocatalyseur TiO_2 -P25. Les mêmes expériences ont été menées en présence d'un adsorbant type charbon actif poudre (CAP) commercial. Le mélange mécanique TiO_2 -CAP a fait lui aussi l'objet d'une application plasmacatalytique dans les mêmes conditions opératoires.

Conclusion générale

Les deux modes de traitement plasmagènes ont été utilisés pour traiter l'acétate de plomb en solution aqueuse. La précipitation chimique en milieu basique a été préconisée pour éliminer les ions de plomb divalents libérés lors des traitements.

Pour 120 mn, la dégradation de l'organométallique a atteint 82 et 95% respectivement pour GAD et GAD/TiO₂. Les ions Pb²⁺ ont été totalement éliminés à pH = 11.2 pour le traitement par GAD et à pH = 8 pour le traitement par GAD/TiO₂.

Un mécanisme de dégradation a été proposé comme suit :

- (i) Etape I: attaque de la double liaison C=O par les $\cdot\text{OH}$, ce qui engendrera la cassure des liaisons π dont la transition électronique est type $\pi \rightarrow \pi^*$;
- (ii) Etape II: on assiste à la dégradation de la liaison ionique Pb-O qui a une énergie médiane entre la liaison π et la liaison covalente;
- (iii) Etape III: les liaisons covalentes C-H type de la molécule sont attaquées par le radical hydroxyle, aboutissant ainsi à la formation de composés chimiquement plus stable.

Les deux modes de traitement semblent être appropriés pour le traitement des composés organométalliques en solution aqueuse.

Notre travail a montré l'efficacité de l'effluvage électrique combiné à TiO₂ dans la dégradation des molécules organiques. Les radicaux $\cdot\text{OH}$ sont des espèces non-sélectives qui permettent de généraliser le traitement plasmagène aux traitements de rejets industriels contenant des polluants organiques toxiques. Ce procédé combiné est simple et facile à mettre en œuvre.

Sur le plan d'application, et en perspectives, l'utilisation de ces procédés sera envisagé dans le traitement des effluents aqueux à une échelle plus au moins plus importante. Des études sont en cours pour insérer le Glidarc dans une chaîne de traitement des eaux.

Les tableaux

Tableau I.1. Paramètres fonctionnels des différentes générations de Glidarc	15
Tableau II.1. Paramètres De fonctionnement du Glidarc II	30
Tableau IV.1. Surface spécifique et caractéristiques du pore	68
Tableau IV.2. Propriétés physicochimiques de l'AO7 et de RA	74
Tableau IV.3. Résultats des isothermes d'adsorption du Rouge d'Alizarine par TiO_2 et CAP.....	84
Tableau IV.4. Résultats de la cinétique d'adsorption du rouge d'alizarine par TiO_2 et CAP.....	90
Tableau IV.5. Résultats de la cinétique d'adsorption du l'acide Orange II par TiO_2 et CAP	90
Tableau IV.6. Résultats des isothermes d'adsorption du Rouge d'Alizarine par ($TiO_2 + CAP$)...	97
Tableau IV.7. Résultats de la cinétique d'adsorption du rouge d'alizarine par ($TiO_2 + CAP$)....	100
Tableau IV.8. Résultats de la cinétique d'adsorption du rouge d'alizarine par ($TiO_2 + CAP$)	100
Tableau IV.9. Paramètres cinétiques de décoloration et de dégradation de RA.....	105
Tableau IV.10. Résultats du traitement du rouge d'Alizarine au bout de 60 min.....	119
Tableau IV.11. Résultats du traitement du l'acide d'orange au bout de 60 min	119
Tableau IV.12. Constantes d'adsorption de Lagmuir et de L-H	123

Les figures

Figure I.1. Températures des électrons (T_e) et des espèces lourdes (T_g) dans un plasma en fonction de la pression	7
Figure I.2. Photographie d'un arc électrique	8
Figure I.3. Photographie d'une décharge couronne (pointes / électrode terre).....	9
Figure I.4. Différentes configurations de DBD : (A) cylindrique et (B) plane	9
Figure I.5. Plasma d'arc glissant	10
Figure I.6. Schéma du Glidarc I- Cellule ouverte	11
Figure I.7. Schéma du Glidarc II- Cellule fermée	12
Figure I.8. Glidarc III- (GAD-Film tombant)	13
Figure I.9. Glidarc « spray »	16
Figure I.10. Mécanisme de formation des espèces en phase plasma et liquide	18
Figure I.11. Mécanismes de transfert des espèces plasmagènes en phase liquide	19
Figure I.12. Structure électronique des différents semi-conducteurs	22
Figure I.13. Mécanisme d'excitation et de fonctionnement d'un atalyseur	23
Figure I.14. Mécanisme de dégradation d'une molécule organique	24
Figure II.1 Photographie du Glidarc II	30
Figure II.2. Modules d'un spectrophotomètre UV-visible	32
Figure II.3. Interféromètre de Michelson	33
Figure II.4. Optique d'un appareil d'absorption atomique	36
Figure III.1. Modèle de double film. (Exemple dans le cas du $\cdot\text{OH}$)	44
Figure III.2. Bilan de matière élémentaire dans le réacteur plasmagène Glidarc II	47
Figure III.3. Evolution spacio-temporelle de la concentration réduite	51
Figure III.4. Variation de la concentration réduite en fonction de la profondeur réduite à différents temps	51
Figure III.5. Variation de la concentration réduite en fonction du temps réduit à différentes profondeurs	52
Figure III.6. Procédure expérimentale de validation	53

Figure III.7. Variation spacio-temporelle de la concentration des nitrates générées par plasma-GAD II : (a) Evolution expérimentale, (b) Evolution obtenu par simulation	53
Figure III.8. Variation de la concentration des nitrates en fonction : (a) du temps à différentes profondeurs, (b) de la profondeur à différents temps	54
Figure III.9. Variation spacio-temporelle de la concentration des protons générées par plasma-GAD II : (a) Evolution expérimentale, (b) Evolution obtenu par simulation	54
Figure III.10. Variation de la concentration des protons en fonction : (a) du temps à différentes profondeurs, (b) de la profondeur à différents temps	55
Figure III.11. Variation spacio-temporelle de la concentration du peroxyde d'hydrogène générées par plasma-GAD II : (a) Evolution expérimentale, (b) Evolution obtenu par simulation	55
Figure III.12. Variation de la concentration du peroxyde d'hydrogène en fonction : (a) du temps à différentes profondeurs, (b) de la profondeur à différents temps	56
Figure III.13. Schéma simplifié de la diffusion de quelques espèces plasmagène dans de l'eau distillée	58
Figure III.14. Calcul des coefficients de diffusion des espèces plasmagènes dans l'eau	60
Figure IV.1. Les différents types d'isothermes d'adsorption	65
Figure IV.2. (a) Isotherme d'adsorption du N ₂ et (b) distribution de la taille des pores : () TiO ₂ -P25, () CAP et () CAP-TiO ₂	67
Figure IV.3. Valeurs de l'indice d'iode des divers adsorbants étudiés	69
Figure IV.4. Détermination du point de charges nulles des adsorbants	70
Figure IV.5. Spectres Infrarouges de : TiO ₂ P25, CAP Merck et du mélange (TiO ₂ P25 + CAP Merck).....	71
Figure IV.6. Spectres DRX de : TiO ₂ P25, CAP Merck et du mélange (TiO ₂ P25 + CAP Merck).....	73
Figure IV.7. Courbe d'étalonnage du RA et AO7	75
Figure IV.8. Temps d'équilibre pour l'adsorption du RA et AO7 par <i>TiO₂</i>	76
Figure IV.9. Temps d'équilibre pour RA et AO7 par CAP	77
Figure IV.10. Effet de la dose de <i>TiO₂</i> sur le pourcentage d'adsorption du RA et AO7	78
Figure IV.11. Effet de la dose de CAP sur le pourcentage d'adsorption du RA et AO7	78
Figure IV.12. Quantité adsorbée du colorant par gramme du <i>TiO₂</i> et CAP en fonction du rapport masse adsorbant/volume de la solution).....	79
Figure IV.13. Effet du pH sur l'adsorption du RA et AO7 par le <i>TiO₂</i> et CAP	80
Figure IV.14. Spectres UV-Vis du Rouge d'Alizarine (44 μ mol) à différents pH	81
Figure IV.15. Quantité adsorbée du RA et AO7	82
Figure IV.16. Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour l'adsorption du R.A et AO7 par <i>TiO₂</i> et CAP.....	82
Figure IV.17. Représentation linéaire du modèle de Freundlich pour l'adsorption du Rouge d'Alizarine par <i>TiO₂</i> et CAP.	83

