THESE

Présentée pour l'obtention du titre

DOCTEUR EN CHIMIE

Réalisée par

TRIFI BEYRAM

Ingénieur en Chimie Analytique et Instrumentation

Traitement des polluants organiques persistants par décharges à barrières diélectriques (DBD) et par décharges glissantes (Glidarc)

Soutenue le 06 Avril 2012 devant la commission de jury composée de :

Pr. KADRI YOUNES	Président	FST
Pr Emérite. AMOUROUX JACQUES	Examinateur	UPMC
Pr. BATIS NARJESS	Rapporteur	INSAT
Pr. DUTEN XAVIER	Rapporteur	CNRS
Pr. BELLAKHAL NIZAR	Directeur de thèse	INSAT
Pr. CAVADIAS SIMEON	Directeur de thèse	UPMC

Remerciements

Ce travail entre dans le cadre de la préparation d'une thèse en cotutelle réalisée au sein du Laboratoire de Chimie Analytique et Electrochimie de la Faculté des Sciences de Tunis sous la direction du Professeur **Mohammed DACHRAOUI** et au Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitements de Surface à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris sous la direction du Professeur **Daniel MORVAN**. Qu'ils trouvent ici toute ma gratitude pour m'avoir permis d'intégrer leurs équipes.

Mes remerciements s'adressent à mes directeurs de thèse Monsieur **Nizar BELLAKHAL**, Professeur à l'Institut Nationale des Sciences Appliquées et de Technologie et Monsieur **Siméon CAVADIAS**, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris qui n'ont épargné aucun effort pour mener à bien ce travail. Qu'ils trouvent ici mon respect le plus profond.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Monsieur **Younes KADRI**, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis pour l'intérêt qu'il accorde à mon travail et pour avoir accepté de le juger en présidant le jury.

Que Monsieur **Xavier DUTEN**, Professeur au Centre National de la Recherche Scientifique-Université Paris 13 et Madame **Narjess BATIS**, Professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées et de Technologies trouvent ici l'expression de mes remerciements les meilleurs pour avoir accepté de juger ce travail.

J'adresse mes remerciements à Monsieur **Jacques AMOUROUX**, Professeur émérite à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris qui m'a honoré en acceptant d'examiner mon travail.

Enfin je tiens à remercier tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont aidé à réaliser ce travail en particulier les membres du laboratoire de Chimie Analytique et Electrochimie et le Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitements de Surface.

Sommaire

Introduction générale 1

Chapitre I : Synthèse Bibliographique 4

I-1-Pollution 5

I-1-1-Définition 5
I-1-2-Pollution aquatique 5
I-2-Procédés de dégradation des polluants organiques 6

I-2-1-Procédés physiques 6
I-2-2-Procédés biologiques 6
I-2-3-Procédés chimiques 6
I-3-Dégradation des polluants organiques par plasma 7

I-3-1-Définition d'un plasma 7
I-3-2-Classification thermique des plasmas 7

I-3-2-1-Plasmas thermiques 8

I-3-2-2-Plasmas hors équilibre thermique 8

I-3-3-Les différents types de réactions au sein d'un plasma 8
I-3-4-Composition chimique d'un plasma d'air humide 9
I-3-5-Propriétés chimiques des espèces présentes dans un plasma d'air humide 10

I-3-5-1-Propriétés oxydantes 10

I-3-5-2-Propriétés acides 11

I-3-6-Interaction du plasma avec un milieu aqueux 12
I-4-La décharge glissante ou « Glidarc » 13

I-4-1-Dispositif expérimental 13
I-4-2-Principe 14
I-4-3-Différentes applications du Glidarc 15

I-4-3-1-Traitements des effluents gazeux 15

I-4-3-2-Traitement des effluents liquides 15

I-4-3-3-Traitements des surfaces 15

I-4-3-4-Destruction des microorganismes 15

I-5-Les décharges à barrières diélectriques 16

I-5-1-Définition 16
I-5-2-Dispositif expérimental 17

I-5-2-1-Réacteur horizontal 17

I-5-2-2-Réacteur vertical 18

I-5-3-Principe 19
I-5-4-Différentes utilisations des réacteurs DBD 20

I-5-4-1-Traitement des polluants gazeux 20
I-5-4-2-Traitements des polluants liquides 21
I-5-4-3-Traitement des surfaces 21
I-6-Conclusion.....21
Chapitre II : Matériel et Méthodes 22
II-1-Introduction.....23
II-2-Les mercaptans.....23
II-2-1-Définition.....23
II-2-2-Domaine d'utilisation et effet sur l'environnement 23
II-2-3-Techniques de dégradation des mercaptans.....24
II-2-3-1-Procédés biologiques.....24
II-2-3-2-Procédés physiques 24
II-2-3-3-Procédés chimiques.....24
II-2-4-Propriétés physico-chimiques 24
II-3-Les colorants azoïques.....25
II-3-1-Définition.....25
II-3-2-Domaine d'utilisation et effet sur l'environnement 25
II-3-3-Techniques de dégradation des colorants azoïques.....25
II-3-3-1-Procédés Biologiques 25
II-3-3-2-Procédés Physiques 26
II-3-3-3-Procédés chimiques.....26
II-3-4-Propriétés physico-chimiques du rouge de méthyle.....26
II-4-Les organophosphorés.....27
II-4-1-Définition.....27
II-4-2-Utilisations et effets sur l'environnement.....28
II-4-3-Dégradations des organophosphorés.....29
II-4-3-1-Procédés biologiques.....29
II-4-3-2-Procédés chimiques.....30
II-4-3-3-Procédés physiques 30
II-4-4-Propriétés physico-chimiques du sulfure de triphénylphosphine 30
II-5-Techniques d'analyse 30
II-5-1-Spectrophotométrie moléculaire UV-Visible 30
II-5-1-1-Principe.....30
II-5-1-2-Mode opératoire 31
II-5-2-Demande Chimique en Oxygène (DCO).....32
II-5-2-1-Principe.....32
II-5-2-2-Mode opératoire 32

II-5-3-Spectroscopie d'absorption atomique par flamme SAA-F 32
II-5-3-1-Principe de la SAA-F 32
II-5-3-2-Dosage des sulfates par retour 34
II-5-4-Dosage des mercaptans par potentiométrie classique à électrode spécifique 34
II-5-5-Dosage des ions phosphates 35
II-5-5-1-Principe 35
II-5-5-2-Mode opératoire 35
II-6-Conclusion 35
Chapitre III : Résultats et Discussion 36
Partie 1 : Traitement des mercaptans 37
III-1-1-Introduction 38
III-1-2-Traitement des mercapatans par Glidarc 38
III-1-3-Optimisation des paramètres expérimentaux 39
III-1-3-1-Influence de la distance électrode-solution 39
III-1-3-2 Influence de la concentration initiale 41
III-1-3-3-Effet catalytique de Fe (II) 43
III-1-4-Suivi de la concentration des mercaptans au cours du traitement 47
III-1-5-Dosage des sulfates 48
III-1-6-Traitement du rejet industriel 49
III-1-6-1-Suivi de la concentration des mercaptans au cours du traitement 49
III-1-6-2-Suivi du taux d'abattement de la DCO 50
III-1-6-3-Dosage des sulfates 51
III-1-6-4-Etude cinétique 51
III-1-7-Conclusion 53
Partie 2 : Traitement du Rouge de Méthyle 54
III-2-1-Traitement du Rouge de méthyle par Glidarc 55
III-2-1-1-Traitement direct du Rouge de méthyle 55
III-2-1-2-Optimisation des paramètres expérimentaux 56
III-2-1-2-1-Effet catalytique des ions Fe^{2+} 56
III-2-1-2-2-Effet catalytique de l'oxyde de titane TiO_2 58
III-2-1-2-3-Effet catalytique du fer et de l'oxyde de titane 60
III-2-1-3-Dégradation du rouge de méthyle 61
III-2-1-3-1-Suivi de l'absorbance 61
III-2-1-3-2-Etude cinétique 62
III-2-1-3-3-Suivi du taux d'abattement de la DCO 63
III-2-1-4-Conclusion 64

III-2-2-Traitement du Rouge de méthyle par DBD.....64
III-2-2-1-Réacteur vertical.....64
III-2-2-1-1-Système fermé.....64
III-2-2-1-2-Système ouvert.....69
III-2-2-1-3-Conclusion.....70
III-2-2-2-Réacteur horizontal.....70
III-2-2-2-1-Système fermé.....71
III-2-2-2-2-Système ouvert.....73
III-2-2-2-3-Conclusion.....74
III-2-3-Etude comparative entre Glidarc et DBD.....74
Partie 3 – Traitement du sulfure de triphénylphosphine.....75
III-3-1-Traitement du sulfure de triphenylphosphine par Glidarc.....76
III-3-2-Effet de la concentration initiale.....78
III-3-3-Effet du volume de la phase organique.....79
III-3-4-Conclusion.....80
III-4-Conclusion générale.....80
Chapitre IV : Modélisation de la dégradation par Glidarc.....81
IV-1-Objectif.....82
IV-2-Modélisation des flux liquide et gaz dans le réacteur.....83
IV-3-Modélisation de la diffusion (pseudo 2D).....83
IV-3-Modélisation en 2D.....88
IV-4-Conclusion.....90
Conclusion générale.....91
Références bibliographiques.....93
Annexe I.....101
Annexe II.....102
Annexe III.....103

Liste des figures

Fig I-1 : Evolution de la température en fonction de la pression des espèces lourdes (Tg) et des électrons (Te)

Fig I-2: Evolution de l'absorbance d'une solution de I^- ($C_i = 10^{-3}$ M) en fonction de la durée du traitement par plasma d'air humide

Fig I-3 : Evolution du pH d'une solution de soude ($C_i = 10^{-2}$ M) en fonction de la durée du traitement par plasma d'air humide

Fig I-4 : Dispositif expérimental « Glidarc ».

Fig I-5 : Arcs Glissants.

Fig I-6: Dispositif expérimental utilisé par Siemens.

Fig I-7: Réacteur DBD horizontal.

Fig I-8: Réacteur DBD vertical.

Fig-II-1 : Effet des organophosphorés sur la transmission du flux nerveux

Fig II-2 : Schéma de principe de la spectroscopie UV-Visible.

Fig-II-3 : Spectrophotomètre BECKMAN 640 B

Fig II-4 : Schéma de principe d'un spectromètre d'absorption atomique.

Fig III-1 : Variation du taux d'abattement de la DCO du 2-mercaptoéthanol et du 2-mercaptobenzimidazole en fonction de la durée du traitement par plasma d'air humide

Fig III-2 : Variation du taux d'abattement de la DCO du 2-mercaptoéthanol en fonction de la durée du traitement par plasma d'air humide pour différentes distance électrode-solution

Fig III-3 : Variation du taux d'abattement de la DCO du 2-mercaptobenzimidazole en fonction de la durée du traitement par plasma d'air humide pour différentes distance électrode-solution

Fig III-4 : Variation du taux d'abattement de la DCO du 2-mercaptoéthanol en fonction de la durée du traitement par plasma d'air humide pour différentes concentration initiale

Fig III-5 : Variation du taux d'abattement de la DCO du 2-mercaptobenzimidazole en fonction de la durée traitement par plasma d'air humide pour différentes concentration initiale

Fig III-6 : Variation du taux d'abattement de la DCO en fonction de la durée du traitement par plasma d'air humide pour différentes concentration en Fe (II)

Fig III-7 : Variation du taux d'abattement de la DCO en fonction de [Fe^{2+}].

Fig III-8: Variation du taux d'abattement de la DCO en fonction de la durée du traitement par plasma d'air humide pour différentes concentration en Fe (II)

Fig III-9 : Variation de la concentration des mercaptans en fonction de la durée du traitement par plasma d'air humide

Fig III-10 : Evolution de la concentration des sulfates en fonction de la durée du traitement par plasma d'air humide

Fig III-11 : Variation de la concentration des mercaptans du rejet industriel en fonction de la durée du traitement par plasma d'air humide

Fig III-12 : Variation du taux d'abattement de la DCO du rejet industriel en fonction de la durée du traitement par plasma d'air humide

Fig III-13 : Evolution de la concentration des sulfates formés en fonction de la durée du traitement du rejet industriel par plasma d'air humide

Fig III-14 : Cinétique de dégradation des mercaptans en fonction de la durée du traitement par plasma d'air humide

Fig III-15 : Taux de décoloration du Rouge de Méthyle en fonction de la durée du traitement par plasma d'air humide

Fig III-16: Taux de décoloration en fonction de la durée du traitement pour differentes concentrations en Fe^{2+}.

Fig III-17: Taux de décoloration en présence de différentes concentrations de Fe (II) après 5 heures de traitement.

Fig III-18: Taux de décoloration en fonction de la durée du traitement pour differentes masses de TiO_2.

Fig III-19: Taux de décoloration pour différentes masses de TiO_2 après 5 heures de traitement.

Fig III-20: Taux de décoloration sans ajout de réactif, en présence de $[Fe^{2+}] = 0.5\ 10^{-3}$ $mol.L^{-1}$, en présence de $m(TiO_2) = 0,8$ mg et en présence de $[Fe^{2+}] = 0.5\ 10^{-3}$ $mol.L^{-1}$ + $m(TiO_2) = 0,8$ mg.

Fig III-21: Spectre UV/visible du rouge de méthyle.

Fig III-22: Cinétique de la décoloration du rouge de méthyle.

Fig III-23: Taux d'abattement de la DCO en fonction de la durée du traitement par Glidarc.

Fig III-24 : Taux de décoloration en fonction de la durée du traitement du rouge de méthyle par DBD.

Fig III-25 : Taux de décoloration lors du traitement du rouge de méthyle par DBD pour différentes puissances imposées.

Fig III-26 : Taux de décoloration du rouge de méthyle en fonction de la puissance imposée pour 20 minutes de traitement par DBD.

Fig III-27: Taux de décoloration en fonction de la durée du traitement pour différents débits d'entrée du liquide.

Fig III-28 : Cinétique de la décoloration du rouge de méthyle pour différentes puissances imposées.

Fig III-29 : Taux de décoloration du rouge de méthyle en fonction de la durée du traitement par DBD pour différents débits d'entrée du liquide et pour différentes puissances imposées.

Fig III-30 : Taux de décoloration lors du traitement du rouge de méthyle par DBD pour différentes puissances imposées.

Fig III-31 : Taux de décoloration du rouge de méthyle en fonction de la durée du traitement par DBD pour différents débits d'entrée du liquide.

Fig III-32 : Taux de décoloration du rouge de méthyle en fonction de la durée du traitement par DBD pour différents débits d'entrée du liquide et pour différentes puissances imposées.

Fig III-33 : Schéma du réacteur Glidarc.

Fig III-34 : Taux de conversion de la triphenylphosphine en PO_4^{3-}.

Fig III-35 : Taux de conversion du sulfure de triphénylphosphine

Fig-III-36 : Taux de conversion en fonction de la durée du traitement pour 50 mL et 100 mL de méthanol

Fig-IV-1 : Réacteur Glidarc horizontal

Fig-IV-2 : Champ de vitesse dans le réacteur Glidarc

Fig-IV-3 : Principe de la modélisation de la dégradation du rouge de méthyle par Glidarc

Fig-IV-4 : Evolution de la concentration des OH° en fonction de l'épaisseur du film liquide.

Fig-IV-5 : Evolution de la concentration du rouge de méthyle en fonction de l'épaisseur du film liquide.

Fig-IV-6 : Evolution de la concentration H_2O_2 et O_2 en fonction de l'épaisseur du film liquide.

Fig-IV-7 : Evolution de la concentration CO_2 en fonction de l'épaisseur du film liquide.

Fig-IV-8 : Evolution de la concentration des radicaux OH° dans la phase gazeuse.

Fig-IV-9 : Evolution de la concentration de OH°liq, rouge de méthyle et CO_2liq dans le film liquide traité par Glidarc.

Fig-IV-10 : Evolution de la concentration des CO_2 dans la phase gaz.

Introduction générale

De nos jours, l'eau est considérée comme une richesse rare. L'épuisement des ressources en eau et la pollution hydrique par les rejets industriels et l'activité agro-industrielle constituent une réelle menace pour l'environnement et la survie sur terre. De ce fait, la protection de l'environnement constitue ainsi un enjeu économiques 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. Toutefois, ces procédés biologiques se trouvent impuissants devant une charge polluante bio réfractaire. Devant ce cas, 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 élève en conséquence le coût du traitement.

De ce fait et de la mise en place des normes environnementales évolutives sur les rejets industriels, des solutions simples, efficaces et peu coûteuses sont alors très pressantes favorisant ainsi l'apparition de nouveaux procédés de traitement remplissant les conditions exigées : Les Procédés d'Oxydation Avancés (POA). Ces technologies ont prouvé et montré leur efficacité devant divers polluants réfractaires et bio résistants. Ce sont des techniques qui reposent sur la formation des radicaux hydroxyles (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 plasma « froid ») 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 OH°, H_2O_2, HO_2°, $O_2^{-\circ}$…

Parmi les techniques permettant de générer de tel plasma, on note les Décharges à Barrières Diélectriques (DBD) et les décharges glissantes (Glidarc). Ces deux techniques

assez prometteuses ont été récemment utilisées pour le traitement des rejets hydriques et ont montré leur efficacité vis-à-vis du traitement des polluants organiques présents dans les effluents aqueux.

L'objectif de cette étude rentre dans le cadre du traitement des polluants organiques présents dans les rejets industriels par plasma en utilisant ces deux techniques (DBD et Glidarc). Il s'agit de l'étude de la dégradation de quelques mercaptans ainsi qu'un rejet industriel réel, un colorant azoïque : le rouge de méthyle et un organophosphoré : le sulfure de triphénylphosphine.

Le premier chapitre de cette thèse a été dédié à une synthèse bibliographique où on a définit la pollution et ses différents types ainsi qu'un aperçu sur différents procédés de dégradation pour s'attarder sur les procédés plasma et plus exactement la DBD et le Glidarc ainsi que leurs utilisations.

Le deuxième chapitre a été consacré à la présentation des différentes classes des polluants étudiés où on a essayé de présenter leurs effets sur l'environnement et les techniques utilisées pour leur dégradation. Une présentation des méthodes expérimentales ainsi que le matériel utilisé a été réalisée.

Le troisième chapitre a été consacré à l'interprétation des résultats expérimentaux. Il est subdivisé en trois parties.

Une première partie a été dédiée à la dégradation des mercaptans par Glidarc avec une optimisation de différents paramètres expérimentaux pour finir avec une application sur un rejet industriel riche en mercaptans issu d'une usine lubrifiante Tunisienne.

Une deuxième partie a été consacré à l'étude de la dégradation du rouge de méthyle par Glidarc en premier lieu ensuite par DBD. Pour ce faire deux géométries de réacteurs DBD ont été adoptées. Après une optimisation des différents paramètres expérimentaux, une comparaison entre les deux techniques a été réalisée.

La troisième partie a présenté les résultats obtenus lors du traitement du sulfure de triphénylphosphine présente dans une phase organique surnageant une phase aqueuse.

Le quatrième chapitre a été consacré à la modélisation de la dégradation du rouge de méthyle par un réacteur Glidarc horizontal. En premier lieu, une modélisation du flux d'air et du flux du liquide en contre sens dans le réacteur Glidarc a été réalisée. En second lieu la diffusion de quelques espèces actives à travers le film liquide renfermant le polluant a été réalisée en 1D (pseudo 2D) et au final une modélisation en 2D de la diffusion des espèces actives étudiées précédemment en prenant en considération l'effet de convections possibles.

Le mémoire de cette thèse se termine par une conclusion générale et des perspectives relatives à la poursuite de ce travail.

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

I-1-Pollution

I-1-1-Définition

La pollution est par définition une modification défavorable du milieu naturel qui apparait en totalité ou en partie comme un sous-produit de l'action humaine. Cette pollution s'opère suite à une modification des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes.

La pollution modifie directement ou indirectement, à court ou long terme, l'utilisation qu'on peut faire d'une ressource (agricole, en eau, en produits biologiques ou encore au niveau de ses fonctions récréatives).

Globalement, trois principales causes de pollution peuvent être définies :

- La production d'énergie est la source de pollution qui va de pair avec la civilisation industrielle moderne. En effet, que ce soit l'usage des combustibles fossiles, ou l'exploitation de l'énergie nucléaire, l'activité de production d'énergie est fatalement liée à la production d'agents polluants : de l'extraction de la ressource (pétrolière ou nucléaire) à la consommation, ou encore à l'élimination des déchets secondaires.

- Les activités industrielles, en particulier métallurgiques et chimiques sont la deuxième cause de pollution de l'eau et une fois encore tant au niveau de la production que de la consommation. De nos jours, 120000 espèces chimiques différentes sont commercialisées, et ce chiffre s'accroit d'un millier par an. Toutes ces substances, d'une manière ou d'une autre, influent sur l'environnement et bien souvent il est difficile d'identifier leur mode d'action à l'avance.

- L'agriculture moderne est devenue une cause essentielle de la pollution des eaux et des sols (il est impératif de retenir que la pollution des sols entraine forcément la pollution des eaux par des phénomènes de ruissellement). En effet, l'usage d'engrais chimiques et de pesticides à fortes doses peut être clairement apparenté aux armes chimiques. Les pollutions agricoles sont d'autant plus sournoises qu'elles sont diffuses dans les milieux et sont souvent répandues sur de vastes surfaces.

I-1-2-Pollution aquatique

Un milieu aquatique est dit pollué lorsqu'on note la présence dans l'eau d'agents physiques, chimiques ou biologiques issues des activités humaines, qui la rendent impropre à son utilisation par l'homme et/ou perturbent les écosystèmes aquatiques.

On peut classifier la pollution aquatique comme suit :

- Pollution thermique à cause des eaux de refroidissement des centrales thermiques ou nucléaires, des industries métallurgiques…
- Pollution microbiologique à cause des eaux de vannes (issues des WC), élevages…
- Pollution mécanique à cause des eaux riches en matières minérales ou organiques en suspension (gravières, mines…)…
- Pollution toxique à cause de certaines eaux industrielles.
- Pollution radioactive à cause des eaux usées des hôpitaux et des centrales nucléaires.
- Pollution organique à cause des eaux domestiques, industries agroalimentaires…
- Pollution nutritives à cause des eaux domestiques, pollution diffuse agricole (excès d'azote et de phosphore).

I-2-Procédés de dégradation des polluants organiques

I-2-1-Procédés physiques

Il s'agit principalement des techniques qui permettent le transfert du polluant d'un milieu à un autre qui peut être en général soit un adsorbant, une membrane,… Ainsi le polluant est concentré puis amené à être incinéré ou bien mis en décharge. De ce fait ce procédé nécessite un post-traitement ce qui augmente le coût de dépollution. On note parmi les techniques de ce procédé la technique de filtration membranaires notamment la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse [1-5], l'adsorption (charbon actif, alumine activée…)[6-8], la coagulation/floculation [9,10]…

I-2-2-Procédés biologiques

Les procédés par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des polluants. On note l'utilisation des bactéries [11-13], les champignons [14], la phytoremediation [15-17]… Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entrainerait la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à retraiter.

I-2-3-Procédés chimiques

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et/ou toxiques et de fortes

concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. En effet, cette technique est basée sur l'oxydation directe ou indirecte des polluants organiques par des espèces fortement oxydante comme l'O_3, H_2O_2, O_2, OH°… Ces espèces chimiques sont capable de dégrader jusqu'au stade de la minéralisation les composés organiques. Ainsi l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des polluants organiques. Divers procédés ont été alors utilisées pour le traitement des polluants organiques tel que l'ozonation [18,19], UV/O_3 [20,21], UV/H_2O_2 [22,23], l'électro-fenton [24,25], les procédés plasma…

I-3-Dégradation des polluants organiques par plasma

I-3-1-Définition d'un plasma

Le terme « plasma » a été utilisé pour la première fois par le physicien Langmuir. I pour désigner des gaz plus ou moins ionisés au sein de décharges électriques [26]. Un plasma est donc un milieu gazeux comportant des espèces légères qui sont les électrons et des espèces lourdes qui sont constituées par des ions, des molécules, des radicaux et des atomes diversement excités.

I-3-2-Classification thermique des plasmas

Au sein du plasma il n'ya pas toujours équilibre thermodynamique entre les espèces, mais un état stationnaire dans lequel chaque espèce de particule a une énergie caractérisée par une température T_j. Les espèces lourdes ont des énergies cinétiques moyennes comparables entre elles et représentées par la température macroscopique Tg. En revanche l'énergie des électrons (représentée par Te) peut être beaucoup plus élevée [27].

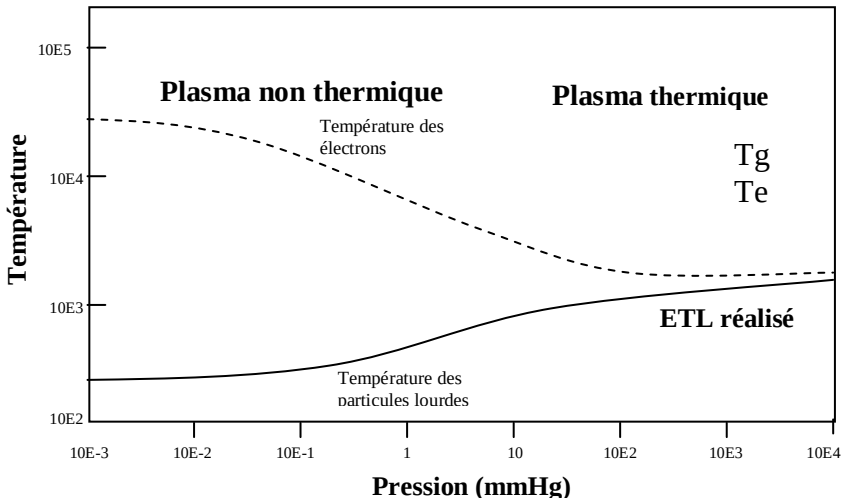


Fig I-1 : Evolution de la température en fonction de la pression des espèces lourdes (Tg) et des électrons (Te) [28].

D'après le diagramme nous pouvons distinguer deux grands types de plasma : plasma thermique à haute pression et plasma hors équilibre à basse température (plasma froid).

I-3-2-1-Plasmas thermiques

Ils sont définis à de hautes pressions ($P \geq 1$ atm). Ils sont caractérisés par un équilibre thermodynamique local (ETL) réalisé entre les électrons et les espèces lourdes ($Te \approx Tg \approx 10^4$ K).

Ce type de plasma est généralement généré par des torches à plasma et d'arc électrique.

Cependant, les plasmas thermiques présentent des inconvénients tels que :

-La nécessité d'utiliser des matériaux réfractaires couteux résistant à la gamme de température de travail.

-L'usure rapide des électrodes en plasma d'arc.

-La complexité et le coût des installations.

I-3-2-2-Plasmas hors équilibre thermique

Dans ces plasmas appelés aussi plasmas « froid », l'équilibre thermodynamique local (ETL) n'est pas réalisé. Ils sont définis à basse pressions ($P \leq 10^{-1}$ atm) et ils sont caractérisés par une température électronique Te beaucoup plus élevé que la température macroscopique Tg ($Te \approx 10^5$ - 10^6 K ; $Tg \approx 10^2 - 10^3$ K).

Dans ce cas c'est l'excitation et la réactivité chimique des espèces lourdes qui caractérisent le plasma. Ces plasmas se prêtent donc bien aux situations où la thermicité est secondaire (réaction chimiques en phase gazeuse, traitement des surfaces, des liquides…).

Ce type de plasma est généralement généré par des décharges « radiofréquences », décharge luminescente et la décharge glissante (Glidarc). L'avantage de ce dernier est la possibilité de générer un plasma à pression atmosphérique tout en conservant une température macroscopique proche de la température ambiante : on parle ici de plasma « tiède ».

I-3-3-Les différents types de réactions au sein d'un plasma

Les réactions qui peuvent avoir lieu au sein d'un plasma sont de différents types [29].

- Réactions d'excitation

$A + h\nu$	$\longrightarrow$	A^*	Par photon
$A + e^-$	$\longrightarrow$	$A^* + e^-$	Par électron
$A + B$	$\longrightarrow$	$A^* + B$	Par particule
$A + B^*$	$\longrightarrow$	$A^* + B$	Par transfert d'états excités

❖ Réactions d'ionisation

$A + h\nu \longrightarrow A^+ + e^-$ Photo ionisation

$A + B \longrightarrow A^+ + e^- + B$ Par particule

❖ Réactions de dissociation

$A_2 + h\nu \longrightarrow A + A$ Par photon

$A_2 + e^- \longrightarrow A + A + e^-$ Par électron

$A_2 + B \longrightarrow A + A + B$ Par particule

$AB^* \longrightarrow A + B$

❖ Réactions d'attachement

$A + e^- \longrightarrow A^-$

$AB + e^- \longrightarrow A^- + B$

❖ Réactions de désexcitation

$A^* + B \longrightarrow A + B + h\nu$

❖ Réactions de recombinaison

$A + A + B \longrightarrow A_2 + B$ Entre atomes

$A^+ + B^- \longrightarrow AB$ Entre ions

$A^+ + e^- \longrightarrow A + h\nu$ Entre ions et électrons

$A° + B° \longrightarrow AB$ Entre radicaux

I-3-4-Composition chimique d'un plasma d'air humide

La composition chimique du plasma dépend de la nature du gaz plasmagène. Dans le cas du plasma d'air humide, les espèces dérivent de l'azote (N_2), l'oxygène (O_2) et l'eau (H_2O).

Compte tenu des différentes réactions se produisant au sein du plasma, il y aura la formation de diverses espèces chimiques : H_2O_2, O_3, NO_x, OH°, NO° [30]…

Nous présentons ici quelques réactions chimiques envisageables dans le plasma d'air humide.

❖ Formation de OH° et HO_2°

$H_2O + e^- \longrightarrow OH° + H° + e^-$

$H_2O + HO_2° \longrightarrow OH° + H_2O_2$

$H° + O_2 + M \longrightarrow HO_2° + M$

❖ Formation de H_2O_2

$$H_2O + HO_2° \longrightarrow OH° + H_2O_2$$
$$2\ OH° \longrightarrow H_2O_2$$
$$H° + HO_2° \longrightarrow H_2O_2$$

❖ Formation de NOx

$$OH° + NO° \longrightarrow NO_2 + H°$$

❖ Formation de HNO_2 et HNO_3

$$NO_2 + HO_2 \longrightarrow HNO_2 + O_2$$
$$HNO_2 + 2\ OH° \longrightarrow HNO_3 + H_2O$$

I-3-5-Propriétés chimiques des espèces présentes dans un plasma d'air humide

I-3-5-1-Propriétés oxydantes

Le plasma d'air humide est le siège de formation d'espèces fortement oxydantes telles que OH°, $HO_2°$, H_2O_2, O_2 et O_3 [31]. Le tableau 1 rassemble quelques couples redox et la valeur de leurs potentiels.

Tableau 1 : Couples Redox et leurs potentiels

Système rédox	E° (V/ENH)
$OH° + H^+ + e^- = H_2O$	2,85
$O_{(gaz)} + 2H^+ + 2e^- = H_2O$	2,42
$O_3 + 2H^+ + 2e^- = O_2 + H_2O$	2,07
$OH^\bullet + e^- = OH^-$	2,02
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2\ H_2O$	1,78
$HO_2°_{(aq)} + H^+ + e^- = H_2O_{2\,(aq)}$	1,50
$2\ HNO_2 + 4\ H^+ + 4e^- = N_2O + 3\ H_2O$	1,29
$O_{3\,(gaz)} + H_2O + 2e^- = O_2 + 2\ OH^-$	1,24
$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2\ H_2O_{(liq)}$	**1,23**
$NO_2 + H^+ + e^- = HNO_2$	1,09
$N_2O_4 + 2\ H^+ + 2e^- = 2\ HNO_2$	1,07
$HNO_2 + H^+ + e^- = NO° + H_2O$	1,00
$NO_3^- + 3\ H^+ + 2e^- = HNO_2 + H_2O$	0,94

Les propriétés oxydantes d'un plasma d'air humide peuvent être mises en évidence par le suivi de l'oxydation des ions iodure en iode puis en iodate. Pour ce faire, nous avons exposé une solution d'iodure de potassium (10^{-3} M) au plasma d'air humide puis nous avons suivi son évolution en fonction de la durée du traitement par spectrophotométrie UV-Visible au maximum d'absorbance de I_3^-.

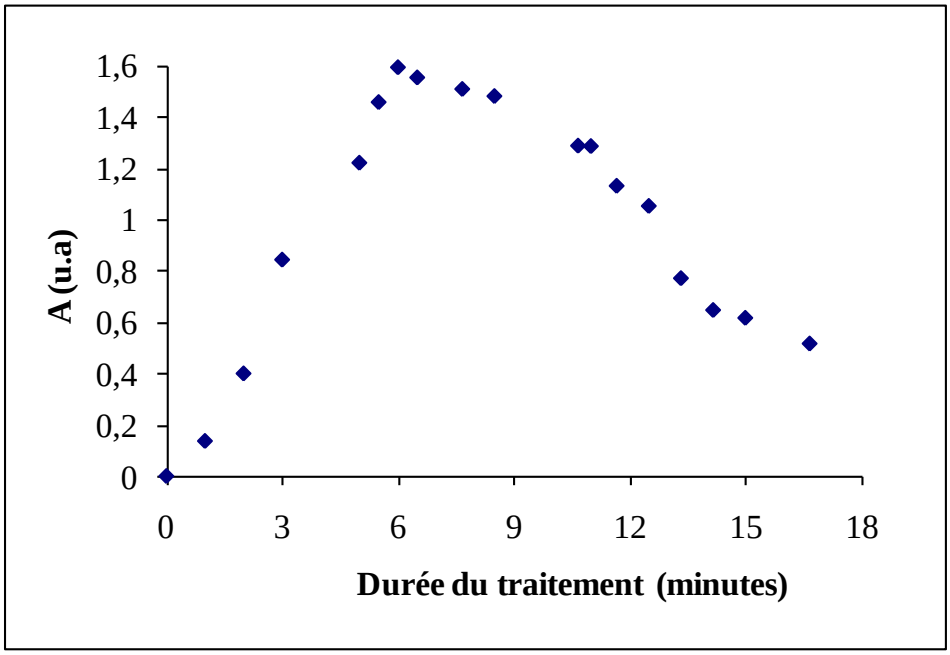


Fig I-2: Evolution de l'absorbance d'une solution de I^- ($C_i = 10^{-3}$ M) en fonction de la durée du traitement par plasma d'air humide
(V = 200 mL, Q = 650 L/h, d = 2,5 cm, λ = 350 nm).

D'après la figure I-2, on observe que l'absorbance augmente rapidement (au bout de 6 minutes) puis décroît progressivement. Ceci s'explique par le fait que les ions iodures I^- s'oxydent en I_2 puis ces derniers s'oxydent à leur tour en IO_3^- :

$$2\ I^- \longrightarrow I_2 + 2\ e^-$$

$$I_2 + 6\ H_20 \longrightarrow 2\ IO_3^- + 12\ H^+ + 10\ e^-$$

I-3-5-2-Propriétés acides

La formation d'acides nitreux et nitrique dans le plasma d'air humide permet de prévoir des propriétés acidifiantes du plasma.

$NO_2 + HO_2 \longrightarrow HNO_2 + O_2$ pKa (HNO_2 / NO_2^-) = 3,3

$HNO_2 + 2\ OH° \longrightarrow HNO_3 + H_2O$

Les propriétés acides du plasma sont aisément mises en évidence, il suffit juste de suivre la variation du pH en fonction de la durée du traitement par un plasma d'une solution de soude.

