

REPUBLIQUE DU CAMEROUN  
Paix – Travail - Patrie  
\*\*\*\*\*  
UNIVERSITE DE YAOUNDE I  
\*\*\*\*\*  
FACULTE DES SCIENCES  
\*\*\*\*\*  
DEPARTEMENT DE CHIMIE  
INORGANIQUE  
\*\*\*\*\*  
B.P : 812 Yaoundé, Cameroun



REPUBLIC OF CAMEROON  
Peace – Work – Fatherland  
\*\*\*\*\*  
THE UNIVERSITY OF YAOUNDE I  
\*\*\*\*\*  
FACULTY OF SCIENCE  
\*\*\*\*\*  
DEPARTMENT OF INORGANIC  
CHEMISTRY  
\*\*\*\*\*  
P.O. Box: 812 Yaoundé, Cameroon

CENTRE DE RECHERCHE ET DE FORMATION DOCTORALE EN  
SCIENCES, TECHNOLOGIE ET GEOSCIENCES

*Postgraduate School of Science, Technology and Geosciences*

UNITE DE RECHERCHE ET DE FORMATION DOCTORALE EN CHIMIE ET  
APPLICATIONS

*Research and PhD Training Unit in Chemistry and Applications*

LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE ET ANALYTIQUE APPLIQUEE

*Laboratory of Applied, physical and Analytical Chemistry*

**ÉLABORATION PLASMA ASSISTÉE DES REVÊTEMENTS PHOTO-  
ACTIFS POUR LA PHOTO-DÉGRADATION D'AGENTS CHIMIQUES**

*Mémoire rédigé en vue de l'obtention du Diplôme de Master en Chimie*

*Spécialité : Chimie Inorganique*

*Option : Physico-chimie de l'Environnement*

Par :

NGUEPNANG NOUMBISSI Arielle Coralie

Matricule : 19G2191

*Licence en Chimie*

Sous la direction de :

ACAYANKA Elie,

*Maître de Conférences*



Année 2025

REPUBLIQUE DU CAMEROUN

Paix – Travail - Patrie

\*\*\*\*\*

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

\*\*\*\*\*

FACULTE DES SCIENCES

\*\*\*\*\*

DEPARTEMENT DE CHIMIE

INORGANIQUE

\*\*\*\*\*

B.P : 812 Yaoundé, Cameroun



REPUBLIC OF CAMEROON

Peace – Work – Fatherland

\*\*\*\*\*

THE UNIVERSITY OF YAOUNDE I

\*\*\*\*\*

FACULTY OF SCIENCE

\*\*\*\*\*

DEPARTMENT OF INORGANIC

CHEMISTRY

\*\*\*\*\*

P.O. Box: 812 Yaoundé, Cameroon

**CENTRE DE RECHERCHE ET DE FORMATION DOCTORALE EN  
SCIENCES, TECHNOLOGIE ET GEOSCIENCES**

*Postgraduate School of Science, Technology and Geosciences*

**UNITE DE RECHERCHE ET DE FORMATION DOCTORALE EN CHIMIE ET  
APPLICATIONS**

*Research and PhD Training Unit in Chemistry and Applications*

**LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE ET ANALYTIQUE APPLIQUEE**

*Laboratory of Applied, physical and Analytical Chemistry*

**ÉLABORATION PLASMA ASSISTÉE DES REVÊTEMENTS PHOTO-  
ACTIFS POUR LA PHOTO-DÉGRADATION D'AGENTS CHIMIQUES**

*Mémoire rédigé en vue de l'obtention du Diplôme de Master en Chimie*

*Spécialité : Chimie Inorganique*

*Option : Physico-chimie de l'Environnement*

Par :

**NGUEPNANG NOUMBISSI Arielle Coralie**

**Matricule : 19G2191**

*Licence en Chimie*

Sous la direction de :

**ACAYANKA Elie,**

*Maître de Conférences*

**Année 2025**



**DEDICACES**

**Je dédie ce travail,**

*A mes chers parents NGUEPNANG NONO ROGER et NGUEPNANG NONO NICOLE née  
MEKAM*

*Pour tout l'amour que vous me portez, pour votre soutien inconditionnel et vos prières. Puissiez trouver en ce travail l'expression de ma profonde gratitude car c'est le fruit de vos multiples encouragements et sacrifices.*

---

## REMERCIEMENTS

Je remercie le Dieu tout puissant pour toutes ses grâces dans ma vie et pour avoir permis l'accomplissement de cette œuvre. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail :

- ❖ Au Professeur, **NDI JULIUS Nsami**, Chef du Département de Chimie Inorganique de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I, pour les facilités administratives ;
- ❖ Au Professeur **ACAYANKA Elie**, pour m'avoir proposé ce sujet et accepté de le diriger. Je lui suis reconnaissante pour tout ce qu'il a fait pour l'aboutissement de ce travail. Son encadrement scientifique a été précieux ainsi que ses conseils et sa disponibilité ;
- ❖ Au Professeur **KAMGANG YOUNBI Georges**, pour ses multiples conseils, qu'il veuille accepter toute ma reconnaissance ;
- ❖ A tous les Enseignants des Départements de Chimie Inorganique et Organique de l'Université de Yaoundé I, pour leur contribution à ma formation académique ; particulièrement au Professeur **TCHAKOUTE** pour les analyses MEB-EDX et DRX ;
- ❖ Au Docteur **BOYOM Franck** pour toute la diligence qu'il a consenti tout au long de l'élaboration de ce mémoire, pour ses encouragements et ses précieux conseils ;
- ❖ A tous mes aînés de l'équipe de recherche de Physico-Chimie de l'Environnement de l'Université de Yaoundé I plus particulièrement, **Mme VOUFUO YEFOUE Anne Suzie**, **M. MILOH Néhémie**, **M. DIONMBETE Germain**, **M. MINKOULOU Bernard** et **Mme PITAP Mélanie**, pour les conseils et leur assistance pendant les manipulations ;
- ❖ A tous mes camarades de promotion de master, particulièrement à **NGANBE NDJOCK Fabrice**, **NGUETCHA Emilie**, **EMESSI Josiane** et **ABAH Marie** pour leur franche collaboration, leur esprit d'équipe et les discussions constructives partagées ensemble ;
- ❖ A mes frères, sœurs et amis **NGUEPNANG NDJAMEN Andréa**, **ONLA NGUEPNANG Ulrich**, **NGUEPNANG KEMGNE Hazaëlle**, **KAPTUE Freddy**, à **GWONGANG Lenaëlle** et à **SONE MBAH Vidal** pour leur amour et leur soutien inconditionnels ;
- ❖ Aux familles **NDJAMEN Merlin**, **ONLA YEBGA** et **NDJAMEN Armel** pour leur soutien, ainsi qu'aux efforts consentis à mon éducation ;
- ❖ A tous ceux qui de près ou de loin ont contribué d'une manière ou d'une autre à la réalisation de ce travail, je réitère ma gratitude et mes sincères remerciements.