Liste des figures

Figure IV.18. Représentation graphique de Lagergren d'ordre 1, (a) TiO_2 , (b) CAP de RA	87
Figure IV.19. Représentation graphique de lagergren d'ordre 2, (a) TiO_2 , (b) CAP de RA	88
Figure IV.20. Représentation graphique cinétique de diffusion intraparticulaire, (a) TiO_2 , (b) CAP de RA.....	88
Figure IV.21. Représentation graphique de Lagergren d'ordre 1, (a) TiO_2 , (b) CAP de AO7.....	88
Figure IV.22. Représentation graphique de lagergren d'ordre 2, (a) TiO_2 , (b) CAP de AO7.....	89
Figure IV.23. Représentation graphique cinétique de diffusion intraparticulaire, (a) TiO_2 , (b) CAP de AO7.....	89
Figure IV.24. Temps d'équilibre pour l'adsorption du RA et AO7 par (TiO_2 + CAP) en suspension	92
Figure IV.25. Effet de la dose de TiO_2 sur le pourcentage d'adsorption du RA et AO7 on fixe la concentration du CAP de 10 mg	93
Figure IV.26. Effet de la dose de CAP sur le pourcentage d'adsorption du RA et AO7 avec la concentration optimal du TiO_2	93
Figure IV.27. Effet du pH sur l'adsorption du RA et AO7 par (TiO_2 + CAP) en suspension	94
Figure IV.28. Quantité adsorbée du Rouge d'Alizarine à différents λ	95
Figure IV.30. Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour l'adsorption du R.A	96
Figure IV.31. Représentation linéaire du modèle de Freundlich pour l'adsorption du R.A et AO7.....	96
Figure IV.32. Représentation graphique de Lagergren d'ordre 1 du RA	98
Figure IV.33. Représentation graphique de lagergren d'ordre 2 du RA	98
Figure IV.34. Représentation graphique cinétique de diffusion intraparticulaire du RA.....	98
Figure IV.35. Représentation graphique de (a) Lagergren d'ordre 1 et (b) d'ordre 2 du AO7	99
Figure IV.36. Représentation graphique cinétique de diffusion intraparticulaire de l'AO7	99
Figure IV.37. Evolution du pH au cours de traitement	101
Figure IV.38. Effet du pH sur la décoloration du RA et AO7	102
Figure IV.39. Évolution de la concentration résiduelle en fonction du temps	104
Figure IV.40. Évolution de la DCO du RA et AO7 en fonction du temps.....	104
Figure IV.41. Schéma de dégradation du rouge d'alizarine par Jinzhang Gao et al	106
Figure IV.42. Mécanisme de dégradation de l'AO7 par Fe^{3+}/H_2O_2	107
Figure IV.43. Variation du taux de décoloration de RA et AO7 en fonction de la concentration de TiO_2	108
Figure IV.44. Evolution du pH au cours de traitement	109
Figure IV.45. Plasma-Disparition du colorant en présence et en absence de TiO_2	110
Figure IV.46. Cinétique de décoloration du RA et l'AO7 traité par plasmacatalyse	110
Figure IV.47. Evolution de la DCO résiduelle en fonction du temps.....	111
Figure IV.48. Cinétique de dégradation du RA et AO7 traité par plasmacatalyse.....	112
Figure IV.49. Variation du taux de décoloration de RA et AO7 en fonction de la concentration de CAP	113
Figure IV.50. Plasma-Disparition du colorant RA	113

Liste des figures

Figure IV.51. Cinétique de décoloration du rouge d'alizarine traité par plasma en présence de CAP	114
Figure IV.53. Cinétique de dégradation du RA et l'AO7 traité par plasma en présence de CAP ..	115
Figure IV.54. Plasma-Disparition du colorant Rouge d'Alizarine en présence (TiO ₂ +CAP).....	116
Figure IV.55. Plasma-Disparition du colorant l'Acide d'Orange en présence (TiO ₂ +CAP)	116
Figure IV.56. Cinétique de dégradation du RA et AO7 traité par plasma	117
Figure IV.57. Plasma-Dégradation du colorant en présence (TiO ₂ +CAP)	118
Figure IV.58. Cinétique de dégradation du rouge d'alizarine traité par plasma	118
Figure IV.59. Effet du concentration initial au fonction du temps en présence de TiO ₂	120
Figure IV.60. Effet du concentration initial au fonction du temps en présence de CAP	121
Figure IV.61. Effet du concentration initial au fonction du temps en présence de (TiO ₂ +CAP)...	121
Figure IV.62. Modélisation cinétique de la décoloration selon L-H en présence de TiO ₂	122
Figure IV.63. Modélisation cinétique de la décoloration selon L-H en présence de CAP.....	122
Figure IV.64. Modélisation cinétique de la décoloration selon L-H en présence de (TiO ₂ +CAP).	123
Figure V.1. Variation de la conductivité électrique en fonction du temps: () eau distillée, () PbAC (10 mM).....	132
Figure V.2. Optimisation de la dose de TiO ₂ pour 30 min de GAD/TiO ₂	134
Figure V.3. Variation de la DCO (a) et du COT (b) du PbAC (10 mM) en fonction du temps : () GAD, () GAD/TiO ₂	136
Figure V.4. Variation du rapport COD/TOCde LAC (10 mM) en fonction du temps : () GAD, () GAD/TiO ₂	137
Figure V.5. Digramme potentiel-pH du plomb: (A) GAD, (B) GAD/TiO ₂	139
Figure V.6. Variation des Pb ²⁺ libérés en fonction du temps : () GAD, () GAD/TiO ₂	140
Figure V.7. Effet du pH sur la précipitation des Pb ²⁺ après 2h de GAD.	142
Figure V .8. Schéma global du procédé GAD/TiO ₂ couplé à la précipitation	143

ANNEXE A

Tableau. I.1. Courbe d'étalonnage du RA et AO7.Milieu Basique $\text{pH}_{\text{RA}} = 8,86$, Milieu naturel $\text{pH}_{\text{RA}} = 6,69$.

ABS naturel	$C_{\text{RA}} \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	ABS basique
0	0	0
0,125	10	0,208
0,252	20	0,477
0,367	30	0,67
0,449	40	0,912
0,568	50	1,115
0,689	60	1,285

$C_{\text{AO7}} \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	ABS
0	0
10	0,2
20	0,41
30	0,595
40	0,79
50	1,09

Tableau. I.2. Temps d'équilibre pour l'adsorption du RA et AO7 par TiO_2 . $[\text{RA}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 0,02 \text{ g/20 ml RA}$.

$t \text{ (min)}$	$[\text{RA}] \text{ mg.L}^{-1}$	% décoloration
0	101,730	0,000
5	79,306	22,043
10	73,679	27,574
20	73,073	28,170
30	70,302	30,894
40	65,627	35,489
60	62,856	38,213
90	64,675	36,426
120	64,328	36,766

 $[\text{RA}] = 300 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 0,02 \text{ g/20 ml RA}$.

$t \text{ (min)}$	$[\text{RA}] \text{ mg.L}^{-1}$	% décoloration
0	300	0,000
5	242,24	19,25
10	238,61	20,46
20	222,16	25,94
30	209,78	30,07
40	199,21	33,59
60	195,49	34,83
90	201,72	32,75
120	201,72	32,75

 $[\text{AO7}] = 35 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 0,02 \text{ g/20 ml AO7}$.

$t \text{ (min)}$	$[\text{AO7}] \text{ mg.L}^{-1}$	% décoloration
0	35	0,000
5	34,966	0,096
10	33,889	3,17
20	32,914	5,96
30	32,173	8,077
40	31,483	10,048
60	30,995	11,44
90	31,450	10,14
120	31,820	9,086

 $[\text{AO7}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 0,02 \text{ g/20 ml AO7}$.