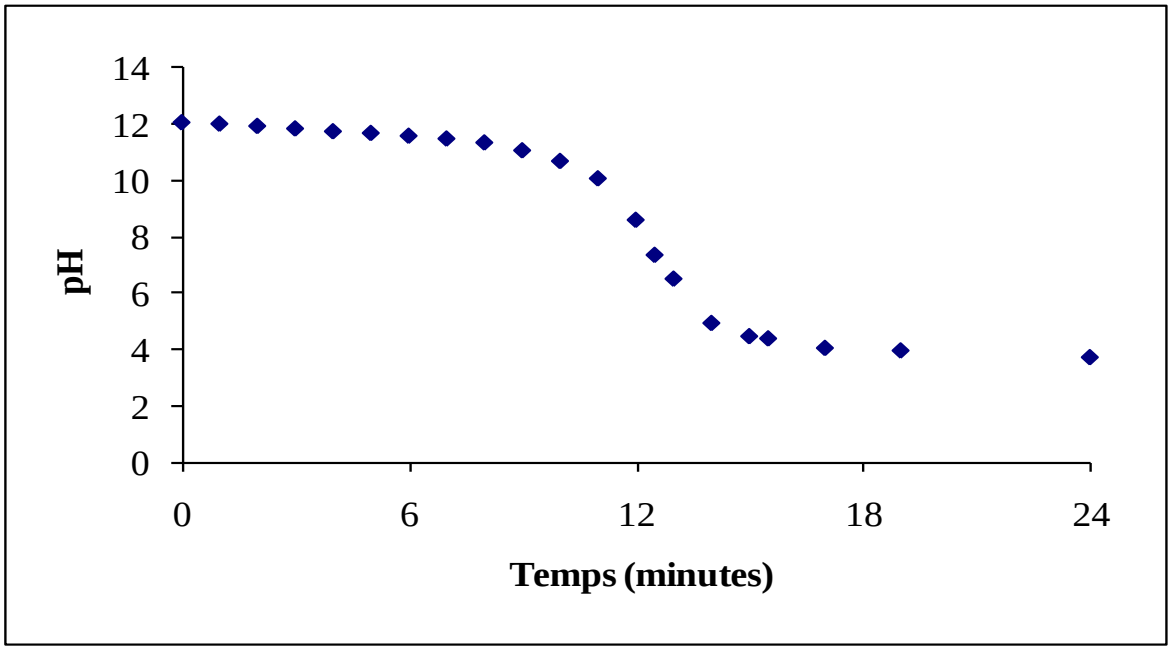


Fig I-3 : Evolution du pH d'une solution de soude ($C_i = 10^{-2}$ M) en fonction de la durée du traitement par plasma d'air humide
(V = 200 mL, Q = 650 L/h, d = 2,5 cm).

Le pH de la solution diminue rapidement (au bout de 14 minutes seulement) pour atteindre des pH acide et ensuite se stabilise à un pH ≈ 3,5 dû à l'effet tampon du système HNO_2/NO_2^- (pKa = 3,37).

I-3-6-Interaction du plasma avec un milieu aqueux

Au sein des plasmas on assiste à la formation des espèces fortement oxydantes. Ces espèces actives présentent un fort potentiel d'oxydation qui leurs confère la possibilité d'oxyder et par conséquent de dégrader les composés organiques [32]. Des études ont pu montrer que les radicaux OH° sont présents dans le plasma d'air humide avec une densité plus importante que NO° [33,34]. Les radicaux hydroxyles ayant le plus haut potentiel d'oxydation sont responsable des propriétés oxydantes du plasma tandis que NO° sont responsable du caractère acidifiant [30,35-37]. Cependant divers autres espèces chimiques à potentiel d'oxydation

élevé, formées au sein du plasma ($HO_2°$, H_2O_2, O_3…) lui confèrent aussi un caractère fortement oxydant [32-34,38]. L'ensemble des espèces actives formées vont diffuser du plasma vers la solution à traiter exposée au jet du plasma au niveau de l'interface plasma/solution et ainsi ils peuvent oxyder les polluants organiques présents dans cette solution.

I-4-La décharge glissante ou « Glidarc »

Les premiers travaux sur ce type de décharge ont été développés par Czernichowski. A [39]. Ce genre de dispositif a été conçu autour du principe des décharges électriques glissantes, caractérisées par des tensions de fonctionnement élevées et des courants relativement faibles [40].

I-4-1-Dispositif expérimental

La figure I-4 montre le montage utilisé pour créer un plasma d'air humide.

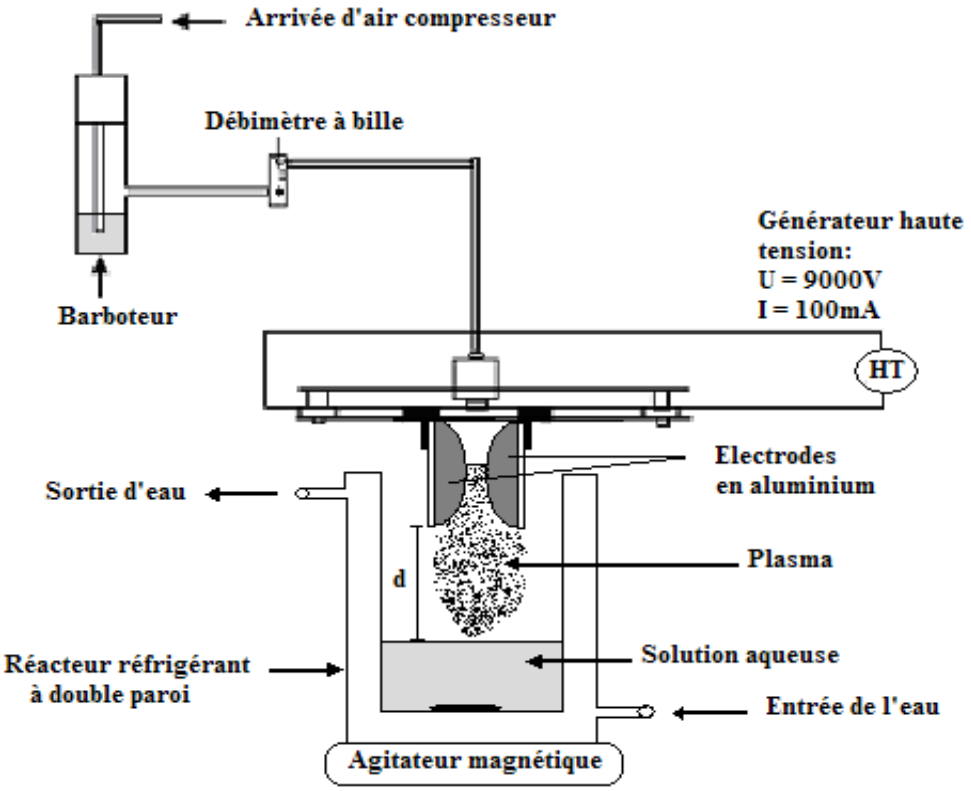


Fig I-4 : Dispositif expérimental « Glidarc ».

Le gaz employé est de l'air provenant directement d'un compresseur. L'air passe dans un barboteur rempli d'eau avant de passer à travers un débitmètre à bille monté en série. L'air

humide est injecté dans le réacteur grâce à une buse de diamètre 1 mm autour de laquelle sont disposées verticalement et symétriquement deux électrodes en aluminium à un écartement minimum (**e**) de l'ordre de 3,5 mm. Ces électrodes ayant le profil d'une demi-ellipse, ont environ 2 mm d'épaisseur.

Les solutions à traiter sont exposées perpendiculairement au jet du plasma d'air humide à une distance convenable (**d**). Le réacteur utilisé est en pyrex à double-parois équipé d'un système de refroidissement par une simple circulation d'eau, la température du milieu réactionnel ne dépasse pas les 30°C.

Le générateur utilisé délivre un courant périodique d'environ 100 mA sous une tension de 9000 V. Une estimation de la puissance de la décharge peut être effectuée en se basant sur l'équation de Ayrton présentée ci-dessous (41).

$U = a + bl + (c + dl)/i$

Avec a, b, c et d des constantes qui dépendent de la nature du matériel et l la longueur de l'arc électrique.

Dans ce cas la puissance électrique de la décharge serait égale à

$P = (a + bl)\, i + c + dl$

Dans notre cas a = 1368, b = 196, c = -68, d = 32 et l = 3 cm [41]

d'où P = 223,6 W.

I-4-2-Principe

Lorsque l'interrupteur est fermé, un arc électrique s'amorce au minimum d'écartement inter-électrodes. Sous l'effet du flux gazeux, l'arc glisse le long des électrodes tout en s'allongeant grâce à leur divergence.

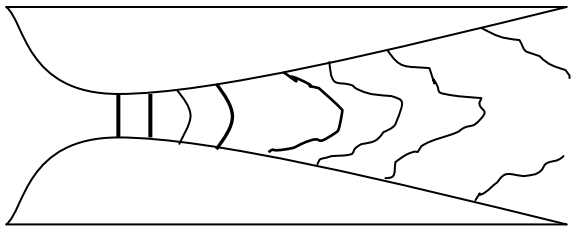


Fig I-5 : Arcs Glissants.

Lorsque la longueur de la décharge est suffisamment élevée, on assiste à la rupture de l'arc et une nouvelle décharge prend naissance au minimum d'écartement.

I-4-3-Différentes applications du Glidarc

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

I-4-3-1-Traitements des effluents gazeux

Plusieurs études ont porté sur l'utilisation des décharges glissantes pour le traitement des polluants à l'état gaz. *Czernichowski. A* a permis de montrer l'efficacité du Glidarc pour la destruction de l'hydrogène sulfuré (H_2S) et des mercaptans dans l'air avec une efficacité avoisinant les 100% moyennement un coût énergétique relativement faible [42]. D'autres équipes se sont intéressées au traitement des composés organiques volatiles [43,44] … Les résultats obtenus prouvent l'efficacité des décharges glissantes pour la dégradation de ce type de composés.

I-4-3-2-Traitement des effluents liquides

Le Glidarc a été notamment utilisé pour les traitements des effluents liquides. On cite par exemple le la minéralisation du tributylphosphate (TBP) qui présente un taux d'efficacité de dégradation de l'ordre de 45% [45] ou encore la minéralisation de la nicotine utilisée comme un insecticide où on note une dégradation de 50% de ce polluant en 5 heures de traitement [46]. *Doubla. A et al., 2007* a montré aussi que le Glidarc s'avère aussi efficace pour la dépollution et la biodécontamination d'effluents de brasserie [47]. En 10 minutes de traitement seulement, la Demande Biologique en Oxygène diminue de 98 % pour l'effluent le plus chargé.

I-4-3-3-Traitements des surfaces

Le Glidarc a été utilisé comme dispositif expérimental de simulation de la corrosion atmosphérique de différents métaux [48-51]. En effet, il a permis d'étudier l'oxydation accélérée de ces matériaux et de tester le pouvoir protecteur des inhibiteurs de corrosion à la surface.

I-4-3-4-Destruction des microorganismes

Le Glidarc permet aussi de détruire les microorganismes tels que *Erwina spp* et *staphylococcus epidermidis* [52-53]. D'après ces études, on élimine totalement ces bactéries sans apparition de colons résistants en quelques minutes seulement de traitement.

I-5-Les décharges à barrières diélectriques

Les décharges à barrière diélectrique (DBD) sont connues depuis plus d'un siècle et les premières expériences sur ces décharges ont été reportées par *Siemens. W, 1857* [54]. Le champ d'application de ce procédé est très large : génération d'ozone, traitement d'effluents gazeux, activation et traitement de surface, laser CO_2, écrans plasmas [55]… Il touche notamment de nombreux domaines industriels : électronique, textile, emballage, automobile…

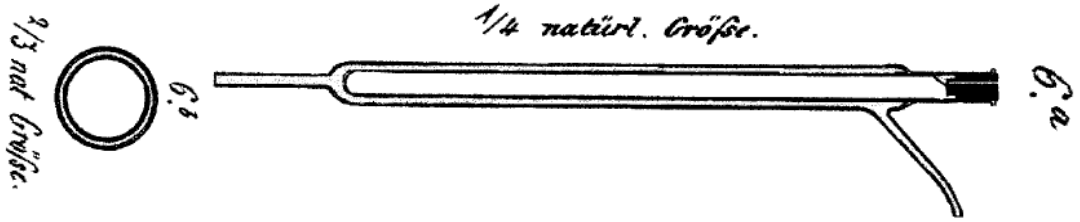


Fig I-6: Dispositif expérimental utilisé par Siemens.

La décharge est obtenue entre deux tubes coaxiaux, dans de l'oxygène ou de l'air [54]. Le nom de décharge silencieuse est proposé en 1860 par Andrews et Tait [56]. La nature filamentaire et transitoire de la décharge fut révélée en 1932 par Buss dans une DBD coplanaire [57].

I-5-1-Définition

Le terme de DBD regroupe toutes les configurations de décharges pour lesquelles un courant transite entre deux électrodes métalliques séparées par un gaz et par au moins une couche d'un matériau isolant (diélectrique solide).

Une décharge contrôlée par barrière diélectrique est une source de plasma froid hors d'équilibre, c'est-à-dire un gaz ionisé globalement neutre dans lequel les électrons créés possèdent une énergie (quelques eV) ou une température très supérieure à celle des ions et des particules neutres du gaz (300 K) qui restent majoritaires [58].

Les caractéristiques principales de cette décharge sont : une pression autour de la pression atmosphérique, une tension de l'ordre du kilovolt, une fréquence d'excitation de l'ordre du kilohertz et au moins une électrode recouverte par un diélectrique, la distance inter-électrodes étant de l'ordre de quelques millimètres.

I-5-2-Dispositif expérimental

Au cours de nos travaux deux réacteurs ont été pris en considération. Un premier réacteur horizontal et un deuxième vertical.

I-5-2-1-Réacteur horizontal

Le réacteur est schématisé selon la figure ci-dessous

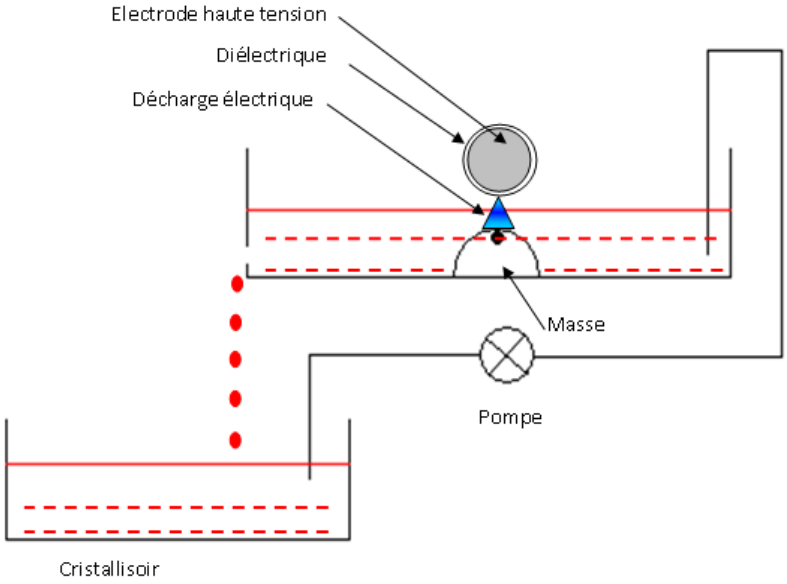
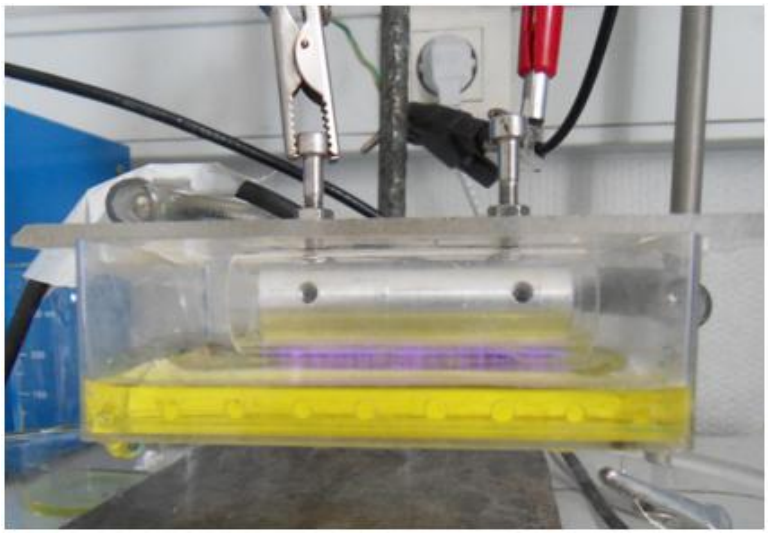


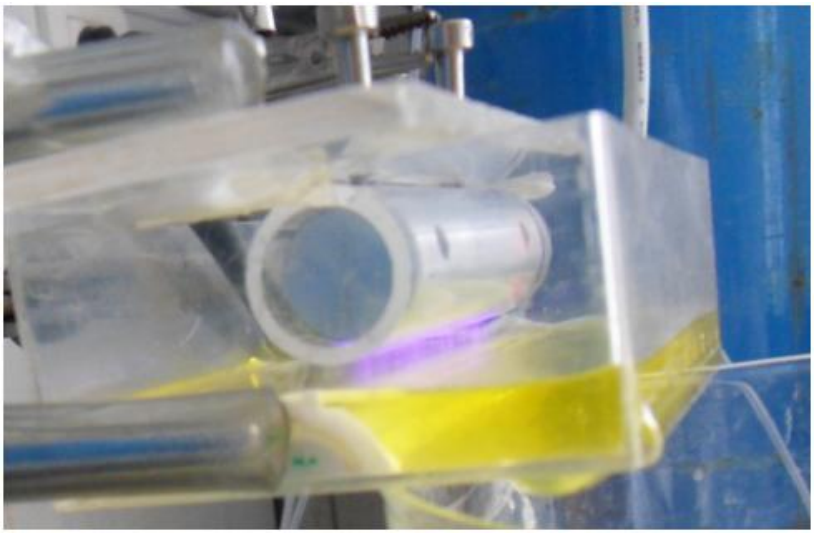
Fig I-7: Réacteur DBD horizontal.

Le dispositif expérimental consiste à placer une électrode de haute tension - qu'en recouvre par un diélectrique afin d'éviter le passage possible à l'arc - à la surface du liquide pour créer la décharge entre celle-ci et l'électrode. Une électrode de masse est placée au dessous du liquide pour ne pas avoir des courts-circuits et protéger ainsi l'opérateur et le matériel.



L'originalité de ce montage consiste à la création du film de liquide uniforme. Pour le réaliser, il suffit juste de placer un demi-tube cylindrique (cylindre coupé longitudinalement).

Le liquide injecté dans le réacteur va submerger le tube à une hauteur de 2 mm. Cette hauteur est assurée grâce à des trous de débordement par les quels le liquide déborde et ainsi on assure un écoulement stationnaire et la hauteur du film reste constante.



Notre système de circulation du liquide est fermé. En effet, le liquide passe d'un cristallisoir au réacteur grâce à une pompe puis il est soumis à la décharge pour enfin déborder du réacteur et regagner le cristallisoir.

I-5-2-2-Réacteur vertical

Un schéma de notre réacteur est présenté ci-dessous.

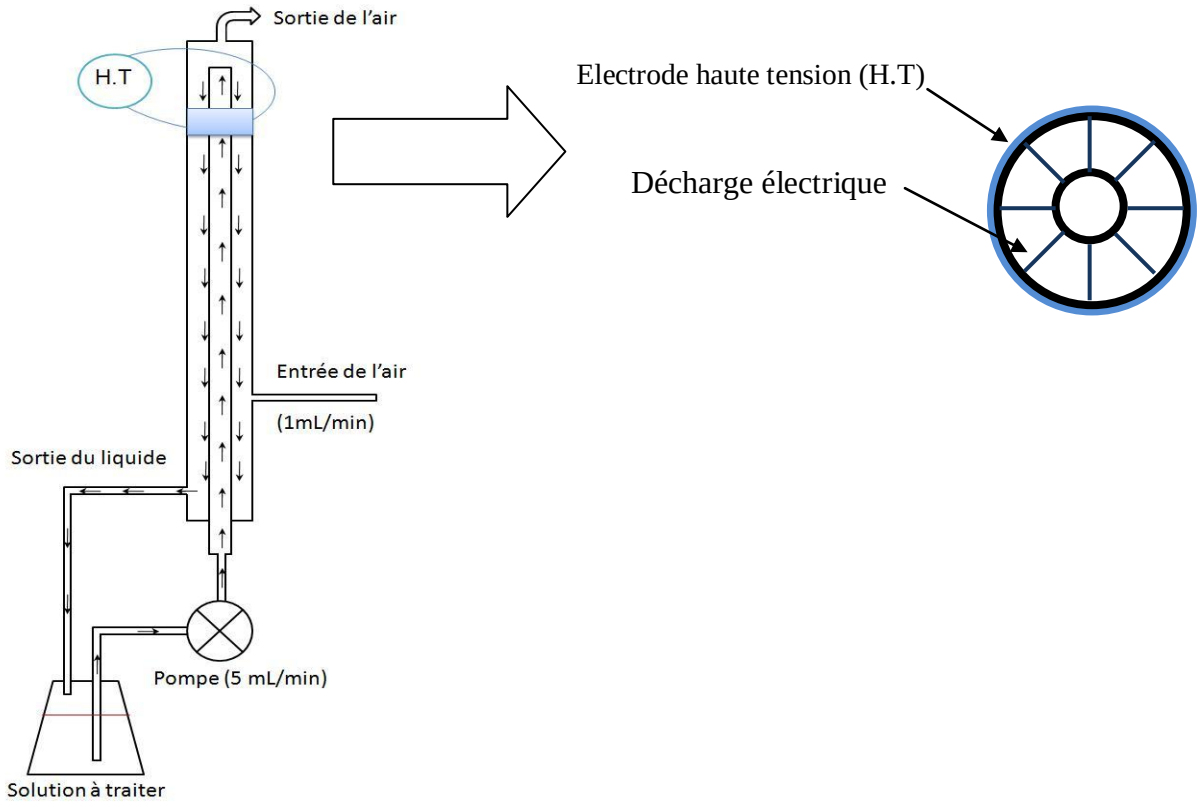


Fig I-8: Réacteur DBD vertical.

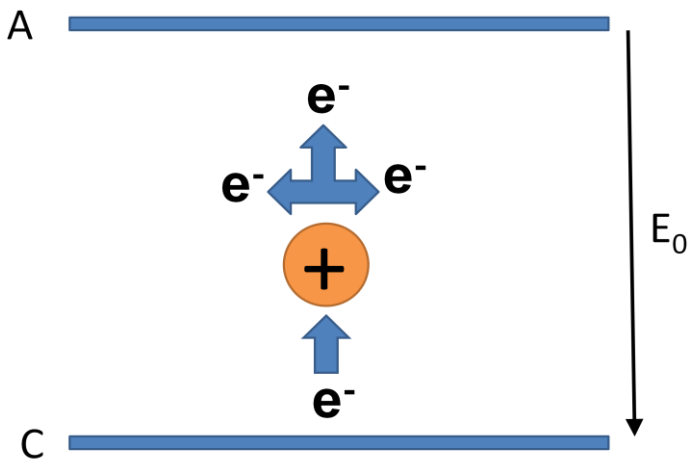
Il s'agit d'un réacteur composé de deux tubes coaxiaux où la décharge prend naissance entre ces deux tubes. Grâce à une pompe, la solution à traiter est injectée dans le réacteur à travers la colonne intérieure au sommet de laquelle elle va déborder et par la suite mise en contact avec la décharge. La solution ainsi traitée va être réinjectée dans la solution initiale afin de faire une étude en système fermé.

Le générateur à haute tension délivre un courant continu de quelques mA et une tension variables de quelques kV. Le contrôle de l'énergie imposée se fait grâce à un oscilloscope. La puissance injectée dans le plasma est égale à l'énergie imposée par période multipliée par la fréquence.

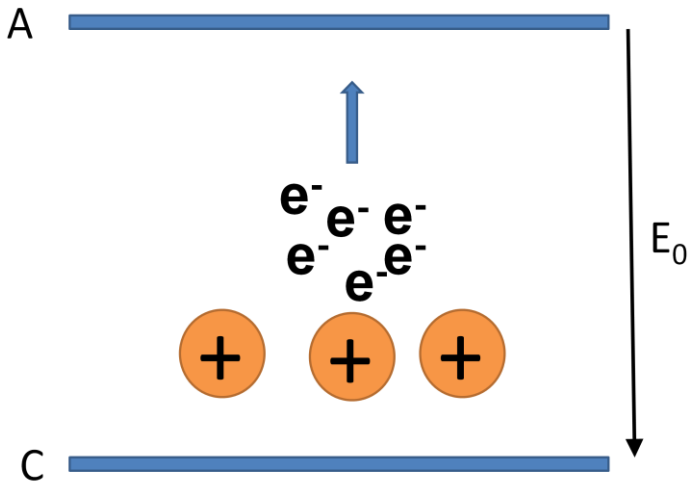
$$Puissance = \frac{Energie\ imposée}{Nombre\ de\ périodes} \times Fréquence$$

I-5-3-Principe

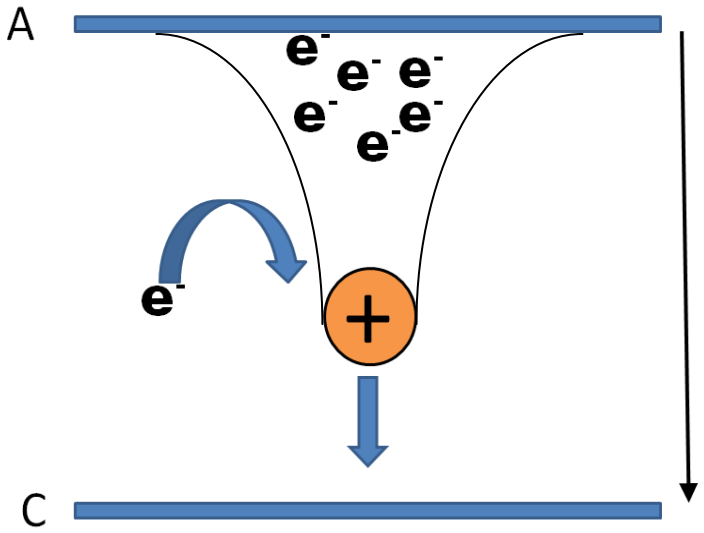
L'application d'une haute tension entre les électrodes provoque l'accélération des électrons environnant qui gagnent en énergie (qqs eV). Ils peuvent ainsi ioniser les molécules présentes dans le gaz : On aura alors production d'autres électrons. Il s'agit de la première avalanche.



Ces électrons vont à leur tour s'accélérer et on assistera à une séparation entre charge positive et négatives (les électrons vont être attirés vers l'anode).



Quand cette avalanche s'amplifie (génération de plus de 10^8 électrons), on aura formation d'un streamer. Ce dernier aura une tête positive, attractrice d'électrons, qui se propage de proche en proche jusqu'à la cathode. Un canal faiblement conducteur est ainsi établi entre les électrodes.



I-5-4-Différentes utilisations des réacteurs DBD

Les décharges à barrières diélectriques ont été largement utilisées pour diverses applications telles que le traitement des gaz, des liquides et des surfaces.

I-5-4-1-Traitement des polluants gazeux

La DBD s'avère efficace pour le traitement des polluants gazeux tel que les Composés Organiques Volatils (COV) à savoir l'Acétaldéhyde [59], Toluène [60], beta-pinène [61], Propane [62], ainsi que le traitement des NOx et SOx [63]…

On note aussi l'utilisation des décharges à barrière électrique dans le domaine de l'hydrogénation de CO_2 pour former le méthanol [64].

I-5-4-2-Traitements des polluants liquides

La DBD a été très utilisée pou le traitement de divers polluants liquides. En effet, elle a fait récemment l'objet d'une étude sur le traitement des perturbateurs endocriniens (EDCs). Trois molécules ont été étudiées : l'acide clofibrique, la carbamazépine et l'iopromide. Les résultants expérimentaux montrent que pour un traitement de 30 minutes, on note un taux de dégradation supérieur à 98 % pour la carbamazépine, 99 % pour l'iopromide et sous la limite de détection pour l'acide clofibrique [65].

On note aussi plusieurs applications de la DBD sur le traitement du Diuron (un désherbant). Au cours de ces études l'effet du pH et celui de Fe^{2+} et Cu^{2+} a été abordé pour améliorer le rendement de cette technique. En effet, en diminuant le pH et en augmentant la concentration de Fe^{2+} et Cu^{2+} la dégradation de diuron devient plus efficace [66,67].

La DBD a été utilisée aussi pour le traitement des solutions aqueuses renferment des colorants. On remarque que pour l'Indigo Carmine, on atteint un taux de décoloration de 95 % après 18 minutes de traitement seulement [68]. Pour l'Orange II, on note une réduction du Carbone Organique Total (COT) de 44 % pour une concentration initiale de 25 mg/L [69].

I-5-4-3-Traitement des surfaces

Les décharges à barrières diélectriques sont également utilisées dans la modification des surfaces, on peut citer les fibres d'aramides [70], les films de polyéthylène téréphtalate [71], les films de polymethylmethacrylate [72]…

Les décharges « DBD » ont été utilisées également pour des applications aux propriétés anticorrosion comme par exemple pour les cas de dépôt de couche d'oxyde de silicium sur des substrats d'aciers [73,74].

I-6-Conclusion

Au cours de chapitre un aperçu sur les sources de pollution et les diverses techniques et procédés de dépollution ont été présentés. Cette partie a été suivie par la description du procédé plasma ainsi qu'une présentation de la technique de l'arc glissant (Glidarc) et les décharges à barrières diélectriques (DBD) utilisées dans le cadre de ces travaux de recherches.

Chapitre II : Matériel et Méthodes

II-1-Introduction

Ce chapitre est dédié à la présentation des différents polluants organiques étudiés ainsi que les méthodes analytiques utilisées au cours des travaux de ce mémoire.

II-2-Les mercaptans

II-2-1-Définition

En chimie organique les mercaptans sont des composés chimiques contenant le groupement fonctionnel Sulfhydrile –SH [75]. Le mot mercaptan doit son origine du latin « mercurius captans » c'est-à-dire qui capte le mercure. Ceci est du à la grande affinité entre le groupement –SH et le mercure :

$$2\ R\text{-}SH + Hg^{2+} \longrightarrow Hg(S\text{-}R)_2 + 2\ H^+$$

Les mercaptans sont très nombreux. Certains sont présents à l'état naturel comme le propanethiol qu'on trouve dans l'oignon, le méthanethiol qu'on trouve dans le sang et le cerveau et même dans certains aliments comme les noix et le fromage.

II-2-2-Domaine d'utilisation et effet sur l'environnement

Les mercaptans sont très utilisés en industrie : pesticides, médicaments, produit permettant de donner une odeur au gaz de ville, armes chimiques et en tant qu'intermédiaires de synthèse dans diverses industries (industrie pétrolière, industrie du papier…) [76].

Toutefois, ces composés présentent un danger sur l'environnement vu leur toxicité élevée et constituent une menace sur l'être humain ainsi que l'écosystème et l'environnement. En effet, ils peuvent provoquer une atrophie du thymus et une diminution des lymphocytes T, ce qui se traduit par une fragilité du système immunitaire [77]. Mais aussi ils inhibent les mitochondries causant une atteinte sur le foie, le cerveau, le cœur [78]. Ces produits peuvent également engendrer des allergies [79].

Devant cette toxicité élevée et le danger que présentent ces composés, plusieurs études ont été menées afin de dégrader les mercaptans.

II-2-3-Techniques de dégradation des mercaptans

Nous présentons dans ce qui suit quelques procédés utilisés pour dégrader les mercaptans.

II-2-3-1-Procédés biologiques

La biodécontamination a suscité l'intérêt de plusieurs équipes pour dégrader les mercaptans. En effet plusieurs bactéries ont montré leur pouvoir dégradant des mercaptans dont on note la *Thiobacillus sp. strain* MS1 [80], la *Thiobacillus thioparus* TK-m [81-84], l'*Hyphomicrobium sp. strain* EG [85,86]…

II-2-3-2-Procédés physiques

Les procédés physiques ont été largement adoptés pour la dégradation des polluants organiques notamment pour la dégradation des mercaptans. *Al-Haidary. Y. K et al., 1988* ont utilisé des films métalliques à haute température pour la décomposition des mercaptans [87]. L'adsorption a été aussi utilisée pour l'épuration d'effluents gazeux ou liquide riche en mercaptans [88]. En dépit de leur efficacité, ces techniques usuelles présentent un coût assez élevé dû à l'étape de post-traitement.

II-2-3-3-Procédés chimiques

Des recherches ont pu montrer qu'il est facile de traiter les mercaptans par voie chimique. On cite par exemple la minéralisation photocatalytique en utilisant le TiO_2 [89]. Ou bien la dégradation par radiation γ est possible [90]. …

II-2-4-Propriétés physico-chimiques

Les mercaptans sont en général incolores ayant une odeur nauséabonde ressemblant à l'odeur d'œuf pourri. Plus le poids moléculaire est faible, plus l'odeur est intense.

En raison de la faible différence de l'électronégativité entre le soufre et l'hydrogène, le groupement –SH est apolaire. Ainsi ils sont peu solubles dans les solvants polaires tels que l'eau.

Les mercaptans se préparent par réduction d'un disulfure en présence d'un agent réducteur ($AlLiH_4$) dans l'éther :

$$R\text{-}S\text{-}S\text{-}R' \xrightarrow{AlLiH_4} R\text{-}SH + R'\text{-}SH$$

ou bien en chauffant un halogénure d'alkyle (R-Br) avec une solution de NaSH dans l'éthanol:

$$R\text{-}Br + NaSH \longrightarrow R\text{-}SH + NaBr$$

II-3-Les colorants azoïques

II-3-1-Définition

Les colorants azoïques sont une importante classe de colorants caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (N=N).

II-3-2-Domaine d'utilisation et effet sur l'environnement

Henry Perkin a découvert par hasard le premier colorant synthétique « Mauevin » en 1856 [91,92]. Depuis, environ 10000 différents colorants et pigments ont été créés et utilisés dans diverses industries comme le textile, le papier, le cuir, la céramique, l'essence, les additifs, les produits alimentaires et cosmétiques [93]…

Actuellement, plus de 7 10^5 tonnes de ces colorants sont produits chaque année dans le monde [94,95]. Plus de 50% de l'ensemble des colorants utilisés dans différentes industries sont des colorants azoïques [96]. Il est estimé qu'environ 15% des colorants produits dans le monde sont perdus lors des procédés de synthèse et de traitement des eaux usées [97]. Les effluents non traités de teinture qui sont habituellement utilisés dans l'agriculture ont un sérieux impact sur l'environnement et la santé humaine [98]. Certains de ces colorants (comme le rouge de méthyle) présentent un réel danger sur la santé, ce sont aussi des agents cancérigène et mutagène [99]. Ils peuvent aussi provoquer l'irritation cutanée et oculaire et l'irritation de tractus respiratoires et digestive s'ils sont inhalés ou digérés [100]. Ce sont aussi une source considérable de pollution de l'anesthétique, l'eutrophisation et les perturbations dans la vie aquatique [101].

Devant cette toxicité et la menace que présentent ces colorants, plusieurs études et travaux ont porté sur l'étude de la dégradation des colorants azoïques.

II-3-3-Techniques de dégradation des colorants azoïques

Ci-dessous quelques procédés de dégradation des colorants azoïques :

II-3-3-1-Procédés Biologiques

Plusieurs travaux se sont intéressés au traitement biologique des colorants au moyen des bactéries et champignons tels que la *Rhodopseudomonas palustris* [102], *Rhodobacter sphaeroides* [103], *E.Coli* [104], *G. geotrichum* [105]… Par ailleurs, il a été observé que peu d'espèces de levures ascomycètes telles que *Candida zeylanoides*, *C. tropicalis*, *Debaryomyces polymorphus* et *Issatchenkia occidentalis* peuvent dégrader différents colorants azoïques [106-108].

Toutefois, le traitement biologique des colorants azoïques reste assez limité. En effet, le traitement en aérobie s'avère très limitée de fait du long processus de dégradation. De ce fait le bio traitement des colorants azoïques est inefficace en raison de leur résistance à la dégradation. En outre, la dégradation en anaérobie des colorants azoïques génère en général des amines aromatiques cancérogènes [109-112]. Par exemple, pour le rouge de méthyle, plusieurs études portant sur sa biodégradation ont révélé la présence de DMPD à la fin du processus [95,113]. Cette dernière est très difficile à dégrader et présente un danger sur l'environnement vu ses propriétés mutagène [100].

II-3-3-2-Procédés Physiques

Les colorants azoïques sont généralement traités par des procédés physiques dont on peut citer la floculation, l'osmose inverse, l'adsorption, la filtration sur membrane [114-118]… Ces procédés, en dépit de leur efficacité, présente l'inconvénient d'être non destructive et de transférer le polluant d'un milieu à un autre (à l'adsorbant, à la membrane…). D'où la nécessité d'un post-traitement ce qui fait augmenter le coût de la dégradation des polluants.