---

## SOMMAIRE

DEDICACES .....	i
REMERCIEMENTS .....	ii
SOMMAIRE .....	iii
LISTE DES ABREVIATIONS .....	v
LISTE DES FIGURES .....	vi
LISTE DES TABLEAUX .....	viii
RESUME.....	ix
ABSTRACT .....	x
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : REVUE DE LA LITERATURE .....	3
I-1. GENERALITES SUR LA POLLUTION DES EAUX .....	3
I-1-1. Définition de pollution des eaux .....	3
I-1-2. Sources et divers types de pollution des eaux.....	3
I-1-3. Paramètres indicateurs de pollution d'une eau .....	4
I-2. GENERALITES SUR LES COLORANTS.....	5
I-2-1. Définition .....	5
I-2-2 Classification des colorants.....	6
I-2-3. Impacts négatifs des colorants .....	8
I-2-4. Cas spécifique : Sel de sodium Orange II.....	9
I-3. GENERALITES SUR LES RESINES ECHANGEUSES D'IONS .....	10
I-3-1. Principe de l'échange d'ions .....	10
I-3-2. Définition de résine échangeuse d'ions .....	10
I-3-3. Domaine d'application des résines échangeuses d'ions .....	11
I-3-4. Grandes familles des résines échangeuses d'ions .....	11
I-4. GENERALITES SUR LES REVETEMENTS DU TiO <sub>2</sub> .....	12
I-4-1. Conditions idéales d'un revêtement.....	12
I-4-2. Différentes méthodes de revêtement du TiO <sub>2</sub> .....	12
I-5. TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX USEES.....	13
I-5-1. Techniques classiques de traitement des eaux usées colorées .....	13
I-5-2. Techniques innovantes de traitement des eaux usées : les procédés d'oxydation avancés (POAs).....	14
CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALES .....	23
II-1. REACTIFS CHIMIQUES ET MATERIELS UTILISES .....	23

II-1-1. Réactifs chimiques utilisés .....	23
II-1-2. Matériels et appareillages utilisés.....	24
II-2. METHODES EXPERIMENTALES .....	25
II-2-1. Synthèse des composites par plasma glidarc .....	25
II-2-2. Techniques de caractérisation des composites .....	28
II-3. METHODES DE TRAITEMENT DE LA SOLUTION D'ORANGE II .....	30
II-3-1. Préparation de la solution d'Orange II .....	30
II-3-2. Techniques d'analyses de l'Orange II .....	30
II-3-3. Etude de la dégradation de l'Orange II à l'aide des composites TiO <sub>2</sub> /résine .....	32
II-3-4. Traitement de l'effluent .....	33
II-4. MODELES CINETIQUES DE DEGRADATION : ETUDE DE L'ORDRE DE LA REACTION .....	34
II-4-1. Cinétique d'ordre 1 .....	34
II-4-2. Cinétique d'ordre 2 .....	35
II-4-3. Modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood .....	35
CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSION .....	37
III-1. CARACTERISATIONS DES COMPOSITES (RT1, RT2).....	37
III-1-1. Point de charge nulle (pH <sub>PCN</sub> ) des composites .....	37
III-1-2. Spectres Infra-Rouge de la résine (R) et des composites (RT1 et RT2) .....	38
III-1-3. Micrographies de la résine (R) et des composites (RT1 et RT2).....	40
III-1-4. Diffractogrammes de rayons X de la résine (R) et des composites (RT1 et RT2) .....	44
III-2. ETUDE DE L'ELIMINATION DE L'ORANGE II.....	45
III-2-1. Optimisation des paramètres .....	45
III-2-2. Etude de la dégradation de l'Orange II par plasma seul.....	48
III-2-3. Etude de la dégradation de l'Orange II par couplage plasma/photocatalyse .....	49
III-2-4. Etude de la dégradation de l'Orange II par photocatalyse à la lumière du soleil. 51	
III-3. MODELISATION DE LA CINETIQUE D'ELIMINATION DE L'ORANGE II.....	54
III-3-1. Cinétique de dégradation par couplage plasma/composite RT1 .....	54
III-3-2. Cinétique de dégradation par couplage plasma/composite RT2 .....	56
III-3-3. Cinétique de dégradation photocatalytique de Langmuir-Hinshelwood.....	57
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES .....	60
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	62
ANNEXES .....	66

---

## LISTE DES ABREVIATIONS

<b>AO7</b>	: Acide orange 7
<b>BC</b>	: Bande de conduction
<b>BV</b>	: Bande de valence
<b>COT</b>	: Carbone organique total
<b>DBO<sub>5</sub></b>	: Demande biologique en oxygène
<b>DCO</b>	: Demande chimique en oxygène
<b>DDP</b>	: Différence de potentiel
<b>DOT</b>	: Demande totale en oxygène
<b>DRX</b>	: Diffractométrie des rayons X
<b>EDS</b>	: Energy-dispersive X-ray Spectroscopy
<b>EDX</b>	: Spectroscopie à rayon X à dispersion d'énergie
<b>IR</b>	: Infra-rouge
<b>MEB</b>	: Microscopie électronique à balayage
<b>MES</b>	: Matières en suspensions
<b>MOX</b>	: Matières oxydables
<b>ORII</b>	: Orange II
<b>PH</b>	: Potentiel d'hydrogène
<b>POAs</b>	: Procédés d'oxydation avancés
<b>RT1</b>	: Composite Résine/TiO <sub>2</sub> par la méthode 1
<b>RT2</b>	: Composite Résine/TiO <sub>2</sub> par la méthode 2
<b>SPC</b>	: Sous-produits de chloration