$t \text{ (min)}$	$[\text{AO7}] \text{ mg.L}^{-1}$	% décoloration
0	100	0
5	99,95	0,048
10	98,185	1,815
20	96,519	3,481
30	95,105	4,894
40	93,086	6,913
60	90,663	9,336
90	90,916	9,084
120	91,622	8,377

ANNEXE A

Tableau. I.3. Temps d'équilibre pour l'adsorption du RA et AO7 par CAP.

[RA] = 100 mg.L⁻¹, [CAP] = 0,02 g/20 ml RA.

<i>t (min)</i>	<i>[RA] mg.L⁻¹</i>	<i>% décoloration</i>
0	101,730	0,000
5	29,168	71,32
10	27,133	73,32
20	25,550	74,88
30	25,279	75,15
40	24,646	75,77
60	24,601	75,81
90	19,038	81,28
120	19,038	81,28
190	19,038	81,280

[RA] = 300 mg.L⁻¹, [CAP] = 0,02 g/20 ml RA.

<i>t (min)</i>	<i>[RA] *f (mg.L⁻¹)</i>	<i>% décoloration</i>
0	300	0
5	119,477	60,17
10	109,618	63,46
20	107,176	64,27
30	104,463	65,17
40	101,388	66,20
60	95,418	68,19
90	88,409	70,53
120	88,228	70,59
190	88,183	70,61

[AO7] = 35 mg.L⁻¹, [CAP] = 0,02 g/20 ml AO7.

<i>t (min)</i>	<i>[AO7] mg.L⁻¹</i>	<i>% décoloration</i>
0	35	0
5	26,25	25
10	20,243	42,16
20	15,313	56,25
30	8,784	74,90
40	6,361	81,82
60	6,310	81,97
90	6,310	81,97
120	6,310	81,97
190	6,310	81,97

[AO7] = 100 mg.L⁻¹, [CAP] = 0,02 g/20 ml AO7.

<i>t (min)</i>	<i>[AO7] mg.L⁻¹</i>	<i>% décoloration</i>
0	100	0
5	90,108	9,89
10	77,488	22,51
20	61,334	38,66
30	43,110	56,88
40	35,521	64,47
60	35,521	64,47
90	35,521	64,47
120	35,336	64,66

Tableau. I.4. Effet de la dose de TiO₂ sur le pourcentage d'adsorption du RA et AO7.

<i>[TiO₂] (mg/20mL [RA]=100mg.L⁻¹)</i>	<i>C_{éq} (mg.L⁻¹)</i>	<i>% décoloration</i>
0	101,730	0,000
10	67,618	34,11
0	62,856	38,87
30	52,986	48,74
40	47,099	54,63
50	28,052	73,67
60	24,156	77,57
70	32,554	69,17
80	34,545	67,18
90	34,545	67,18

<i>[TiO₂] (mg/20mL [RA]=300mg.L⁻¹)</i>	<i>C_{éq} (mg.L⁻¹)</i>	<i>% décoloration</i>
0	300	0
10	206,751	31,08
20	196,015	34,66
30	194,283	35,23
40	193,591	35,47
50	188,742	37,08
60	184,933	38,35
70	193,504	35,49
80	219,478	26,84
90	222,075	25,97

ANNEXE A

$[TiO_2]$ (mg/20mL [AO7]=35 mg.L ⁻¹)	C_{eq} (mg.L ⁻¹)	% décoloration
0	35,000	0
10	33,856	3,26
20	30,995	11,44
30	29,817	14,81
40	29,178	16,63
50	28,808	17,69
60	28,387	18,89
70	29,868	14,66
80	30,709	12,25
90	31,214	10,81

$[TiO_2]$ (mg/20mL [AO7]=100 mg.L ⁻¹)	C_{eq} (mg.L ⁻¹)	% décoloration
0	100	0
10	98,539	1,46
20	90,664	9,33
30	90,260	9,74
40	89,906	10,09
50	89,604	10,39
60	88,644	11,35
70	88,644	11,35
80	90,916	9,08
90	93,137	6,86

Tableau. I.5. Effet de la dose de CAP sur le pourcentage d'adsorption du RA et AO7.

$[CAP]$ (mg/20mL [RA]=100 mg.L ⁻¹)	C_{eq} (mg.L ⁻¹)	% décoloration
0	101,730	0
10	26,636	73,81
20	19,038	81,28
30	15,511	84,75
40	1,809	98,22
50	0,362	99,64
60	0,226	99,77
80	0,226	99,77

$[CAP]$ (mg/20mL [RA]=300 mg.L ⁻¹)	C_{eq} (mg.L ⁻¹)	% décoloration
0	300	0
10	90,263	69,91
20	88,409	70,53
30	81,897	72,70
40	66,476	77,84
50	53,271	82,24
60	53,407	82,19
80	53,407	82,19

$[CAP]$ (mg/20mL [AO7]=35mg.L ⁻¹)	C_{eq} (mg.L ⁻¹)	% décoloration
0	35	0
10	25,442	27,30
20	6,361	81,82
30	4,863	86,10
40	1,834	94,76
50	1,817	94,80
60	1,817	94,80
80	1,817	94,80

$[CAP]$ (mg/20mL [AO7]=100mg.L ⁻¹)	C_{eq} (mg.L ⁻¹)	% décoloration
0	99,995	0
10	94,652	5,34
20	35,522	64,47
30	31,079	68,91
40	18,526	81,47
50	18,543	81,45
60	18,543	81,45
80	18,543	81,45

ANNEXE A

Tableau. I.6. Effet du pH sur la cinétique d'adsorption.

[RA] = 300 mg.L⁻¹ avec [TiO₂].

<i>pH</i>	<i>C_{eq}</i> (mg.L ⁻¹)	<i>C_{eq}*f</i> (mg.L ⁻¹)	% <i>décoloration</i>
2,36	197,487	197,487	34,171
3,72	98,267	196,534	34,489
5,4	61,644	184,933	38,356
9,81	63,401	190,204	36,599
11,63	75,521	226,562	24,479

[AO7] = 100 mg.L⁻¹ avec [TiO₂]

[RA] = 300 mg.L⁻¹ avec [CAP]

<i>pH</i>	<i>C_{eq}</i> (mg.L ⁻¹)	<i>C_{eq}*f</i> (mg.L ⁻¹)	% <i>décoloration</i>
2,36	7,733	69,597	76,801
3,72	8,592	60,145	79,952
5,4	10,311	51,553	82,816
9,81	64,667	64,667	78,444
11,63	27,269	54,538	81,821

[AO7] = 100 mg.L⁻¹ avec [CAP]

<i>pH</i>	<i>C_{eq}</i> (mg.L ⁻¹)	<i>C_{eq}*f</i> (mg.L ⁻¹)	% <i>décoloration</i>
2,02	89,519	268,558	6,000
4,31	88,173	264,520	7,413
6,5	84,423	253,270	11,351
9,42	88,991	266,972	6,555
11,26	87,116	261,347	8,524

<i>pH</i>	<i>C_{eq}</i> (mg.L ⁻¹)	% <i>décoloration</i>
2,02	84,375	70,467
4,31	94,135	67,051
6,5	52,933	81,47
9,42	68,510	76,020
11,26	77,500	72,874

Tableau. I.7. Quantité adsorbée du RA par le TiO₂.

<i>C₀</i> mg.L ⁻¹	<i>C_{eq}</i> mg.L ⁻¹	<i>C_{eq}*f</i> mg.L ⁻¹	<i>x/m</i> mg.g ⁻¹	<i>C_{eq}/x/m</i> (g.L ⁻¹)	<i>log C_{eq}</i> mg.L ⁻¹	<i>log (x/m)</i> mg.L ⁻¹	% <i>décoloration</i>
100	24,15	24,15	25,28	0,95	1,38	1,40	75,844
300	61,64	184,93	38,35	4,82	2,26	1,58	38,35
500	91,68	275,06	74,98	3,66	2,43	1,87	44,98
800	163,55	490,64	103,11	4,75	2,69	2,01	38,67
1000	228,82	686,48	104,50	6,56	2,83	2,01	31,35
1600	186,83	1214,44	128,51	9,45	3,08	2,10	24,09
2000	230,73	1615,13	128,29	12,59	3,20	2,10	19,24

Tableau. I.8. Quantité adsorbée du RA par le CAP.