II-3-3-3-Procédés chimiques

Parmi les procédés de dégradation et d'élimination des colorants des rejets industriels par voie chimique, on peut citer l'oxydation par H_2O_2 [119], la dégradation par photocatalyse sous radiation UV par TiO2 dopé en Ag^+ [120-121], les procédés d'oxydation avancés (AOPs) tel que les procédés plasma, l'électro-fenton [122-124]…

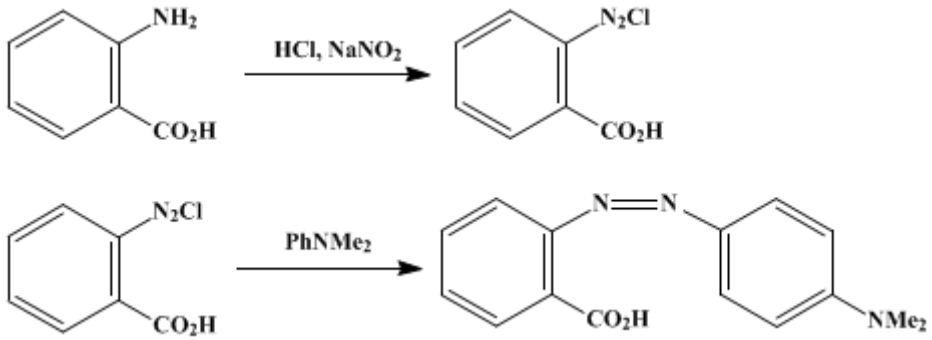
II-3-4-Propriétés physico-chimiques du rouge de méthyle

Le tableau ci-dessous présente quelques propriétés physico-chimiques du rouge de méthyle.

Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques du rouge de méthyle

Formule brute	$C_{15}H_{15}N_3O_2$
Masse molaire	269,30
CAS Registry number	493-52-7
Color Index	13020
Aspect	Poudre rouge à rouge foncé
Perte à la dessiccation à 80°C	≤ 5 %
Virage pH	pH < 4.0 : rouge pH > 6.0 : jaune
Maximum d'absorption dans tampon pH = 4.5	524 nm ≤ λ ≤ 528 nm
Coefficient d'extinction spécifique sur sec	1225 - 1500
Solution alcoolique à 0.02%	Rouge

La réaction de synthèse du rouge de méthyle est présentée dans ce qui suit.



II-4-Les organophosphorés

II-4-1-Définition

Un composé organophosphoré est un composé organique comportant au moins un atome de phosphore. Ces composés sont d'une importance capitale notamment en biochimie car un très grand nombre de composés d'intérêt biologique sont des composés organophosphorés : l'ADN, l'ARN, les nucléotides… Les organophosphorés peuvent être aliphatique ou cycliques. On en distingue :

- Organophosphorés aliphatiques : acéphate, déméton, dichlorvos, dicrotophos, diméthoate, éthion, formothion, malathion, mévinphos, monocrotophos, naled, ométhoate, phorate, phosphamidon, trichlorfon… Ils sont généralement hautement toxiques et peu stables.
- Organophosphorés à cycle phényl : bromophos, chlorfenvinphos, fénitrothion, fenthion, fonofos, isofenphos, parathion, parathion éthyl, parathion méthyl, phosalone, profénofos, protiophos… Ils sont plus stables que le groupe précédent (meilleure rémanence).
- Organophosphorés à hétérocycle : chlorpyrifos, diazinon, étrimfos, isoxation, quinalphos, méthidation, phosmet…

Les composés organophosphorés se répartissent en différentes classes selon le degré d'oxydation du phosphore et la nature des substituants (voir tableau 3).

Tableau 3 : Classification des organophosphorés selon le degré d'oxydation du phosphore

Famille	Structure chimique
Phosphine	R_3P
Oxyde de phosphine	$R_3P=O$
Sel de phosphonium	R_4P^+
Phosphinite	$(RO)PR_2$
Phosphinate	$(RO)R_2P=O$
Ylure de phosphore	R_4P
Phosphonite	$R(RO)_2P$
Phosphonate	$R(RO)_2P=O$
Phosphite	$(RO)_3P$
Phosphate	$(RO)_3P=O$

II-4-2-Utilisations et effets sur l'environnement

Les organophosphorés sont les fruits d'une recherche sur les gaz de combat entamée lors de la seconde guerre mondiale. Ceci les a amené à être utilisés comme pesticides surtout lors des années 1970 où les organochlorés faisait l'objet d'interdiction ; moins toxiques que les organochlorés et très efficaces, ils sont employés dans le monde entier. Ils se situent à l'opposé des organochlorés, avec une toxicité aiguë élevée mais une faible rémanence. Leur faible rémanence nécessite souvent la répétition des traitements pour assurer une longue protection.

Ces produits présentent une certaine liposolubilité (Ils pénètrent facilement dans l'organisme des insectes par leur liposolubilité élevée) et agissent sur le système nerveux. En effet ce sont des inhibiteurs du cholinestérase, qui est bloquée sous une forme inactive ainsi l'acétylcholine s'accumule au niveau de la synapse, empêchant la transmission de l'influx nerveux et entraînant la mort de l'insecte. Ce mode d'action explique leur haute toxicité vis-à-vis de l'homme et des animaux à sang chaud. En effet cette toxicité donne lieu à un grand nombre d'empoisonnements, surtout en milieu agricole. Ces empoisonnements se manifestent par des diarrhées, des vomissements et des crampes abdominales pouvant faire penser à une gastro-entérite ou à une intoxication alimentaire, mais la présence de myosis, d'hyper salivation, de bronchorrhée, de bradycardie et de rétention urinaire suggère une stimulation cholinergique excessive. Sans traitement (atropine), l'empoisonnement aux organophosphorés peut être mortel par asphyxie due à l'atonie grandissante des muscles respiratoires. L'empoisonnement

chronique conduit à des atteintes neurologiques dont le tableau clinique s'apparenterait à celui de la maladie de Creutzfeld-Jakob chez l'homme. L'usage de certains organophosphorés pour lutter contre le varron chez les vaches et contre les œstres chez le mouton a été dénoncé comme cause possible de la maladie de la vache folle ou de la tremblante du mouton.

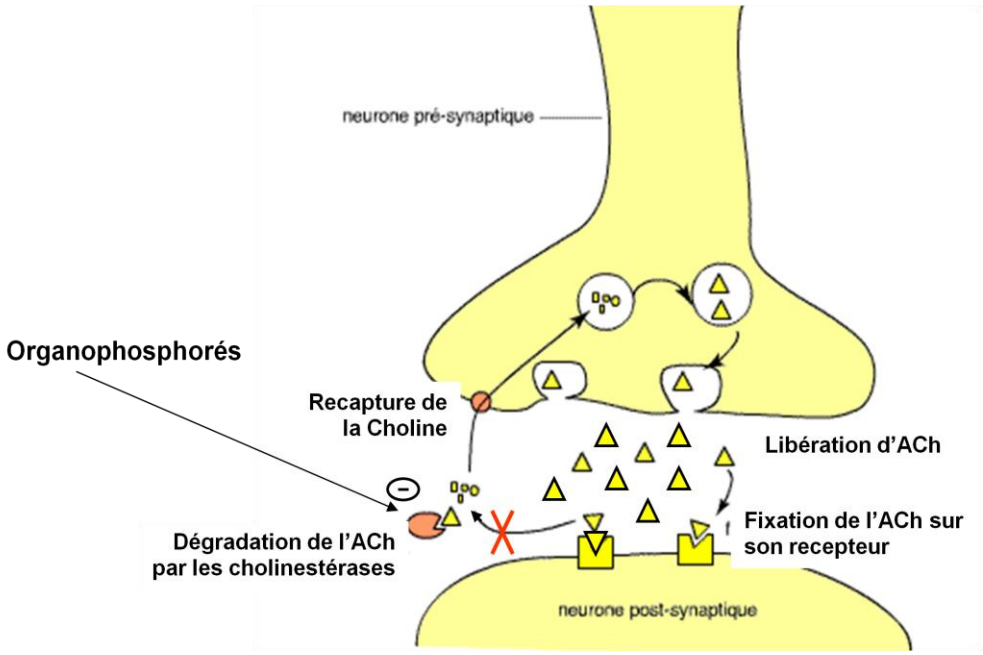


Fig-II-1 : Effet des organophosphorés sur la transmission du flux nerveux [125].

II-4-3-Dégradations des organophosphorés

On présente ci-dessous quelques procédés de dégradation des organophosphorés.

II-4-3-1-Procédés biologiques

Plusieurs travaux ont été portés sur l'étude de la dégradation des organophosphorés par des procédés biologiques. On note l'utilisation des enzymes capables de dégrader et détruire ces composés. En effet au moyen de l'hydrolyse, certaines enzymes présentent une efficacité relative à la dégradation des polluants organophosphorés dont on note *l'organophosphorus hydrolase* [126] et *l'organophosphorus acid anhydrolase* [127].

Par ailleurs diverses autres études se sont interessées à la degradation des organophosphorés via des bactéries telles que la *Brevundimonas sp* [128], la *Pseudomonas mendocina* [129], la *Dugesia dorotocephala* [126]...

En dépit de leur efficacité, la dégradation de ces polluants est tres affecté par le facteur temps. En effet le processus de dégradation s'avère assez lent.

II-4-3-2-Procédés chimiques

La dégradation des organophosphorés par voie chimique a été aussi étudiée par diverses équipes de recherche. Ainsi plusieurs techniques ont été adoptées telles que l'extraction par un solvant en utilisant des résidus de cire de laine [130], ou bien par voie électrochimique dont on cite par exemple l'électro-fenton [131] et même le couplage du réactif de fenton, les ions Fe^{2+}, avec les enzymes [132].

II-4-3-3-Procédés physiques

Les procédés physiques ont été aussi adoptés pour la dégradation de cette famille de polluant moyennant l'adsorption par exemple [133] ou bien la photolyse [134], la décomposition thermique [135] mais ces procédés s'avèrent inefficace devant la résistante des liaisons O–P, N–P, et S–P.

II-4-4-Propriétés physico-chimiques du sulfure de triphénylphosphine

Le sulfure de triphénylphosphine est un produit chimique de la famille des organophosphorés. Le tableau ci-dessous présente quelques propriétés physico-chimiques du sulfure de triphénylphosphine.

Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques du sulfure de triphénylphosphine

Formule brute	$C_{18}H_{15}PS$
Masse molaire	294.350461 g/mol
Apparence	Solide blanc
Point d'ébullition	161-163 °C

La synthèse du sulfure de triphénylphosphine est donnée par la réaction suivante.

$$Ph_2C_2H_2O + Ph_3PS \rightarrow Ph_2C_2H_2S + Ph_3PO$$

II-5-Techniques d'analyse

On va présenter dans cette partie un bref aperçu sur le principe des différentes techniques d'analyses utilisées au cours de nos travaux de recherche.

II-5-1-Spectrophotométrie moléculaire UV-Visible

II-5-1-1-Principe

La spectroscopie UV-Visible est une technique spectroscopique basée sur l'interaction entre la matière et les ondes électromagnétiques. A la suite de cette interaction, on aura une

absorption ou une émission de rayonnement. Ce dernier est par la suite analysé afin de déterminer les propriétés de la matière à étudier et ceci selon la loi de Beer-Lambert [136].

$$A_{(\lambda)} = \log (I_0/I) = \varepsilon_{(\lambda)} C\, l$$

Avec $A_{(\lambda)}$: Absorbance.

$\varepsilon_{(\lambda)}$: Coefficient d'extinction molaire [$mol.L^{-1}.cm^{-1}$].

l : épaisseur de la cuve [cm].

I_0 : Rayonnement incident.

I : Rayonnement émergent.

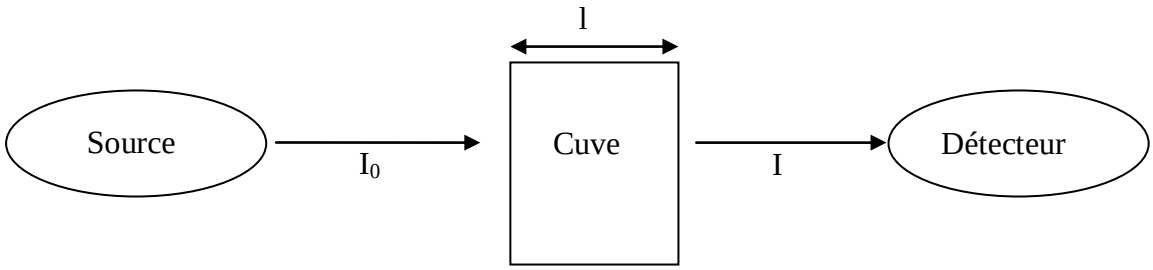


Fig II-2 : Schéma de principe de la spectroscopie UV-Visible.

II-5-1-2-Mode opératoire

Afin de réaliser un dosage par UV-Vis il faut d'abord chercher la longueur maximale d'absorption du produit (λ_{max}) en effectuant un balayage de 200 nm jusqu'à 1000 nm ensuite il faut préparer les solutions étalons de l'analyte et chercher les absorbances relatives de chaque étalon à la longueur d'onde λ_{max} et tracer la courbe d'étalonnage : absorbance = f (concentrations). Par ailleurs, après le traitement par plasma d'air humide, il faut mesurer l'absorbance de chaque échantillon, la reporter sur la courbe d'étalonnage et enfin déduire la concentration de l'échantillon. Il est à noter que le spectrophotomètre utilisé est de modèle « 640 B » de la marque BECKMAN.



Fig-II-3 : Spectrophotomètre BECKMAN 640 B

II-5-2-Demande Chimique en Oxygène (DCO)

II-5-2-1-Principe

La Demande Chimique en Oxygène est définie comme étant la quantité d'oxygène consommée par les matières oxydables dissoutes. Ces derniers sont oxydées quantitativement par le bichromate de potassium en milieu acide fort (H_2SO_4) et au reflux pendant 2 heures.

$$3\,C + 2\,Cr_2O_7^{2-} + 16\,H^+ \longrightarrow 3\,CO_2 + 4\,Cr^{3+} + 8\,H_2O$$

II-5-2-2-Mode opératoire

La mesure de la demande chimique en oxygène necessite d'abord la préparation d'une solution de digestion (K2Cr2O7) et une solution catalytique (Ag2SO4). La première est préaprée en mélangeant un volume de 1L 167 mL d'acide sulfurique avec 17 g de sulfate de mercure et 10,216 g de dichromate de potassium. Quant à la solution catalytique, elle est préparée en dissolvant 22 g de sulfate d'argent dans 1L d'acide sulfurique concentré. L'étape suivante consiste à mélanger 2mL de l'échantillon avec 1,2mL de la solution de digestion et 2,8mL de la solution catalytique qu'on va chauffer pendant 2 heures à 150 °C et laisser refroidir pour enfin procéder à la mesure de DCO grâce à un photomètre : C 214 Multiparameter Bench Photometer de la marque HANNA.

II-5-3-Spectroscopie d'absorption atomique par flamme SAA-F

II-5-3-1-Principe de la SAA-F

L'absorption atomique est une méthode d'analyse spécifique. Elle consiste à envoyer une radiation incidente monochromatique qui n'est autre que la radiation de résonance de l'élément qu'on désire doser. Cette radiation est émise à partir de la source de lumière qui est

une lampe à cathode creuse émettant une radiation incidente monochromatique à la longueur d'onde choisie pour l'analyse.

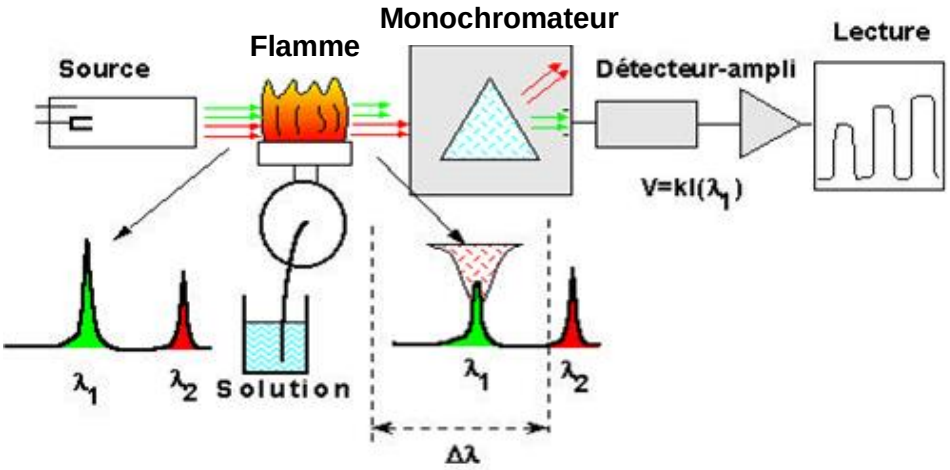


Fig II-4 : Schéma de principe d'un spectromètre d'absorption atomique.

Cette radiation est envoyée directement sur la flamme contenant l'échantillon aspiré puis nébulisé. Cette dernière est constituée d'atomes dont une grande partie se trouve à l'état fondamental et seulement une très petite quantité se trouve à un état excité. Lorsque la radiation traverse la flamme, les atomes passent à l'état excité en absorbant une partie de la lumière incidente

L'intensité de la radiation incidente, après le passage de la radiation à travers la flamme, diminue. Soit I_0 l'intensité de la radiation monochromatique incidente, et I son intensité après passage à travers la flamme. La relation de Beer-Lambert, permet de relier le rapport I_0/I à la concentration de l'élément à doser selon la réaction suivante.

$$I = I_0 \times e^{(-klc)}$$

$$A = \log \frac{I_0}{I} = k \times l \times c$$

Avec : A : Absorbance ou densité optique

I_0 : Intensité de la radiation monochromatique incidente

I : Intensité de cette radiation après passage à travers la flamme

l : Longueur de la fente du brûleur

k : Coefficient d'absorption atomique

II-5-3-2-Dosage des sulfates par retour

En premier lieu, on va précipiter les sulfates par une quantité déterminée de baryum [137]. On formera ainsi un précipité : le sulfate de baryum.

$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} \longrightarrow BaSO_4$$

Le baryum en excès, sera ensuite dosé par absorption atomique par flamme selon les conditions opératoires suivantes :

Longueur d'onde (nm)	Fente (mm)	Limite de détection (mg/L)	Concentration de contrôle (mg/L)	Domaine de linéarité (mg/L)
553,60	0,40	0,46	20,00	20,00

Le spectromètre utilisé est de modèle « Atomic Absorption Spectrometer 3100 » de la marque PERKIN ELMER.

II-5-4-Dosage des mercaptans par potentiométrie classique à électrode spécifique

Il s'agit d'un dosage potentiométrique du soufre sous forme de mercaptan avec une solution titrante de nitrate d'argent en utilisant une électrode d'argent recouverte d'Ag_2S.

La réaction de dosage est la suivante :

$$RSH + Ag^+ \longrightarrow RSAg + H^+$$

$$C_{S[RSH]} = \frac{[Ag^+] \times V_{PE}}{V_{échantillon}} = \frac{0{,}1 \times V_{PE}}{V_{échantillon}}$$

Le matériel utilisé est :

- Titroprocesseur 682 METROHM.
- Dosimat 665 METROHM.
- Titrode Ag 6.0430.100 recouverte d'une couche d'Ag_2S.
- Solution de nitrate d'argent 0,1 M.

II-5-5-Dosage des ions phosphates

II-5-5-1-Principe

En milieu acide et en présence de molybdate d'ammonium, les ions phosphates donnent un complexe phosphomolybdique qui, réduit par l'ascorbate de sodium, développent une coloration bleue pouvant être dosée colorimétriquement à une longueur d'onde de 720 nm.

II-5-5-2-Mode opératoire

Dans le but de doser les ions PO_4^{3-} il faut d'abord préparer le réactif molybdique en mélangeant 3 solutions dans une fiole de 2 L. La première est préparée en dissolvant 148 mL d'acide sulfurique concentré dans une fiole de 1 L. La deuxième est préparée en dissolvant 12 g de molybdate d'ammonium dans 250 mL d'eau bidistillée et la troisième solution est préparée en dissolvant 0,291 g de tartrate double d'antimoine et de potassium dans 100 mL d'acide sulfurique 4 N. L'étape suivante consiste à la dissolution de 1 g d'acide ascorbique dans 50 mL de la solution de molybdate ainsi préparée. Une coloration jaune se forme. Pour la mesure il suffit alors de mélanger 5 mL de la prise d'essai avec 1 mL du réactif molybdique. Après avoir agité, il faut attendre environ 15 min pour que la coloration bleue se stabilise et enfin mesurer l'absorbance de chaque solution pour λ = 720 nm. Le spectrophotomètre utilisé est de modèle « 640 B » de la marque BECKMAN.

II-6-Conclusion

Ce chapitre a fait l'objet d'une présentation des divers polluants organiques mis en jeu et les procédés de leur dégradation ainsi qu'une présentation des diverses techniques analytiques utilisées au cours de ces travaux de thèse.

Chapitre III : Résultats et Discussion

Chapitre III

Partie 1 : Traitement des mercaptans

III-1-1-Introduction

Cette partie a été dédiée à l'étude de la dégradation des mercaptans par Glidarc. Un premier essai a été réalisé en fixant divers paramètres expérimentaux ensuite une optimisation de ces différents paramètres a été réalisée pour finir avec une application du Glidarc sur un rejet industriel riche en mercaptans issu d'une usine lubrifiante Tunisienne.

III-1-2-Traitement des mercapatans par Glidarc

Cette partie concerne l'étude de la dégradation des mercaptans par plasma d'air humide. Pour ce faire 2 molécules de mercaptans ont fait l'objet de cette étude à savoir le 2-mercaptoéthanol, le 2-mercaptobenzimiodazole. Au cours de cette partie, les paramètres expérimentaux ont été fixé à un volume V = 200 mL, une distance électrode-solution d = 2,5 cm, un débit d'air humide = 650 L/h et une concentration initiale C = 5 10^{-3} M.

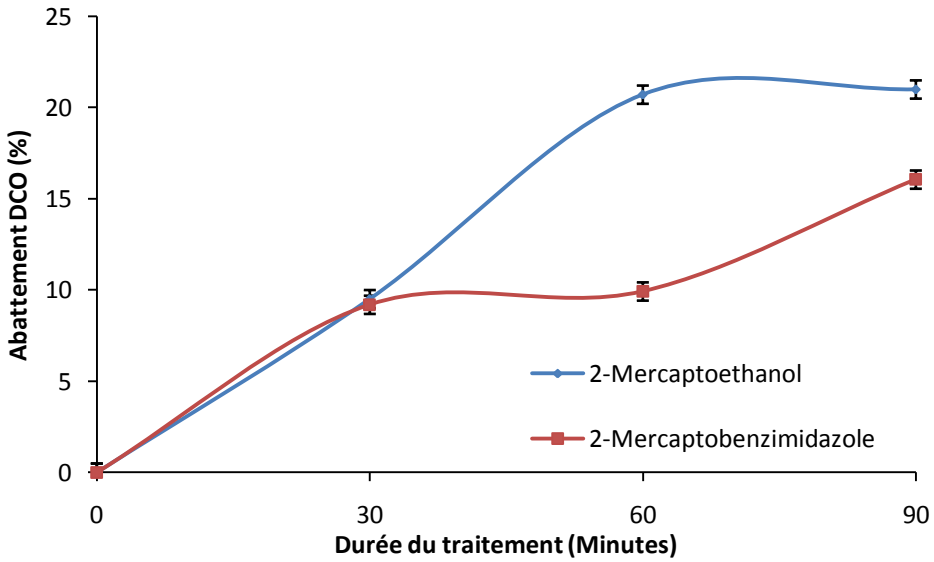


Fig III-1 : Variation du taux d'abattement de la DCO du 2-mercaptoéthanol et du 2-mercaptobenzimidazole en fonction de la durée du traitement par plasma d'air humide

Les résultats de la figure III-1 montrent qu'au bout de 90 minutes de traitement on atteint les 21 % d'abattement de DCO pour le 2-mercaptoéthanol et les 16 % d'abattement pour le 2-mercaptobenzimidazole. Cet abattement est dû à la réactivité entre les espèces actives crées dans le plasma avec les molécules du polluant. En effet, ces espèces fortement oxydantes diffusent du plasma vers la solution à traiter où on assiste à l'oxydation des molécules du

polluant entrainant leur dégradation qui se traduit par un abattement de la demande chimique en oxygène.

Dans le souci d'améliorer l'efficacité du traitement par décharges glissantes on va essayer dans ce qui suit d'optimiser divers paramètres expérimentaux.

III-1-3-Optimisation des paramètres expérimentaux

Cette étude a été entamée par une optimisation de quelques paramètres expérimentaux : distance électrode-solution, la concentration initiale ainsi que l'effet catalytique du Fe (II) et Fe (III).

III-1-3-1-Influence de la distance électrode-solution

a) Traitement du 2-mercaptoéthanol

On a traité le 2-mercaptoéthanol pendant 90 minutes par plasma d'air humide pour différentes distances électrode-solution (d). Puis on mesure la Demande Chimique en Oxygène (DCO) de chaque prise d'essai.

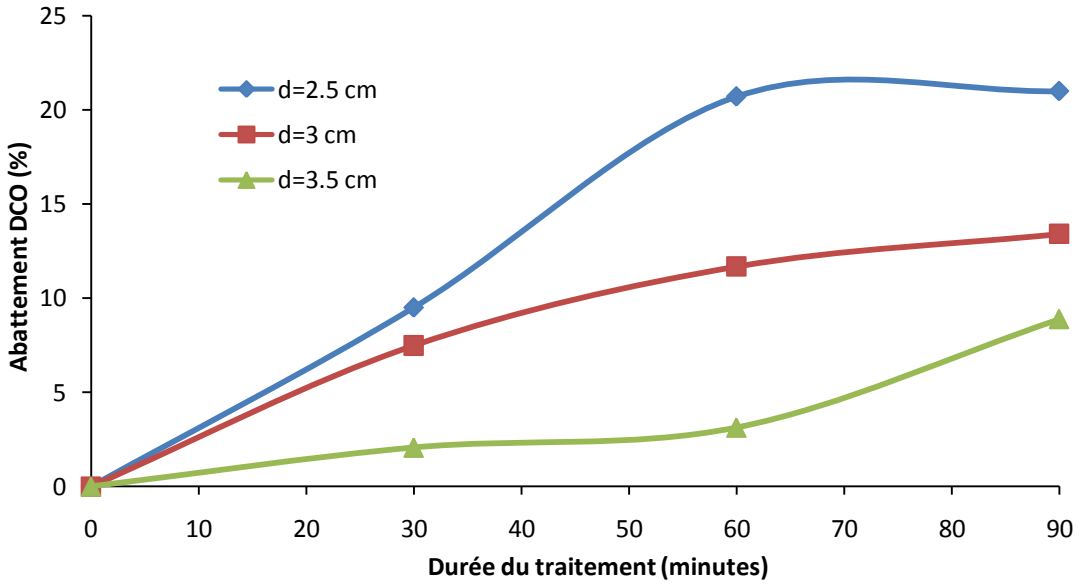


Fig III-2 : Variation du taux d'abattement de la DCO du 2-mercaptoéthanol en fonction de la durée du traitement par plasma d'air humide pour différentes distance électrode-solution

(Q = 650 L/h, V = 200 mL, C_i = 5 10^{-3} M).

Les courbes ci-dessus montrent que pour une distance égale à 3,5 cm on atteint les 9 % seulement à la fin du traitement. Par contre à une distance égale à 2,5 cm on atteint les 21% pour une même durée du traitement. Donc plus la distance est faible plus le taux d'abattement de la DCO au cours du traitement s'améliore. Ce qui se traduit par une meilleure dégradation de nos composés. En plus, la dégradation devient plus rapide. En effet, on atteint un taux d'abattement de DCO de l'ordre de 10% au bout de 30 minutes pour une distance de 2,5 cm contre 90 minutes pour une distance de 3,5 cm.

b) Traitement du 2-mercaptobenzimidazole

On a traité le 2-mercaptobenzimidazole pendant 90 minutes par plasma d'air humide pour différentes distances électrode-solution. Puis on mesure la demande chimique en oxygène (DCO) de chaque prise d'essai.

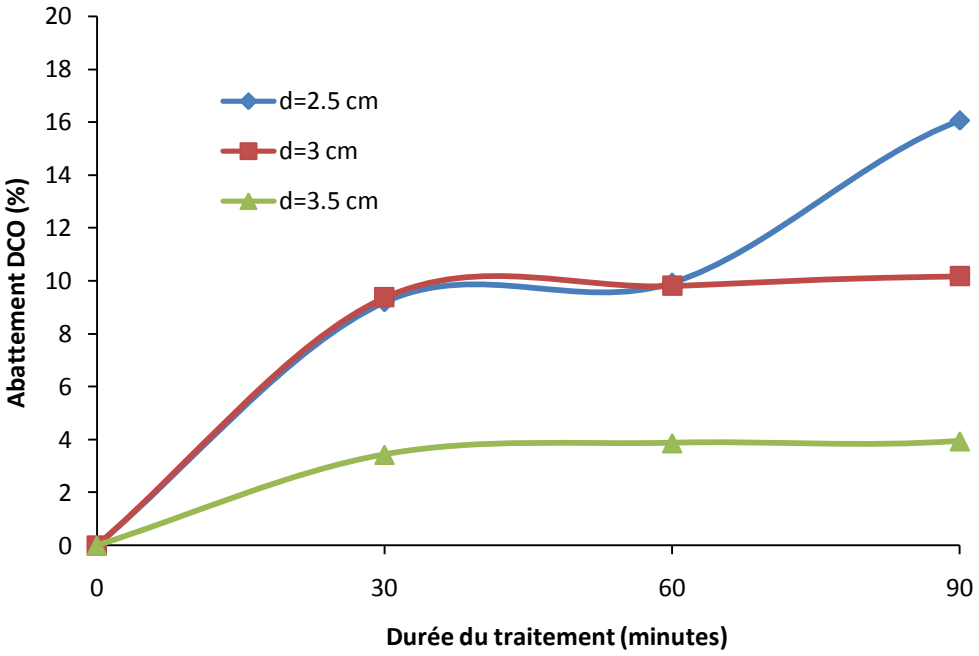


Fig III-3 : Variation du taux d'abattement de la DCO du 2-mercaptobenzimidazole en fonction de la durée du traitement par plasma d'air humide pour différentes distance électrode-solution
(Q = 650 L/h, V = 200 mL, $C_i = 5\ 10^{-3}$ M).

On note que pour une distance égale à 3,5 cm on atteint les 4 % au bout de 30 minutes de traitement contre quelques minutes (10 minutes approximativement) pour une distance égale à

2,5 cm. Donc plus la distance est faible plus le taux d'abattement de la DCO à la fin du traitement est important. Ce qui ce traduit par une meilleure dégradation de nos composés.

c) Interprétation

Ces résultats montrent qu'une distance entre l'électrode et la solution à traiter de 2,5 cm est la plus adéquate pour obtenir un meilleur rendement. Ceci s'explique par le fait qu'à de faibles distances électrode-solution, le plasma est proche de la solution et ainsi les espèces oxydantes formées dans le plasma (OH°, HO_2°, H_2O_2, O_2 et O_3…) seront plus proche de la cible ainsi ils diffusent facilement vers la solution cible pour dégrader les composés organiques ainsi présents. Par ailleurs, une distance plus faible ne nous permet pas travailler aisément car ainsi la solution devient proche de l'électrode et ceci présente un grand risque de court-circuit dû au contact entre l'électrode et les gouttelettes éjectées de la solution à cause du fort débit d'air.

III-1-3-2 Influence de la concentration initiale

a) Traitement du 2-mercaptoéthanol

On a traité le 2-mercaptoéthanol pendant 90 minutes par plasma d'air humide pour différentes concentrations initiales. Puis on mesure la Demande Chimique en Oxygène (DCO) de chaque prise d'essai.

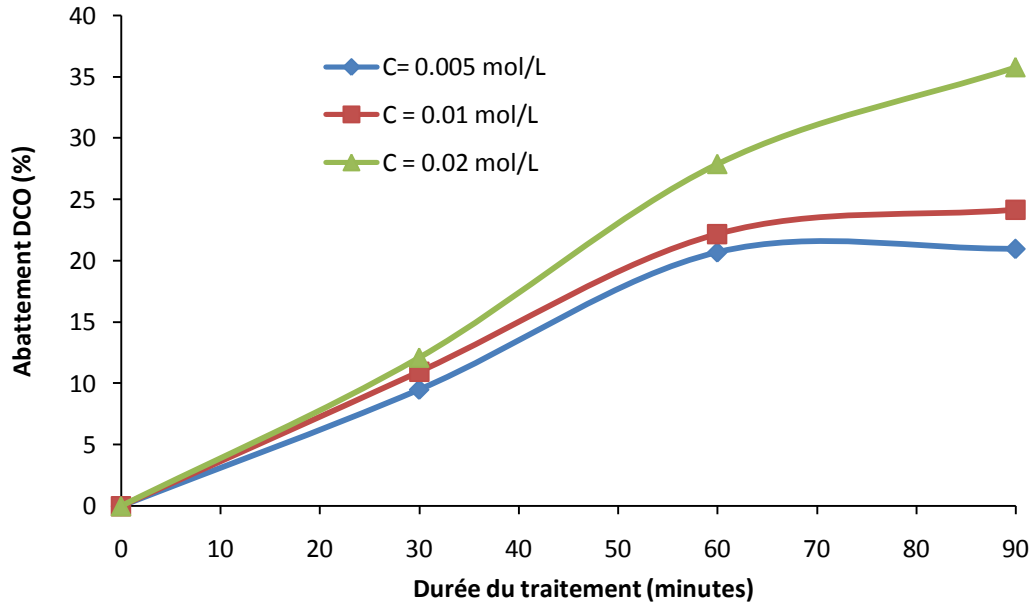


Fig III-4 : Variation du taux d'abattement de la DCO du 2-mercaptoéthanol en fonction de la durée du traitement par plasma d'air humide pour différentes concentration initiale (Q = 650 L/h, V = 200 mL, d = 2,5 cm).

D'après les courbes ci-dessus, on remarque que plus la concentration initiale est élevée plus le taux d'abattement de la DCO est important : pour une concentration égale à 5 10^{-3} M, on atteint un taux d'abattement de la DCO de 21% contre 36% pour une concentration égale à 2 10^{-2} M à la fin du traitement. Ce qui se traduit par une meilleure dégradation de nos composés.

Par ailleurs, pour une concentration de 5 10^{-3} M on atteint un taux d'abattement de la DCO de 21% au bout de 90 minutes de traitement. Par contre on atteint ce taux d'abattement de la DCO en 45 minutes seulement pour une concentration égale à 2 10^{-2} M. Donc plus la solution est concentrée plus la dégradation est rapide.

b) Traitement du 2-mercaptobenzimidazole

On a traité le 2-mercaptobenzimidazole pendant 90 minutes par plasma d'air humide pour différentes concentrations initiales. Puis on mesure la demande chimique en oxygène (DCO) de chaque prise d'essai.

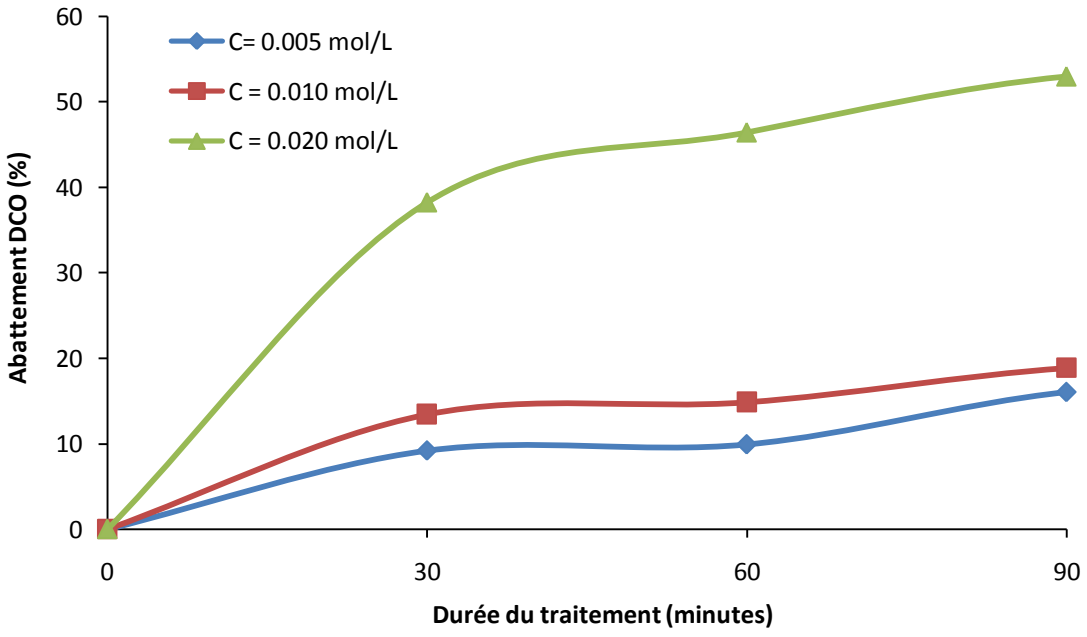


Fig III-5 : Variation du taux d'abattement de la DCO du 2-mercaptobenzimidazole en fonction de la durée traitement par plasma d'air humide pour différentes concentration initiale

(Q = 650 L/h, V = 200 mL, d = 2,5 cm).