---

## LISTE DES FIGURES

Figure 1: Structure moléculaire du sel de sodium Orange II .....	9
Figure 2: Microbilles de résine échangeuse d'ions .....	10
Figure 3: Caractéristiques du radical OH• .....	14
Figure 4: Schéma simplifié du mécanisme de dégradation photocatalytique .....	17
Figure 5: Plasma naturel (a); Plasma artificiel (Glidarc) (b).....	19
Figure 6: Dispositif expérimental de création du plasma type « Glidarc ».....	19
Figure 7: Températures des électrons $T_e$ et des espèces lourdes $T_g$ dans un plasma en fonction de la pression .....	20
Figure 8: Phases caractéristiques de l'évolution de la décharge Glidarc.....	22
Figure 9: Tautomérie azo-hydrazone de l'Orange II.....	24
Figure 10: Schéma du dispositif expérimental du type « Glidarc » .....	26
Figure 11: Composite RT1 après synthèse au plasma puis séchage .....	27
Figure 12: Composite RT2 après synthèse au plasma puis séchage .....	28
Figure 13: Courbe d'étalonnage de l'Orange II .....	31
Figure 14: Point de charge nulle ( $pH_{PCN}$ ) des composites (RT1 et RT2).....	37
Figure 15: Spectres Infra-rouge de la résine (R) et des composites (RT1 et RT2).....	38
Figure 16: Micrographies et Cartographies de la résine (a), du composite RT1(b) et du composite RT2 (c). .....	41
Figure 17: Spectres à rayon X à dispersion d'énergie de la résine seule (a), du composite RT1 (b) et du composite RT2 (c). .....	42
Figure 18: Diffractogrammes de rayons X de la résine (R) et des composites ( RT1 et RT2).44	
Figure 19: Influence de la concentration initiale de l'Orange II. ....	45
Figure 20: Influence du pH sur la dégradation de l'Orange II. ....	46
Figure 21: Taux de dégradation de la solution d'Orange II en fonction de la masse des composites. ....	47
Figure 22: Influence du temps de contact sur la dégradation de l'Orange II par plasma seul. 48	
Figure 23: Spectres UV-Visible de l'Orange II traité au plasma en l'absence de composite. .49	
Figure 24: Influence du temps de contact sur la dégradation de l'Orange II par couplage plasma/ photocatalyse avec le composite RT1(a) et le composite RT2 (b) .....	50

---

Figure 25: Spectre UV-Visible de l'Orange II traité au plasma en présence des composites RT1 (a) et RT2 (b).....	51
Figure 26: Influence du pH à la lumière du soleil.....	52
Figure 27: Influence de la masse des composites RT1 et RT2. ....	53
Figure 28: Influence du temps de contact sur la dégradation de l'Orange II par photocatalyse à la lumière du soleil avec le composite RT1(a) et le composite RT2 (b). ....	53
Figure 29: Modélisation de la cinétique de dégradation de l'Orange II avec le composite RT1 : cinétique d'ordre 1 (a) et d'ordre 2 (b).....	55
Figure 30: Modélisation de la cinétique de dégradation de l'Orange II avec le composite RT2 : cinétique d'ordre 1 (a) et d'ordre 2 (b).....	56
Figure 31: Ln C en fonction du temps d'irradiation pour l'Orange II à différentes concentrations initiales. ....	57
Figure 32: Relation entre $1/K_{app}$ et différentes concentrations initiales d'Orange II. ....	58

---

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I: Types de pollution et leurs sources .....	4
Tableau II: Principaux groupements chromophores et auxochromes .....	5
Tableau III: Classification des colorants selon leur structure chimique .....	6
Tableau IV: Classification tinctoriale des colorants .....	7
Tableau V: Propriétés chimiques et physiques du sel de sodium Orange II .....	10
Tableau VI: Grandes familles des résines échangeuses d'ions .....	11
Tableau VII: Techniques classiques de traitement des eaux usées .....	13
Tableau VIII: Classification des procédés d'oxydation avancés .....	15
Tableau IX: Caractéristiques du dioxyde de titane .....	18
Tableau X: Caractéristiques des produits chimiques .....	23
Tableau XI: Fréquences d'absorption dans l'Infra-rouge de la résine (R) et des composites (RT1 et RT2).....	39
Tableau XII: Teneurs massiques des différents éléments présents dans la résine (R) et les composites (RT1 et RT2).....	43
Tableau XIII: Paramètres cinétiques de dégradation de l'Orange II avec le composite RT1..	55
Tableau XIV: Paramètres cinétiques de dégradation de l'Orange II avec le composite RT2..	56
Tableau XV: Analyse cinétique par Langmuir-Hinshelwood.....	58