<i>C₀</i> mg.L ⁻¹	<i>C_{eq}</i> (mg.L ⁻¹)	<i>C_{eq}*f</i> (mg.L ⁻¹)	<i>x/m</i> (mg.g ⁻¹)	<i>C_{eq}/x/m</i> (g.L ⁻¹)	<i>log C_{eq}</i> (mg.L ⁻¹)	<i>log(x/m)</i> (mg.L ⁻¹)	% <i>décoloration</i>
100	0,362	0,362	39,855	0,009	-0,442	1,600	99,63
300	10,311	51,553	99,379	0,519	1,712	1,997	82,81
500	22,068	88,273	164,691	0,536	1,946	2,217	82,34
800	40,519	162,076	255,170	0,635	2,210	2,407	79,74
1000	115,587	231,175	307,530	0,752	2,364	2,488	76,88
1600	95,961	671,728	371,309	1,809	2,827	2,570	58,01
2000	114,321	1028,891	388,444	2,649	3,012	2,589	48,55

ANNEXE A

Tableau. I.9. Quantité adsorbée du l'AO7 par le TiO₂.

C_0 (mg.L ⁻¹)	$C_{\text{éq}}$ (mg.L ⁻¹)	$C_{\text{éq}}*f$ (mg.L ⁻¹)	x/m (mg.g ⁻¹)	$C_{\text{éq}}/x/m$ (g.L ⁻¹)	$\log C_{\text{éq}}$ (mg.L ⁻¹)	$\log (x/m)$ (mg.L ⁻¹)	% décoloration
35	28,387	28,387	2,204	12,878	1,453	0,343	18,894
100	29,380	88,140	3,953	22,294	1,468	0,597	11,860
300	31,887	273,318	8,894	30,730	2,437	0,949	8,894
500	41,041	469,039	10,320	45,448	2,671	1,014	6,192
800	44,676	765,867	11,378	67,312	2,884	1,056	4,267

Tableau. I.10. Quantité adsorbée du l'AO7 par le CAP.

C_0 (mg.L ⁻¹)	$C_{\text{éq}}$ (mg.L ⁻¹)	$C_{\text{éq}}*f$ (mg.L ⁻¹)	x/m (mg.g ⁻¹)	$C_{\text{éq}}/x/m$ (g.L ⁻¹)	$\log C_{\text{éq}}$ (mg.L ⁻¹)	$\log (x/m)$ (mg.L ⁻¹)	% décoloration
35	1,817	1,817	16,591	0,110	0,259	1,220	94,808
100	18,526	18,526	40,737	0,455	1,268	1,610	81,474
300	22,632	67,897	116,052	0,585	1,832	2,065	77,368
500	31,214	187,284	156,358	1,198	2,273	2,194	62,543
800	42,488	424,880	187,560	2,265	2,628	2,273	46,890
1000	33,856	609,405	195,298	3,120	2,785	2,291	39,060

Tableau. I.11. Etude cinétique du RA avec TiO₂.

t (min)	$C_{\text{éq}}$ (mg.L ⁻¹)	$C_{\text{éq}}*f$ (mg.L ⁻¹)	Q_t (mg.g ⁻¹)	$\ln(Q_e-Q_t)$ (mg.g ⁻¹)	t/Q_t (min.mg.g ⁻¹)	% décoloration	$t^{1/2}$
5	80,95	242,85	19,04	2,96	0,262	19,04	2,23
10	71,94	215,84	28,05	2,33	0,356	28,05	3,16
20	66,23	198,69	33,76	1,52	0,592	33,76	4,47
30	65,88	197,66	34,11	1,44	0,879	34,11	5,47
60	61,64	184,93	38,35	-----	1,564	38,35	7,74

Tableau. I.12. Etude cinétique du RA avec CAP.

t (min)	$C_{\text{éq}}$ (mg.L ⁻¹)	$C_{\text{éq}}*f$ (mg.L ⁻¹)	Q_t (mg.g ⁻¹)	$\ln(Q_e-Q_t)$ (mg.g ⁻¹)	t/Q_t (min.mg.g ⁻¹)	$t^{1/2}$	% décoloration
5	14,742	88,454	70,515	11,682	0,071	2,236	70,51
10	11,532	80,721	73,093	9,105	0,137	3,162	73,09
20	16,823	75,702	74,766	7,431	0,268	4,472	74,76
30	22,294	66,883	77,706	4,492	0,386	5,477	77,70
60	30,661	61,321	79,560	2,638	0,754	7,746	79,56
90	53,407	53,407	82,198	-----	1,095	9,487	82,19

Tableau. I.13. Etude cinétique du L'AO7 avec TiO₂.

t (min)	$C_{\text{éq}}$ (mg.L ⁻¹)	$C_{\text{éq}}*f$ (mg.L ⁻¹)	Q_t (mg.g ⁻¹)	$\ln(Q_e-Q_t)$ (mg.g ⁻¹)	t/Q_t (min.mg.g ⁻¹)	% décoloration	$t^{1/2}$
5	40,346	40,346	19,885	1,686	0,251	59,65	2,23
10	33,246	33,246	22,251	1,109	0,449	88,91	3,16
20	27,013	27,013	24,329	-0,049	0,822	90,99	4,47
30	25,801	25,801	24,733	-0,601	1,213	91,40	5,47
60	24,156	24,156	25,281	-----	2,373	75,84	7,74

Tableau. I.14. Etude cinétique du L'AO7 avec CAP.

<i>t</i> (min)	$C_{\text{éq}}$ (mg.L ⁻¹)	$C_{\text{éq}}*f$ (mg.L ⁻¹)	Q_t (mg.g ⁻¹)	$\ln(Q_e-Q_t)$ (mg.g ⁻¹)	t/Q_t (min.mg.g ⁻¹)	$t^{1/2}$	% décoloration
5	13,476	13,476	28,841	1,475	0,173	2,23	86,52
10	12,436	12,436	29,188	1,392	0,343	3,16	95,85
20	11,260	11,260	29,580	1,290	0,676	4,47	96,24
30	5,653	16,958	27,681	1,711	1,084	5,47	94,34
60	0,543	0,543	33,152	-2,808	1,810	7,74	99,45
90	0,362	0,362	33,213	-----	2,710	9,48	99,63

Tableau. I.15. Temps d'équilibre pour l'adsorption du RA et AO7 par (CAP+TiO₂).

[RA] = 300 mg/L, [CAP]+ [TiO₂] = 0,02 g/20 ml RA à λ_{max} = 519 nm.

[RA] = 700 mg/L, [CAP]+ [TiO₂] = 0,02 g/20 ml RA à λ_{max} = 519 nm.

<i>t</i> (min)	$C_{\text{éq}}$ (mg.L ⁻¹)	$C_{\text{éq}}*f$ (mg.L ⁻¹)	% décoloration
0	300		0
15	43,54	87,09	70,96
30	29,71	89,13	70,28
60	24,32	72,98	75,67
90	23,42	70,27	76,57
120	39,70	79,41	73,53
150	41,06	82,12	72,62
180	45,67	91,34	69,55

<i>t</i> (min)	$C_{\text{éq}}$ (mg.L ⁻¹)	$C_{\text{éq}}*f$ (mg.L ⁻¹)	% décoloration
0	700		0
15	69,913	279,65	60,05
30	72,220	216,65	69,04
60	52,005	156,01	77,71
90	49,473	148,41	78,79
120	56,121	168,36	75,94
150	56,934	170,80	75,60
180	55,171	165,51	76,35

[RA] = 700 mg/L, [CAP]+ [TiO₂] = 0,02 g/20 ml RA à λ_{max} = 430 nm.

[RA] = 900 mg/L, [CAP]+ [TiO₂] = 0,02 g/20 ml RA à λ_{max} = 519 nm.