Les courbes ci-dessus montrent que plus la concentration initiale est élevée plus le taux d'abattement de la DCO est important : pour une concentration égale à 5 10^{-3} M, on atteint un taux d'abattement de la DCO de 16 % contre 53% pour une concentration égale à 2 10^{-2} M à la fin du traitement. Ce qui se traduit par une meilleure dégradation de nos composés.
Par ailleurs, pour une concentration de 10^{-2} M on atteint un taux d'abattement de la DCO de 19 % au bout de 90 minutes de traitement. Par contre on atteint ce taux d'abattement de la DCO en 10 minutes seulement pour une concentration égale à 2 10^{-2} M. Donc plus la solution est concentrée plus la dégradation est rapide.

c) Interprétation

Ces résultats montrent qu'une concentration de 0,02 M est la plus adéquate pour obtenir un meilleur rendement. Cette efficacité proportionnelle à la concentration initiale peut être expliquée par le fait que pour des grandes concentrations, le nombre de molécules du polluant présent dans la solution croît, ce qui augmente par conséquent la probabilité de contact entre espèce active/polluant. Ceci impliquera alors une meilleure efficacité de dégradation traduite par une diminution rapide de la DCO.

III-1-3-3-Effet catalytique de Fe (II)

Il est bien connu qu'au sein du plasma, les radicaux OH° sont les plus efficaces pour dégrader les molécules vu leur fort pouvoir oxydant [30,32,35,37]. Donc plus la concentration de OH° est importante plus le milieu devient réactif et ainsi on aura un meilleur rendement.
Un des moyens permettant d'augmenter la concentration de ces radicaux hydroxyles -dans le but d'améliorer le rendement de la dégradation du 2-mercaptoéthanol- est l'ajout à la solution des quantités précises de Fe (II), car ces ions vont contribuer à la production des radicaux OH° selon les réactions décrites dans ce qui suit.
Les ions Fe^{2+} réagissent avec le peroxyde d'hydrogène formé dans le plasma et présent en quantité suffisante au niveau de l'interface gaz/solution, on aura ainsi la formation des radicaux OH° [46,138,139]. Il s'agit de la réaction de Fenton [140].

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + \mathbf{OH°}$$

Les ions Fe^{3+} réagissent avec le peroxyde d'hydrogène se trouvant au niveau de l'interface gaz/plasma pour former les ions Fe^{2+} et HO_2°. Ces derniers vont réagir à leurs tours avec le peroxyde d'hydrogène pour former les radicaux OH° [27,38,140-143].

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\circ} + H^+$$
$$HO_2^{\circ} + H_2O_2 \longrightarrow O_2 + H_2O + \mathbf{OH^{\circ}}$$
$$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + \mathbf{OH^{\circ}}$$

D'après cette réaction, la formation des radicaux OH° est favorisée au dépend de H_2O_2 (rappelons que OH° ont un pouvoir plus oxydant que H_2O_2) ce qui améliore la réactivité du plasma [27].

a) Traitement du 2-mercaptoéthanol

Dans cette partie, on a suivi le taux d'abattement de DCO du 2-mercaptoéthanol en fonction de la quantité de Fe (II) ajoutée à la solution. Les résultats sont représentés dans la courbe suivante :

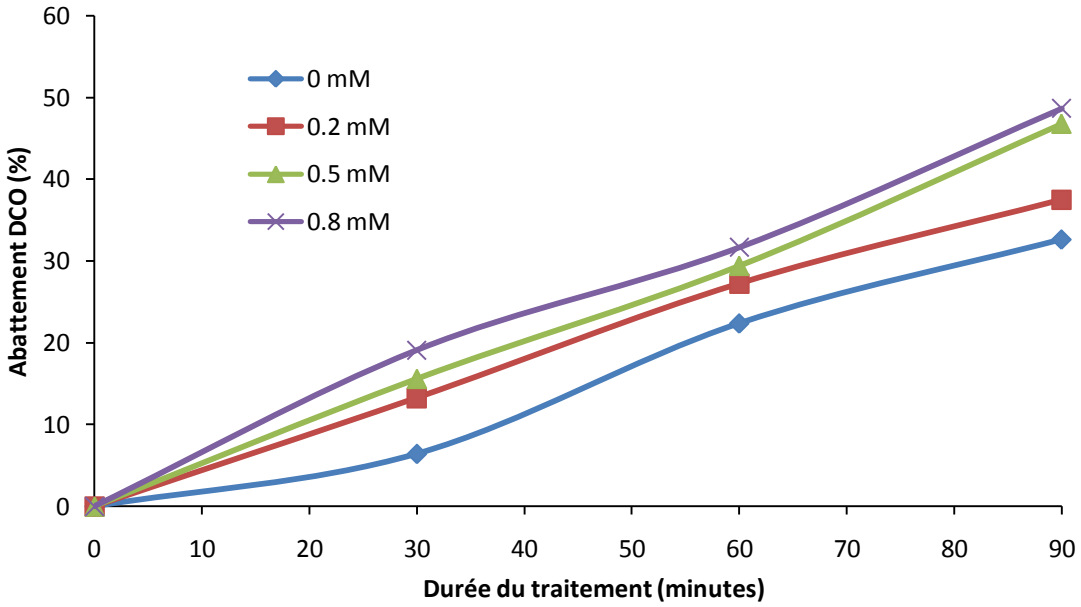


Fig III-6 : Variation du taux d'abattement de la DCO en fonction de la durée du traitement par plasma d'air humide pour différentes concentration en Fe (II) (C_i = 2 10^{-2} M, V = 200 mL, Q = 650 L/h, d = 2,5 cm).

Les résultats obtenus révèlent que plus la quantité de Fe (II) est importante plus le rendement est meilleur. Le taux d'abattement de la DCO a été amélioré de 14% pour des concentrations en Fe^{2+} supérieures à 0,5 10^{-3} M.

Pour chercher la quantité de Fe (II) optimale à ajouter, on va tracer la courbe illustrant le taux d'abattement de la DCO en fonction de la quantité de Fe (II) ajoutée.

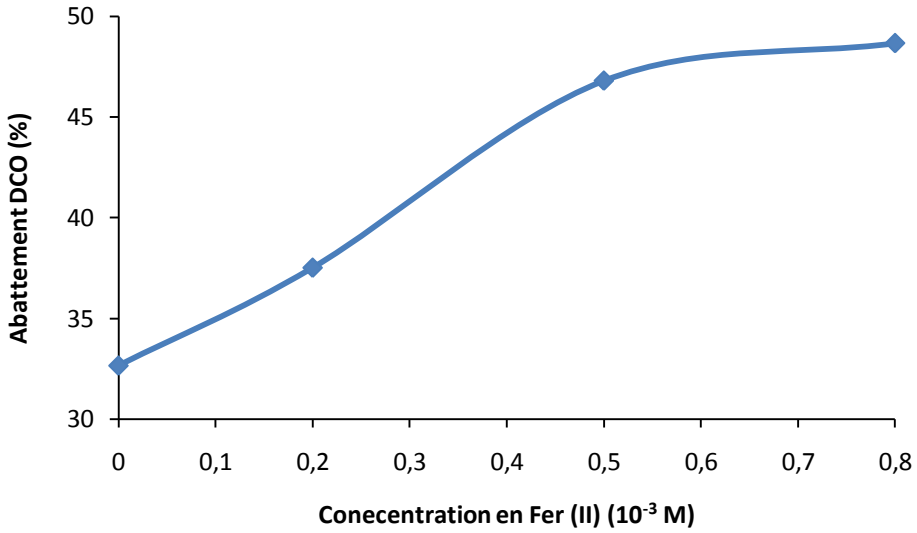


Fig III-7 : Variation du taux d'abattement de la DCO en fonction de $[Fe^{2+}]$.

On peu noter qu'au-delà de 0,5 mM le rendement n'évolue plus beaucoup (de 46,8 % à 48,7 %). Ce phénomène peut être expliqué par la réaction inhibitrice entre les ions Fe^{2+} et les radicaux hydroxyles impliquant une diminution du nombre de ces radicaux dans le plasma et par conséquent une diminution de l'efficacité de dégradation d'où une diminution du taux de décoloration [140].

$$Fe^{2+} + OH° \longrightarrow Fe^{3+} + OH^{-} \qquad (4).$$

Les ions Fe^{3+} ainsi formés, peuvent aussi à leur tour réagir avec le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ce qui empêche la réaction de ce dernier avec le réactif de Fenton pour produire les OH° [140]. Donc on choisira une quantité de $[Fe^{2+}] = 0,5$ mM.

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe{-}OOH^{2+} + H^{+} \qquad (5).$$

b) Traitement du 2-mercaptobenzimidazole

Dans le but d'améliorer le rendement de la dégradation du 2-mercaptobenzimidazole, on va ajouter à la solution des quantités précises de Fe (II).

Dans cette partie, on a suivi le taux d'abattement de DCO du 2-mercaptobenzimidazole en fonction de la quantité de Fe (II) ajoutée à la solution.

Les résultats sont présentés dans la Fig III-8. D'après cette courbe, on remarque que la quantité de Fe (II) n'a pas un grand effet sur le taux d'abattement de la DCO. Pour une concentration [Fe^{2+}] = 0,8 mM, on note une amélioration de 1,7 % seulement en pourcentage d'abattement de DCO. En conclusion le Fe (II) ne favorise pas la dégradation du 2-mercaptobenzimidazole.

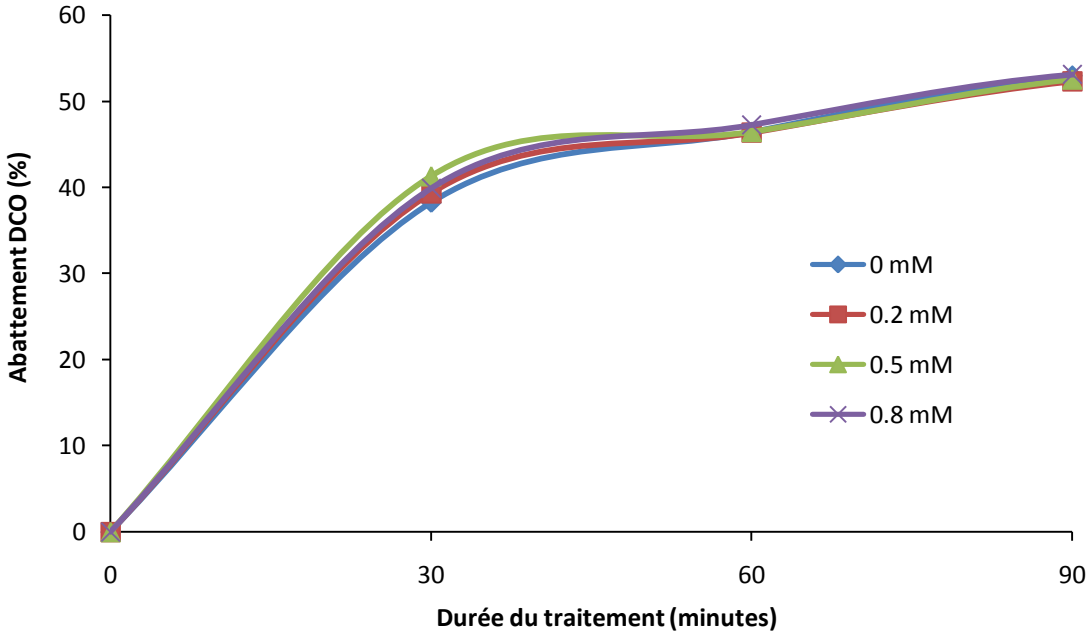


Fig III-8: Variation du taux d'abattement de la DCO en fonction de la durée du traitement par plasma d'air humide pour différentes concentration en Fe (II)
(C_i = 2 10^{-2} M, V = 200 mL, Q = 650 L/h, d = 2,5 cm).

c) Interprétation

Tout le long de cette partie, on a pu montrer que les ions Fe^{2+} favorisent la dégradation du 2-mercaptoéthanol en catalysant la production des radicaux hydroxyles grâce à leur réaction avec les peroxydes d'hydrogène. L'augmentation du nombre de OH° dans le plasma au dépend des autres espèces actives améliore la réactivité du plasma traduite par une meilleure efficacité de la dégradation vu que les OH° présentes le plus fort pouvoir oxydant. Toute fois cet effet catalytique n'a pas pu être observé lors du traitement du 2-mercaptobenzimidazole et ce probablement à cause de la grande Demande Chimique en Oxygène de la solution traitée ($DCO_{t=0}$ = 6840 mgO_2/L).

III-1-4-Suivi de la concentration des mercaptans au cours du traitement

Cette partie concerne le suivi de la concentration des mercaptans lors du traitement des échantillons par plasma d'aire humide.

Le suivi de la concentration des mercaptans a été effectué par un dosage potentiométrique du soufre sous forme de mercaptan avec une solution titrante de nitrate d'argent utilisant une électrode d'argent recouverte d'Ag_2S.

On présentera ci-dessous les résultats expérimentaux lors du traitement du 2-mercaptoéthanol et du 2-mercaptobenzimidazole.

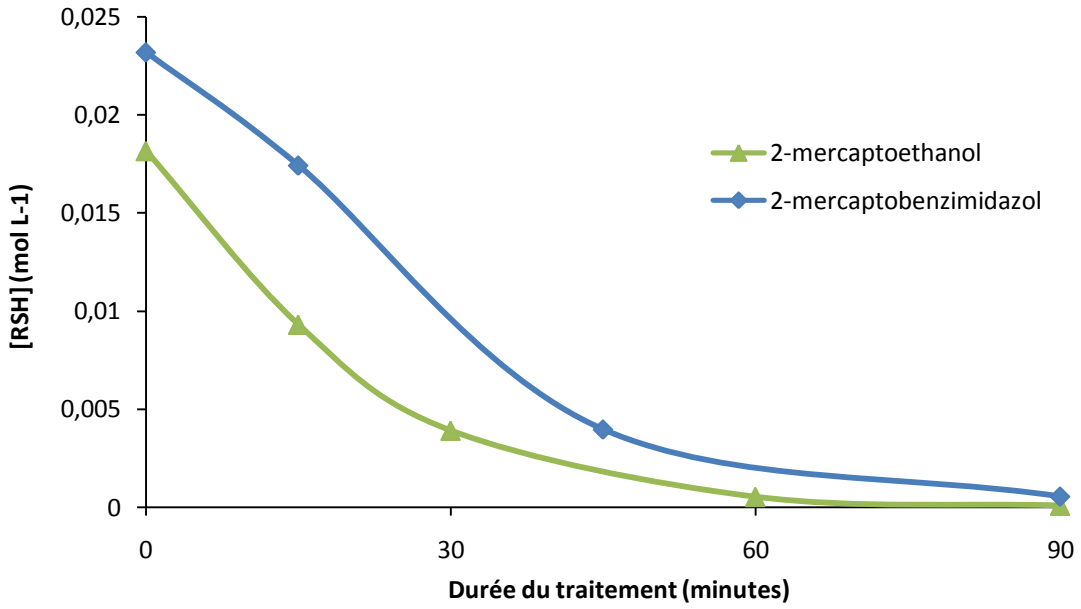


Fig III-9 : Variation de la concentration des mercaptans en fonction de la durée du traitement par plasma d'air humide
(Q = 650 L/h, V = 200 mL, $[Fe^{2+}] = 0,5\ 10^{-3}$ M).

Les courbes de dégradation des mercaptans montrent qu'on atteint des taux de dégradation supérieures à 98% à la fin du traitement (99,5% pour le 2-mercaptoéthanol et 98% pour le 2-mercaptobenzimidazole) signifiant ainsi que la quasi-totalité des molécules des mercaptans a été détruite par les espèces actives issues du plasma. Ce qui prouve l'efficacité de la technique à dégrader les rejets riche en mercaptans. Ces taux de dégradation impliquent une densité d'énergie estimée à 6037,2 kJ/L induisant un pouvoir dégradant de l'ordre de 0,84 g/kWh et 2,03 g/kWh pour le 2-mercaptoéthanol et le 2-mercaptobenzimidazole respectivement. Ces valeurs montrent le fort pouvoir dégradant du Glidarc qui se présente comme une alternative efficace pour le traitement des mercaptans.

III-1-5-Dosage des sulfates

Pour effectuer ce dosage, on a traité une solution de 2-mercaptoéthanol (2 10^{-2} M), 2-mercaptobenzimidazole (2 10^{-2} M) pendant 90 minutes. Des prises d'essai ont été prélevées à des intervalles de temps réguliers permettant de doser la concentration des sulfates.

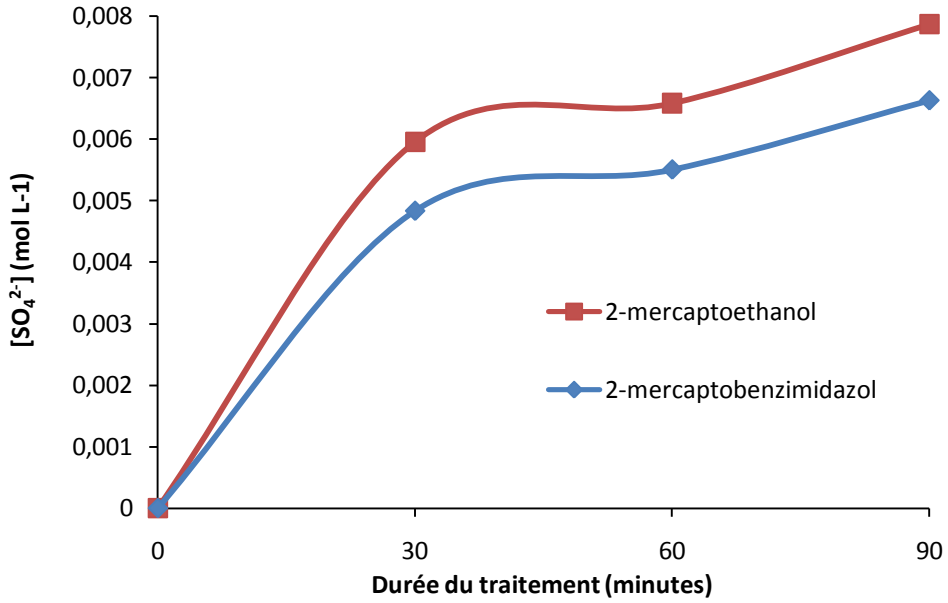


Fig III-10 : Evolution de la concentration des sulfates en fonction de la durée du traitement par plasma d'air humide
(V = 200 mL, Q = 650 L/h, d = 2,5 cm, [Fe^{2+}] = 0,5 10^{-3} M).

On note que la concentration en sulfates évolue rapidement au bout de 30 minutes puis elle augmente progressivement jusqu'à atteindre les 7,87 10^{-3} M au bout de 90 minutes de traitement par plasma d'air humide pour le 2-mercaptoéthanol et atteint les 6,63 10^{-3} M lors du traitement du 2-mercaptobenzimidazole. Cette concentration se traduit par un taux de conversion des mercaptans en sulfates de 39,3 % et 33,1 % pour le 2-mercaptoéthanol et le 2-mercaptobenzimidazole respectivement.

Par ailleurs, l'évolution de la concentration en sulfates a la même allure que la courbe présentant le taux d'abattement de la DCO. On en interprète alors qu'on a d'abord une dégradation rapide des chaines et composés insaturés (avant les 30 minutes); ainsi on aura rupture rapide des liaisons C-S et S-H et le soufre ainsi libéré va s'oxyder en sulfures puis en sulfates (ceci est traduit par la diminution de la concentration des sulfures).

Au-delà des 30 minutes, on assiste à la dégradation des composés aliphatiques (dégradation lente) ce qui explique l'évolution plus au moins lente de la concentration en sulfates au-delà de 30 minutes.

III-1-6-Traitement du rejet industriel

Le rejet industriel qui fait l'objet de cette étude est issu de la Société Tunisienne des Lubrifiants (SOTULUB). Ce rejet est très riche en mercaptans. Avant de procéder à son traitement par le Glidarc, on a dû le diluer 4 fois puis le traiter pour une durée de 90 minutes.

III-1-6-1-Suivi de la concentration des mercaptans au cours du traitement

On présente ci-dessous l'évolution de la concentration des mercaptans présents dans l'effluent lors de son traitement par la décharge glissante. Le volume utilisé est V = 200 mL, le débit d'air Q = 650 L/h, la distance électrode-solution d = 2,5 cm et la concentration de Fe (II) [Fe^{2+}] = 0,5 10^{-3} M. La concentration du soufre sous forme de mercaptans est de l'ordre de 1,22 10^{-2} M.

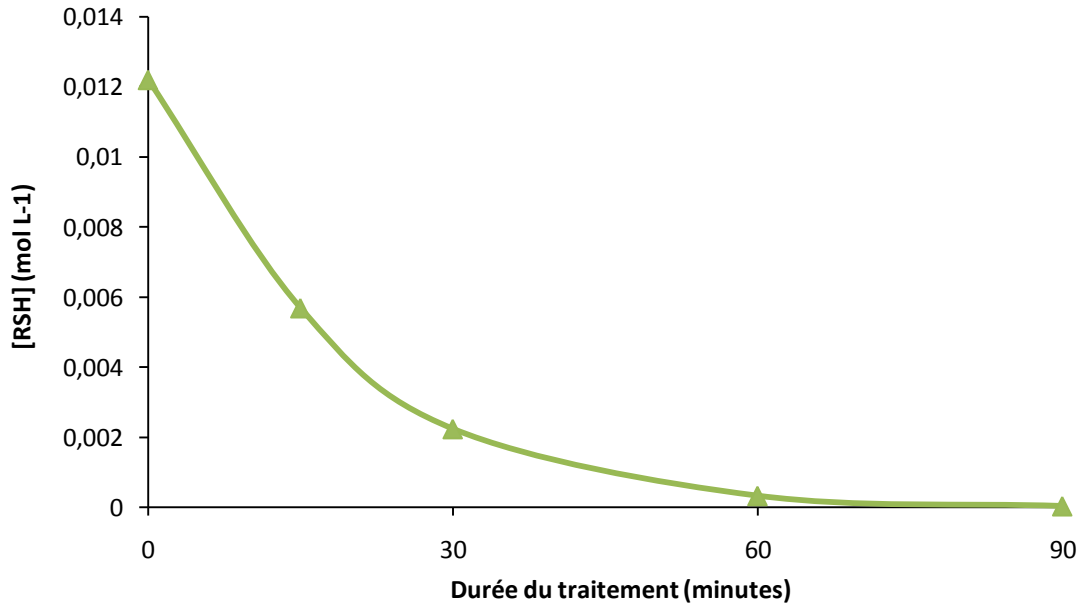


Fig III-11 : Variation de la concentration des mercaptans du rejet industriel en fonction de la durée du traitement par plasma d'air humide

Les courbes ci dessus montrent qu'on atteint un taux de dégradation supérieure à 99% à la fin du traitement. Notons aussi que la concentration en mercaptans à la fin du traitement est de l'ordre de 10^{-5} M. Cette concentration à la fin du traitement est largement au dessous du seuil toléré par la réglementation qui est de l'ordre de 3,125 10^{-4} M selon la norme NT106.02 (1989) et qui tolère le rejet des effluents dans les eaux de surfaces ordinaire ainsi que les égouts publics. Ceci montre l'efficacité de la technique au traitement des rejets industriels puisqu'on note la dégradation de la majorité des mercaptans présents dans ce rejet par les

espèces oxydantes formées dans le plasma après leur diffusion dans le rejet à travers l'interface plasma/solution.

III-1-6-2-Suivi du taux d'abattement de la DCO

Cette partie est consacrée au suivi de l'évolution de la DCO considérée comme l'un des paramètres de pollution.

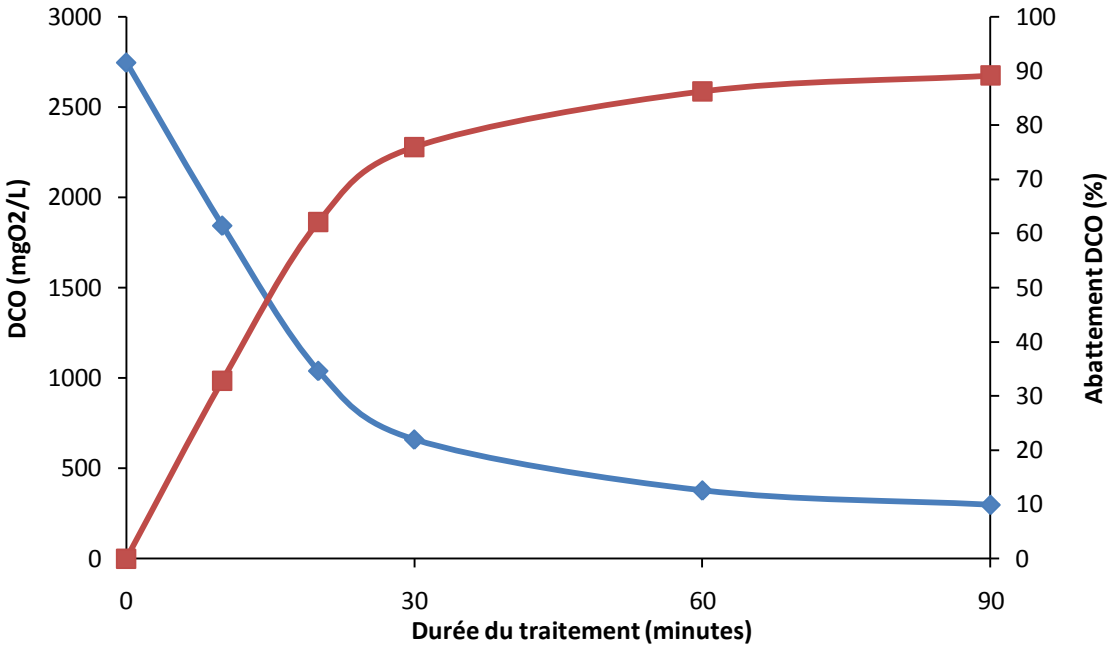


Fig III-12 : Variation du taux d'abattement de la DCO du rejet industriel en fonction de la durée du traitement par plasma d'air humide

(Q = 650 L/h, V = 200 mL, $DCO_{t=0}$ = 2750 mg/L, $[Fe^{2+}] = 0{,}5\ 10^{-3}$ M).

On note que la DCO diminue rapidement : de 2750 à 660 mg/L en 30 minutes seulement (soit un taux d'abattement de la DCO de l'ordre de 76 %) puis diminue lentement pour atteindre les 298 mg/L au bout de 90 minutes de traitement. Ceci met en valeur l'efficacité de la technique pour dégrader les rejets industriels riche en mercaptans.

Dans ces conditions opératoires, on atteint un taux d'abattement de la DCO aux alentours de 90% pour une durée de traitement de 90 minutes seulement. Ce qui traduit encore une fois l'efficacité de la technique pour dégrader les mercaptans présents dans les rejets industriels. On remarque d'abord un accroissement rapide du taux d'abattement de la DCO qui est du à la dégradation des composés cycliques. Puis le taux d'abattement croit plus faiblement et ceci

est du à la dégradation des composés aliphatiques qui nécessite plus d'énergie par rapport aux cycliques.

III-1-6-3-Dosage des sulfates

On présente ci-dessous l'évolution de la concentration des sulfates formés dans le rejet au cours de son traitement par le Glidarc.

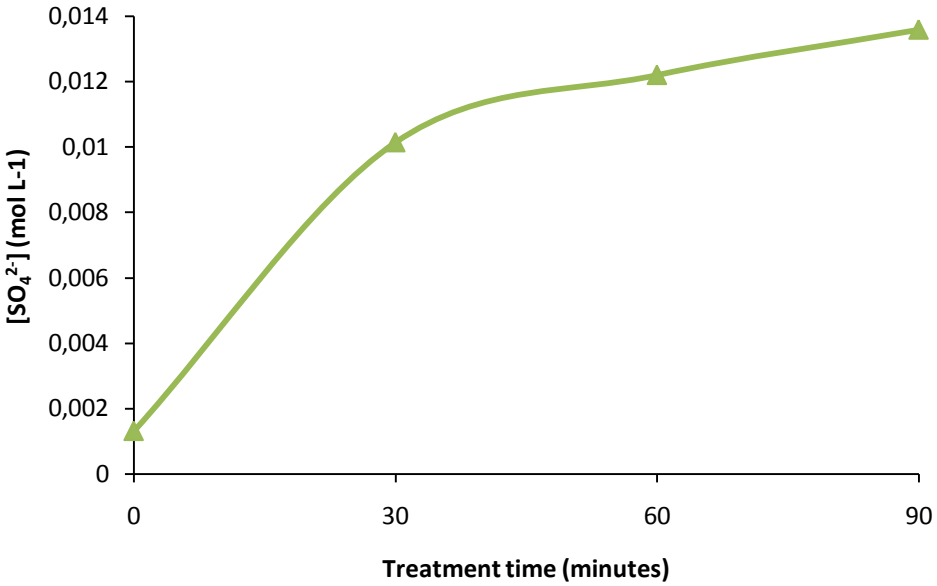


Fig III-13 : Evolution de la concentration des sulfates formés en fonction de la durée du traitement du rejet industriel par plasma d'air humide

Lors du traitement du rejet industriel on a génération de 1300 mg/L de sulfates à la fin du traitement signifiant ainsi la rupture des liaisons S-H et C-S et l'oxydation du soufre en ions sulfates par les espèces actives telles que OH°, H_2O°, H_2O_2… Toutefois, d'après la norme Tunisienne NT 106.02 (1989) édition 1998, la concentration en sulfates dans les rejets industriels ne doit pas dépasser les 1000 mg/L [144]. Donc afin de réduire le taux en sulfates, on peut coupler cette technique de dégradation avec l'électrodialyse comme étape de post-traitement.

III-1-6-4-Etude cinétique

Cette partie concerne l'étude cinétique de la dégradation des mercaptans lors du traitement des échantillons par plasma d'air humide. On peut modéliser la réaction de dégradation des mercaptans par la réaction d'hydroxylation suivante vu que les radicaux OH° ont le plus fort pouvoir oxydant [32,33,45].

$$RSH + OH^{\circ} \longrightarrow CO_2 + H_2O + SO_4^{2-}$$

La vitesse de dégradation des mercaptans est:

$$v = \frac{d[RSH]}{dt} = k_{app} \times [RSH]^{\alpha}$$

$$\Rightarrow \int_{[RSH]_o}^{[RSH]} \frac{d[RSH]}{[RSH]^{\alpha}} = \int_0^t k_{app} dt$$

$$si\ \alpha = 1\ (Réaction\ de\ premier\ ordre)\ alors\ Ln\frac{[RSH]}{[RSH]_o} = k_{app}\ t$$

On présente dans la Fig III-14 la courbe illustrant Ln(C/C0) en fonction de la durée du traitement afin de vérifier une cinétique de premier ordre.

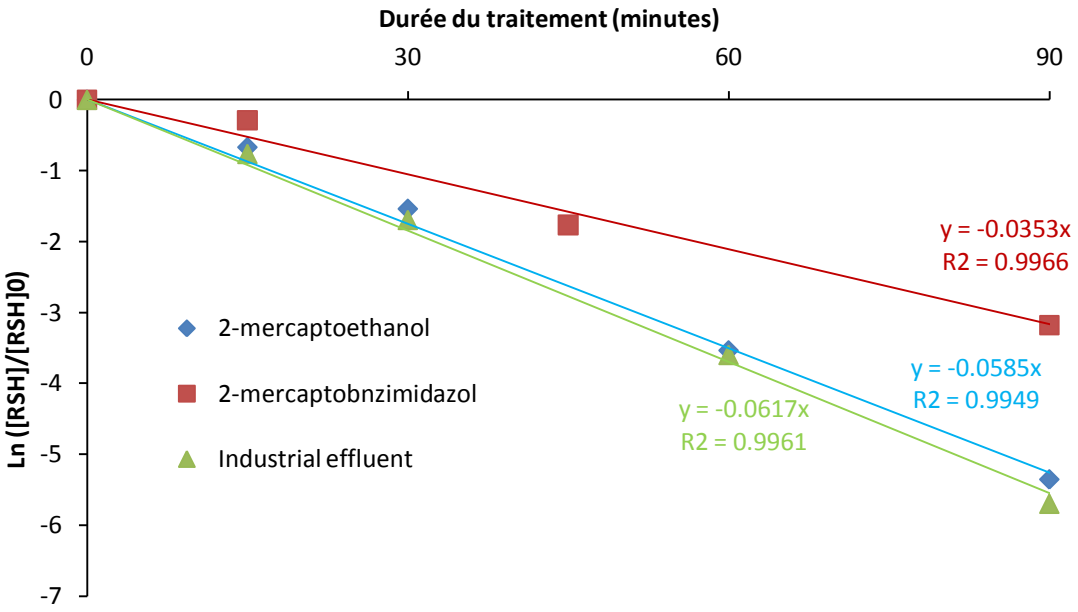


Fig III-14 : Cinétique de dégradation des mercaptans en fonction de la durée du traitement par plasma d'air humide

(Q = 650 L/h, V = 200 mL, d = 2,5 cm, $[Fe^{2+}]$ = 0,5 10^{-3} M).

L'étude cinétique de la dégradation des mercaptans a montré que les courbe Ln(C/C0) = f(t) sont linéaires et puisque les radicaux hydroxyles sont non cumulatifs car leur durée de vie est très courte (quelques nanosecondes), ainsi l'état quasi-stationnaire peut être appliqué à la concentration des radicaux hydroxyles et la réaction d'hydroxylation des mercaptans peut être alors assimilée à une cinétique de pseudo-premier ordre induisant que les OH° sont un réactif important dans le processus de dégradation du polluant. Les constantes apparentes notées au cours de cette étude sont de l'ordre de 0,035 à 0,0617 min^{-1}. Ces constantes sont voisines de celles notées au cours de diverses autres études concernant la dégradation des mercaptans par plasma (k = 0,014 min^{-1} à 0,046 min^{-1}) [90].

III-1-7-Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude de la dégradation des mercaptans par la technique de l'arc glissant. Un premier volet a été dédié à l'étude de la dégradation du 2-mercaptoéthanol et le 2-mercaptobenzimidazole. Apres optimisation des paramètres expérimentaux tel que la distance électrode-solution et la concentration initiale, on a pu mettre en évidence l'effet catalytique des ions Fe^{2+} sur la production des radicaux hydroxyles qui favoriseraient la dégradation des mercaptans. Les résultats expérimentaux ainsi obtenus montrent qu'après exposition au jet d'un plasma d'air humide, on enregistre un taux de dégradation des mercaptans supérieur à 99 % et un taux d'abattement de la DCO de l'ordre de 47 % et 53 % pour le 2-mercaptoéthanol et le 2-mercaptobenzimidazole respectivement au bout de 90 minutes. On a pu aussi enregistrer un taux de conversion des mercaptans en sulfates de l'ordre de 40 %. La consommation énergétique pour un taux de dégradation du polluant de 50 % a été estimée à 2,55 g/kWh et 3,58 g/kWh pour le 2-mercaptoéthanol et le 2-mercaptobenzimidazole respectivement, justifiant ainsi l'efficacité de la technique et sa compétitivité avec les autres techniques usuelles et surtout les Procédés d'Oxydation Avancé (AOP) [145].

Un deuxième volet a été consacré à l'application du Glidarc pour le traitement d'un rejet industriel riche en mercaptans. Les résultats obtenus montrent une dégradation de l'ordre de 99% au bout de 90 minutes de traitement. De plus la concentration finale des mercaptans après traitement est largement au dessous des seuils tolérés par les normes Tunisiennes permettant ainsi le rejet de l'effluent dans les eaux de surface ordinaire et même dans les égouts publics. Par ailleurs, le suivi de la concentration des sulfates produits lors du traitement du rejet industriels est supérieur à la norme. Pour y remédier, on propose de coupler la technique plasma à l'électrodialyse comme étape de post-traitement afin de réduire la concentration des sulfates dans l'effluent traité.