---

## RESUME

Le présent travail porte sur la synthèse d'un composite par dépôt des particules de titane dioxyde sur une résine échangeuse de cations pour une application dans la dépollution d'un effluent chargé d'un polluant organique (Orange II). Pour y parvenir, le composite a été synthétisé par plasma arc glissant à l'aide d'une solution précurseur de  $TiCl_3$  et la résine jouant le rôle de support par deux méthodes différentes afin de déterminer la méthode de synthèse la plus adéquate. Les composites synthétisés ont été caractérisés par la Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX), la spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier (IRTF) et la Diffractométrie de rayons X (DRX). Les résultats de l'IRTF révèlent la présence d'un nouveau pic sur le spectre IR des composites attribué à la vibration de la liaison Ti-O tandis que la MEB-EDX montre une augmentation de l'intensité du pic du Ti sur les spectre EDX des composites ; les résultats de la DRX indiquent que la phase amorphe de la résine domine sur les phases cristallines du  $TiO_2$ . Ces résultats confirment ainsi que le  $TiO_2$  est bien présent dans les composites obtenus et s'est incrusté à la surface des billes de la résine. Le point de charge nulle des composites indique qu'ils n'ont pas de pH auquel leur charge surfacique est nulle et sont chargés négativement dans la gamme de pH de 2 à 10. Les différentes études effectuées ont permis de déterminer les paramètres optimaux de dégradation du polluant Orange II par irradiation plasma et par la lumière du soleil. Les résultats obtenus du couplage plasma/photocatalyse rapportent des taux de dégradation de 90,30% avec le composite résine/ $TiO_2$  produit par synthèse in-situ au plasma (RT1) et de 58,55% avec le composite résine/ $TiO_2$  obtenu par imprégnation (RT2) contre 38,94% par traitement plasma seul, confirmant ainsi que la méthode de synthèse in-situ au plasma du composite est la plus adaptée. Lors du couplage photocatalyse/lumière du soleil il a été obtenu avec le composite RT1 un taux de dégradation de 15,13% et de 12,59% avec le composite RT2 au bout de 60 minutes. Ces résultats montrent que pour une même concentration d'Orange II (30 mg/L) et pour un temps de traitement de 60 minutes, les composites donnent une meilleure élimination du polluant par irradiation plasma. Les études cinétiques effectuées permettent de comprendre les mécanismes impliqués dans la dégradation de l'Orange II et indiquent que la dégradation avec le composite RT1 suit le modèle cinétique d'ordre 1 et avec le composite RT2 le modèle cinétique d'ordre 2. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood montre que le phénomène de photodégradation domine sur celui d'adsorption.

**Mots clés :** *Plasma glidarc, Revêtements photo-actifs, Photodégradation, Résine cationique, Orange II.*

---

## ABSTRACT

The present work concerns the synthesis of a composite by deposition of titanium dioxide particles on a cation-exchanging resin for an application in the depollution of an effluent loaded with an organic pollutant (Orange II). To achieve this, the composite was synthesized by sliding arc plasma using a precursor solution of  $\text{TiCl}_3$  and the resin acting as a support by two different methods in order to determine the most appropriate synthesis method. The synthesized composites were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) coupled with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (IRTF) and X-ray Diffraction (XDR). The results of the IRTF reveal the presence of a new peak on the IR spectrum of composites attributed to the vibration of the Ti-O bond while the MEB-EDS shows an increase in the intensity of the Ti peak on the EDS spectra of the composites; the results of the XDR indicate that the amorphous phase of the resin dominates the crystalline phases of the  $\text{TiO}_2$ . These results thus confirm that  $\text{TiO}_2$  is present in the composites obtained and is encrusted on the surface of the resin balls. The zero charge point of the composites indicates that they do not have a pH at which their surface load is zero and are negatively charged in the pH range of 2 to 10. The various studies carried out have made it possible to determine the optimal parameters of degradation of the Orange II pollutant by plasma irradiation and by sunlight. The results obtained from the plasma/photocatalysis coupling show degradation rates of 90.30% with the resin/ $\text{TiO}_2$  composite produced by in-situ plasma synthesis (RT1) and 58.55% with the resin/ $\text{TiO}_2$  composite obtained by impregnation (RT2) compared to 38.94% by plasma treatment alone, thus confirming that the method for synthesizing the composite in situ with plasma is the most suitable. During the photocatalysis/sunlight coupling, a degradation rate of 15.13% and 12.59% with the RT2 composite was obtained with the RT1 composite after 60 minutes. These results show that for the same concentration of Orange II (30 mg/L) and for a treatment time of 60 minutes, the composites give better removal rates of the pollutant by plasma irradiation. The kinetic studies carried out make it possible to understand the mechanisms involved in the degradation of Orange II and indicate that the degradation with the RT1 composite follows the 1st order kinetic model and with the RT2 composite the 2nd kinetic model. The Langmuir-Hinshelwood model shows that the phenomenon of photodegradation dominates over that of adsorption.

**Keywords:** Glidarc plasma, Photo-active coatings, Photodegradation, Cationic resin, Orange II.

**INTRODUCTION  
GENERALE**

---

## INTRODUCTION GENERALE

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités agro-industrielles et même urbaines engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces dernières génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans l'eau mettant ainsi en péril l'équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Ces substances chimiques (antibiotiques, colorants, pesticides, hormones et dérivés hormonaux, etc.) sont souvent difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau [1]. Les industries du textile, d'impression, de fabrication des colorants, du papier, etc sont très gourmandes en eaux et génèrent ainsi une quantité importante d'effluents contenant divers types de colorants synthétiques connus pour être une source majeure de pollution environnementale car sont toxiques, cancérigènes et susceptibles d'interférer avec le système hormonal des êtres vivants [2]. C'est le cas du sel de sodium Orange II colorant faisant parti de la gamme des colorants azoïques utilisé pour la teinture du cuir et du papier, provoquant une irritation de la peau ; des yeux et des voies respiratoires d'où la nécessité de traiter au préalable les effluents chargés de ce dernier avant de les rejeter dans le milieu naturel [3,4].

Dans le but de faire face à ces effluents pollués, des méthodes classiques de dépollution des eaux ont vu le jour. Cependant, l'application de ces méthodes ne s'avère pas toujours avantageuse en raison de certaines limitations telles que : la formation des sous-produits dangereux et les besoins énergétiques élevés. En plus elles se révèlent peu efficaces face à certains types de pollution dits polluants émergents. Pour cela, les procédés d'oxydation avancées (POAs) s'imposent comme une solution alternative offrant des possibilités très intéressantes [3,5]. Ces derniers mettent en jeu des radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\bullet$  oxydants très puissants et non spécifiques, susceptibles de minéraliser la totalité des polluants organiques en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  ou du moins de les transformer en composés biodégradables en utilisant un dispositif de génération in-situ en milieu aqueux de ces intermédiaires radicalaires. Ce processus rend ainsi possible le traitement des effluents aqueux contenant des polluants réfractaires ; c'est le cas par exemple de la technique de décharge électrique glissante utilisant le plasma de type Glidarc [5,6].