<i>t</i> (min)	$C_{\text{éq}}$ (mg.L ⁻¹)	$C_{\text{éq}}*f$ (mg.L ⁻¹)	% décoloration
0	700		0
15	103,116	412,462	41,077
30	185,019	370,039	47,137
60	126,405	379,216	45,826
90	116,968	350,905	49,871
120	118,180	354,541	49,351
150	135,929	407,787	41,745
180	131,340	394,021	43,711

<i>t</i> (min)	$C_{\text{éq}}$ (mg.L ⁻¹)	$C_{\text{éq}}*f$ (mg.L ⁻¹)	% décoloration
0	700		0,000
15	74,435	297,7416	57,465
30	49,789	248,947	64,436
60	60,733	242,933	65,295
90	31,836	95,509	86,356
120	41,152	164,608	76,485
150	52,729	158,187	77,402
180	63,582	190,746	72,751

ANNEXE A

[RA] = 900 mg/L, [CAP]+ [TiO₂] =
0,02 g/20 ml RA à λ_{\max} = 430 nm.

<i>t</i> (min)	<i>C_{éq}</i> (mg.L ⁻¹)	<i>C_{éq}*f</i> (mg.L ⁻¹)	% <i>décoloration</i>
0	700		0
15	160,95	482,851	31,02
30	151,51	454,540	35,06
60	179,82	359,649	48,62
90	117,92	353,762	49,46
120	166,66	499,994	28,57
150	126,05	504,236	27,96
180	118,52	474,107	32,27

[RA] = 500 mg/L, [CAP]+ [TiO₂] =
0,02 g/20 ml RA à λ_{\max} = 430 nm.

<i>t</i> (min)	<i>C_{éq}</i> (mg.L ⁻¹)	<i>C_{éq}*f</i> (mg.L ⁻¹)	% <i>décoloration</i>
0	500		0,000
15	68,828	206,484	58,703
30	49,654	148,961	70,208
60	49,247	147,740	70,452
90	44,634	133,902	73,220
120	47,981	143,942	71,212
150	50,377	151,132	69,774
180	49,744	149,233	70,153

[AO7] = 35 mg/L, [CAP]+ [TiO₂] =
0,02 g/20 ml RA à λ_{\max} = 483 nm.

<i>t</i> (min)	<i>C_{éq}</i> (mg.L ⁻¹)	<i>C_{éq}*f</i> (mg.L ⁻¹)	% <i>décoloration</i>
0	99,75	34,91	0
15	76,58	26,80	23,22
30	42,54	14,89	57,34
60	6,97	2,44	93,01
90	5,25	5,25	84,96
120	13,70	4,79	86,26
150	14,18	4,96	85,78
180	14,90	5,21	85,06

[AO7] = 100 mg/L, [CAP]+ [TiO₂] =
0,02 g/20 ml RA à λ_{\max} = 483 nm.

<i>t</i> (min)	<i>C_{éq}</i> (mg.L ⁻¹)	<i>C_{éq}*f</i> (mg.L ⁻¹)	% <i>décoloration</i>
0	33,35	100,05	0
15	27,36	82,08	17,96
30	18,88	56,63	43,39
60	7,94	23,82	76,18
90	12,68	38,06	61,95
120	12,55	37,65	62,36
150	12,54	37,60	62,41
180	12,52	37,557	62,46

[AO7] = 200 mg/L, [CAP]+ [TiO₂] =
0,02 g/20 ml RA à λ_{\max} = 483 nm.

<i>t</i> (min)	<i>C_{éq}</i> (mg/L)	<i>C_{éq}*f</i> (mg/L)	% <i>décoloration</i>
0	40,13	200,66	0
15	35,74	178,70	10,94
30	31,28	156,40	22,05
60	26,89	134,44	32,99
90	29,51	147,57	26,45
120	29,68	148,41	26,03
150	27,68	138,40	31,02
180	27,16	135,79	32,32

ANNEXE A

Tableau. I.16. Effet de la dose de (TiO_2 + CAP) sur le pourcentage d'adsorption du RA et AO7.

[RA] = 900 mg/L, [CAP] = 10 mg/20 ml

RA à λ_{max} = 515 nm.

[TiO ₂] (mg/20mL)	$C_{\acute{e}q}$ (mg.L ⁻¹)	$C_{\acute{e}q} * f$ (mg.L ⁻¹)	% décoloration
0	96,22	481,14	46,54
20	91,39	456,94	49,22
30	77,82	389,11	56,76
40	65,70	328,52	63,49
50	59,78	239,12	73,43
60	94,46	472,32	47,52
70	108,30	541,51	39,83
80	115,53	577,68	35,81
90	126,39	631,95	29,78

[RA] = 900 mg/L, [CAP] = 10 mg/20 ml

RA à λ_{max} = 425 nm.

[TiO ₂] (mg/20mL)	$C_{\acute{e}q}$ (mg.L ⁻¹)	$C_{\acute{e}q} * f$ (mg.L ⁻¹)	% décoloration
0	194,02	776,09	13,76
20	170,99	683,97	24,00
30	157,74	630,98	29,89
40	154,80	619,21	31,19
50	145,36	581,46	35,39
60	146,66	586,65	34,81
70	166,40	665,61	26,04
80	174,45	697,82	22,46
90	181,90	727,61	19,15

[RA] = 700 mg/L, [CAP] = 10 mg/20 ml

RA à λ_{max} = 515 nm.

[TiO ₂] (mg/20mL)	$C_{\acute{e}q}$ (mg.L ⁻¹)	$C_{\acute{e}q} * f$ (mg.L ⁻¹)	% décoloration
0	61,77	247,08	64,70
20	40,78	163,153	76,69
30	19,08	76,33	89,09
40	11,48	45,94	93,43
50	5,65	22,61	96,77
60	6,69	26,77	96,17
70	35,45	141,81	79,74
80	40,65	162,61	76,77
90	50,78	203,12	70,98

[RA] = 700 mg/L, [CAP] = 10 mg/20 ml

RA à λ_{max} = 425 nm.

[TiO ₂] (mg/20mL)	$C_{\acute{e}q}$ (mg.L ⁻¹)	$C_{\acute{e}q} * f$ (mg.L ⁻¹)	% décoloration
0	161,47	484,41	30,79
20	158,01	474,02	32,28
30	152,03	456,09	34,84
40	146,92	440,77	37,03
50	133,76	401,24	42,67
60	140,43	421,29	39,81
70	151,94	455,83	34,88
80	155,15	465,44	33,51
90	163,72	491,16	29,83

[RA] = 900 mg/L, [TiO₂]_{opt} = 50 mg/20

ml RA à λ_{max} = 515 nm.

[CAP] (mg/20mL)	$C_{\acute{e}q}$ (mg.L ⁻¹)	$C_{\acute{e}q} * f$ (mg.L ⁻¹)	% décoloration
0	115,08	575,42	36,06
4	103,28	516,412	42,62
6	83,88	419,41	53,39
8	69,91	349,55	61,16
10	59,78	239,12	73,43
15	49,33	246,67	72,59
20	55,89	279,46	68,94
30	60,64	303,20	66,31
40	76,37	381,88	57,56

[RA] = 900 mg/L, [TiO₂]_{opt} = 50 mg/20

ml RA à λ_{max} = 425 nm.

[CAP] (mg/20mL)	$C_{\acute{e}q}$ (mg.L ⁻¹)	$C_{\acute{e}q} * f$ (mg.L ⁻¹)	% décoloration
0	203,02	812,111	9,76
44	177,92	711,67	20,92
6	166,40	665,61	26,04
8	154,80	619,21	31,19
10	145,36	581,46	35,39
15	146,66	586,65	34,81
20	149,34	597,39	33,62
30	165,45	661,81	26,46
40	177,05	708,21	21,30

ANNEXE A

[RA] = 700 mg/L, [TiO₂]_{opt} = 50 mg/20

ml RA à λ_{max} = 515 nm.

[CAP] (mg/20mL)	C _{éq} (mg.L ⁻¹)	C _{éq} *f (mg.L ⁻¹)	% décoloration
0	85,69	342,76	51,03
4	65,79	263,18	62,40
6	26,31	105,27	84,96
8	13,38	53,54	92,35
10	5,65	22,61	96,77
15	6,69	26,77	96,17
20	26,40	105,63	84,90
30	26,63	106,53	84,78
40	35,90	143,61	79,48

[RA] = 700 mg/L, [TiO₂]_{opt} = 50 mg/20

ml RA à λ_{max} = 425 nm.