Chapitre III

Partie 2 : Traitement du Rouge de Méthyle

III-2-1-Traitement du Rouge de méthyle par Glidarc

Cette partie est consacrée à l'étude de la dégradation du rouge de méthyle qui est un colorant azoïque utilisé dans divers industries et présentant un risque environnemental assez conséquent. Au cours de cette partie, les paramètres expérimentaux ont été fixé à un volume V = 200 mL, une distance électrode-solution d = 2,5 cm et un débit d'air humide = 650 L/h et une concentration initiale = 20 mg/L. Ce choix de la concentration se justifie par le fait d'être le plus proche possible des concentrations au sein des rejets industriels. Pour cette raison on a choisi de travailler au seuil de solubilité du rouge de méthyle. Cette étude a été mené en suivant le taux de décoloration en fonction de la durée du traitement par plasma.

$$Taux\ de\ décoloration = \frac{Abs_0 - Abs}{Abs_0} \times 100$$

III-2-1-1-Traitement direct du Rouge de méthyle

Il s'agit du traitement d'une solution synthétique de rouge de méthyle pendant 5 heures par Glidarc. Il est à noter qu'aucun additif chimique n'a été ajouté à la solution à traiter.

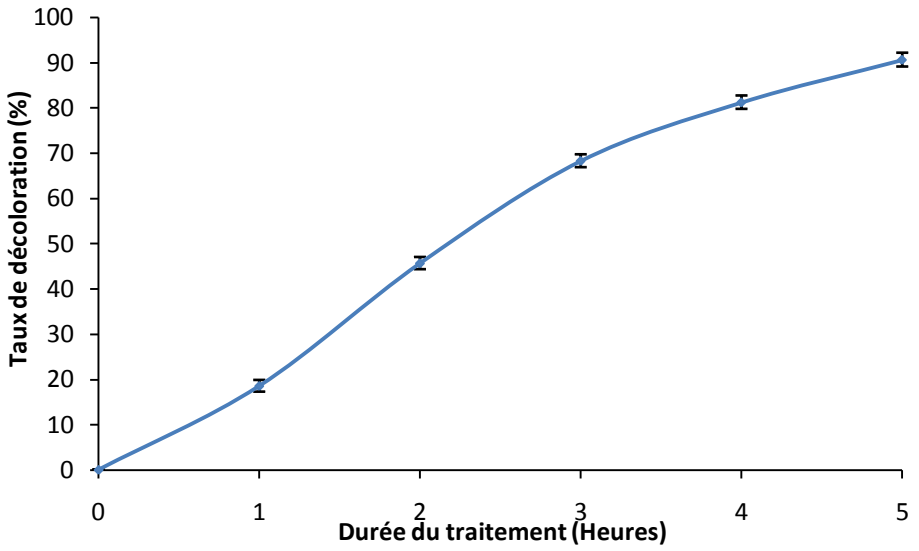


Fig III-15 : Taux de décoloration du Rouge de Méthyle en fonction de la durée du traitement par plasma d'air humide

(V = 200 mL, Q = 650 $L.h^{-1}$, d = 2.5 cm, C_i = 20 $mg.L^{-1}$)

Les résultats expérimentaux illustrés dans la figure III-15 montrent qu'on peut atteindre un taux de décoloration de l'ordre de 90% après 5 heures de traitement. Ceci prouve la destruction de la grande majorité des molécules du polluant et montre par conséquent

l'efficacité de la technique de l'arc glissant à traiter et décomposer le rouge de méthyle. Ce taux de décoloration a été obtenu pour une densité d'énergie estimée à 20124 kJ/L soit un pouvoir dégradant de l'ordre 0,0033 g/kWh.

III-2-1-2-Optimisation des paramètres expérimentaux

III-2-1-2-1-Effet catalytique des ions Fe^{2+}

Dans le but d'améliorer le taux de décoloration, on va coupler le plasma d'air humide à l'électro-Fenton par addition du réactif de Fenton: le Fe (II) grâce à sa contribution dans la formation des radicaux OH° additionnels qui ont le plus haut potentiel d'oxydation ce qui confère au plasma un caractère plus oxydant.

Le traitement a été realisé pour une solution de rouge de méthyle de C_i = 20 mg/L pendant 5h et pour differentes concentration en Fe (II) allant de 0,2 10^{-3} mol.L^{-1} à 1,2 10^{-3} mol.L^{-1}.

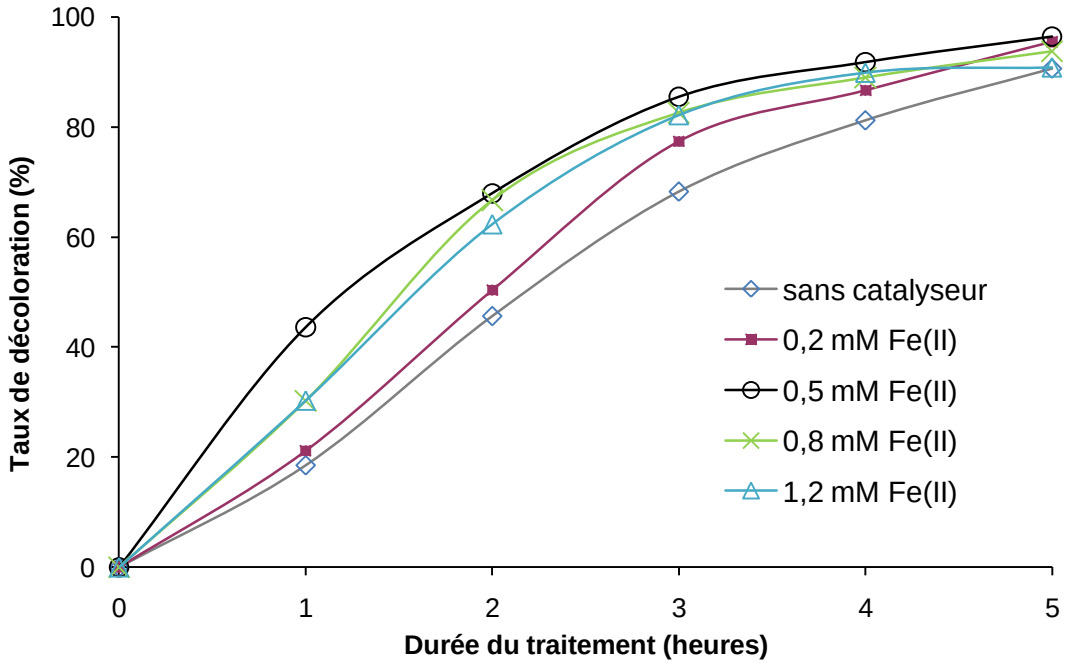


Fig III-16: Taux de décoloration en fonction de la durée du traitement pour differentes concentrations en Fe^{2+}.

Les courbes ci-dessus montrent une amélioration de la décoloration de 90,6 % à 95,5 % à 97,4 % pour des concentrations de Fe^{2+} égales à 0 ; 0,2 10^{-3} et 0,5 10^{-3} M respectivement. Ceci prouve l'effet catalytique de ces ions qui est très explicite au début du traitement. A titre indicatif, on atteint un taux de décoloration de 43,7 % au bout d'une heure pour [Fe^{2+}] = 0,5

10^{-3} M contre 21,1 % de décoloration pour la même durée de traitement en présence de 0,2 10^{-3} M de Fe^{2+}. Ceci implique une meilleure efficacité de la dégradation.

Cependant pour des concentrations supérieures à 0,5 10^{-3} M le taux de décoloration décroît sensiblement. Cet effet est montré dans la figure III-17 qui représente le taux de décoloration en fonction de la concentration des Fe^{2+} à la fin du traitement. En effet le taux de décoloration diminue de 96,5 % à 93,8 % à 90,8 % pour [Fe^{2+}] = 0,5 10^{-3} M ; 0,8 10^{-3} M et 1,2 10^{-3} M respectivement.

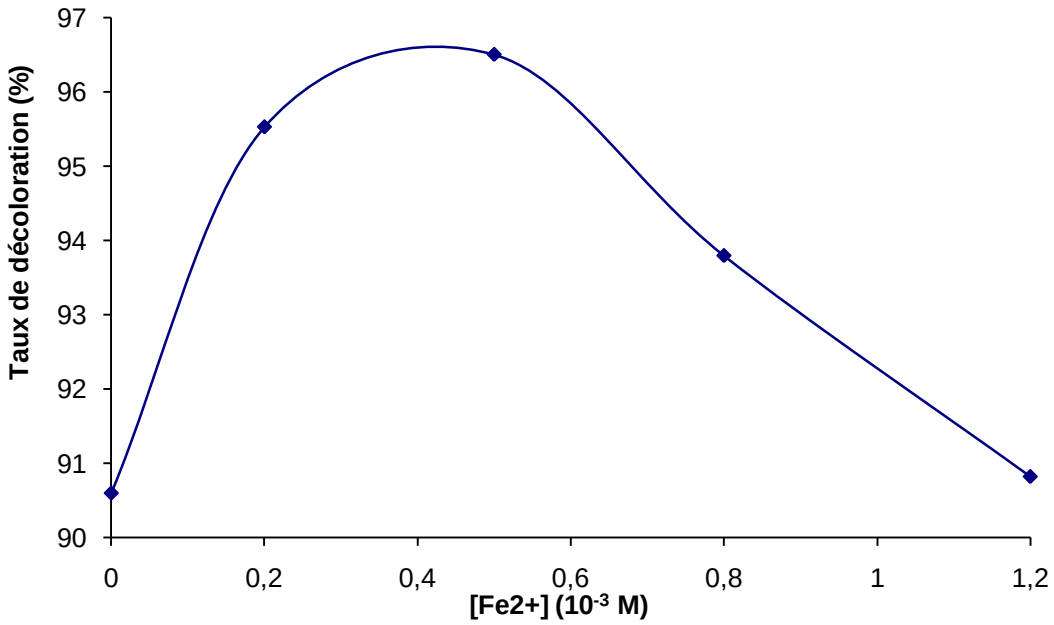


Fig III-17: Taux de décoloration en présence de différentes concentrations de Fe (II) après 5 heures de traitement.

(V = 200 mL, Q = 650 $L.h^{-1}$, d = 2.5 cm, C_i = 20 $mg.L^{-1}$)

Ce phénomène peut être expliqué par le fait qu'à des concentrations élevées de Fe^{2+}, on assiste à la réaction inhibitrice entre ces ions et les radicaux OH° impliquant une diminution du nombre de ces radicaux dans le plasma et par conséquent une diminution de l'efficacité de dégradation d'où une diminution du taux de décoloration [106].

$$Fe^{2+} + OH° \longrightarrow Fe^{3+} + OH^{-} \qquad (4).$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe{-}OOH^{2+} + H^{+} \qquad (5).$$

A la lumière de ces resultats on choisira comme concentration optimale de Fe (II) égale à 0,5 10^{-3} M.

III-2-1-2-2-Effet catalytique de l'oxyde de titane TiO_2

Plusieurs études ont montré que l'oxyde de titane pouvait avoir un effet catalytique lors du traitement des polluants organiques par plasma [35,146,147]. En effet, le TiO_2 absorbe les radiations UV issu du plasma pour produire des électrons $e^-(TiO_2)$ au niveau de la bande de conduction et des trous positif $h^+(TiO_2)$ au niveau de la bande de valence comme le montre la réaction (6).

$$TiO_2 + h\nu \longrightarrow e^-(TiO_2) + h^+(TiO_2) \qquad (6).$$

Ces trous positifs sont capable d'oxyder les molécules de H_2O en radicaux hydroxyles OH°.

$$h^+(TiO_2) + H_2O \longrightarrow H^+ + \mathbf{OH°} \qquad (7).$$

Quant aux électrons de la bande de conduction, ils peuvent réduire l'O_2 pour former les ions superoxyde $O_2^{-\circ}$. Ces derniers vont à leur tour réagir avec les molécules de H_2O pour produire les radicaux hydroxyles selon les réactions suivantes.

$$e^-(TiO_2) + O_2 \longrightarrow O_2^{-\circ}$$
$$2\ O_2^{-\circ} + 2\ H_2O \longrightarrow O_2 + 2\ OH^- + H_2O_2$$
$$e^-(TiO_2) + H_2O_2 \longrightarrow OH^- + \mathbf{OH°}$$

Dans cette optique, différentes masses de TiO_2 ont été ajoutées à la solution à traiter. La mesure de l'absorbance des échantillons a révélé selon la Fig III-18 que plus la masse de TiO_2 est élevée plus le taux de décoloration s'améliore jusqu'à une masse en TiO_2 égale à 0,8 mg. En effet, les molécules de TiO_2 participent à la formation de radicaux hydroxyles additionnels ce qui rend ainsi le plasma plus réactif d'où une amélioration du taux de décoloration.

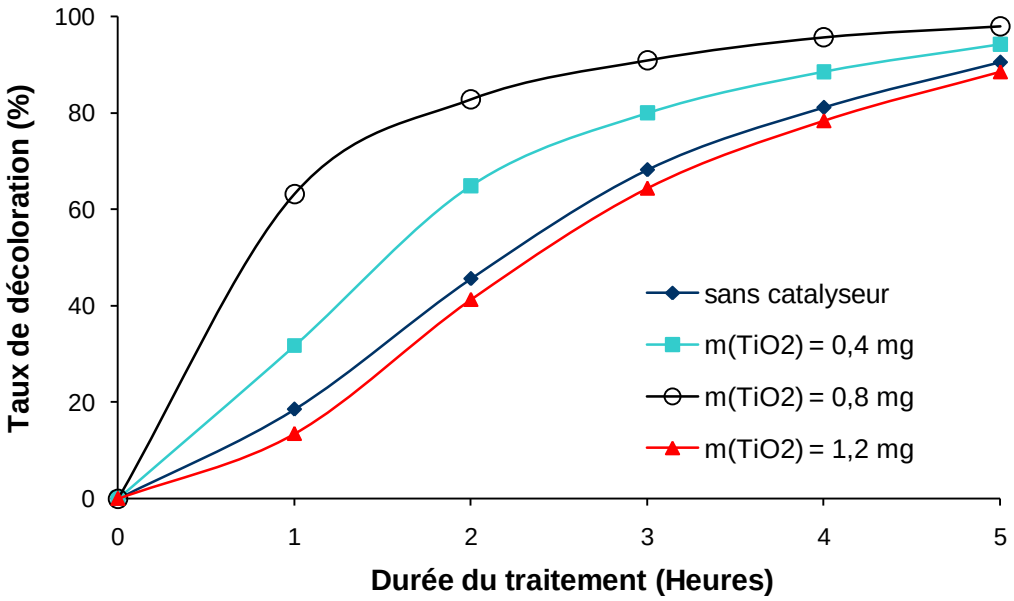


Fig III-18: Taux de décoloration en fonction de la durée du traitement pour differentes masses de TiO_2.

Toutefois, au dessus de 0,8 mg, le taux de décoloration diminue. Ceci a été mis en valeur par la Fig III-19 qui montre le taux de décoloration en fonction de la masse du dioxyde de titane au bout de 5h de traitement. Cet effet est probablement dû au fait qu'à des masses élevées, on assiste à l'agrégation des particules de TiO_2 ce qui réduit la surface de contact entre la solution et le dioxyde de titane entrainant ainsi une diminution considérable du nombre de sites actifs et qui rend aussi le passage des photons difficiles et par conséquent ceci induit une diminution du nombre de OH° d'où une diminution du taux de décoloration [35,148].

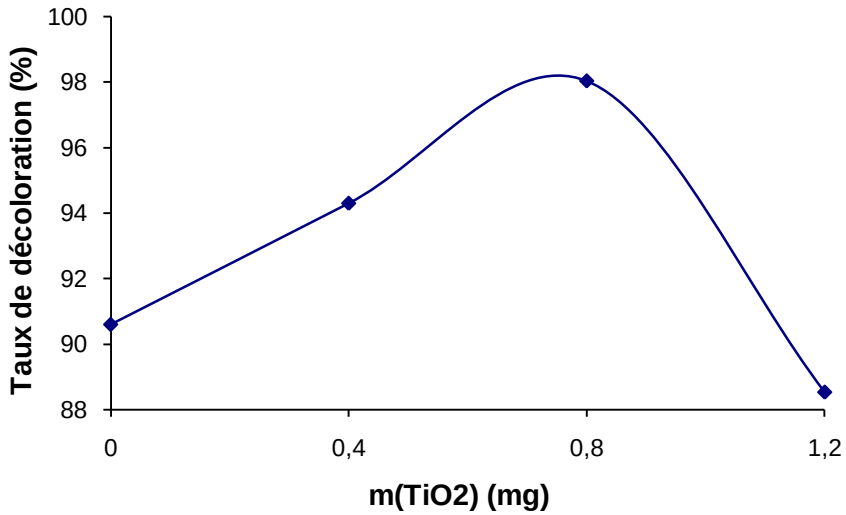


Fig III-19: Taux de décoloration pour différentes masses de TiO_2 après 5 heures de traitement.

III-2-1-2-3-Effet catalytique du fer et de l'oxyde de titane

Dans cette partie on s'est intéressé à la comparaison de l'effet catalytique à l'optimum de chacun de Fe^{2+}, TiO_2 et aussi de Fe^{2+} et TiO_2 ensemble. Pour ce faire, on a procédé au traitement du rouge de méthyle en présence de $[Fe^{2+}] = 0{,}5\ 10^{-3}$ M et $m(TiO_2) = 0{,}8$ mg. Les résultats expérimentaux sont regroupés dans la Fig III-20.

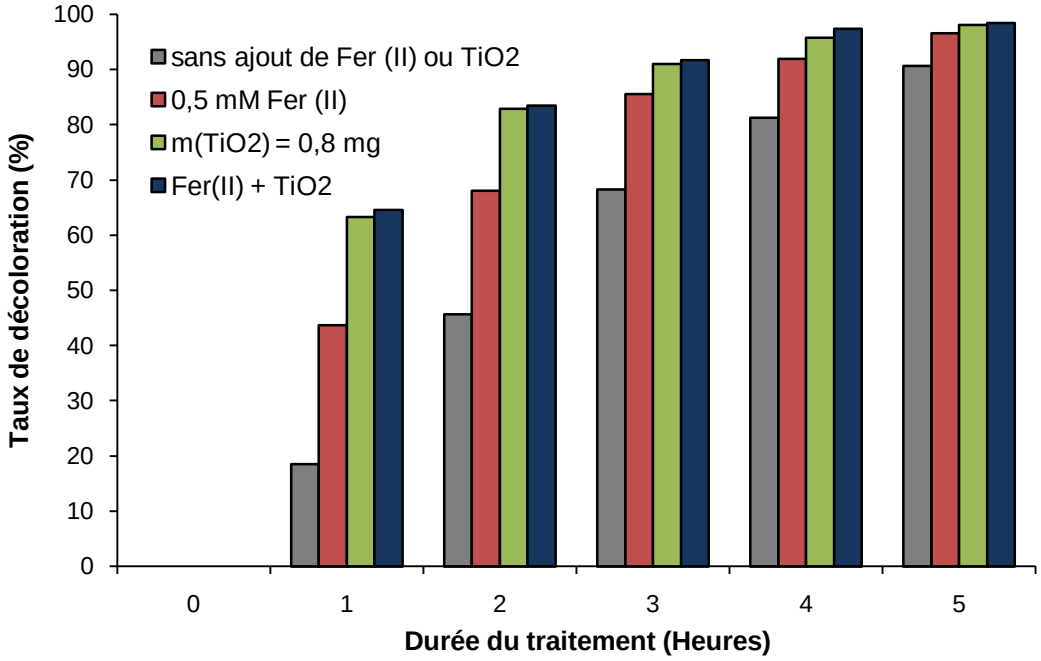


Fig III-20: Taux de décoloration sans ajout de réactif, en présence de $[Fe^{2+}] = 0.5\ 10^{-3}$ $mol.L^{-1}$, en présence de $m(TiO_2) = 0{,}8$ mg et en présence de $[Fe^{2+}] = 0.5\ 10^{-3}$ $mol.L^{-1}$ + $m(TiO_2) = 0{,}8$ mg.

A la lumière de ces résultats, il parait clair que l'oxyde de titane a un effet catalytique plus important que celui procuré par le Fe^{2+}. Ceci est très probablement dû à la production de plus d'espèces actives grâce à la photocatalyse de TiO_2 par les photons UV générés par le plasma [149]. Cependant l'effet catalytique de TiO_2 est similaire à celui de Fe^{2+} et TiO_2 ensemble puisqu'on enregistre presque le même taux de décoloration dans les deux cas. Ainsi on choisira comme optimum une masse de TiO_2 égale à 0,8 mg pour améliorer le rendement du Glidarc lors de la dégradation du rouge de méthyle.

III-2-1-3-Dégradation du rouge de méthyle

Au cours de cette partie, on s'est intéressé à l'étude de la dégradation du rouge de méthyle par le Glidarc dans les conditions opératoires optimales déterminées précédemment notamment m(TiO_2) = 0,8 mg.

III-2-1-3-1-Suivi de l'absorbance

Le spectre UV/Vis relevant de la dégradation du rouge de méthyle en fonction de la durée du traitement montre que le pic à 530 nm spécifique à notre colorant diminue au cours du traitement pour atteindre les 98 % de décoloration après 5 heures de traitement. La disparition de ce pic montre que la quasi-totalité des molécules du colorant ont été détruites par les espèces actives formées au sein du plasma ce qui prouve ainsi l'efficacité de notre technique pour la dégradation des colorants azoïques. Ce taux de décoloration a été enregistré pour une densité d'énergie estimé à 20124 kJ/L. Il en résulte ainsi un pouvoir dégradant de l'ordre de 0,0035 g/kWh. Par ailleurs, on note la formation d'un pic à 300 nm lors du traitement du rouge de méthyle. Ce pic peut être attribué à la formation de produits intermédiaires de dégradation telle que l'acide carboxylique, l'aldéhyde, cétone et même la para-dimethylaminoaniline [119,150,151].

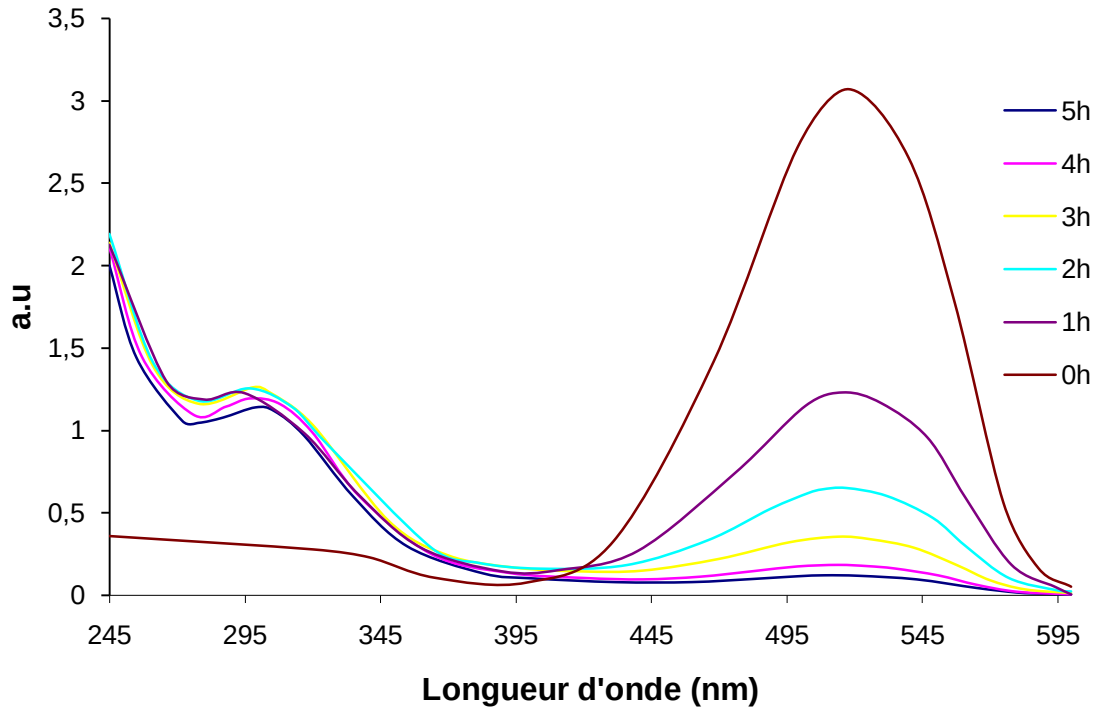


Fig III-21: Spectre UV/visible du rouge de méthyle.
(V = 200 mL, Q = 650 $L.h^{-1}$, d = 2.5 cm, C_i = 20 $mg.L^{-1}$, m(TiO_2) = 0,8 mg).

III-2-1-3-2-Etude cinétique

On va considérer au cours de cette partie la cinétique d'hydroxylation du rouge de méthyle contribuant à la dégradation du colorant. La réaction entre les radicaux hydroxyles et le rouge de méthyle est présentée ci-dessous.

$$C_{15}H_{15}N_3O_2 + OH^\circ \longrightarrow x\ CO_2 + y\ H_2O + z\ NO_3^-$$

Ainsi la vitesse de disparition du colorant aura la forme suivante.

$$v = \frac{d[C_{15}H_{15}N_3O_2]}{dt} = k_{app} \times [C_{15}H_{15}N_3O_2]^{\alpha}$$

$$\Rightarrow \int_{[C_{15}H_{15}N_3O_2]_o}^{[C_{15}H_{15}N_3O_2]} \frac{d[C_{15}H_{15}N_3O_2]}{[C_{15}H_{15}N_3O_2]^{\alpha}} = \int_0^t k_{app}\, dt$$

$$Si\ \alpha = 1\ (premier\ ordre) \quad alors\ Ln\frac{[C_{15}H_{15}N_3O_2]}{[C_{15}H_{15}N_3O_2]_o} = k_{app}\ t$$

Donc pour vérifier l'ordre de notre réaction, on va tracer la courbe illustrant le $Ln\frac{[C_{15}H_{15}N_3O_2]}{[C_{15}H_{15}N_3O_2]_o} = f(t)$ pour les différents essais réalisés selon la Fig III-22.

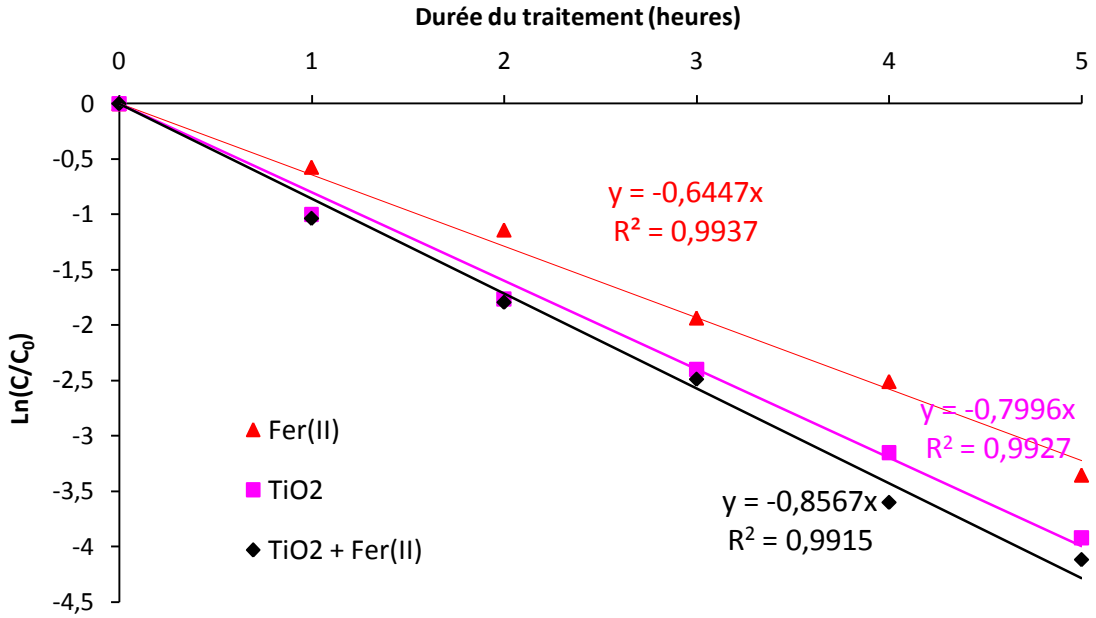


Fig III-22: Cinétique de la décoloration du rouge de méthyle.
(V = 200 mL, Q = 650 $L.h^{-1}$, d = 2,5 cm, C_i = 20 $mg.L^{-1}$)

On remarque que le coefficient de corrélation de chacune des courbes est proche de l'unité et comme les radicaux OH° sont non cumulatifs car leur durée de vie est très courtes (quelques nanosecondes) alors l'état quasi-stationnaire peut être appliqué et par conséquent la réaction d'hydroxylation du rouge de méthyle est considéré une cinétique de pseudo-premier ordre [35,46,146,152]. On en déduit alors que les radicaux OH° jouent un rôle important dans le processus de dégradation de ce colorant. Par ailleurs les constantes apparentes de la cinétique de décoloration du rouge de méthyle avoisinent les 0,013 min^{-1}. Ces constantes sont semblables à diverses autres études portant sur la dégradation des colorants azoïques par plasma où elles varient de 0,008 min^{-1} à 0,033 min^{-1} [35,150,152,153].

III-2-1-3-3-Suivi du taux d'abattement de la DCO

On présente dans cette partie l'évolution de la DCO lors du traitement du rouge de méthyle dans les conditions optimales déterminées précédemment. Les résultats expérimentaux sont regroupés dans la Figure III-23 qui montre un rapide accroissement du taux d'abattement de la DCO pendant les 100 premières minutes de traitement pour atteindre un palier au alentour de 90 %. Cet abattement révèle l'efficacité de notre technique à décomposer le rouge de méthyle.

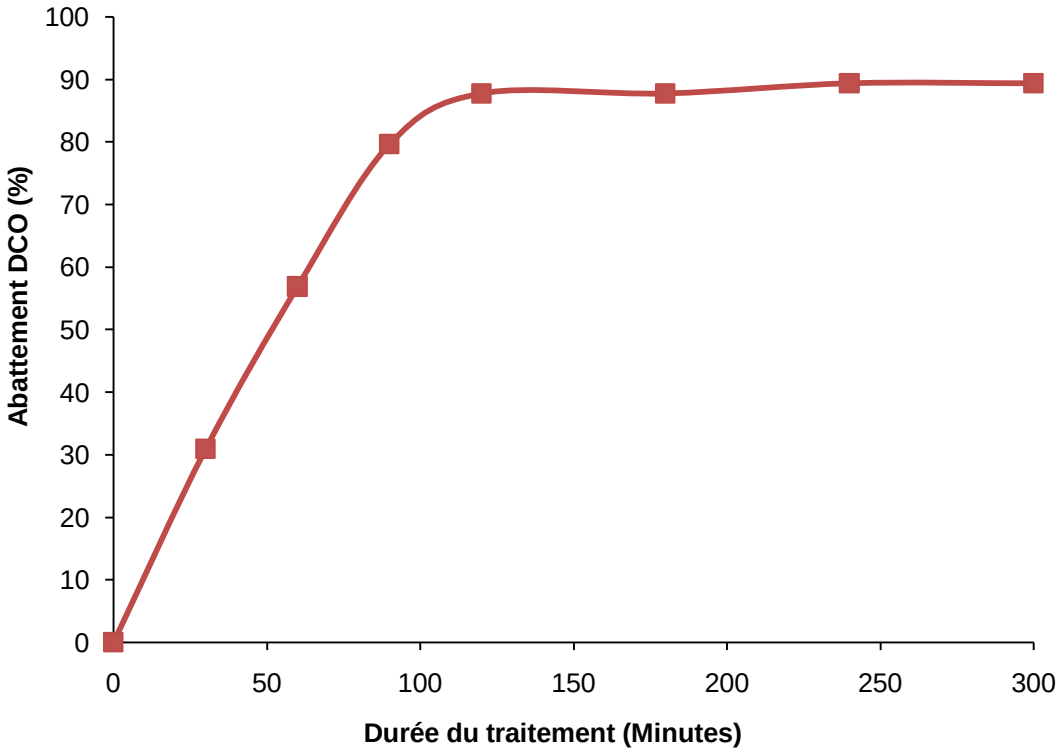


Fig III-23: Taux d'abattement de la DCO en fonction de la durée du traitement par Glidarc.

III-2-1-4-Conclusion

Tout le long de cette partie on a pu montrer l'efficacité des décharges glissantes pour le traitement du rouge de méthyle puisque la majorité des molécules du colorant a été détruite par les espèces actives issues du plasma. En effet, on a montré qu'un traitement de 5 heures permettait d'atteindre les 91 % de décoloration. Ce taux s'améliore en présence de Fe^{2+} à 96,5% pour enfin atteindre les 98 % en présence d'oxyde de titane. Dans ces conditions optimales, on enregistre une efficacité pour 50 % de dégradation de l'ordre de 0,012 g/kWh signifiant que cette technique s'avère compétitive à d'autres techniques plasma [145]. Par ailleurs l'étude des spectres UV/visible a révélé que pour un traitement de 5 heures en présence de 4 mg d'oxyde de titane, le pic à 530 nm caractéristique du rouge de méthyle disparait totalement. L'ensemble de ces résultats montre l'efficacité de la technique à détruire les molécules du colorant d'une part et que le Glidarc se manifeste comme étant une alternative efficace par rapport à d'autres techniques de dégradation.

III-2-2-Traitement du Rouge de méthyle par DBD

Au cours de cette partie, on s'est intéressé à l'étude de la dégradation du rouge de méthyle par les décharges à barrières diélectriques (DBD). Ce travail a été réalisé sur deux types de réacteurs DBD à géométrie différentes ; l'un vertical et l'autre horizontal (décrits dans la partie I-5-2).

III-2-2-1-Réacteur vertical

Pour ce type de réacteur, on a étudié la dégradation de 100 mL de rouge de méthyle de concentration initiale égale à 20 mg/L, un débit d'entrée du liquide de 5 mL/min et un débit d'air de 1 mL/min. L'étude a été réalisée en premier lieu en système fermé (avec recirculation de la solution traitée) et en second lieu en système ouvert (batch système).

III-2-2-1-1-Système fermé

a) Traitement du rouge de méthyle

Un premier essai a été traité par DBD en système fermé pour un débit du liquide égale à 5 mL/min et pour une puissance imposée égale à 4 W. les résultats sont regroupés dans la fig III-24 ci-dessous.

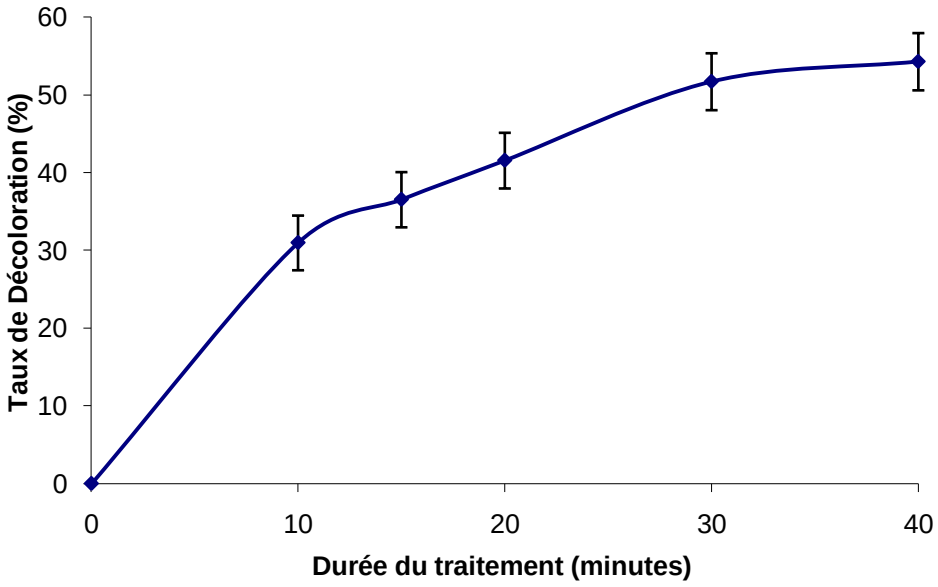


Fig III-24 : Taux de décoloration en fonction de la durée du traitement du rouge de méthyle par DBD.

Les courbes ci-dessus montrent une rapide décoloration de la solution traitée signifiant ainsi une rapide dégradation du colorant puis elle diminue pour atteindre à la fin du traitement les 50 % de décoloration. Cette rapide dégradation du colorant est probablement due au traitement des chaines insaturées et le ralentissement de cette dégradation est du au traitement des chaines saturées des produits de dégradation qui nécessite plus d'espèces oxydantes d'où une plus lente durée de traitement et une plus importante énergie.