La photocatalyse hétérogène faisant également partie des POAs a récemment attiré une grande attention en raison de son grand potentiel de minéralisation à température et à

pression ambiante d'une large gamme de polluants récalcitrants ; à cet effet divers photocatalyseurs ont été développés et évalués en termes de dégradation des polluants provenant du système aqueux ou gazeux parmi lesquels le  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ . Cependant, l'utilisation de ces derniers en suspension ne s'avère pas toujours efficace car les photocatalyseurs présents sous formes de nanoparticules ont tendance à s'agréger en grosses particules et entraînent une faible efficacité de photoréaction. Pour résoudre ce problème, une approche efficace serait de fabriquer des photocatalyseurs hybrides en imprégnant les particules inorganiques sur divers matériaux de support notamment la céramique [7], le verre [8], du charbon actif [9], les billes de résines échangeuses d'ion [10].

Ces dernières années, les billes de résines échangeuses d'ion se sont révélées être d'excellentes alternatives pour encapsuler les nanoparticules inorganiques comme le titane dioxyde pour une réduction très efficace des polluants organiques et inorganiques. Elles présentent l'avantage d'avoir une grande surface spécifique et un volume poreux suffisant pour piéger les particules inorganiques [10].

L'objectif de ce travail est d'élaborer un composite à base d'une résine échangeuse de cation et du  $\text{TiO}_2$  par plasma d'arc glissant et l'appliquer dans la dégradation photocatalytique du colorant Orange II. Plus spécifiquement, il s'agira de synthétiser les composites par plasma arc glissant par la méthode de production in-situ et par imprégnation, de caractériser les composites obtenus et en fin de procéder à un couplage photocatalyse/plasma et photocatalyse/lumière du soleil. Ces couplages permettront non seulement d'apprécier l'efficacité énergétique importante de la méthode mais également de réduire le temps de traitement du colorant et optimiser le taux de dégradation de ce dernier.

Le mémoire est subdivisé en trois chapitres :

- **Le premier chapitre** traite de la revue de littérature présentant les généralités sur la pollution de l'eau, les généralités sur les colorants, les généralités sur les résines échangeuses d'ions et sur les revêtements et les techniques de traitement des eaux usées.
- **Le deuxième chapitre** est consacré aux matériels et méthodes expérimentales.
- **Le troisième chapitre** sera dédié à la présentation des résultats obtenus ainsi qu'à leurs interprétations.

Une conclusion générale résumera l'ensemble des résultats obtenus au cours de ce travail, suivie des perspectives.

**CHAPITRE I : REVUE DE LA  
LITTERATURE**

Ce premier chapitre traite de la revue de littérature présentant les généralités sur la pollution de l'eau, sur les colorants, sur les résines échangeuses d'ions et sur les revêtements et présente également les techniques de traitement des eaux usées.

## **I-1. GENERALITES SUR LA POLLUTION DES EAUX**

### **I-1-1. Définition de pollution des eaux**

Les cours d'eau ont une capacité naturelle d'épuration, mais cette capacité à pour effet de consommer l'oxygène de la rivière, ce qui n'est pas sans conséquences sur la faune et la flore aquatiques ; lorsque l'importance du rejet excède la capacité d'autoépuration du cours d'eau, la détérioration de l'environnement peut être durable [2]. La pollution de l'eau est la dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique des qualités naturelles des eaux, par ajout des déchets ou sous-produits solides, liquides ou gazeux d'origines diverses [11].

### **I-1-2. Sources et divers types de pollution des eaux**

La pollution de l'eau a essentiellement deux origines : naturelle et anthropique. Lorsque la source de pollution est connue on parle de pollution ponctuelle (exemple : les rejets d'effluents industriels) et lorsqu'elle est difficile à localiser on parle de pollution diffuse [12].

#### **I-1-2-1 Sources naturelles**

Elles sont dues aux phénomènes naturels comme les glissements de terrain, les ouragans, l'érosion qui par l'usure des roches entraîne les éléments toxiques tels que les métaux lourds dans l'eau, les éruptions volcaniques qui entraînent des coulées de laves dans l'eau de façon à engendrer des concentrations inhabituelles en métaux toxiques dans cette dernière.

#### **I-1-2-2. Sources anthropiques**

Elles sont dues aux activités humaines et de ses besoins à vouloir simplifier la vie à travers les innovations technologiques et scientifiques. Elles se subdivisent en trois catégories :

- La pollution domestique : due principalement aux rejets domestiques (eaux de lavages, huiles de vidanges, matières fécales, etc.). C'est la cause principale de l'augmentation du phosphore dans les eaux usées.
- La pollution agricole est caractérisée par l'utilisation abusive d'engrais chimiques et des pesticides, qui chargent les nappes phréatiques en phosphates et en nitrates.
- La pollution industrielle est liée au développement de l'industrie et surtout à la variété des activités industrielles [12, 13].

### I-1-2-3. Divers types de pollution

En fonction du type de polluant, ces deux sources donnent naissance à divers types de pollution à savoir la pollution chimique, physique et biologique. **Le tableau I** ci-dessous représente les différents types de pollution.