[CAP] (mg/20mL)	C _{éq} (mg.L ⁻¹)	C _{éq} *f (mg.L ⁻¹)	% décoloration
0	125,19	500,77	28,46
4	120,25	481,03	31,28
6	114,37	457,48	34,64
8	108,65	434,62	37,91
10	133,76	401,29	42,67
15	137,31	411,94	41,15
20	143,02	429,08	38,70
30	152,81	458,43	34,50
40	152,55	457,65	34,620

[AO7] = 100 mg/L, [CAP] = 10 mg/20 ml

A O7 à λ_{max} = 483 nm.

[TiO ₂] (mg/20mL)	C _{éq} (mg.L ⁻¹)	% décoloration
0	35,52	64,47
20	33,85	66,14
30	32,67	67,32
40	31,04	68,95
50	29,36	70,63
60	23,94	76,05
70	25,61	74,38
80	27,15	72,84
90	26,94	73,06

[AO7] = 200 mg/L, [CAP] = 10 mg/20 ml

A O7 à λ_{max} = 483 nm.

[TiO ₂] (mg/20mL)	C _{éq} (mg.L ⁻¹)	C _{éq} *f (mg.L ⁻¹)	% décoloration
0	48,10	144,32	27,83
20	46,20	138,62	30,69
30	44,55	133,67	33,16
40	42,80	128,42	35,78
50	38,90	116,71	41,64
60	36,54	109,64	45,17
70	37,94	113,83	43,08
80	38,55	115,65	42,17
90	38,95	116,86	41,56

[AO7] = 400 mg/L, [CAP] = 10 mg/20 ml

AO7 à λ_{max} = 483 nm.

[TiO ₂] (mg/20mL)	C _{éq} (mg.L ⁻¹)	C _{éq} *f (mg.L ⁻¹)	% décoloration
0	40,08	320,65	19,83
20	39,07	312,57	21,85
30	36,31	290,50	27,37
40	35,57	284,57	28,85
50	32,72	261,82	34,54
60	31,70	253,61	36,59
70	32,34	258,73	35,31
80	33,90	271,25	32,18
90	35,35	282,82	29,29

[AO7] = 100 mg/L, [TiO₂]_{opt} = 60 mg/20 ml

AO7 à λ_{max} = 483 nm.

[CAP] (mg/20mL)	C _{éq} (mg.L ⁻¹)	C _{éq} *f (mg.L ⁻¹)	% décoloration
0	29,54	88,64	11,35
4	27,34	82,03	17,96
6	28,23	56,47	43,52
8	22,22	44,45	55,54
10	23,94	23,94	76,05
15	4,22	12,67	87,32
20	4,29	12,87	87,12
30	4,30	12,92	87,07
40	4,30	12,92	87,07

ANNEXE A

[AO7] = 200 mg/L, [TiO₂]_{opt} = 60 mg/20 ml

AO7 à λ_{max} = 483 nm.

[CAP] (mg/20mL)	C _{éq} (mg.L ⁻¹)	C _{éq} *f (mg.L ⁻¹)	% décoloration
0	36,54	182,74	8,63
4	35,75	178,78	10,60
6	30,84	154,21	22,89
8	39,12	117,36	41,31
10	36,54	109,64	45,17
15	27,680	83,04	58,48
20	28,03	84,10	57,94
30	28,03	84,10	57,94
40	28,03	84,10	57,94

[AO7] = 400 mg/L, [TiO₂]_{opt} = 60 mg/20 ml

AO7 à λ_{max} = 483 nm.

[CAP] (mg/20mL)	C _{éq} (mg.L ⁻¹)	C _{éq} *f (mg.L ⁻¹)	% décoloration
0	41,78	376,03	5,99
4	40,58	365,27	8,68
6	40,92	327,38	18,15
8	35,92	287,40	28,14
10	31,70	253,61	36,59
15	30,20	241,63	39,59
20	30,49	243,92	39,01
30	30,30	242,44	39,38
40	30,30	242,44	39,38

Tableau. I.17. Effet du pH sur la cinétique d'adsorption.

[RA] = 700 mg/L

[AO7] = 200 mg/L

[TiO₂]_{opt}+[CAP]_{opt} = 50+10 mg/20 ml

[TiO₂]_{opt}+[CAP]_{opt} = 60+15 mg/20 ml

pH	λ (nm)	C _{éq} (mg.L ⁻¹)	C _{éq} *f (mg.L ⁻¹)	% Décoloration
2,61	425	165,79	497,39	28,94
3,78	425	151,94	455,83	34,88
5,4	425	133,76	401,29	42,67
9,88	515	140,34	421,03	39,85
11,63	515	173,24	519,73	25,75

pH	C _{éq} (mg.L ⁻¹)	C _{éq} *f (mg.L ⁻¹)	% décoloration
2,34	32,39	97,17	51,412
4,12	28,35	85,06	57,47
6,500	27,68	83,04	58,48
9,75	31,23	93,69	53,15
11,55	31,38	94,14	52,92

Tableau. I.18. Quantité adsorbée du RA par (TiO₂+CAP) à λ=515 nm.

C ₀ mg.L ⁻¹	C _{éq} Mg.L ⁻¹	C _{éq} *f Mg.L ⁻¹	x/m (mg.g ⁻¹)	C _{éq} /x/m (g.L ⁻¹)	log C _{éq} (mg.L ⁻¹)	log (x/m) (mg.g ⁻¹)	% Décoloration
700	5,65	22,61	225,79	0,10	1,35	2,35	96,77
900	59,78	239,13	220,28	1,08	2,37	2,34	73,43
1000	75,79	303,16	232,27	1,30	2,48	2,36	69,68
1400	76,60	459,63	313,45	1,46	2,66	2,49	67,16
1600	79,36	634,91	321,694	1,97	2,80	2,50	60,31
1800	70,77	778,49	340,50	2,28	2,89	2,53	56,75
2000	75,38	904,62	365,12	2,47	2,95	2,56	54,76
2500	76,65	1379,73	373,42	3,69	3,14	2,57	44,81
3000	78,14	1875,44	374,85	5,00	3,27	2,57	37,48

ANNEXE A

Tableau. I.19. Quantité adsorbée du RA par (TiO₂+CAP) à λ=430 nm.

C_0 (mg/L)	C_{eq} (mg.L ⁻¹)	$C_{eq} * f$ (mg.L ⁻¹)	x/m (mg.g ⁻¹)	$C_{eq}/x/m$ (g.L ⁻¹)	$\log C_{eq}$ (mg.L ⁻¹)	$\log (x/m)$ (mg.g ⁻¹)	% décoloration
300	39,74	79,48	73,50	1,081	1,90	1,86	73,50
500	82,68	248,04	83,98	2,95	2,39	1,92	50,39
700	133,76	401,29	99,56	4,03	2,60	1,99	42,67
900	145,36	581,46	106,17	5,47	2,76	2,02	35,39
1000	165,88	663,54	112,15	5,91	2,82	2,05	33,64
1600	175,92	1231,50	122,83	10,02	3,09	2,08	23,03
1800	201,55	1410,89	129,70	10,87	3,14	2,11	21,61
2000	229,52	1606,64	131,11	12,25	3,20	2,11	19,66
2400	181,90	2000,92	133,02	15,04	3,30	2,12	16,62
3000	216,62	2599,44	133,51	19,46	3,41	2,12	13,35

Tableau. I.20. Quantité adsorbée du l'AO7 par (TiO₂+CAP) à λ=483 nm.