Dans le but d'améliorer le rendement et l'efficacité du traitement par plasma type DBD on va essayer d'optimiser divers paramètres expérimentaux afin d'atteindre ce but.

b) Effet de la puissance

Le premier paramètre étudié au cours de cette partie est la puissance injectée. Les résultats illustrant le taux de décoloration en fonction de la durée du traitement pour des puissances 4 W, 6 W, 8 W et 10,67 W sont regroupés dans la Fig III-25.

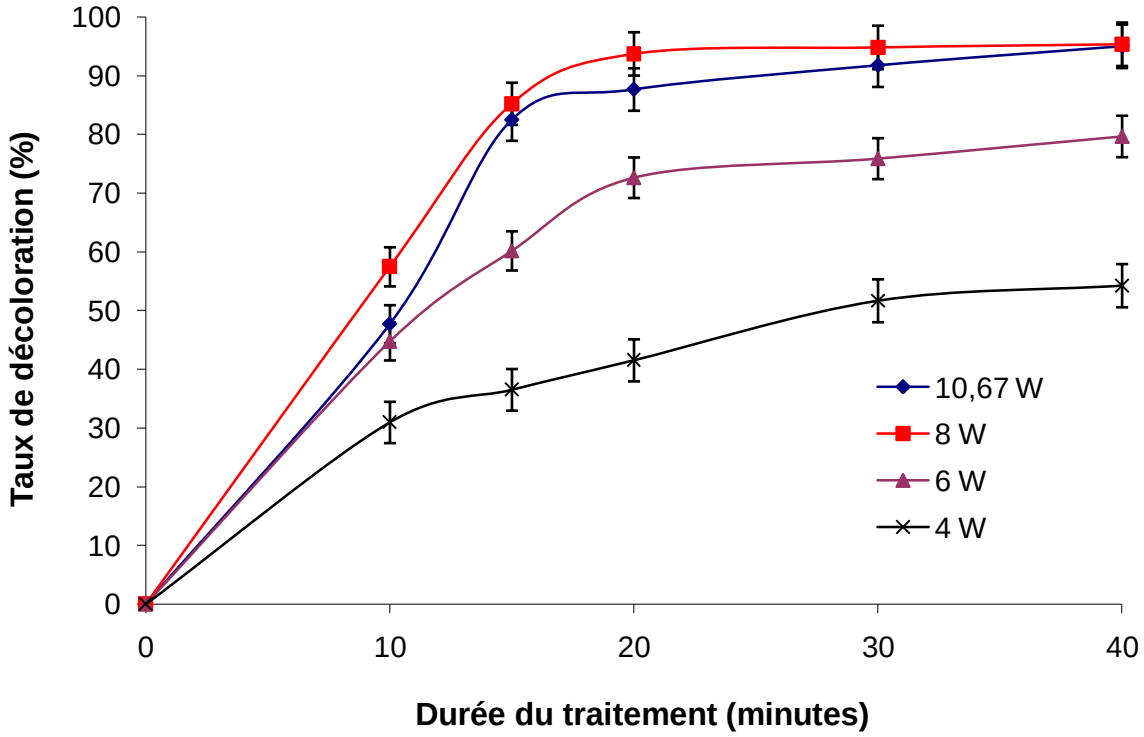


Fig III-25 : Taux de décoloration lors du traitement du rouge de méthyle par DBD pour différentes puissances imposées.

On remarque que plus la puissance est élevée plus le taux de décoloration s'améliore. Ceci est traduit par le fait qu'à plus haute puissance, le nombre d'espèces actives est important. En effet la réactivité est sensiblement liée à la puissance injectée. Plus elle est grande plus le nombre d'espèce active est élevé d'où une meilleure efficacité lors de la dégradation du polluant. Cependant à de très hautes puissances, on assiste à une diminution du taux de décoloration. En effet, pour P = 10,67 W, le taux de décoloration est inferieur à celui pour P = 8 W. La Fig III-26 présente le taux de décoloration en fonction de la puissance pour 20 minutes de traitement. On constate que le taux de décoloration passe de 41,6 % pour P = 4 W à 72,7 % pour P = 6 W pour atteindre les 93,7 % pour P = 8 W. Ensuite il diminue à 87,7 % pour P = 10,67 W. Cette diminution peut être expliquée par la formation d'arc électrique à haute puissance au lieu d'une décharge homogène qui induit une diminution de l'efficacité du plasma se traduisant par une diminution de nombre d'espèces actives d'où une diminution du taux de décoloration.

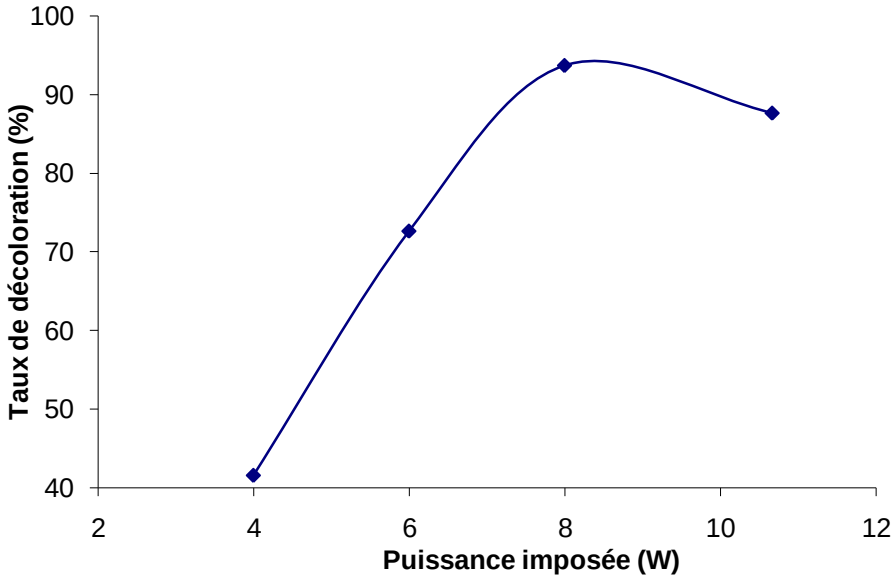


Fig III-26 : Taux de décoloration du rouge de méthyle en fonction de la puissance imposée pour 20 minutes de traitement par DBD.

c) Effet du débit d'entrée du liquide

Au cours de cette partie, notre intérêt est porté à l'étude de l'effet du débit du liquide. Pour ce faire on a varié le débit de 5 mL/min à 10 mL/min pour atteindre le 15 mL/min. On n'a pas pu augmenter encore le débit car au-delà de ce débit, tout l'espace entre la haute tension et la masse va être occupée par le liquide et par conséquent la décharge ne pourra plus se former. Les résultats expérimentaux sont regroupés dans la fig III-27 illustrant le taux de décoloration en fonction de la durée du traitement pour différents débits du liquide.

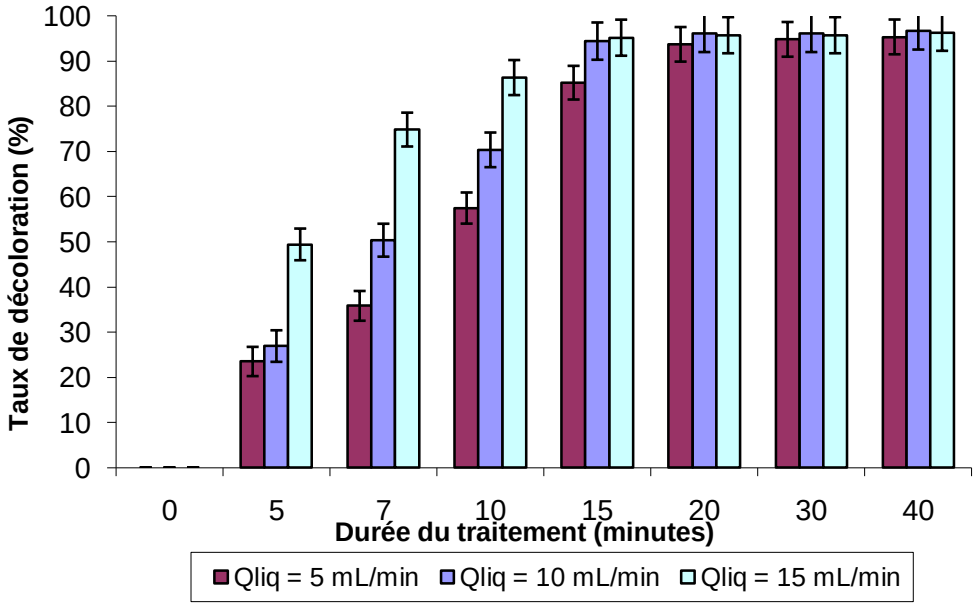


Fig III-27: Taux de décoloration en fonction de la durée du traitement pour différents débits d'entrée du liquide.

Cet histogramme montre que lors des premières 20 minutes de traitement plus le débit est élevé plus le taux de décoloration est meilleur signifiant une dégradation plus rapide à débit élevé. En effet pour la même durée de traitement, à haut débit, le volume traité est supérieure à celui à faible débit. D'autre part, après 20 minutes de traitement, le taux de décoloration est quasi le même pour les 3 débits (entre 95 et 97%).

d) Etude cinétique

Afin d'étudier la cinétique d'hydroxylation du rouge de méthyle on va tracer la courbe illustrant le Ln (Abs/Abs_0) en fonction de la durée du traitement pour diverses puissances imposées à savoir 4, 6 et 8 W. Les résultats obtenus sont résumés dans la Fig III-28.

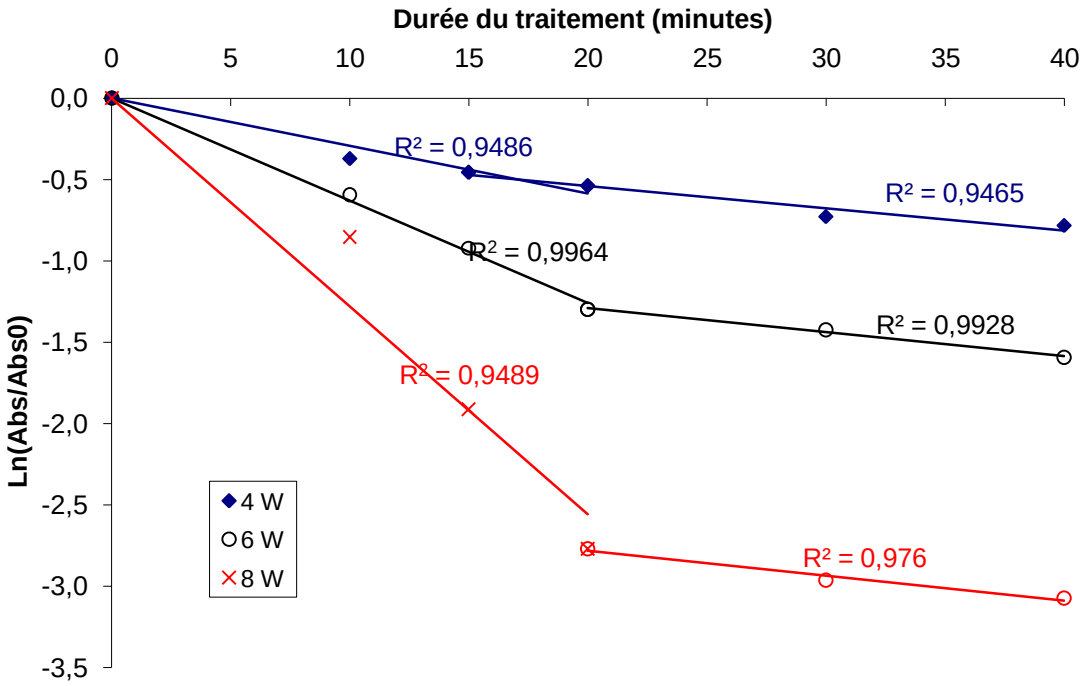


Fig III-28 : Cinétique de la décoloration du rouge de méthyle pour différentes puissances imposées.

D'après ces courbes, on constate que la dégradation du rouge de méthyle présente deux pentes pour les différentes puissances imposées. On note la présence d'une première pente aigue lors des 20 premières minutes de traitement signifiant une dégradation du colorant assez rapide puis la pente diminue les 20 minutes d'après. Ce changement de pente peut être expliqué par la formation d'intermédiaires de dégradation aliphatiques qui nécessite plus d'énergie pour leur dégradation d'où une durée de traitement plus lente.

Par ailleurs pour chaque courbe, on note que le coefficient de corrélation est proche de l'unité et comme la durée de vie des radicaux hydroxyles OH° est assez faible donc on va considérer la cinétique d'hydroxylation du rouge de méthyle une cinétique de pseudo-premier ordre induisant que les radicaux hydroxyles sont des réactifs important pour la dégradation du rouge de méthyle.

e) Conclusion

A la lumière des résultats de cette partie et après optimisation des paramètres expérimentaux, on conclue que la puissance optimale est de 8 W et le débit optimal d'entrée du liquide est de 15 mL/min. Dans ces conditions on atteint un taux de décoloration de l'ordre de 95,2 % pour 15 minutes de traitement seulement, soit une densité d'énergie de 72 kJ/L. On en déduit alors une dégradation de l'ordre de 0,95 g/kWh prouvant ainsi l'efficacité des décharges à barrières diélectriques à traiter les colorants azoïques.

III-2-2-1-2-Système ouvert

L'objectif de cette partie est la comparaison de l'efficacité du réacteur DBD vertical entre un système ouvert et un système fermé. Pour ce faire, on a essayé d'étudier le taux de décoloration de 100 mL d'une solution de rouge de méthyle de concentration égale à 20 mg/L en fonction du débit d'entrée de l'échantillon à traiter et aussi en fonction de la densité d'énergie. Les résultats expérimentaux sont représentés dans la Fig III-29.

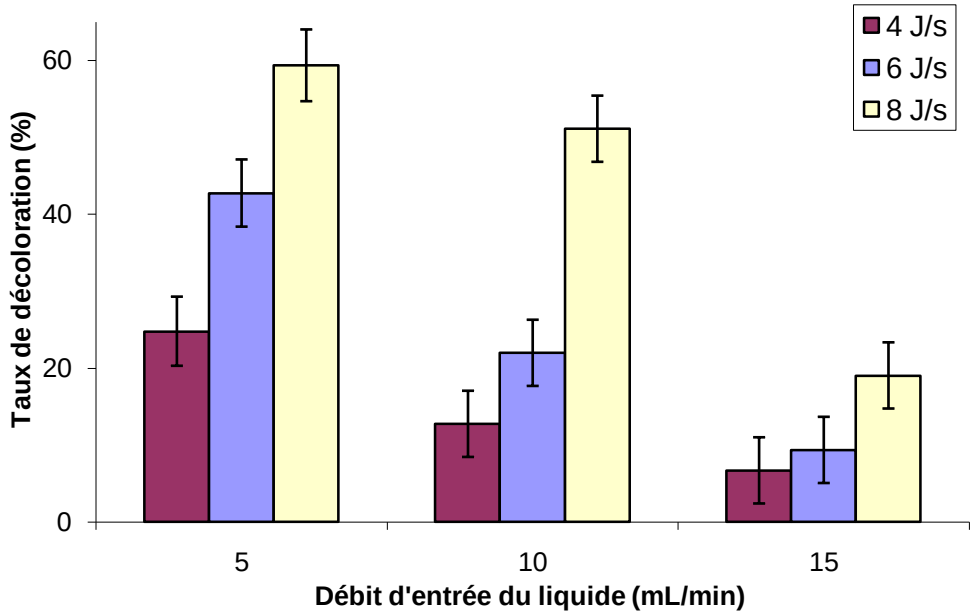


Fig III-29 : Taux de décoloration du rouge de méthyle en fonction de la durée du traitement par DBD pour différents débits d'entrée du liquide et pour différentes puissances imposées.

Les résultats expérimentaux montrent que pour un même débit d'entrée de l'échantillon, plus la puissance est importante plus le taux de décoloration est meilleur. Ceci est tout à fait prévisible du fait que la puissance imposée est proportionnelle à la réactivité d'un plasma. En plus pour une même puissance, plus le débit est élevé plus le taux de décoloration décroit. Ceci est la conséquence qu'une augmentation du débit entraine une diminution du temps du séjour de la molécule à traiter dans la décharge, donc la probabilité de contact entre espèces actives et polluant diminue d'où on enregistre une diminution du rendement.

En conclusion, en système ouvert il faut travailler à puissance élevée et à faible débit ; soit une puissance égale à 8 W et Qliq = 5 mL/min. Dans ces conditions opératoires nous atteignons les 60 % de décoloration pour une densité d'énergie de l'ordre de 96 kJ/L soit un pouvoir dégradant estimé à 0,45 g/kWh.

III-2-2-1-3-Conclusion

Afin de pouvoir comparer entre l'efficacité du réacteur vertical pour le système fermé et ouvert, on va comparer leurs rendements respectifs pour 60 % représentés dans le tableau suivant.

	Système ouvert	Système fermé
Concentration initiale (mg/L)	20	20
Volume (mL)	100	100
Puissance (W)	8	8
Qliq (mL/min)	5	15
Densité d'énergie (kJ/L)	**96**	**31,2**
G60% (g/kWh)	**0,45**	**1,38**

D'après ces résultats, on constate que pour un même rendement de décoloration, le système fermé présente néanmoins une faible consommation d'énergie par rapport au système ouvert et en plus un meilleur pouvoir dégradant. Ainsi pour avoir le meilleur rendement il vaut mieux travailler en système fermé avec recirculation de la solution à traiter.

III-2-2-2-Réacteur horizontal

Pour ce type de réacteur, on a étudié la dégradation de 100 mL de rouge de méthyle de concentration initiale égale à 20 mg/L à un débit d'entrée du liquide de 35 mL/min. L'étude a été réalisée en premier lieu en système fermé (avec recirculation de la solution traité) et en second lieu en système ouvert (batch système).

III-2-2-2-1-Système fermé

Lors de cette étude une optimisation de la puissance imposée et du débit du liquide a été réalisée.

a) Effet de la puissance imposée

Lors de cette étude on a étudié le taux de décoloration en fonction de la durée du traitement pour P = 6 W, 8 W, 10 W et 12 W. Les résultats obtenus sont résumés dans la Fig III-30.

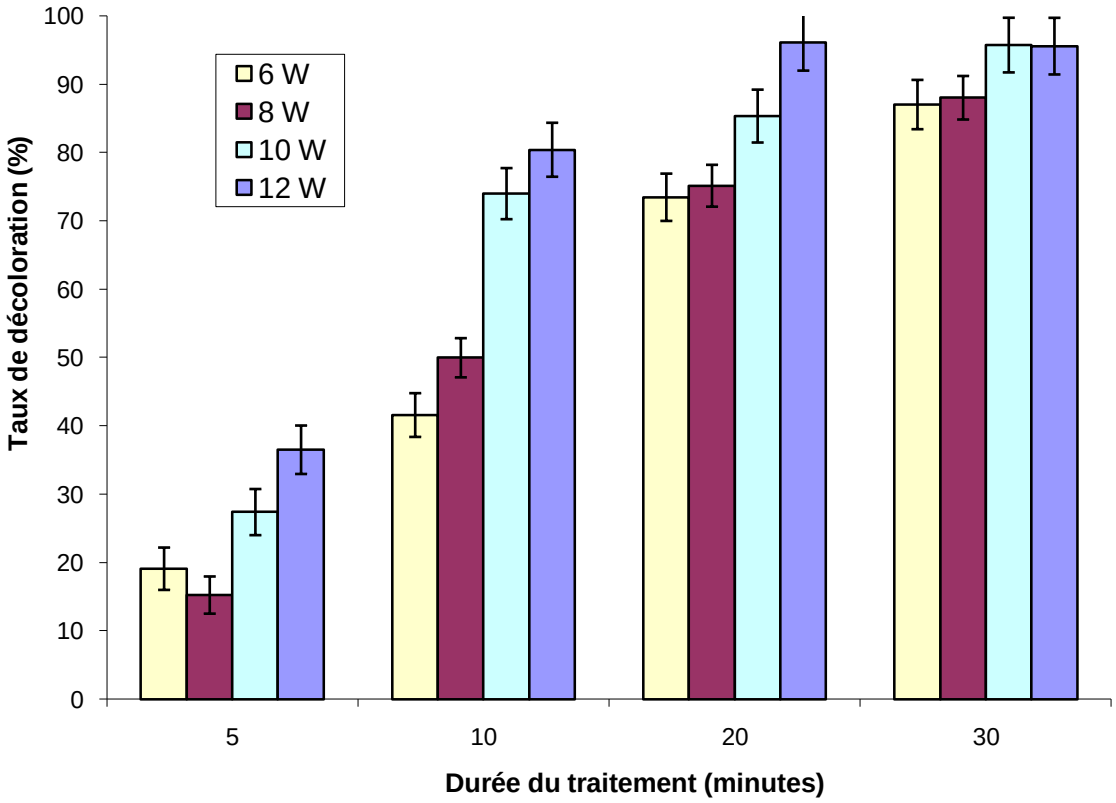


Fig III-30 : Taux de décoloration lors du traitement du rouge de méthyle par DBD pour différentes puissances imposées.

Ces histogrammes montrent que le taux de décoloration est proportionnel à la puissance. Plus la puissance est élevée plus le taux de décoloration s'améliore. Pour une puissance de 12 W, on dépasse les 80 % de décoloration au bout de 10 minutes de traitement seulement contre 20 minutes pour 10 W et 30 minutes pour 8 W et 6 W. Ceci a été expliqué précédemment par le fait que la puissance est proportionnelle au nombre d'espèces actives produites dans le plasma donc proportionnelle à la réactivité et efficacité du plasma. Ainsi on choisira comme puissance optimale de 12 W.

b) Effet du débit d'entrée du liquide

Dans le but d'améliorer encore les rendements de notre réacteur en système fermé, on a essayé d'optimiser le débit d'entrée du liquide. Pour ce faire, on a varié le débit d'entrée du liquide de 35 mL/min à 50 mL/min et enfin à 65 mL/min. On n'a pas pu dépasser ce débit car le film du liquide au dessus de la masse serait très épais ce qui empêche de former la décharge.

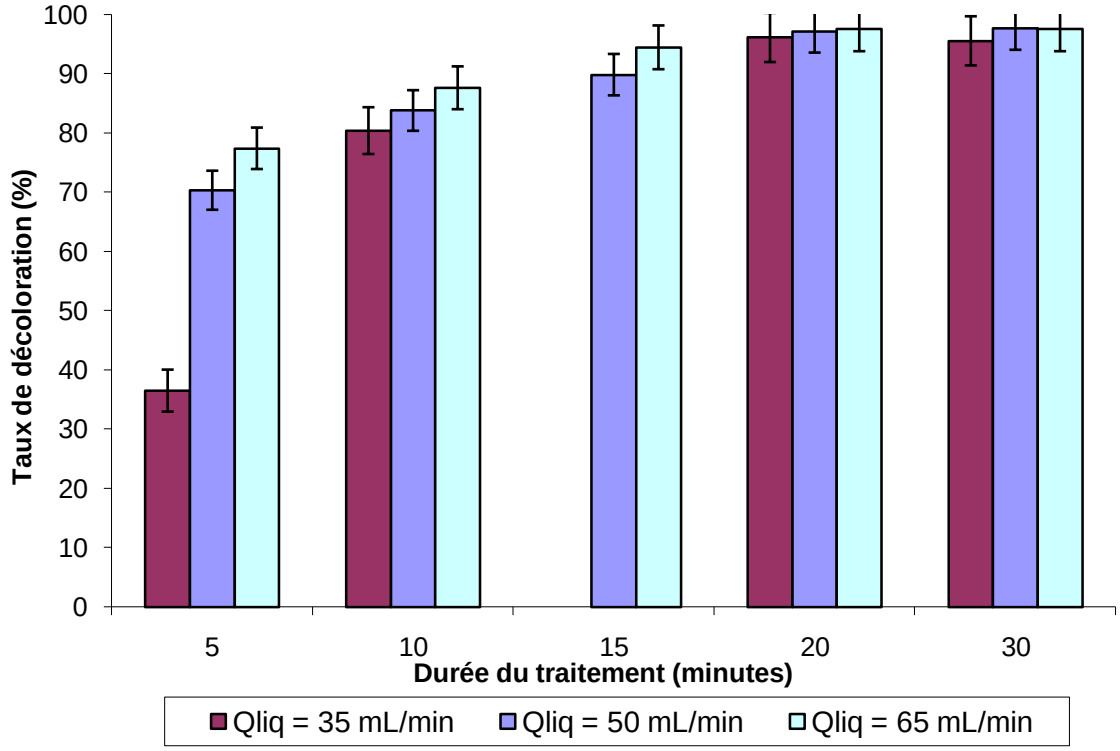


Fig III-31 : Taux de décoloration du rouge de méthyle en fonction de la durée du traitement par DBD pour différents débits d'entrée du liquide.

Les histogrammes ci-dessus montrent que plus le débit augmente plus le taux de décoloration s'améliore. Ce phénomène est surtout illustré lors des 20 premières minutes de traitement. En effet, pour 5 minutes de traitement on atteint un taux de décoloration de l'ordre de 36,5 % pour un débit de 35 mL/min. Par contre lorsqu'on augmente le débit à 50 mL/min on atteint les 70,4 % au bout de ces 5 minutes et on atteint même les 77,5 % pour un débit de 65 mL/min. Ceci est expliqué par le fait qu'une augmentation du débit dans un système fermé entraine une augmentation du volume traité pour une même durée de traitement ce qui se traduit par un meilleur rendement. Ainsi, le débit d'entrée du liquide optimal est de 65 mL/min.

c) Conclusion

Après optimisation du débit et de la puissance, on conclue que la puissance optimale est de 12 W et le débit optimal d'entrée du liquide est de 65 mL/min. Dans ces conditions on atteint un taux de décoloration de l'ordre de 94,5 % pour 15 minutes de traitement seulement, soit une densité d'énergie de l'ordre de 108 kJ/L. On en déduit alors une dégradation de l'ordre de 0,63 g/kWh.

III-2-2-2-2-Système ouvert

Le but de cette partie est l'étude de la dégradation du rouge de méthyle par DBD avec le réacteur horizontal dans un système ouvert. Une optimisation de la puissance ainsi que du débit du liquide a été réalisée. On a varié la puissance de 6, 8, 10 à 12 W. Quant au débit, il a été varié de 35 mL/min à 50 mL/min et 65 mL/min. Les résultats sont regroupés dans la Fig III-32.

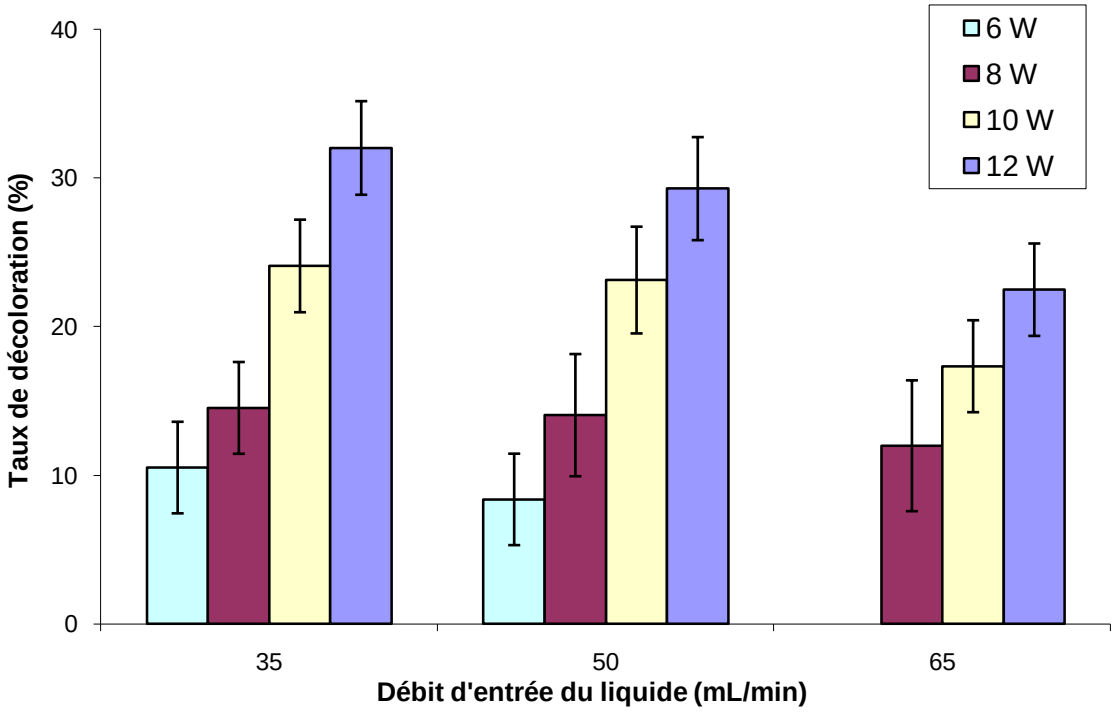


Fig III-32 : Taux de décoloration du rouge de méthyle en fonction de la durée du traitement par DBD pour différents débits d'entrée du liquide et pour différentes puissances imposées.

L'ensemble de ces résultats montre d'une part que pour un même débit du liquide, plus la puissance augmente plus le taux de décoloration s'améliore du fait de la proportionnalité entre puissance et réactivité du plasma et d'autre part que pour une même puissance, le débit du

liquide est inversement proportionnel au taux de décoloration du fait qu'une augmentation du débit entraine une diminution du temps de séjour du polluant dans le plasma. Ainsi on choisira pour le système ouvert une puissance égale à 12 W et un débit égale 35 mL/min. Dans ces conditions on atteint les 32 % pour une densité d'énergie égale à 20,6 kJ/L, soit un pouvoir dégradant de l'ordre de 1,12 g/kWh.

III-2-2-2-3-Conclusion

En conclusion il paraît clair qu'un système fermé permet une meilleure dégradation du rouge de méthyle en enregistrement des taux de décoloration largement au dessus à ceux du système ouvert puisque ce dernier on ne dépasse pas les 32 % de décoloration. Il est à conseiller alors de travailler en système fermé pour une meilleure efficacité de la décharge à traiter le rouge de méthyle.

III-2-3-Etude comparative entre Glidarc et DBD

Afin de pouvoir comparer entre l'efficacité des techniques plasmas à dégrader et traiter le rouge de méthyle, on va comparer les rendements respectifs du Glidarc et la DBD vertical et horizontal pour 50 % de décoloration. Les résultats sont représentés dans le tableau suivant.

	Glidarc	DBD vertical	DBD horizontal
Volume (mL)	200	100	100
Puissance (W)	223.6	8	12
Durée du traitement (s)	2700	330	174
Densité d'énergie (kJ/L)	**3018,6**	**26,4**	**20,9**
G50% (g/kWh)	**0,012**	**1,36**	**1,72**

L'ensemble de ces résultats permet de conclure que la technique des décharges à barrières diélectriques est largement efficace par rapport à l'arc glissant qui malgré la facilité de sa mise en place s'avère une technique assez gourmande en énergie (consomme presque 3000 fois plus que la DBD) et présente un pouvoir dégradation largement inferieure à celui de la DBD (presque 100 fois mois que la DBD). Par ailleurs, le réacteur horizontal part légèrement favori par rapport au réacteur vertical vu la consommation d'énergie et son pouvoir dégradant. Ceci permet d'atteindre de meilleurs taux de dégradation pour une plus courte durée de traitement d'où une moindre consommation en énergie.

Chapitre III

Partie 3 – Traitement du sulfure de triphénylphosphine

III-3-1-Traitement du sulfure de triphenylphosphine par Glidarc

On s'intéresse dans cette partie à l'étude de la dégradation du sulfure de triphénylphosphine (Ph_3PS) dans une phase organique surnageant une phase aqueuse. Un des produits de dégradation de Ph_3PS est le H_3PO_4 présentant le degré d'oxydation le plus élevé (+ V). Ce composé est susceptible de se former dans la phase organique et de migrer vers la phase aqueuse où il sera dosé par colorimétrie. Le but de cette étude est la détermination du taux de conversion en PO_4^{3-}.

$$Taux\ de\ conversion\ \ (\%) = \frac{nPO_4^{3-}}{n_i Ph_3PS} \times 100$$

On présente ci-dessous un schéma du réacteur illustrant les deux phases aqueuse et organique.

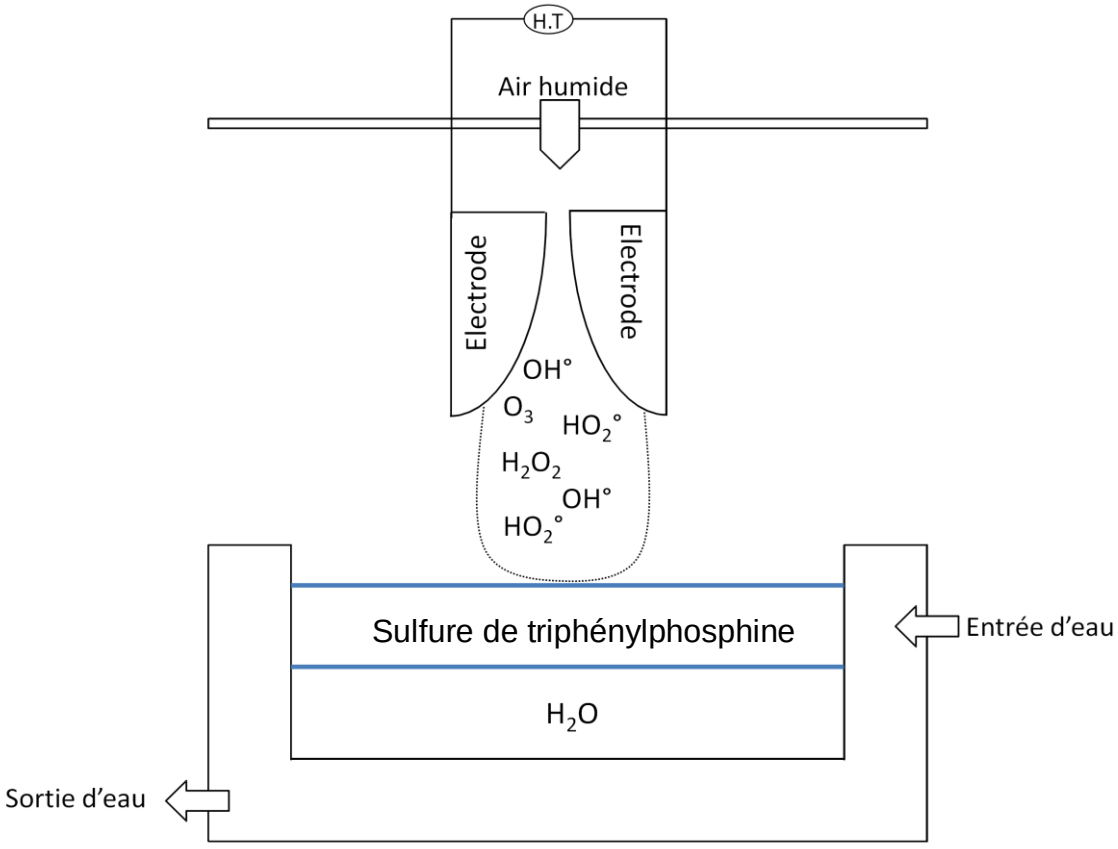


Fig III-33 : Schéma du réacteur Glidarc.

Les conditions expérimentales sont les mêmes que lors des chapitres précédents à savoir un débit d'air Q= 650 L/h et une distance électrode-solution d = 2,5 cm.

Un premier essai a été réalisé pour une concentration massique du polluant C = 1 mg/L contenu dans 100 mL de méthanol surnageant 100 mL d'eau.