**Tableau I: Types de pollution et leurs sources [5].**

TYPE DE POLLUTION		NATURE DU POLLUANT	SOURCES DE POLLUTION
<b>Pollution physique</b>	Pollution thermique	Rejets d'eau chaude	Centrales thermiques
	Pollution radioactive	Radio-isotopes	Installations nucléaires
	Pollution mécanique	Matières plastiques, boues, solides flottants	Déchets urbains et domestiques
<b>Pollution chimique</b>	Matières organiques	Glucides, Lipides, Protides	Effluents domestiques, agroalimentaires
	Fertilisants	Nitrates, Phosphates, Ammoniac	Agriculture, lessive, élevage, pisciculture
	Pesticides	Insecticides, herbicides, fongicides	Agriculture, industries
	Métaux et métalloïdes	Mercuré, cadmium, plomb, arsenic, aluminium, etc.	Industries, Agriculture, pluies acides, combustion
	Organochlorés	PCB(Polychlorobiphényles), solvants	industries
	Composés organiques de synthèses	Nombreuses molécules et colorants	Industrie textile, de tannerie, ancre, coloration papier et nylon
	Détergents	Agents tensioactifs	Effluents domestiques
	Hydrocarbures	Pétroles et dérivés	Industries pétroliers, et de transports
<b>Pollution biologique</b>		Bactéries, virus, Champignons, parasites	Effluents urbains et d'élevage (pisciculture, et de transport)

### I-1-3. Paramètres indicateurs de pollution d'une eau

Les paramètres permettant de caractériser la pollution d'une eau sont les suivants [14] :

- **Les paramètres physico-chimiques** : ils sont en relation avec la structure naturelle des eaux ; entre autre on peut citer **le pH, la conductivité** (qui permet d'évaluer la quantité d'espèces ioniques présente dans l'effluent), **les matières en suspension (MES), la température**.
- **Les paramètres organoleptiques** : ils sont perceptibles grâce aux organes de sens. Il s'agit de la couleur, l'odeur, le goût, la turbidité.

- **Les paramètres liés à la teneur en oxygène** : ils sont liés à la matière organique ; nous pouvons citer : la Demande Chimique en Oxygène (DCO), la Demande Biologique en Oxygène (DBO<sub>5</sub>), la Demande Totale en Oxygène (DTO) et le Carbone Organique Total (COT).

## I-2. GENERALITES SUR LES COLORANTS

### I-2-1. Définition

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il peut être d'origine naturelle ou synthétique ; les colorants naturels sont ceux extraits d'une source naturelle telle que les animaux, les fleurs, les racines, les mollusques, les minéraux, etc. L'utilisation des colorants naturels est avantageuse car ils sont relativement non toxiques et renouvelables dans la nature, mais leur utilisation n'est pas rentable dans le contexte industriel et ne donne pas une teinte uniforme par rapport aux colorants synthétiques [15]. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre du visible (380 - 750 nm). Les groupements chromophores sont responsables de la couleur du colorant et peuvent être des groupes aromatiques, comportant des liaisons non-liantes ou des complexes de métaux de transition. La molécule colorante est appelée chromogène. D'autres groupes d'atomes du chromogène influencent l'intensité de la coloration et fixent avec efficacité le colorant sur le support : ils sont appelés groupements auxochromes [1, 16]. Le tableau II regroupe les différents groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.

**Tableau II: Principaux groupements chromophores et auxochromes[16].**

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre et est à l'origine des

principales difficultés rencontrées lors du traitement. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [17].

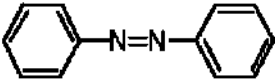
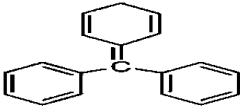
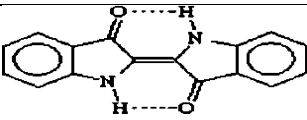
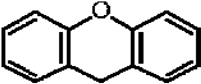
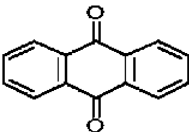
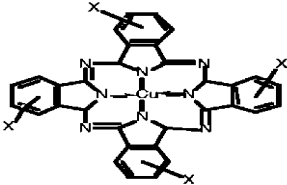
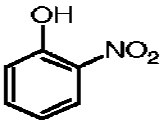
### I-2-2 Classification des colorants

Les colorants synthétiques peuvent être repartis selon deux systèmes de classification ; l'un est basé sur la structure chimique et l'autre repose sur le mode d'utilisation et d'application du colorant aux différents substrats.

#### I-2-2-1. Classification chimique

Elle repose essentiellement sur la nature du groupement chromophore. **Le tableau III** représente le classement des colorants selon leur structure chimique.

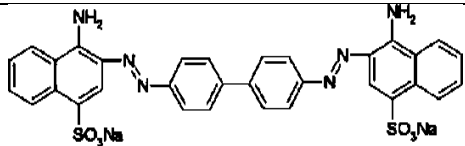
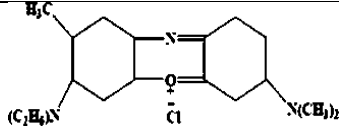
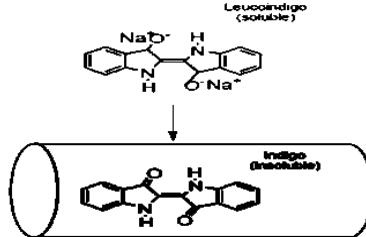
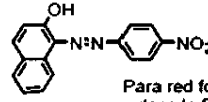
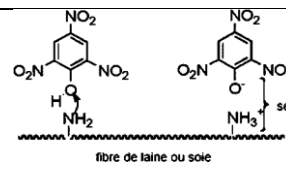
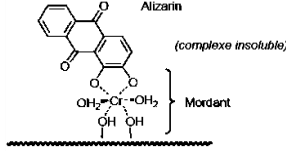
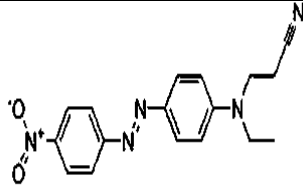
**Tableau III: Classification des colorants selon leur structure chimique [1, 16].**

Classe de colorants	Groupements Caractéristiques
Les colorants azoïques	
Les colorants triphénylméthanes	
Les colorants indigoïdes	
Les colorants xanthènes	
Les colorants anthraquinoniques	
Les colorants métallifères ( colorants phtalocyanines)	
Les colorants nitrés et nitrosés	

**I-2-2-2. Classification tinctoriale**

Elle repose sur la nature du groupe auxochrome qui détermine le type de la liaison colorant-substrat. **Le tableau IV** représente le classement des colorants selon leur affinité avec le matériau.