C_0 (mg.L ⁻¹)	C_{eq} (mg.L ⁻¹)	$C_{eq} * f$ (mg.L ⁻¹)	x/m (mg.g ⁻¹)	$C_{eq}/x/m$ (g.L ⁻¹)	$\log C_{eq}$ (mg.L ⁻¹)	$\log (x/m)$ (mg.g ⁻¹)
100	4,22	12,67	24,95	0,50	1,10	1,39
200	27,68	83,04	33,41	2,48	1,91	1,52
400	30,20	241,63	45,24	5,34	2,38	1,65
700	35,70	499,89	57,17	8,74	2,69	1,75
1000	39,24	784,80	61,48	12,76	2,89	1,78
1200	40,73	977,71	63,51	15,39	2,99	1,80
1400	41,98	1175,53	64,13	18,32	3,07	1,80

Tableau. I.21. Etude cinétique du [RA]=900 mg/L, avec (TiO₂+CAP) à λ=515 nm.

t (min)	C_{eq} (mg.L ⁻¹)	$C_{eq} * f$ (mg.L ⁻¹)	Q_t (mg.g ⁻¹)	$\ln(Q_e - Q_t)$ (mg.g ⁻¹)	t/Q_t (min.mg.g ⁻¹)	% décoloration	$t^{1/2}$ (min ^{1/2})
5	100,52	502,64	132,45	4,47	0,038	44,15	2,23
10	86,60	346,40	184,53	3,57	0,054	61,51	3,16
20	79,31	317,27	194,24	3,26	0,103	64,74	4,47
30	70,72	282,90	205,69	2,68	0,14	68,56	5,47
60	63,89	255,59	214,80	1,70	0,27	71,60	7,74
90	59,78	239,13	220,28	-----	0,40	73,43	9,48

Tableau. I.22. Etude cinétique du [RA]=700 mg/L, avec (TiO₂+CAP) à λ=515 nm.

t (min)	C_{eq} (mg.L ⁻¹)	$C_{eq} * f$ (mg.L ⁻¹)	Q_t (mg.g ⁻¹)	$\ln(Q_e - Q_t)$ (mg.g ⁻¹)	t/Q_t (min.mg.g ⁻¹)	$t^{1/2}$ (min ^{1/2})	% décoloration
5	56,30	281,50	139,49	4,45	0,036	2,23	59,78
10	42,73	213,67	162,10	4,15	0,062	3,16	76,25
20	34,32	171,61	176,12	3,90	0,11	4,47	80,93
30	28,26	141,31	186,22	3,67	0,16	5,47	84,29
60	18,63	93,15	202,28	3,15	0,29	7,74	86,69
90	5,65	22,61	225,79	-----	0,39	9,48	96,77

ANNEXE A

Tableau. I.23. Etude cinétique du [RA]=900 mg/L, avec (TiO₂+CAP) à λ=425 nm.

<i>t</i> (min)	<i>C_{éq}</i> (mg.L ⁻¹)	<i>C_{éq}*f</i> (mg.L ⁻¹)	<i>Q_t</i> (mg.g ⁻¹)	<i>ln(Q_e-Q_t)</i> (min.mg.g ⁻¹)	<i>t/Q_t</i> (min.mg.g ⁻¹)	% <i>décoloration</i>	<i>t</i> ^{1/2} (min ^{1/2})
5	192,63	770,55	43,14	4,14	0,11	14,38	2,23
10	139,56	697,82	67,39	3,65	0,14	22,46	3,16
20	133,76	668,82	77,05	3,37	0,26	25,68	4,47
30	124,24	621,20	92,93	2,58	0,32	30,97	5,47
60	124,32	621,63	92,78	2,59	0,64	30,92	7,74
90	145,36	581,46	106,17	-----	0,84	35,39	9,48

Tableau. I.24. Etude cinétique du [RA]= 700 mg/L, avec (TiO₂+CAP) à λ=425 nm.

<i>t</i> (min)	<i>C_{éq}</i> (mg.L ⁻¹)	<i>C_{éq}*f</i> (mg.L ⁻¹)	<i>Q_t</i> (mg.g ⁻¹)	<i>ln(Q_e-Q_t)</i> (min.mg.g ⁻¹)	<i>t/Q_t</i> (min.mg.g ⁻¹)	<i>t</i> ^{1/2} (min ^{1/2})	% <i>décoloration</i>
5	145,88	583,54	38,81	4,10	0,12	2,23	16,63
10	128,57	514,27	61,90	3,62	0,16	3,16	26,53
20	121,03	484,15	71,95	3,31	0,27	4,47	30,83
30	117,66	470,64	76,45	3,14	0,39	5,47	32,76
60	109,60	438,43	87,18	2,51	0,68	7,74	37,36
90	133,76	401,29	99,56	-----	0,90	9,48	42,67

Tableau. I.25. Etude cinétique du [AO7]= 200 mg/L, avec (TiO₂+CAP) à λ=425 nm.

<i>t</i> (min)	<i>C_{éq}</i> (mg.L ⁻¹)	<i>C_{éq}*f</i> (mg.L ⁻¹)	<i>Q_t</i> (mg.g ⁻¹)	<i>ln(Q_e-Q_t)</i> (min.mg.g ⁻¹)	<i>t/Q_t</i> (min.mg.g ⁻¹)	% <i>décoloration</i>	<i>t</i> ^{1/2} (min ^{1/2})
5	37,91	151,64	13,81	2,97	0,36	24,17	2,23
10	33,11	132,46	19,29	2,64	0,51	33,76	3,16
20	28,87	115,50	24,14	2,22	0,82	42,25	4,47
30	26,35	105,40	27,02	1,85	1,11	47,29	5,47
60	27,68	83,04	33,41	-----	1,79	58,48	7,74

Tableau. I.26. Etude cinétique du [AO7]= 400 mg/L, avec (TiO₂+CAP) à λ=425 nm.

<i>t</i> (min)	<i>C_{éq}</i> (mg.L ⁻¹)	<i>C_{éq}*f</i> (mg.L ⁻¹)	<i>Q_t</i> (mg.g ⁻¹)	<i>ln(Q_e-Q_t)</i> (min.mg.g ⁻¹)	<i>t/Q_t</i> (min.mg.g ⁻¹)	<i>t</i> ^{1/2} (min ^{1/2})	% <i>décoloration</i>
5	35,539	319,847	22,901	3,107	0,218	2,236	20,038
10	31,551	283,955	33,156	2,492	0,302	3,162	29,011
20	35,000	280,000	34,286	2,394	0,583	4,472	30,000
30	31,534	252,270	42,209	1,111	0,711	5,477	36,933
60	30,204	241,635	45,247	-----	1,326	7,746	39,591

ANNEXE A

Tableau. I.27.

Traitement plasmagène du

[RA] = 700 mg.L⁻¹.

<i>t</i> (min)	% Décoloration	<i>C</i> résiduelle (mg.L ⁻¹)	<i>pH</i>	<i>ln</i> (<i>C</i> ₀ / <i>C</i>)
-60	0	701,29	5,4	0
0	0	701,29	5,4	0
5	4,93	666,65	4,53	0,05
10	12,34	614,71	4,31	0,13
20	20,59	556,87	4,01	0,23
30	26,17	517,74	3,82	0,30
40	32,69	472,02	3,69	0,39
50	38,07	434,28	3,46	0,47
60	44,29	390,64	3,35	0,58
70	51,25	341,81	3,15	0,71
80	56,79	303,02	3,1	0,83
90	60,88	274,28	3,02	0,93
100	66,22	236,88	2,92	1,08
110	70,66	205,71	2,9	1,22
120	73,72	184,24	2,85	1,33
135	76,49	164,84	2,83	1,44
150	79,21	145,79	2,81	1,57
165	80,69	135,41	2,76	1,64
180	83,25	117,40	2,74	1,78

Traitement plasmagène du

[AO7] = 400 mg.L⁻¹.

<i>t</i> (min)	% Décoloration	<i>C</i> résiduelle (mg.L ⁻¹)	<i>pH</i>	<i>ln</i> (<i>C</i> ₀ / <i>C</i>)
-60	0	399,46	5,6	0
0	0	399,46	5,6	0
5	4,63	380,95	5,42	0,04
15	9,14	362,92	5,01	0,09
20	12,63	348,98	4,85	0,13
30	17,26	330,48	4,09	0,19
40	22,68	308,85	3,59	0,25
50	25,75	296,59	3,12	0,29
60	29,72	280,72	2,89	0,35
70	33,69	264,86	2,75	0,41
80	38,56	245,39	2,65	0,48
90	41,93	231,93	2,49	0,54
100	45,12	219,19	2,34	0,60
110	49,75	200,69	2,12	0,68
120	51,92	192,04	1,97	0,73
135	53,36	186,27	1,82	0,76
150	54,75	180,74	1,72	0,79
165	55,41	178,09	1,65	0,80
180	55,95	175,93	1,64	0,82

Tableau. I.28. suivi de la dégradation du [RA] = 700 mg.L⁻¹.