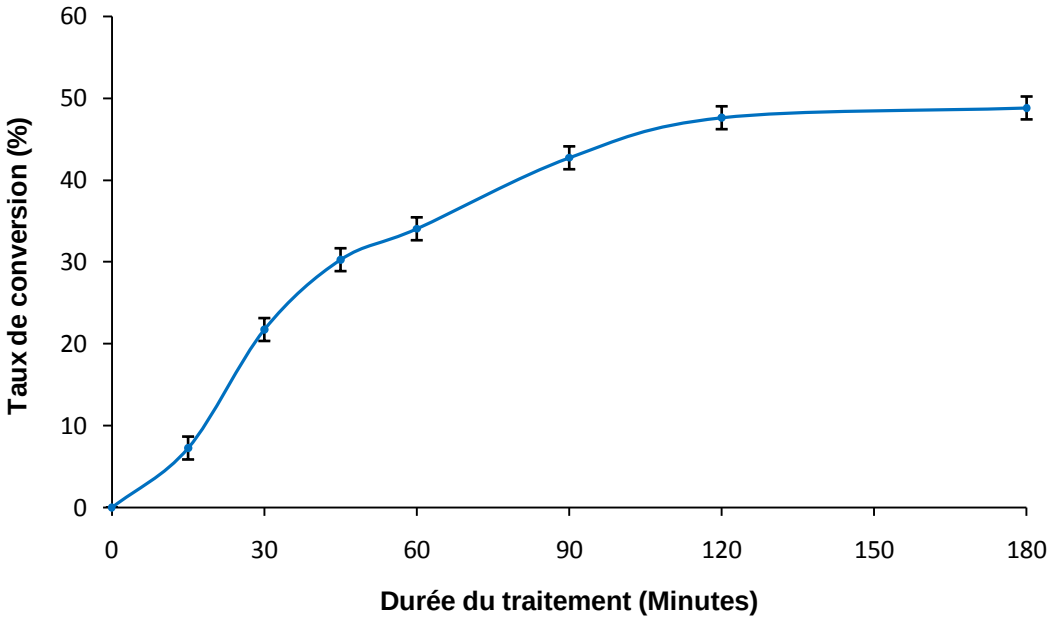


Fig III-34 : Taux de conversion du sulfure de triphenylphosphine en PO_4^{3-}.

Les résultats illustrés sur la Figure III-34, montrent que le taux de conversion croît progressivement lors des 120 minutes de traitement par plasma d'air humide puis il atteint un palier au alentour de 50%. En effet, au cours du traitement, les espèces actives formées dans le plasma vont diffuser dans la phase organique et vont dégrader les molécules du Ph3PS dont les atomes de phosphore vont être oxydés en ions phosphate qui vont migrer à leur tour vers la phase aqueuse. Ce taux de conversion est obtenu pour une densité d'énergie estimée à 16099,2 KJ/L pour un pouvoir de dégradation estimé à 0,11 mg/kWh.

Cette courbe présente différentes étapes. Une première étape correspond à t< 45 minutes de traitement. Pendant cette étape on enregistre la pente la plus importante correspondant à une production maximale de $PO4^{3-}$. Cependant cette étape présente une étape d'amorçage (t < 15 minutes) correspondant à la fonctionnalisation des chaines par les espèces actives produites par le plasma. On enregistre aussi une deuxième étape pour 45 minutes < t < 120 minutes où la pente diminue par rapport à l'étape précédente ce qui traduit un ralentissement de la production de $PO4^{3-}$. Ceci peut être expliqué par la diminution progressive de la quantité de matière du polluant dans la phase organique. Après les 120 minutes de traitement la pente

devient quasi-nulle et le taux de conversion varie très peu en fonction de la durée du traitement.

III-3-2-Effet de la concentration initiale

Pour étudier l'effet de la concentration initiale du polluant on a suivi la dégradation de 5 mg/L de sulfure de triphénylphosphine dans 100 mL de méthanol surnageant 100 mL d'eau. Les résultats sont regroupés dans la Figure III-35.

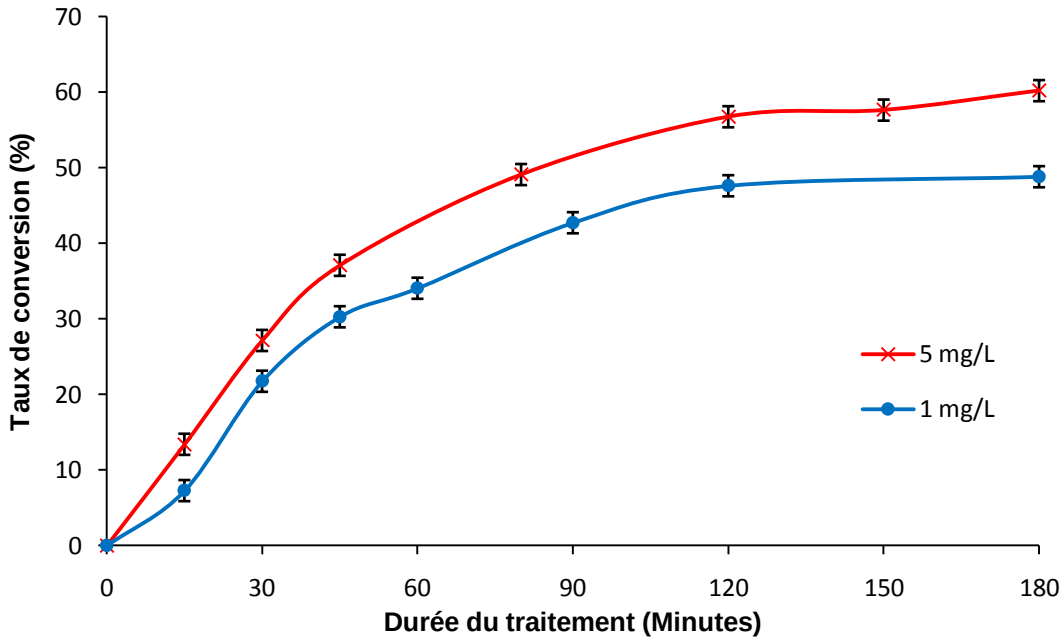


Fig III-35 :Taux de conversion du sulfure de triphénylphosphine

Les courbes ci-dessus révèlent de meilleurs taux de conversion pour 5 mg/L par rapport à 1 mg/L. On enregistre une amélioration des taux de conversion de 5 % à 15 %. Par exemple on atteint un taux de conversion de l'ordre de 48 % au bout de 120 minutes de traitement pour 1 mg/L contre 80 minutes seulement pour une concentration égale à 5 mg/L. Ceci est expliqué par le fait qu'à de fortes concentrations, la probabilité de contact entre la molécule du polluant et les espèces actives s'élève. D'où on aura une meilleure réactivité polluant/espèces actives et par conséquent une meilleure dégradation ce qui engendre de meilleurs taux de conversion. L'allure de la courbe est similaire à celle obtenu pour une concentration initiale de 1 mg/L. on enregistre une pente importante avant les 45 minutes de traitement puis cette pente diminue entre 45 et 120 minutes pour atteindre enfin un palier au alentour de 60 % de conversion. Ce taux de conversion enregistré est traduit par un pouvoir de dégradation de l'ordre de 0,52

mg/kWh montrant ainsi l'efficacité des décharges glissantes pour la dégradation du sulfure de triphénylphosphine.

III-3-3-Effet du volume de la phase organique.

Au cours de cette partie on va garder les mêmes conditions expérimentales (Q = 650 L/h, d = 2,5 cm) avec une concentration initiale de 5 mg/L dans un volume d'éthnol Vorg = 50 mL surnageant 100 mL d'eau.

On présente ci-dessous une comparaison des taux de conversion avec ceux obtenus précédemment (5 mg/L Ph_3PS dans 100 mL de méthanol surnageant 100 mL d'eau).

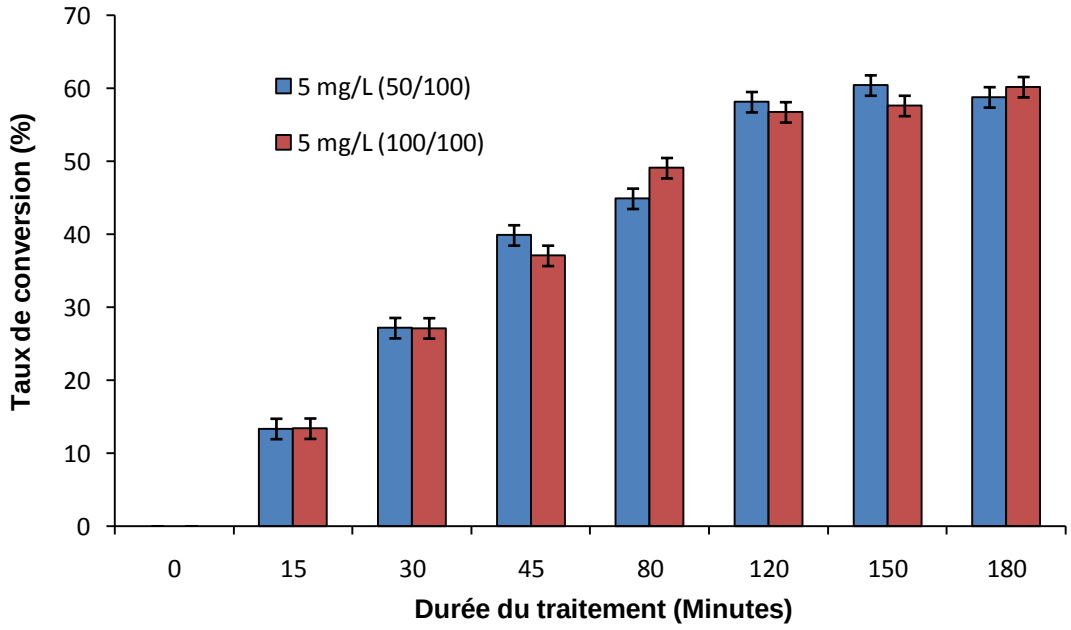


Fig-III-36-Taux de conversion en fonction de la durée du traitement pour 50 mL et 100 mL de méthanol

D'après cet histogramme on n'enregistre pas une grande différence entre les deux essais. Le calcul de RSD confirme cette constatation puisqu'il ne dépasse pas les 5 % pour les différentes prises d'essai. Ceci a été démontré par *Moussa. D, 1999* qui confirme notre constatation en montrant que seule la surface de contact entre polluant et plasma influe sur le taux de conversion. Ainsi le changement de volume sans la modification de la surface de la phase organique n'a quasiment pas d'effet. C'est pour cela que le taux de conversion du sulfure de triphénylphosphine en $PO4^{3-}$ varie peu en travaillant avec 50 ou 100 mL.

III-3-4-Conclusion

Cette étude a permis de montrer la faisabilité de la dégradation du sulfure de triphénylphosphine (Ph_3PS) se trouvant dans une phase organique surnageant une phase aqueuse et de doser un de ses produits de dégradation (PO_4^{3-}) dans la phase aqueuse. Au cours de cette étude on a atteint les 60 % de conversion de la Ph_3PS en pour un débit d'air = 650 L/h, une distance électrode-solution d = 2,5 cm, volume de la phase organique Vorg = 100mL et pour une concentration initiale de 5 mg/L. On a aussi pu montrer qu'une augmentation de la concentration initiale permet d'améliorer le taux de conversion ; par contre une variation du volume de la phase organique n'a quasiment pas d'effet sur la production des PO_4^{3-}.

III-4-Conclusion générale

Ce chapitre a été consacré à l'étude de la dégradation de quelques polluants organiques par plasma. Une première partie a été consacrée à l'étude de la dégradation des mercaptans par décharges électriques glissantes (Glidarc) suivie par une application de cette technique à un rejet industriel riche en mercaptans. Les rendements enregistrés pour 50 % de dégradation sont de l'ordre de 2,55 g/kWh et 3,58 g/kWh. Une deuxième partie a fait l'objet de l'étude de la dégradation du rouge de méthyle par Glidarc et par décharges à barrières diélectriques (DBD). Après comparaison de l'efficacité de ces deux techniques, on en déduit que la DBD est plus efficace que le Glidarc pour la dégradation de ce colorant. En effet les rendements pour 50 % de décoloration sont de l'ordre de 1,36 à 1,72 g/kWh pour la DBD et 0,012 g/kWh pour le Glidarc. Une troisième partie a permis l'étude de la dégradation du sulfure de triphénylphosphine se trouvant dans une phase organique surnageant une phase aqueuse. Pour 50 % de conversion en ions phosphates, un pouvoir de dégradation a été enregistré de l'ordre de 0,84 mg/kWh.

Les résultats obtenus tout le long de chapitre montrent l'efficacité de la technique Glidarc et DBD et leur compétitivité avec les autres techniques usuelles et surtout les Procédés d'Oxydation Avancé (AOP) pour le traitement des polluants organiques.

Chapitre IV : Modélisation de la dégradation par Glidarc

IV-1-Objectif

Le réacteur Glidarc utilisé lors de nos études précédentes est un réacteur permettant de travailler en système discontinue (batch système) ainsi la surface de contact entre le plasma et la solution à traiter est limitée et demeure invariable.

Dans le but d'augmenter cette surface de contact afin d'améliorer l'efficacité et le rendement du traitement par plasma, on va considérer dans ce qui suit une nouvelle géométrie de Glidarc. Il s'agit d'un réacteur horizontal mettant en contre sens un film liquide (la solution à traiter) d'une épaisseur de l'ordre de 5 mm et le gaz d'air humide. Cette géométrie représentée dans la Fig-IV-1 aura l'avantage d'améliorer la surface de contact plasma/solution et de permettre de travailler en système continu.

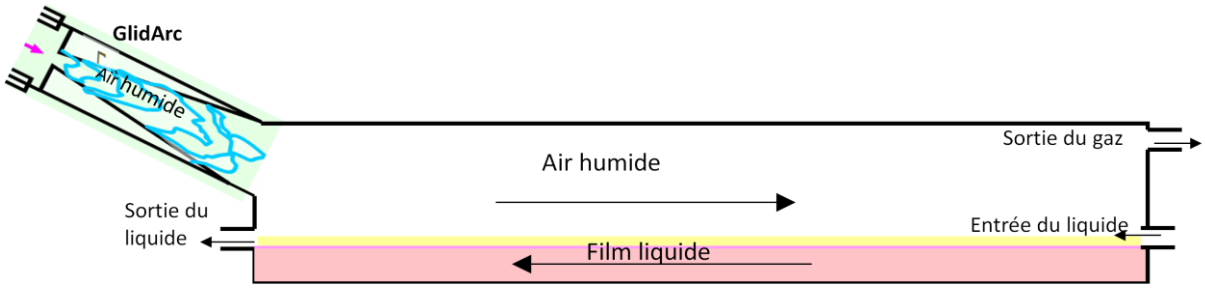


Fig-IV-1 : Réacteur Glidarc horizontal

L'objectif de cette partie est alors la modélisation du traitement d'un polluant, le rouge de méthyle par ce type de réacteur. Pour ce faire, 3 étapes ont été suivies.

La première étape se résume à une simulation en 2D de l'écoulement du flux liquide et gaz dans le réacteur en se basant sur le modèle incompressible de Navier-Stockes.

La deuxième étape consiste à modéliser en 1D (pseudo 2D) la diffusion des espèces actives considérées dans le film liquide et leurs réactions avec les molécules du polluant ainsi présent.

A la troisième étape, une projection en 2D a permis de modéliser la diffusion des espèces actives en tenant compte des convections possibles dans le réacteur.

Toute la modélisation avec ses différentes étapes a été réalisée avec le logiciel COMSOL® selon le modèle proposé « Absorption in a falling film ».

IV-2-Modélisation des flux liquide et gaz dans le réacteur

Pour effectuer cette étude on a imposé une vitesse d'entrée du gaz de l'ordre de 0,26 m/s et une vitesse d'entré du liquide égale à 0,0033 m/s. Le calcul des flux a été réalisé selon le modèle incompressible de Navier Stockes. Les résultats sont présentés dans la figure ci-dessous.

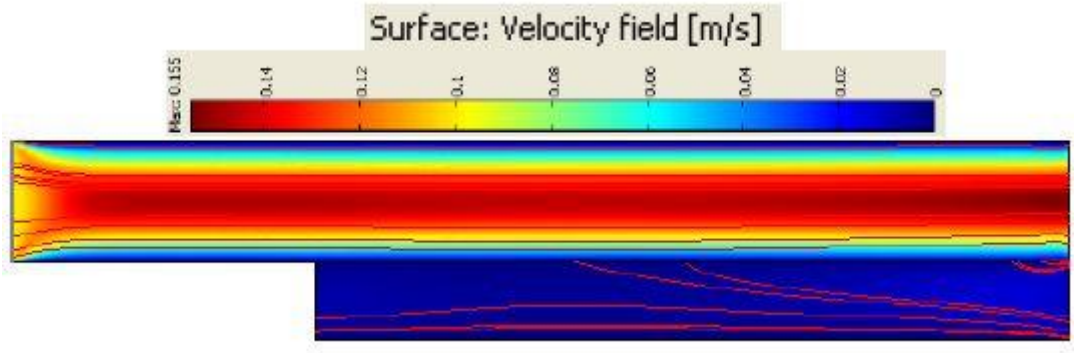


Fig-IV-2 : Champ de vitesse dans le réacteur Glidarc

A la lumière de ce résultat on en déduit que la phase liquide peut être considérée comme immobile puisque la vitesse du film liquide est très faible par rapport à celle du gaz. En plus, ce résultat ne montre pas de convection (en se basant sur les streamlines) sauf au niveau de la sortie du gaz où on enregistre une interaction entre les deux phases.

IV-3-Modélisation de la diffusion (pseudo 2D)

Au cours de cette étude on va considérer que la formation des radicaux OH° est dû entre la collision des électrons et les molécules présents dans le gaz plasmagène au niveau des électrodes. On va considérer aussi que la dégradation du colorant est une réaction d'hydroxylation seulement dont la cinétique est très rapide induisant que l'étape limitante est celle de la diffusion de ces radicaux dans le film liquide. D'où l'intérêt de cette étude.

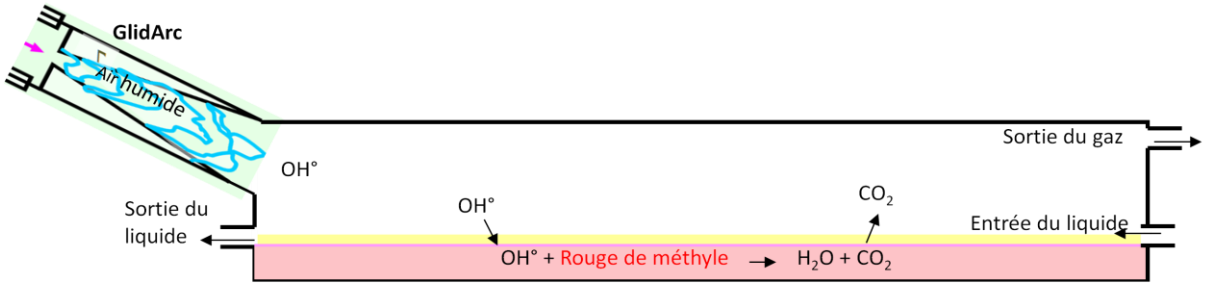


Fig-IV-3 : Principe de la modélisation de la dégradation du rouge de méthyle par Glidarc

Par ailleurs, dans ce modèle on va prendre en considération que les réactions ont lieu en phase aqueuse seulement et que la diffusion des espèces formées dans la phase gaz est négligeable.
Les espèces chimiques considérées lors de cette étude sont les espèces actives OH°, HO_2°, H_2O_2, O_2, le rouge de méthyle et le CO_2. De ce fait 5 réactions ont été prises en compte.

$OH° + H_2O_2$	$\longleftrightarrow$	$H_2O + HO_2°$	(1)
$HO_2° + HO_2°$	$\longleftrightarrow$	$H_2O_2 + O_2$	(2)
$OH° + OH°$	$\longleftrightarrow$	H_2O_2	(3)
$HO_2° + OH°$	$\longrightarrow$	$H_2O + O_2$	(4)
$OH° + polluant$	$\longrightarrow$	$H_2O + CO_2$	(5)

D'après ces réactions, on peut déduire que les radicaux OH° sont consommés lors de la réaction 1, 3 et 5 et que les H_2O_2 peuvent être formés par la recombinaison de OH° et/ou HO_2°. En contre partie le dioxyde de carbone formé sera accumulé.
La relation reliant ces 6 espèces chimiques peut être écrite ainsi :

$$-D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} + \nu_x \frac{\partial C_i}{\partial x} - \sum R_j = 0 \; dans \; \Omega$$

Avec $-D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2}$ décrit la diffusion.

$\nu_x \frac{\partial C_i}{\partial x}$ décrit la convection.

$\sum R_j$ rassemble les constantes cinétiques de chaque réaction.

Comme le film liquide présente un gradient de champ de vitesse (dv_x/dy), ainsi ν_x peut être écrite comme suit :

$$\nu_x = 1{,}5 \, \nu_{av} (1 - (\frac{y}{\delta})^2)$$

Avec ν_{av} Vitesse relative moyenne

δ Epaisseur du film liquide.

A l'entrée du liquide (c'est-à-dire à x = 0 où on va considérer des conditions à t = 0) la concentration des espèces chimique est nulle sauf pour le polluant dans le liquide et les OH° dans la phase gaz. Ainsi on pourra écrire :

Pour OH° : $-D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}(0,t) = k_{g,OH}(p_{OH} - C_{OH}\ H_{OH})$

Pour CO_2 : $-D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}(0,t) = k_{g,CO_2}(p_{CO_2} - C_{CO_2}\ H_{CO_2})$

Pour HO_2°, H_2O_2, O_2 et le rouge de méthyle $-D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}(0,t) = 0$

Avec $k_{g,i}$ Mass transport de l'espèce i

p_i Pression partielle de l'espèce i

H_i Constante d'henry de l'espèce i

Les calculs ont été réalisés pour t = 100 s car la longueur du réacteur est de 0,3 m pour une vitesse moyenne de 0,0033 m/s. Les résultats illustrés dans la Fig IV-4 montrent que la consommation des radicaux OH° est instantanée à la surface du liquide en dépit du temps.



Fig-IV-4 : Evolution de la concentration des OH° en fonction de l'épaisseur du film liquide.

Le suivi de la concentration du rouge de méthyle illustré dans la Fig-IV-5 montre clairement que la réaction d'hydroxylation se passe au bout de 10 s sur une épaisseur inferieure à 0,5 mm où on enregistre la disparition du colorant. En effet la concentration du colorant diminue à

l'approche de l'interface gaz/liquide en conséquence de sa réaction avec les radicaux OH° (la constante cinétique de la réaction d'hydroxylation de la majorité des polluants organique avoisine les 10^{10} L/mol.s).

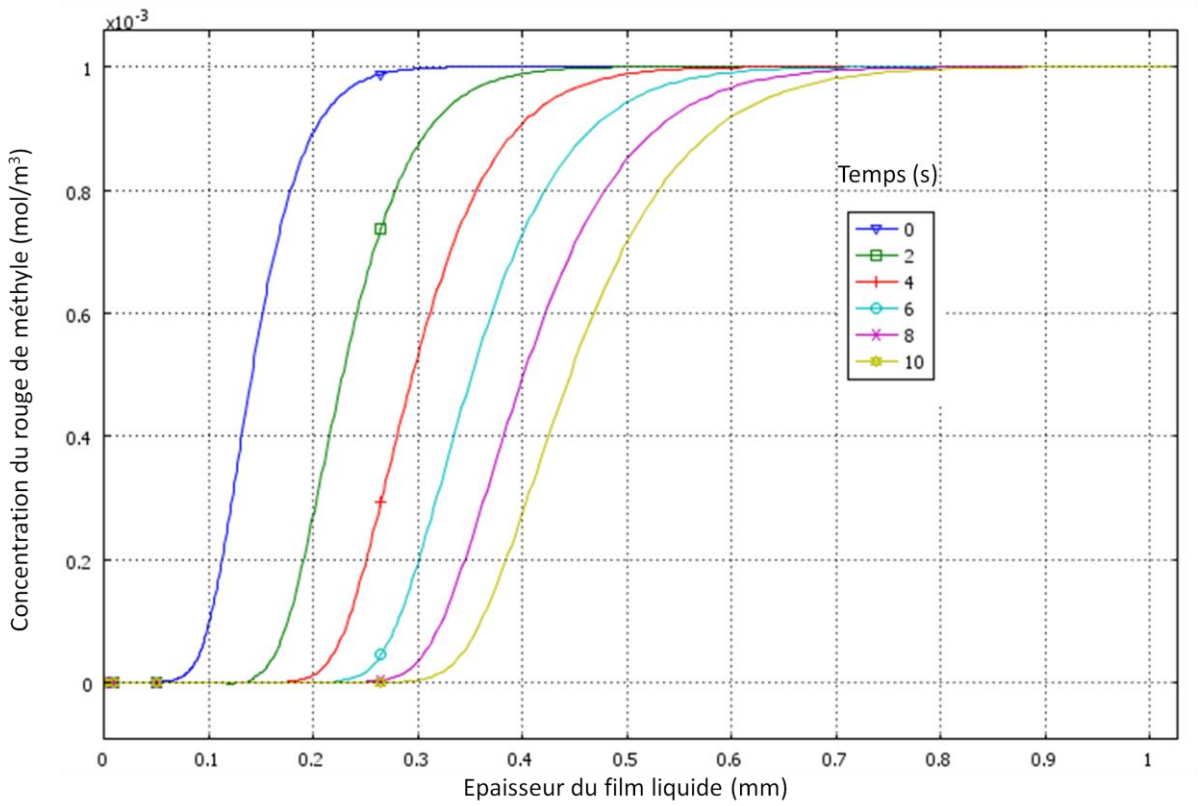


Fig-IV-5 : Evolution de la concentration du rouge de méthyle en fonction de l'épaisseur du film liquide.

Au bout de 10 s on note la disparition totale du colorant sur une épaisseur de 0,5 mm et au bout de 100 s on note sa disparition sur une épaisseur de 1,5 mm. Cette réaction d'hydroxylation est très probablement appuyée par le peroxyde d'oxygène comme une espèce intermédiaire qui se forme rapidement selon la réaction (3) au niveau de l'interface puis disparait en fonction de l'épaisseur du film. On notera aussi que O_2 se forme selon la réaction (4) puis sa concentration diminue avec l'épaisseur du film liquide (voir Fig-IV-6).

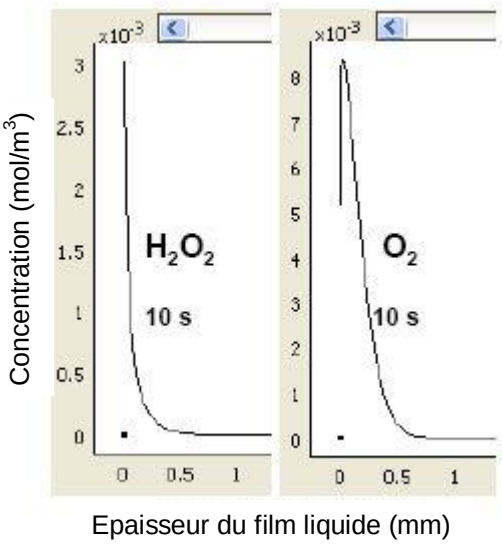


Fig-IV-6 : Evolution de la concentration H_2O_2 et O_2 en fonction de l'épaisseur du film liquide.

Notre intérêt est ensuite porté sur l'évolution de la concentration des CO_2 formés grâce à la réaction d'hydroxylation du rouge de méthyle. Les résultats sont regroupés dans la Fig IV-7 montrant la concentration en dioxyde de carbone en fonction de l'épaisseur du film liquide pour t allant de 0 à 10 s.

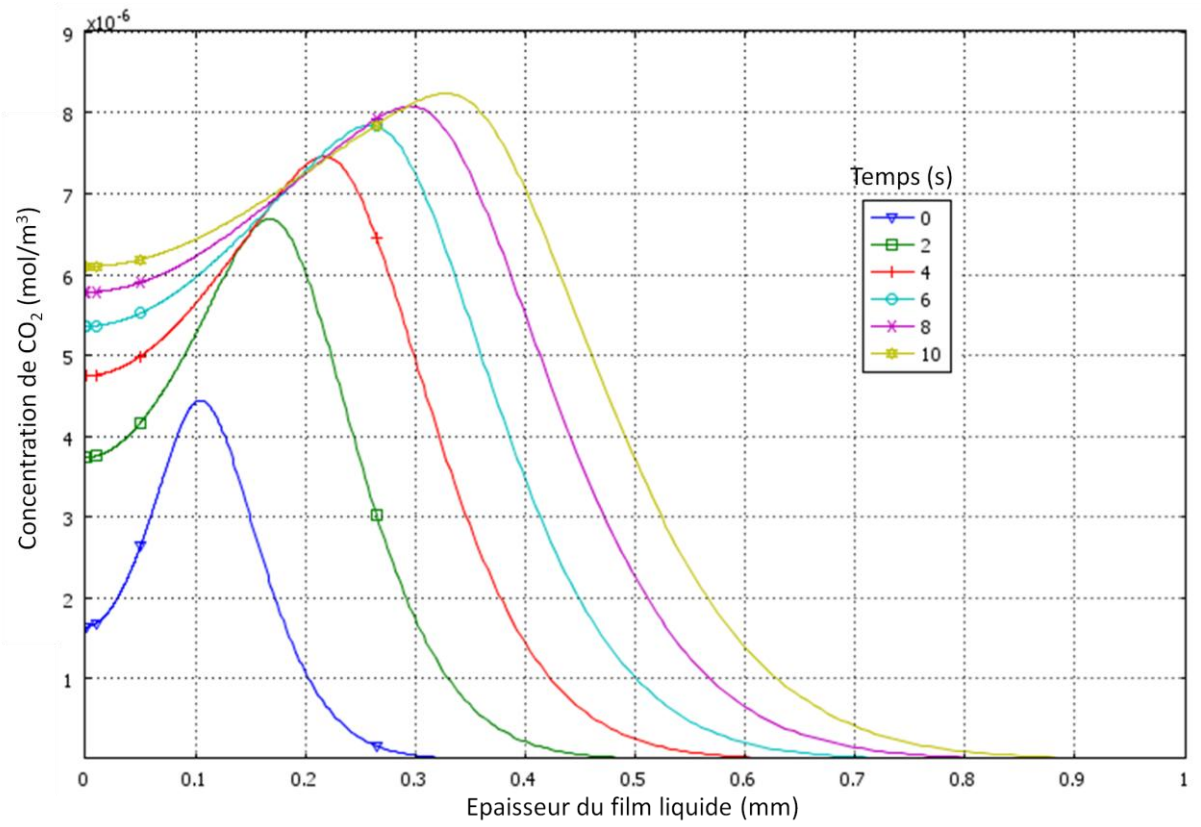


Fig-IV-7 : Evolution de la concentration CO_2 en fonction de l'épaisseur du film liquide.

Le dioxyde de carbone va se former selon la réaction (6) et comme on n'a pas considéré la diffusion des espèces de la phase liquide vers le gaz d'une part et qu'on n'a pas considéré des réactions de consommation de cette espèce d'autre part, alors le CO_2 ainsi formé ne sera pas consommé et va atteindre à t = 10 s une profondeur du liquide égale à 0,5 mm.

A la lumière des résultats obtenue lors de cette étape on peut conclure que les espèces sont formées ou consommées sur des épaisseurs ne dépassant pas les 1 mm pour une durée de 10 s.

IV-3-Modélisation en 2D

Au cours de cette partie on va prendre en compte la diffusion de OH° et CO_2 dans la phase gazeuse ainsi qui les convections selon le modèle de Navier stockes et le modèle de convection-diffusion.

Pour ce faire, on va prendre en compte la présence de OH° et de CO_2 dans les deux phases (OH°liq et OH°gaz ainsi que CO_2liq et CO_2gaz). Ces espèces sont en équilibre entre eux et leurs concentrations sont liées à la constante d'Henry de chaque espèce.

Les radicaux hydroxyles vont pénétrer dans le réacteur au niveau de l'entrée du gaz et sa concentration va diminuer au fur et à mesure vers la sortie du gaz comme le montre la Fig-IV-8.

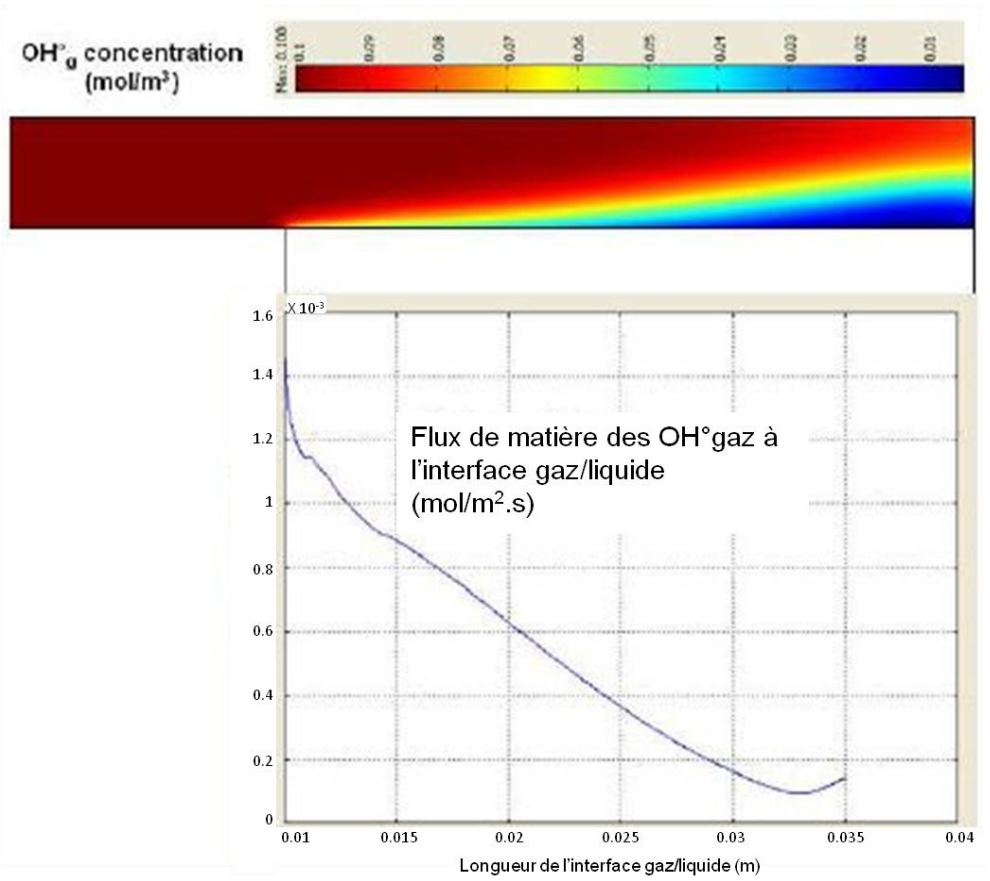


Fig-IV-8 : Evolution de la concentration des radicaux OH° dans la phase gazeuse.

Les résultats obtenus montrent que 83 % des OH°gaz vont être absorbés et vont diffuser de la phase gaz vers le film liquide puisque sa constante d'Henry est assez élevée. Les OH°liq ainsi absorbés vont réagir avec le rouge de méthyle pour produire les CO_2liq. La Fig-IV-9 présente l'évolution de la concentration de chacun de OH°liq, rouge de méthyle ainsi que CO_2liq. D'prés cette figure on remarque bien la consommation des radicaux OH° à gauche du réacteur (au niveau de l'entrée du gaz) ainsi que la diminution de la concentration du polluant à ce niveau causé par sa dégradation grâce à ses OH°liq. Du coté droit du réacteur on remarque la production des molécules de CO_2liq. Par ailleurs, un bilan de matière de OH° entre l'entrée et la sortie montre que seulement la moitié des radicaux absorbé dans le film liquide vont réagir avec les molécules du rouge de méthyle.

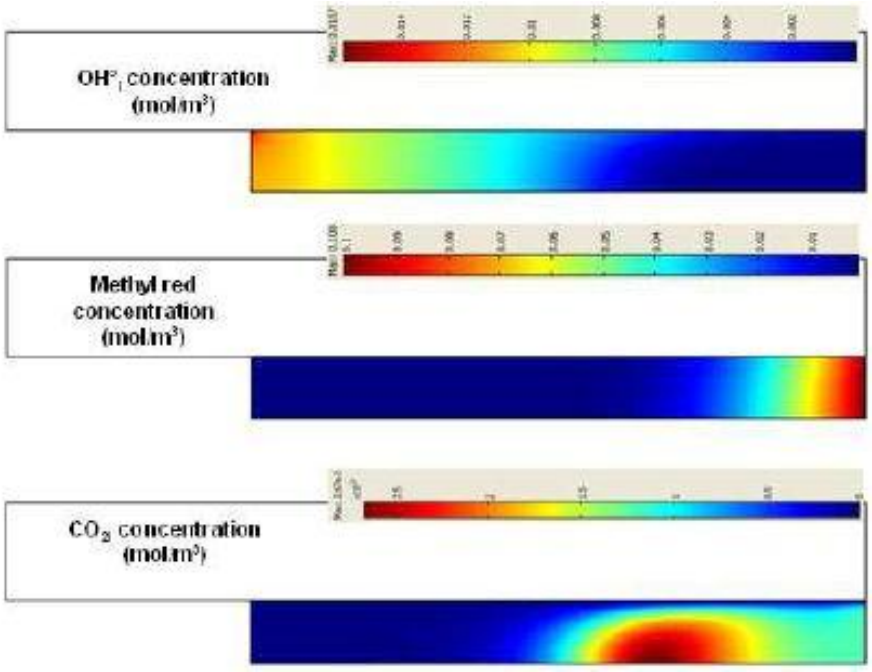


Fig-IV-9 : Evolution de la concentration de OH°liq, rouge de méthyle et CO_2liq dans le film liquide traité par Glidarc.