**Tableau IV: Classification tinctoriale des colorants [1, 16, 18].**

Classe de colorants	application	Exemple
<b>Colorants acides ou anioniques</b>	-polyamide -laine, soie -fibres acryliques ; nylon	 Structure du rouge congo
<b>Colorants basiques ou cationiques</b>	-fibres acryliques -polyamide	 Structure du bleu capri
<b>Les colorants de cuve</b>	teinture et l'impression du coton et de fibres cellulosiques, polyamide, de polyester	
<b>Colorants développés ou azoïques insolubles</b>	fibres cellulosiques	 Para red formé dans la fibre
<b>Les colorants directs ou substantifs</b>	viscose, le lin, le jute, la soie, les fibres polyamides et le coton	 fibre de laine ou soie
<b>Les colorants à mordants</b>	Laine, soie	 Alizarin (complexe insoluble) Mordant
<b>Les colorants dispersés</b>	Polyester, fibres cellulosiques, fibres de polyamide et d'acrylique	

### **I-2-3. Impacts négatifs des colorants**

Les eaux usées colorées rejetées par les industries dans le milieu naturel constituent une source dramatique de pollution et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger certain pour l'homme et les écosystèmes.

#### **I-2-3-1. Impact des colorants sur l'environnement**

**L'eutrophisation** : C'est la modification et la dégradation d'un milieu aquatique, liées en général à un apport excessif de substances nutritives (azote provenant surtout des nitrates agricoles et des eaux usées, et phosphore, provenant surtout des phosphates), qui augmentent la production d'algues et d'espèces aquatiques [19]. Sous l'action des micro-organismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux constituent des substances nutritives pour les micro-organismes. Introduits en quantité importante, ils provoquent une prolifération anarchique d'algues dans les rivières et les eaux stagnantes ce qui se traduit par un appauvrissement en oxygène du fait de l'inhibition de la photosynthèse en profondeur [20].

**La sous-oxygénation** : Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène [21].

**L'odeur, la couleur, la turbidité** : l'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, de prolifération bactérienne, d'odeurs pestilentielles et de colorations anormales. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [19].

**La persistance** : En raison de leur usage spécifique, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères de stabilité qui en font des composés réfractaires aux dégradations biologiques naturelles [20]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique : les composés insaturés sont moins persistants que les saturés, les alcanes sont moins persistants que les aromatiques, la persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants, les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants [16].

### I-2-3-2. Impact des colorants sur la santé

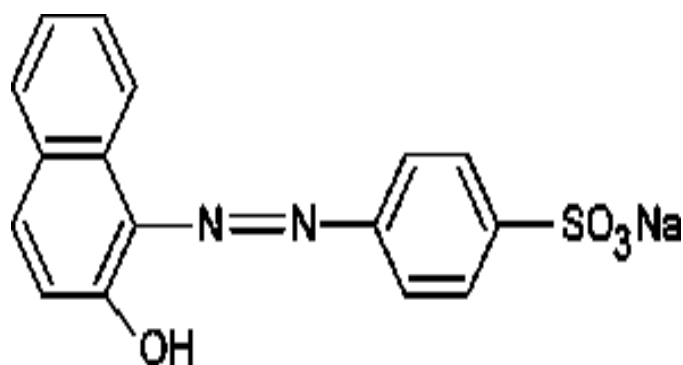
**Effet cancérigène :** Les colorants peuvent se décomposer en d'autres composés plus toxiques sous l'action des micro-organismes : des amines cancérigènes par rupture de la liaison azo chez les azoïques [22] ou des leuco dérivés pour les triphénylméthanés [23].

**La bioaccumulation :** Elle désigne la capacité des organismes à absorber et concentrer dans tout ou une partie de leur organisme (partie vivante ou inerte telle que l'écorce ou le bois de l'arbre) certaines substances chimiques ; éventuellement rares dans l'environnement. Chez un même organisme, cette capacité peut fortement varier selon l'âge et l'état de santé, ou selon des facteurs externes (saison, teneur du milieu en nutriments ou co-facteurs) [19]. Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance telle qu'un colorant, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [5].

**Les sous-produits de chloration :** Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanés pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'Homme [19].

### I-2-4. Cas spécifique : Sel de sodium Orange II

Le sel de sodium Orange II est un colorant faisant partie des colorants azoïques ; il est utilisé dans l'industrie du textile et du papier. Sa structure chimique est représentée par la *figure 1*.



*Figure 1: Structure moléculaire du sel de sodium Orange II [24].*

Les propriétés chimiques et physiques de l'Orange II sont présentées dans le **tableau V** suivant :

**Tableau V: Propriétés chimiques et physiques du sel de sodium Orange II [16, 25].**

Nom UICPA	4-[(2E)-2-(oxonaphtalène-1-ylidène)hydrazinyl] benzènesulfonate de sodium
Synonymes	Acide Orange 7; Sodium4-[(2-hydroxy-1-naphtyl) azobenzènesulfonate]
Formule chimique	$C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$
Masse moléculaire	350.32 g/mol
Longueur d'onde	480 nm
Aspect physique	Poudre orange vif
Point de fusion	164°C
Pureté	>85%

### I-3. GENERALITES SUR LES RESINES ECHANGEUSES D'IONS

#### I-3-1. Principe de l'échange d'ions

Le principe de l'échange ionique repose sur l'attraction électrostatique entre les ions dissous dans l'eau et les groupes fonctionnels présents dans les résines. Pendant le processus de traitement, les ions d'une charge donnée (cations ou anions) présents dans une solution sont adsorbés sur un matériau solide (l'échangeur d'ions) et sont remplacés par des quantités équivalentes d'autres ions de la même charge libérés par le solide [26].