<i>t</i> (min)	<i>DCO</i> (mg d'O ₂ /L)	% dégradation	<i>ln</i> (<i>DCO</i> ₀ / <i>DCO</i>)	<i>ln</i> <i>C</i> ₀ / <i>C</i>
-60	916,8	0	0	0
0	902,4	0	0	0
15	825,6	8,51	0,08	0,33
30	787,2	12,77	0,13	0,51
60	720	20,21	0,22	0,84
90	652,8	27,66	0,32	1,17
180	508,8	43,62	0,57	2,138

Tableau. I.30. suivi de la dégradation du [AO7] = 400 mg.L⁻¹.

t (min)	DCO (mg d'O ₂ /L)	% dégradation	ln(DCO ₀ /DCO)	ln C ₀ /C
-60	902,4	0	0	0
0	902,4	0	0	0
15	873,6	3,19	0,032	0,33
30	854,4	5,32	0,055	0,51
60	816	9,57	0,101	0,84
120	758,4	15,96	0,174	1,17
180	720	20,21	0,226	2,13

Tableau. I.31. Evolution du pH au cour du traitement

pH	[RA] (700 mg.L ⁻¹)	[AO7] (100 mg.L ⁻¹)
1	699,90	400,18
2	692,97	402,586
3	702,67	394,65
4	697,48	404,02
5,4	701,29	397,77

Tableau. I.32. traitement plasmacatalytique du RA et AO7 avec TiO₂.

t (min)	% Décoloration	C résiduelle (mg.L ⁻¹)	ln(C ₀ /C)
-60	0	701,29	0
0	40,55	416,87	0,52
5	53,59	325,45	0,76
10	60,88	274,28	0,93
15	72,18	195,06	1,28
20	86,25	96,36	1,98
30	92,03	55,84	2,53
45	95,51	31,42	3,10
60	98,02	13,85	3,92
90	98,14	12,98	3,98
120	98,14	12,98	-----

t (min)	% Décoloration	[AO7] résiduelle	ln(C ₀ /C)
-60	0	400	---
0	6,9	372,49	0
5	21,6	313,54	0,24
10	35,7	257,21	0,44
15	42,6	229,75	0,55
30	50,2	199,26	0,69
60	63,3	146,97	1,00
90	65,4	138,29	1,06
120	69,1	123,55	1,17
180	70,8	116,87	1,23

Tableau. I.33. suivi de la DCO du [RA] = 700 mg.L⁻¹ et du [AO7] = 400 mg.L⁻¹.

t (min)	DCO (mg d'O ₂ /L)	% dégradation	Ln (DCO ₀ /DCO)
-60	916,8	---	---
0	916,8	0	0
15	758,4	17,28	0,19
30	710,4	22,51	0,25
60	614,4	32,98	0,40
90	518,4	43,46	0,57
120	422,4	53,93	0,77
180	336	63,35	1,00

t (min)	DCO (mg d'O ₂ /L)	% dégradation	Ln (DCO ₀ /DCO)
-60	902,4	0	0
0	902,4	0	0
5	825,6	8,51	0,089
10	806,4	10,64	0,11
20	748,8	17,02	0,18
30	710,4	21,28	0,23
60	633,6	29,79	0,35
90	547,2	39,36	0,50
120	480	46,81	0,63
180	403,2	55,32	0,80

Tableau. I.34. Optimisation de la quantité du CAP.

[TiO ₂] (g/L)	[RA] (mg.L ⁻¹)	% décoloration	[RA] (mg.L ⁻¹)	% décoloration	[RA] (mg.L ⁻¹)	% décoloration
	60 (min)	60 (min)	30 (min)	30 (min)	15 (min)	15 (min)
0,5	484,41	30,79	585,18	16,40	600,51	14,21
1	419,21	40,11	525,96	24,86	571,68	18,33
2	291,68	58,33	403,11	42,41	499,73	28,60
2,5	256,36	63,37	335,32	52,09	409,34	41,52
3	254,28	63,67	327,01	53,28	408,05	41,56

Tableau. I.35. traitement plasmagène du RA et AO7 en présence u CAP.

t (min)	% Décoloration	[RA] _{résiduelle} (mg.L ⁻¹)	Ln(C ₀ /C)
-90	0	701,29	0
0	68,33	222,07	1,15
5	70,55	206,49	0,073
10	71,66	198,69	0,11
15	76,92	161,81	0,31
20	81,59	129,08	0,54
30	87,37	88,57	0,91
45	89,77	71,68	1,13
60	91,07	62,59	1,26
90	93,48	45,71	1,58
120	94,29	39,99	1,71

t (min)	% Décoloration	[AO7] _{résiduelle} (mg.L ⁻¹)	Ln(C ₀ /C)
-40	0	399,750	0
0	65,96	136,038	1,07
5	76,79	92,775	1,46
10	81,12	75,470	1,66
15	85,01	59,895	1,89
20	88,04	47,782	2,12
30	91,79	32,784	2,50
45	93,36	26,535	2,71
60	94,20	23,170	2,84
90	95,76	16,921	3,16
120	96,77	12,883	3,43

ANNEXE A

Tableau. I.36. suivi de la DCO du [RA] = 700 mg.L⁻¹ et du [AO7] = 400 mg.L⁻¹.

t (min)	DCO (mg d'O ₂ /L)	% dégradation	Ln(DCO ₀ /DCO)	t (min)	DCO (mg d'O ₂ /L)	% dégradation	Ln(DCO ₀ /DCO)
-60	916,8			-60	902,4	0	0
0	916,8	0	0	0	902,4	0	0
15	787,2	14,14	0,152	15	844,8	6,38	0,066
30	739,2	19,37	0,215	30	787,2	12,77	0,137
60	652,8	28,80	0,340	60	748,8	17,02	0,187
90	566,4	38,22	0,482	90	700,8	22,34	0,253
120	499,2	45,55	0,608	120	672	25,53	0,295
180	412,8	54,97	0,798	180	624	30,85	0,369

Tableau. I.37. traitement plasmagène du RA et AO7 en présence du (TiO₂+CAP)_{opt}.

T (min)	% Décoloration	[RA] résiduelle (mg.L ⁻¹)	Ln(C ₀ /C)	t (min)	% Décoloration	[AO7] résiduelle (mg.L ⁻¹)	Ln(C ₀ /C)
-90	0	701,29	0	-60	0	399,80	0
0	42,77	401,29	0,55	0	42,59	229,52	0,55
5	74,25	180,51	1,35	5	76,48	164,90	0,88
10	79,07	146,75	1,56	10	81,09	132,59	1,10
15	83,25	117,40	1,78	15	86,98	91,26	1,47
20	87,96	84,41	2,11	20	93,37	46,44	2,15
30	95,91	28,65	3,19	30	95,93	28,53	3,20
45	97,97	14,1	3,90	45	98,04	13,73	3,37
60	98,91	7,61	4,52	60	97,65	16,42	3,19
120	98,91	7,61	4,52	120	98,31	11,84	3,51

Tableau. I.36. suivi de la DCO du [RA] = 700 mg.L⁻¹ et du [AO7] = 400 mg.L⁻¹.

t (min)	DCO (mg d'O ₂ /L)	% dégradation	Ln(DCO ₀ /DCO)	t (min)	DCO (mg d'O ₂ /L)	% dégradation	Ln(DCO ₀ /DCO)
-90	916,8	0	0	-60	902,4	0	0
0	916,8	0	0	0	902,4	0	0
15	691,2	24,61	0,28	15	768	16,23	0,16
30	585,6	36,13	0,44	30	691,2	24,61	0,26
60	470,4	48,69	0,66	60	556,8	39,27	0,48
90	364,8	60,21	0,92	90	480	47,64	0,63
120	249,6	72,77	1,30	120	422,4	53,93	0,75
				180	326,4	64,40	1,017

ANNEXE A

180	115,2	87,43	2,07
------------	-------	-------	------