Les CO_2liq ainsi formés dans la phase liquide vont à leur tour diffuser à travers l'interface liquide/gaz vers la phase gazeuse. La Fig-IV-10 montre l'évolution de la concentration des CO_2 dans le gaz.

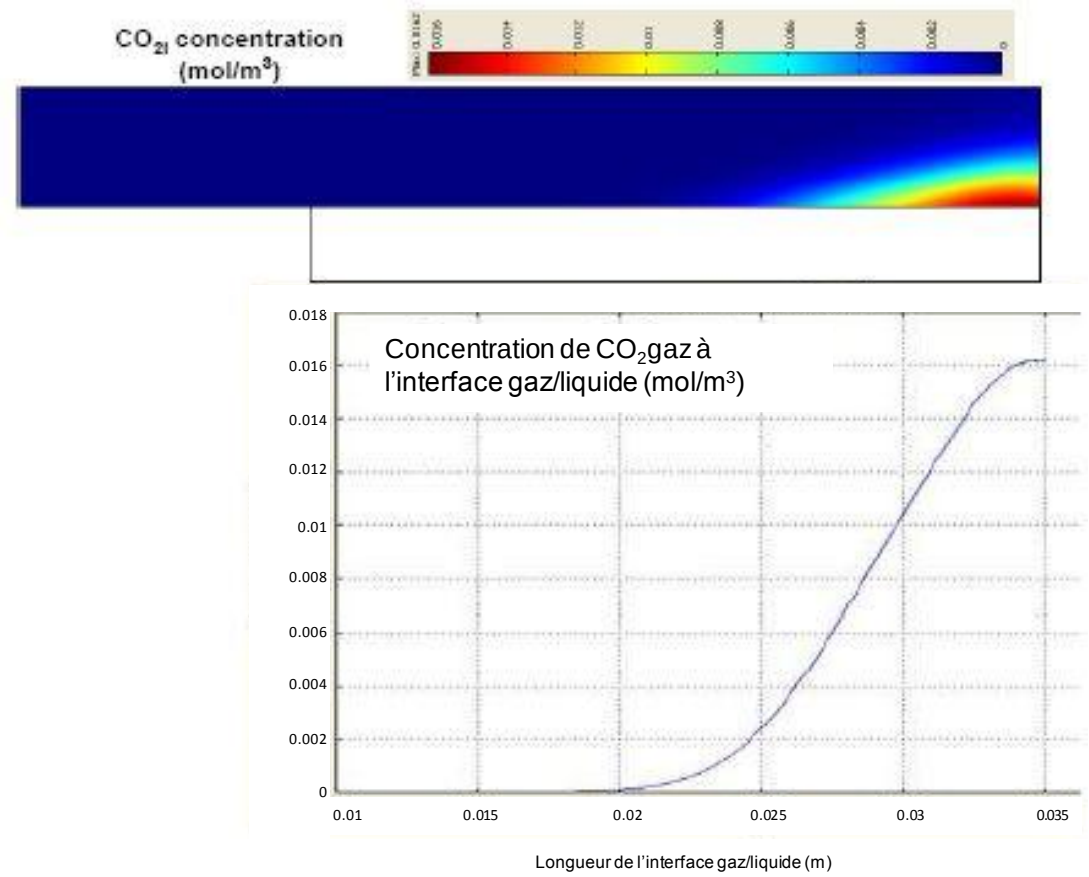


Fig-IV-10 : Evolution de la concentration des CO_2 dans la phase gaz.

D'après cette courbe, on peut noter que la concentration du dioxyde de carbone augmente selon la direction de la sortie du gaz. Ceci est probablement favorisé par l'effet de convection.

IV-4-Conclusion

Cette étude a permis de rendre possible une modélisation de la dégradation du rouge de méthyle par Glidarc dans un réacteur horizontal. En se basant simplement sur des modèles cinétiques simples de formation des espèces actives et de leurs interactions avec les molécules du polluant, une analyse semi qualitative a été réalisée. Les résultats obtenus montrent l'évolution de la concentration de chacune des espèces considérées dont on peut citer la diffusion des OH° de la phase gaz vers la phase liquide, la consommation du colorant dans le film liquide ainsi que la diffusion des CO_2 de la phase liquide vers la phase gaz. Les résultats ont aussi montré que l'absorption des espèces actives dans le film liquide n'excède pas une épaisseur de l'ordre de 1mm au niveau du quel les interactions et réactions prennent lieu. En plus on a pu mettre en évidence que seulement la moitié des radicaux OH° absorbés dans le liquide vont réagir avec les molécules du rouge de méthyle limitant ainsi l'efficacité de cette technique.

Conclusion générale

Ce travail a pour objectif l'étude de la dégradation des polluants organiques présents dans les effluents industriels par la technique des décharges glissantes (Glidarc) et par les décharges à barrières diélectriques (DBD).

Une première partie a été consacrée à l'étude de la dégradation des mercaptans par Glidarc. L'étude a porté sur la dégradation du 2-mercaptoéthanol et le 2-mercaptobenzimidazole. Apres optimisation des paramètres expérimentaux tel que la distance électrode-solution et la concentration initiale, on a pu mettre en évidence l'effet catalytique des ions Fe^{2+}. Les résultats expérimentaux ainsi obtenus montrent qu'en conditions optimales on enregistre un taux de dégradation des mercaptans supérieur à 99 % avec un fort pouvoir de dégradation. L'étude a été finalisée par une application du Glidarc sur le traitement d'un rejet industriel riche en mercaptans. Les résultats obtenus montrent une dégradation de l'ordre de 99% au bout de 90 minutes de traitement induisant une concentration finale des mercaptans après traitement largement au dessous des seuils tolérés par les normes permettant ainsi le rejet de l'effluent dans les eaux de surface ordinaire et même dans les égouts publics. Les résultats obtenus justifient ainsi l'efficacité de la technique et sa compétitivité avec les autres techniques usuelles et surtout les Procédés d'Oxydation Avancé (AOP).

Une deuxième partie a été consacré à l'étude de la dégradation du rouge de méthyle par Glidarc d'une part et par DBD d'autre part. Les résultats expérimentaux du premier volet ont montré qu'après optimisation et mise en évidence de l'effet catalytique du Fe (II) et le TiO_2, des taux de décoloration supérieure aux 95% ont été enregistrés signifiant la destruction de la quasi-totalité des molécules du colorant. Lors de l'étude par DBD, deux géométries ont été adoptées (réacteur vertical et réacteur horizontal) et à chaque fois l'étude a été réalisée en système fermé et ouvert. Après optimisation de la puissance imposée ainsi que du débit d'entrée de la solution à traiter, les résultats montrent l'efficacité des deux types de réacteurs en système fermé par rapport au système ouvert. Les taux de décoloration enregistré avoisinent les 95% pour une faible densité d'énergie. Cette partie a été couronnée par une comparaison entre le rendement respectif du Glidarc et la DBD vertical et horizontal. On en conclue qu'en dépit de leur efficacité relative, la technique des décharges à barrières diélectriques est largement efficace par rapport à l'arc glissant qui malgré la facilité de sa mise en place s'avère une technique assez gourmande en énergie (présente une importante

densité d'énergie) et présente un pouvoir de dégradation largement inferieure à celui de la DBD. Par ailleurs, le réacteur horizontal part légèrement favori par rapport au réacteur vertical vu la consommation d'énergie et son pouvoir dégradant. Ceci permet d'atteindre de meilleurs taux de dégradation pour une plus courte durée de traitement d'où une moindre consommation en énergie.

La troisième partie a permis de montrer l'efficacité du Glidarc lors de la dégradation du sulfure de triphénylphosphine (Ph_3PS) se trouvant dans une phase organique surnageant une phase aqueuse. Au cours de cette étude on a atteint les 60 % de conversion de la Ph_3PS en ions phosphates (PO_4^{3-}) en enregistrant un important pouvoir dégradant.

L'ensemble des résultats enregistrés lors de cette étude montre l'efficacité de la technique plasma, que ce soit l'arc glissant ou les décharges à barrières diélectriques, pour le traitement et la dégradation des mercaptans, des colorants azoïques ainsi que les polluants organophosphorés. Ce qui la place comme une technique alternative par rapport aux autres techniques de dépollution conventionnelles et usuelles puisqu'elle a l'avantage d'être écologique, économique et efficace.

Les résultats issus de la modélisation de la dégradation du rouge de méthyle par le réacteur Glidarc horizontal envisagé ont permis, en considérant des modèles cinétiques simple pour la formation des espèces actives et leurs interactions avec les molécules du polluant, de réaliser une analyse semi qualitative traitant l'évolution de la concentration de chaque espèce dans les deux phases (liquide et gaz) du réacteur et ont permis aussi de déduire que les interactions avec le polluant s'établissent sur de très faible épaisseur (inferieur à 1 mm) au niveau de l'interface plasma/solution à traiter. Cependant afin d'approfondir cette étude, une considération des modèles cinétiques plus complexe en tenant compte d'un plus grand nombre d'espèces actives est envisageable.

En continuité à ces travaux réalisés au cours de cette thèse et dans le but d'améliorer l'efficacité du Glidarc et la DBD, nous suggérons l'utilisation d'une alimentation pulsée au lieu d'un courant alternatif et/ou une alimentation à fréquences variables. De nouvelles géométries sont aussi envisageables telles que des réacteurs à injection directe de la solution à traiter au niveau du plasma ou bien une dégradation en présence d'un barbotage. Par ailleurs, une analyse HPLC-SM des solutions traitées permettra l'identification des produits de dégradation intermédiaires permettant ainsi l'étude du mécanisme réactionnel de dégradation des polluants organiques.

Références bibliographiques

1. Sareh Rezaei Hosein Abadi, Mohammad Reza Sebzari, Mahmood Hemati, Fatemeh Rekabdar, Toraj Mohammadi. *Desalination.* 2011, Vol. 265, 222-228.

2. Yanqiu Pan, Tingting Wang, Hongmei Sun, Wei Wang. *Sep. Purif. Technol.* 2012, Vol. 89, 78-83.

3. Benítez. F. J, Acero. J. L, Leal. A. I. *Sep. Purif. Technol.* 2006, Vol. 50, 354-364.

4. Bódalo-Santoyo. A, Gómez-Carrasco. J. L, Gómez-Gómez. E, Máximo-Martín. F, Hidalgo-Montesinos. A. M. *Desalination.* 2003, Vol. 155, 101-108.

5. Agenson. K. O, Oh. J. I, Urase. T. *J. Membr. Sci.* 2003, Vol. 225, 91-103.

6. Khan. A. R, Al-Bahri. T. A, Al-Haddad. A. *Water Res.* 1997, Vol. 31, 2102-2112.

7. Wei-ling Sun, Yan-zhi Qu, Qing Yu, Jin-ren Ni. *J. Hazard. Mater.* 2008, Vol. 154, 595-601.

8. Bais. N, Bouzaza. A, Guernion. P. Y, Laplanche. A. *Chem. Eng. Process. Process. Intensif.* 2008, Vol. 47, 316-322.

9. E Lefebvre, B Legube. *Water Res.* 1993, Vol. 27, 433-447.

10. Aguilar. M. I, Sáez. J, Lloréns. M, Soler. A, Ortuño. J. F, Meseguer. V, Fuentes. A. *Chemosphere.* 2005, Vol. 58, 47-56.

11. Navacharoen. A, Vangnai. A. S. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2011, Vol. 65, 818-826.

12. Bautista. L. F, Sanz. R, Molina. M. C, González. N, Sánchez. D. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2009, Vol. 63, 913-922.

13. Wang. J, Liu. G. F, Lu. H, Jin. R. F, Zhou. J. T, Lei. T. M. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2012, Vol. 67, 73-77.

14. B. Nowak, J. Pająk, M. Drozd-Bratkowicz, G. Rymarz. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2011, Vol. 65, 757-767.

15. Shengwei. P, Qixing. Z, Zhang. C, Zhineng. Z. *J. Hazard. Mater.* 2009, Vol. 168, 1490-1496.

16. Huang. X. D, El-Alawi. Y, Gurska. J, Glick. B. R, Greenberg. B. M. *Microchem. J.* 2005, Vol. 81, 139-147.

17. Gerhardt. K. E, Huang. X. D, Glick. B. R, Greenberg. B. M. *Plant Sci.* 2009, Vol. 176, 20-30.

18. Raghu. S, Lee. C. W, Chellammal. S, Palanichamy. S, Basha. C. A. *J. Hazard. Mater.* 2009, Vol. 171, 748-754.

19. Chung-Hsin. W, Chao-Yin. K, Chung-Liang. C. *J. Hazard. Mater.* 2008, Vol. 153, 1052-1058.

20. Qi. H, Sun. D, Chi. G. *J. Environ. Sci.* 2007, Vol. 19, 1136-1140.

21. Laisheng. L, Wanpeng. Z, Pengyi. Z, Ping. L, Qiuyun. Z, Zulin. Z. *Desalination.* 2007, Vol. 207, 114-124.

22. Katsoyiannis. I. A, Canonica. S, Von Gunten. U. *Water Res.* 2011, Vol. 45, 3811-3822.

23. Kim. I, Yamashita. N, Tanaka. H. *Chemosphere.* 2009, Vol. 77, 518-525.

24. Garcia-Segura. S, Garrido. J. A, Rodríguez. R. M, Cabot. P. L, Centellas. F, Arias. C, Brillas. E. *Water Res.* 2012, Vol. In Press, Accepted Manuscript.

25. Oturan. M. A, Oturan. N, Edelahi. M. C, Podvorica. F. I, El Kacemi. K. *Chem. Eng. J.* 2011, Vol. 171, 127-135.

26. Delcroix. J. L,. *Plasma Encycl. Univers.* 429-440.

27. Moussa. D. Université de Rouen. 1999.

28. Hammami. S. Université Tunis El Manar. 2008.

29. Boeing. H. V. Technomic Publ. Co. 1998, 327-332.

30. Marouf-Khelifa. K, Abdelmalek. F, Khelifa. A, Belhadj. M, Addou. A,. *Sep. Purif. Technol.* 2006, Vol. 50, 373-379.

31. Moussa. D, Moras. F, Bensatalli. B, Addou. A,. *Bull. Union. Phys. Fr.* 1999, 223.

32. Benstaali B., Moussa D., Addou A., Brisset J. L. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 1998, Vol. 4, 171-179.

33. Benstaali. B, Boubert. P, Chéron. B. G, Addou. A, Brisset. J. L. *Plasma Chem. Plasma Proc.* 2002, Vol. 22, 553–571.

34. Delair. L, Brisset. J. L, Chéron. B. G. *High Temp. Mater. Proc.* 2001, Vol. 5, 381-402.

35. Ghezzar. M. R, Abdelmalek. F, Belhadj. M, Benderdouche. N, Addou. A,. *Appl. Catal., B.* 2007, Vol. 72, 304-313.

36. Abdelmalek. F, Benstaali. B, Brisset. J. L, Addou. J. L. *Orient. J. Chem.* 2005, Vol. 21, 189-199.

37. Moussa. D, Abdelmalek. F, Benstaali. B, Addou. A, Hnatiuc. A. E, Brisset. J. L. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2002, Vol. 29, 189-199.

38. Yan.J .H, Du. Ch. M, Li. X. D, Sun. X. D, Ni. M. J, Cen. K. F, Cheron. B. G,. *Plasma Sourc. Sci. Technol.* 2005, Vol. 14, 637-644.

39. Lesueur. H, Chernichowski. A. *2639172* France.

40. Czernichowski. A. *Rev. Inst. Fr. Petrol.* 1998, Vol. 53, 163-179.

41. Burlica. R, Kirkpatrick. M. J, Finney W. C, Clark. R. J, Locke. B. R. *J. Electrostat.* 2004, Vol. 62, 309-321.

42. Czernichowski. A,. *Oil. Gas. Sci. Technol.* 1999, Vol. 54, 337-355.

43. Czernichowski. A, Czech. T,. *Pol. J. Appl. Chem.* 1995, Vol. 39, 585-590.

44. Cormier. J. M, Rusu. I,. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2001, Vol. 34, 2798-2803.

45. Moussa. D, Brisset. J. L,. *J. Hazard. Mater.* 2003, Vol. B102, 189.

46. Tsagou-Sobze. E. B, Moussa. D, Doubla. A, Hnatiuc. E, Brisset. J. L,. *J. Hazard. Mater.* 2008, Vol. 152, 446-449.

47. Doubla. A, Laminsi. S, Nzali. S, Njoyim. E, Kamsu-Kom. J, Brisset. J. L,. *Chemosphere.* 2007, Vol. 69, 332-337.

48. Bellakhlal. N, Dachraoui. M. Mater. chem. Phys. 2003, Vol. 82, 484.

49. M'braek. A, Bellakhal. N, Dachraoui. M,. *J. Chem. Res.* 2003, Vol. 3, 281-283.

50. Bellakhal. N, Dachraoui. M. Mater. Chem. Phys. 2004, Vol. 85, 366-369.

51. Depenyou Jr. F, Doubla. A, Laminsi. S, Moussa. D, Brisset. J. L, Le Breton. J. M,. *Corros. Sci.* 2008, Vol. 50, 1422-1432.

52. Moreau. M, Feuilloley. M, Meylheuc. T, Chevalier. S, Orange. N, Brisset. J. L,. *J. Appl. Microb.* 2005, Vol. 98, 1039-1046.

53. Kamgang. J. O, Naitali. M, Herry. J. M; Bellon-Fontaine. M. N, Brisset. J. L, Briandet. R,. *In. Proc. Biofilms.* Arlington, 2005.

54. Siemens. W. *Poggendor's Ann. Phys. Chem.* 1857, Vol. 102, 66-122.

55. Kogelshatz. U. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2003, Vol. 33, 1-46.

56. Adrews. T, Tait. P. G. Phil. Trans. Roy. Soc. 1860, Vol. 150, 113.

57. Buss. K,. Arch. Elektrotech. 1932, Vol. 26, 261.

58. Lagmich. Y. Université Toulouse III-Paul Sabatier. 2007.

59. Chiper. A. S, Simiand. N. B, Jorand. F, Pasquiers. S, Popa. G, Postel. C,. *J. Otpoelectronics Adv. Mater.* 2006, Vol. 8, 208-211.

60. Tao. Z, Jian. L, Wenjun. L, Yuquan. J,. *J. Hazard. Mater.* 2009, Vol. 165, 1258-1260.

61. Ognier. S, Youssef. J, Cavadias. S, Amouroux. J,. *Int. J. Chem. React. Eng.* 2008, Vol. 6.

62. Cormier. J. M, Aubry. O, Khacef. A. NATO-Advanced Study Institue on Plasma Assisted Decontamination of Biological and chemical Agents. Cesme-Izmir: Turquie, 2007.

63. Chen. Z, Mathur. V. K,. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, Vol. 41, 2082-2089.

64. Eliasson. B, Kogelschatz. U, Xue. B, Zhou. L. M,. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, Vol. 37, 3350-3357.

65. Krause. H, Scweiger. B, Schuhmacher. J, Scholl. S, Steinfeld. U,. *Chemosphere.* 2009.

66. Jingwei. F, Zheng. Z, Yabing. S, Jingfei. L, Zhen. W, Lianhong. W, Jianfang. F,. *J. Hazard. Mater.* 2008, Vol. 154, 1081-1089.

67. Jingwei. F, Zheng. Z, Jingfei. L, Kunquan. L, Lianhong. W, Jianfang. F,. *J. Hazard. Mater.* 2009, Vol. 164, 838-846.

68. Zanhua. S, Dexuan. X, Yu. C, Chengxiang. H, Xiaoyu. Z,. *J. Electrostat.* 2008, Vol. 66, 476-481.

69. Young. S. M, Jin. O, Whitehead. J. C,. *Chem. Eng. J.* 2008, Vol. 142, 56-64.

70. Min. X, Yu-Liang. L, Shu-Yong. S, Dai-Hong. L, Yong-Xiang. Y, Xiao-Yan. D,. *Surf. Coat. Technol.* 2008, Vol. 202, 6092-6033.

71. Esena. P, Riccardi. C, Zanini. S, Tontini. M, Poletti. G, Orsini. F. *Surf. Coat. Technol.* 2005, Vol. 200, 664-667.

72. Chaozong. L, Norman. M, Brown. D, Meenan. B. J,. *Surf. Sci.* 2005, Vol. 575, 273-280.

73. Petit-Etienne. C. Université Pierre et Marie Curie. 2007.

74. Schmidt-Szalowski. K, Rzanek-Boroch. Z, Sentek. J, Rymuza. Z, Kusznierewicz. Z, Misiak. M,. *Plasma Polym.* 2000, Vol. 5, 173-190.

75. Rabasso. N. *Chimie Organique, hétéroélements, stratégies de synthèse et chimie organométallique.* DeBoeck, 2006.

76. Cézard. C, Mathieu-Nolf. M,. *EMC. Toxicol. Pathol.* 2005, Vol. 2, 151-162.

77. Mangee. H, Hermann. J, Schauenstein. K,. *Scand. J. Rheumatol.* 1999, Vol. 28, 201-209.

78. Vahlkamp. T, Meijer. A. J, Wilms. J Chamuleau. R. a,. *Clin. Sci.* 1979, Vol. 56, 147-156.

79. Wilms. J, Lub. J, Wever. R,. *Biochim. Biophys. Acta.* 1980, Vol. 589, 324-335.

80. Sivela. S. *Commentations Physico-Mathematical Dissertations.* 1980, Vol. 1, 1-69.

81. Kangawa. T, Mikami. E,. *Appl. Environ. Microbiol.* 1989, Vol. 55, 555-558.

82. Tanji. Y, Kanagawa. T, Mikami. E, . *J. Ferment. Bioeng.* 1989, Vol. 67, 280-285.

83. Gould. W. D, Kanagawa. T,. *J. Gen. Microbiol.* 1992, Vol. 138, 217-221.

84. Adoki. A,. *J. Appl. Sci. Environ. Manage.* 2007, Vol. 11, 53-58.

85. Suylen. G. M. H, Large. P. J, Van Dijken. J. P, Kuenen. J. G,. *J. Gen. Microbiol.* 1987, Vol. 133, 2989-2997.

86. Smith. N. A, Kelly. D. P,. *J. Gen. Microbiol.* 1988, Vol. 134, 1497-1417.

87. Al-Haidary. Y. K, Saleh. J. M,. *J.chem.Soc.* 1988, Vol. 84, 3027-3041.

88. David. P. M,. *World Intellectual Property Organisation, WO/ 1996/028239.*

89. Habibi. M. H, Tangestaininejad. S, Yadollahi. B,. *Appl. Catal., B.* 2001, Vol. 33, 57-63.

90. Naiqiang. Y, Yanfei. Z, Dan. W, Jinping. J, Wenfeng. W, Side. Y,. *Fuel Process. Technol.* 2004, Vol. 85, 1393-1402.

91. Chen. K. C, Wu. J. Y, Liou. D. J, Hwang. S. C. J,. *J. Biotechnol.* 2003, Vol. 101, 57-68.

92. Wesenberg. D, Kyriakides. I, Agathos. S. N,. *Biotechnol. Advances.* 2003, Vol. 22, 161-187.

93. Stolz. A,. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2001, Vol. 56, 69-80.

94. Zhu. C, Wang. L, Kong. L, Yang. X, Wang. L, Zheng. S, Chen. F, MaiZhi. F, Zong. H,. *Chemosphere.* 2000, Vol. 41, 303-309.

95. Vijaya. P. E, Sandhya. S,. *The Environmentalist.* 2003, Vol. 23, 145-149.

96. Buitron. C. L, Quezada. M, Moreno. G,. *Bioresour. Technol.* 2004, Vol. 92, 143-149.

97. Sokmen. M, Allen. D. W, Akkas. F, Kartal. N, Acar. F,. *Water, Air, Soil Pollut.* 2001, Vol. 132, 153-163.

98. Pourbabaee. A. A, Malekzadeh. F, Sarbolouki. M. N, Najafi. F,. *Biotechnol. Bioeng.* 2006, Vol. 93, 631-635.

99. Guyer. G. T, lnce. N. H,. *Ultrason. Sonochem.* 2003, Vol. 10, 235-240.

100. Wong. P, Yuen. P,. *J. Appl. Microbiol.* 1998, Vol. 85, 79-87.

101. Sauer. T, Nero. G. C, Jose. H. J, Moreira. R. F. P. M,. *J. Photochem. Photobiol., A.* 2002, Vol. 149, 147-154.

102. Liu. G, Zhou. J, Wang. J, Song. Z, Qv. Y,. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 2006, Vol. 22, 1069-1074.

103. Song. Z, Zhou. J, Wang. J, Yan. B, Du. C,. *Biotechnol. Lett.* 2003, Vol. 25, 1815-1818.

104. Jadhav. S. U, Kalme. S. D, Govindwar. S. P,. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2008, Vol. 62, 135-142.

105. Eichlerovà. I, Homolka. L, Nerud. F,. *Bioresour. Technol.* 2006, Vol. 97, 2153-2159.

106. Martins. M. A. M, Cardoso. M. H, Queiroz. M. J, Ramalho. M. T, Campos. A. M. O,. *Chemosphere.* 1999, Vol. 38, 2455-2460.

107. Ramalho. P. A, Scholze. H, Cardoso. M. H, Ramalho. M. T, Campos. A. M. O,. *Enzyme Microb. Technol.* 2001, Vol. 31, 848-854.

108. Ramalho. P. A, Cardoso. M. H, Cavaco-Paulo. A, Ramalho. M. T,. *Appl.Environ. Microbiol.* 2004, Vol. 70, 2279-2288.

109. Ge. J, Qu. J,. *Appl. Catal., B.* 2004, Vol. 47, 133-140.

110. Sponza. D. T, lsik. M,. *Enzyme. Microbial. Technol.* 2002, Vol. 31, 102-110.

111. Azmi. W, Sani. R. K, Banerjee. U. C,. *Enzyme Microb. Technol.* 1998, Vol. 22, 185-191.

112. Wong. P, Yuen. P,. *Water Res.* 1996, Vol. 30, 1736-1744.

113. Moutaouakkil. A, Zeroual. Y, Dzayri. F, Talbi. M, Lee. K, Blagen. M,. *Curr. Microbiol.* 2004, Vol. 48, 124-129.

114. Saiful Azhar. S, Ghaniey Liew. A, Suhardy. D, Farizul Hafiz. K, Irfan Hatim. M. D,. *Am. J. Appl Sci.* 2005, Vol. 11, 1499-1503.

115. Robinson. T, McMullan. G, Marchant. R, Nigam. P,. *Bioresour. Technol.* 2001, Vol. 77, 247-255.

116. McKay. G, Porter. J. F, Prasad. G. R,. *Water, Air, Soil Pollut.* 1999, Vol. 114, 423-438.

117. Kannan. N, Meenakshisundaram. M,. *Water, Air, Soil Pollut.* 2002, Vol. 138, 289-305.

118. Bes-Pia. A, Mendoza-Roca. J. A, Alcaina-Miranda. M. I, lborra-Clar. A, Iborra-Clar. M. I,. *Desalination.* 2003, Vol. 157, 73-80.

119. Kone. T, Hanna. K, Abdelmoula. M, Ruby. C, Carteret. C,. *Chemosphere.* 2009, Vol. 75, 212-219.

120. Sahoo. C, Gupta. A. K, Pal. A,. *Desalination.* 2005, Vol. 181, 91-100.

121. Comparelli. R, Cozzoli. P. D, Curri. M. L, Agostiano. A, Mascolo. G, Lovecchio. G,. *Water Sci. Technol.* 2004, Vol. 49, 183-188.

122. Sugiarto. A. T, Ito. S, Ohshima. T, Sato. M, Skalny. J,. *J. Electrostat.* 2003, Vol. 58, 135-145.

123. Arslan. I, Balciogul. I. A, Bahnemann. D. W,. *Dyes Pigm.* 2000, Vol. 47, 207-218.

124. Nam. S, Renganathan. V, Tratnyek. P. G,. *Chemosphere.* 2001, Vol. 45, 59-65.

125. Singh. G, Mahajan. R, Whig. J,. *J.Neurol. Sci.* 1998, Vol. 157, 191-200.

126. Amaya-Chávez. A, López-López. E, Galar-Martínez. M, Gómez-Oliván. L. M, García-Fabila. M. M,. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 2009, Vol. 83, 334-336.

127. Theriot. C. M, Grunden. A. M,. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2011, Vol. 89, 35-43.

128. Deshpande. N. M, Sarnaik. S. S, Paranjpe. S. A, Kanekar. P. P,. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 2004, Vol. 20, 455-462.

129. Bhadbhade. B. J, Dhakephalkar. P. K, Sarnaik.S S, Kanekar. P.P,. *Biotechnol. Lett.* 2002, Vol. 24, 647-650.

130. William Jones. F,. *JAOCS.* 1997, Vol. 74, 10.

131. Guivarch. E, Oturan. N, Oturan. M. A,. *Environ. Chem. Lett.* 2003, Vol. 1, 165-168.

132. Choi. S. S, Seo. S. H, Kang. D. G, Ha. J. H, Cha. H. J,. *Korean. J. Chem. Eng.* 2010, Vol. 27, 900-904.

133. Rani. R, Juwarkar. A,. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2010, Vol. 58, 927-934.

134. Murai. T, Tomizawa. C,. *J. Environ. Sci. Health.* 1976, Vol. B11, 185-197.

135. Freedman. L. D, Doak. G. O,. *Chem. Rev.* 1957, Vol. 57, 479-523.

136. Rodier. J. L'analyse chimique et physico chimique de l'eau. 1977.

137. Pinta. M,. *GAMS.* 1970, Vol. 3, 268.

138. Burlica. R, Kirpatrick. M. J, Locke. B. R. *J. Electrostat.* 2006, Vol. 64, 35-43.

139. Joshi. A. A, Locke. B. R, Arce. P, Finney. W. C. *J. Hazard. Mater.* 1995, Vol. 41, 3-30.

140. Hammami. S, Oturan. N, Bellakhal. N, Dachraoui. M, Oturan. M. A,. *J. Electroanal. Chem.* 2007, Vol. 610, 75-84.

141. Bellakhal. N, Oturan. M. A, Oturan. N, Dachraoui. M,. *Environ. Chem.* 2006, Vol. 5, 345-349.

142. Du. Ch. M, Yan. J. H, Cheron. B. G,. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2007, Vol. 27, 635-646.

143. Abdelmalek. F, Torres. R. A, Combet. E, Pétrier. C, Pulgarinet. C, Addou. A,. *Sep. Purif. Technol.* 2008, Vol. 63, 30-37.

144. NT 106.02. *Protection de l'environnement - rejets d'effluents dans le milieu hydrique.* 1989.

145. Malik. M. A,. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2010, Vol. 30, 21-31.

146. Marouf-Khelifa. K, Abdelmalek. F, Khelifa. A, Addou. A,. *Chemosphere.* 2008, Vol. 70, 1995-2001.

147. Ghezzar. M. R, Abdelmalek. F, Belhadj. M, Benderdouche. N, Addou. A,. *J. Hazard. Mater.* 2009, Vol. 164, 1266-1274.

148. Daneshvar. N, Salari. D, khataee. A. R. *Chemosphere.* 2002, Vol. 48, 393-399.

149. Hao. X .L, Zhou. M. H, Xin. Q, Lei. L. C,. *Chemosphere.* 2007, Vol. 66, 2185-2192.

150. Abdelmalek. F, Gharbi. S, Benstaali. B, Addou. A, Brisset. J. L,. *Water Res.* 2004, Vol. 38, 2339-2347.

151. Hou. M, Li. F, Liu. X, Wang. X, Wan. H,. *J. Hazard. Mater.* 2007, Vol. 145, 305-314.

152. Du. Ch. M, Shi. T. H, Sun. Y. W, Zhuang. X. F,. *J. Hazard. Mater.* 2008, Vol. 154, 1192-1197.

153. Merouani. D. R, Abdelmalek. F, Taleb. F, Martel. M, Semmoud. A, Addou. A. *Arabian J. Chem.* 2011, Vol. In press.

154. Quantifier l'Incertitude dans les Mesures Analytiques, Deuxième édition. *Guide Eurachem / CITAC.* 2000.

155. Dail. M. K, Mezyk. S. P. *J. Phys. Chem. A.* 2010, Vol. 114, 8391–8395.

156. Mededovic. S, Locke. B. R. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007, Vol. 40, 7734–7746.

157. Okuda. M, Tsuruta. T, Katayama. K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009, Vol. 11, 2287–2292.

158. Don Scott. H. Soil Physics: Agricultural and environmental applications. *Iowa State University Press.* 2000.

159. National Institute of Standard. *NDRL/NIST Solution Kinetics Reference database 40, Ver.3.0.* NIST, 1998.

Annexe I

Estimation de la densité d'énergie et du pouvoir de dégradation

$$Densité\ d'énergie\,(J/L) = \frac{Puissance\,(W) \times Durée\ du\ traitement\,(s)}{Volume\ traité\,(L)}$$

$$Pouvoir\ de\ dégradation\,(g/Wh) = \frac{Taux\ de\ dégradation \times C\,(mol/L) \times M\,(g/mol) \times V\,(L)}{Puissance\,(W) \times Durée\ du\ traitement\,(h)}$$

Annexe II

Estimation de l'incertitude

$$Taux\ de\ dégradation\ (\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad ou \quad \frac{Abs_0 - Abs}{Abs_0} \times 100$$

Ainsi l'incertitude composée est estimée selon le guide Eurachem comme suit [154].

$$u_c(Abs) = Taux\,de\,dégradation(\%) \times \sqrt{\left(\frac{\sqrt{u(Abs_0)^2 + u(Abs_x)^2}}{Abs_0 - Abs_x}\right)^2 + \left(\frac{u(Abs_0)}{Abs_0}\right)^2}$$

L'incertitude élargie est alors estimée à

$U = 2 \times u_c(\mathrm{Abs})$ Pour un risque d'erreur égale à 5 %

Le résultat est exprimé comme suit

$$Taux\,de\,dégradation = Taux\,de\,dégradation \pm U\,\%$$

Annexe III

Données bibliographiques pour la modélisation

Constantes	Symbole	Valeur	Référence
Constante diffusion OH°	D1	$2.1\ 10^{-9}$ [m^2/s]	[155]
Constante diffusion H_2O_2	D2	$2.3\ 10^{-9}$ [m^2/s]	[156]
Constante diffusion HO_2°	D3	$2.3\ 10^{-9}$ [m^2/s]	[156]
Constante diffusion O_2	D4	$2.5\ 10^{-9}$ [m^2/s]	[157]
Constante diffusion Polluant	D5	10^{-9} [m^2/s]	
Constante diffusion CO_2	D6	$1.92\ 10^{-9}$ [m^2/s]	[158]
	kd1	$2.7\ 10^{7}$ [L/(mol*s)]	[159]
	keq1	$1.75\ 10^{9}$ [L/(mol)]*exp(-160[K]/T)	[159]
	kd2	$8.3\ 10^{5}$ [L/(mol*s)]	[159]
	kr2	$5.42\ 10^{10}$ [L/(mol*s)]*exp(-19999.9470802235[K]/T)	[159]
	kd3	$6\ 10^{9}$ [L/(mol*s)]	[159]
	kr3	10^{13} [1/s]*exp(-24199.97325145840000 [K]/T)	[159]
	kd4	$0.71\ 10^{10}$ [L/(mol*s)]	[159]
	keq4	$2.89\ 10^{10}$ [L/(mol)]*exp(250[K]/T)	[159]
	kd5	$1.07\ 10^{10}$ [L/(mol*s)]	[159]
	Keq5	$2\ 10^{10}$ [L/mol]	[159]
Coefficient de transfert de masse CO_2	$KgaCO_2$	0.244 [mol/(m^2*s*atm)]	
Pression partielle CO_2	pCO_2	1 [matm]	
Cste d'henry CO_2	$cstCO_2$	0.0266 [atm*m^3/mol]	
Coefficient de transfert de masse OH°	KgaOH°	0.244 [mol/(m^2*s*atm)]	
Pression partielle OH°	pOH°	16 [matm]	
Cste d'henry OH°	cstOH°	0.016 [atm*m^3/mol]	
Concentration du rouge de méthyle	Cpolluant	10^{-6} [mol/L]	