#### I-3-2. Définition de résine échangeuse d'ions

Une résine échangeuse d'ions peut être définie comme étant un polymère agissant comme milieu permettant l'échange d'ions. Il s'agit d'une structure de support, ou matrice, qui se présente le plus souvent sous la forme de microbilles insolubles de 0,25 à 0,5 mm de diamètre, de couleur blanche à jaune pâle, produites à partir de composés organiques polymérisés ; ces microbilles sont généralement poreuses, d'où une surface spécifique élevée, répartie à la fois à la surface et à l'intérieur de chaque microbille. [26, 27]. (*Figure 2*)



**Figure 2: Microbilles de résine échangeuse d'ions.**

### I-3-3. Domaine d'application des résines échangeuses d'ions

- **Traitement des eaux** : adoucissement, décarbonatation, déminéralisation, dépollution ;
- **Industrie alimentaire** : décalcification des jus sucrés, décoloration du sirop de sucre ;
- **Industrie chimique** : récupération ou l'élimination des métaux, purification du cobalt ;
- **Industrie métallurgique** : Traitement de surface des pièces métalliques ;
- **En catalyse** : comme catalyseur à la fois à la place de catalyseurs homogènes tel que l'acide sulfurique et aussi pour immobiliser les catalyseurs métalliques [27].

### I-3-4. Grandes familles des résines échangeuses d'ions

Les résines échangeuses d'ions sont classées en deux catégories en fonction de la nature des ions qui vont être échangés. Si elle échange un cation, elle est appelée résine cationique et si elle échange un anion elle est appelée résine anionique. En fonction du groupe fonctionnel on distingue 4 types de résines échangeuses d'ions. Le **tableau VI** représente les différents types de résines et leurs caractéristiques.

**Tableau VI: Grandes familles des résines échangeuses d'ions [26].**

Type de résine	Groupements fonctionnels	Ions éliminés	Exemples
Résines cationiques d'acide fort	Acide sulfonique (-S(=O) <sub>2</sub> -OH)	Les cations	Dowex <sup>(R)</sup> 50WX8-200
Résines cationiques d'acide faible	Acide carboxylique (-COOH)	Les cations associés aux bicarbonates	Amberlite IRC 86, Lewatit CNP
Résines anioniques de base forte	Ammonium quaternaire (-NR <sup>3+</sup> )	Tous les anions	Amberlite IRA 402
Résines anioniques de base faible	Amine primaire (-NH <sub>2</sub> ), Secondaire (-NHR), ou tertiaire (-NRR')	Les anions des acides forts ( sulfates , nitrates et chlorures)	Amberlite IRA 67

**NB :** Les résines échangeuses d'ions sont insolubles ce qui les rend compatibles avec l'environnement puisque le cycle chargement/ régénération /rechargement permet de les utiliser pendant plusieurs années. La régénération est réalisée à l'aide de régénérants par différentes méthodes, telles que le lavage avec des solutions acides (acide chlorhydrique ou sulfurique) ou alcalines, en fonction de la nature des ions et des résines utilisées

#### I-4. GENERALITES SUR LES REVETEMENTS DU TiO<sub>2</sub>

Le revêtement peut être défini comme étant une opération au cours de laquelle une couche d'une substance est déposée sur un support modifiant ainsi ses propriétés de surface [28]. En générale, il est supposé qu'un bon support catalytique à base de titane doit posséder les caractéristiques suivantes [29] :

- Etre transparent aux rayons UV et être chimiquement inerte ;
- Avoir une grande surface de contact avec le photocatalyseur permettant l'établissement de liaisons physico-chimiques avec les particules de TiO<sub>2</sub> sans affecter la réactivité de ce dernier ;
- L'ensemble support/photocatalyseur doit posséder une bonne capacité d'adsorption des composés organiques à dégrader ;
- Etre dans une configuration physique qui favorise la séparation liquide/solide ;

##### I-4-1. Conditions idéales d'un revêtement

Du point de vue revêtement, les conditions idéales sont principalement :

- Une bonne adhérence catalyseur/support, avec une forte résistance aux effets mécaniques particules/particules et particules/fluide dans l'environnement du réacteur, permettant d'éviter le broyage et/ou le détachement de particules de catalyseur du support [30],
- La conservation de l'activité du catalyseur par le processus de revêtement du support.

##### I-4-2. Différentes méthodes de revêtement du TiO<sub>2</sub>

Pour fixer le TiO<sub>2</sub> sur un support approprié, deux voies principales ont été mises sur pied dont la première consiste à fixer le catalyseur en partant d'un matériau déjà à l'état solide par la méthode **PMTP (Previed Made Titanium Powder)**, et la deuxième est basée sur la production in situ du catalyseur à partir d'un précurseur par la méthode sol-gel ou la méthode de déposition chimique en phase vapeur ou encore par greffage [29].

- **La méthode sol-gel** : Elle est la plus couramment utilisée et consiste à utiliser un gel de TiO<sub>2</sub> pour revêtir les supports ; les gels sont préalablement obtenus par hydrolyse d'un alkoxyde soit dans un solvant organique, soit dans un excès d'eau qui joue en même temps le rôle de solvant et de réactif [31].
- **La méthode de dépôt en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition)** : Les précurseurs les plus utilisés sont les alkoxydes de titane (isopropoxyde, isobutoxyde,

éthoxyde) et quelques fois le  $TiCl_4$ . Ces composés sont chauffés et vaporisés (sous pression réduite) puis acheminés dans un réacteur contenant le support. L'utilisation d'un gaz vecteur (principalement le  $N_2$ ) permet de contrôler la pression et le transport du précurseur sous forme de gaz entre les différents compartiments utilisés pour le procédé [32].

- **La méthode par greffage :** Elle consiste à fixer des molécules ou des particules sur une surface en créant des liaisons chimiques entre elles [33].

## I-5. TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX USEES

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent des techniques de dépollution adaptées.

### I-5-1. Techniques classiques de traitement des eaux usées colorées

Ces techniques sont divisées en 3 types à savoir : le traitement physique, chimique et biologique. Le **tableau VII** ci-dessous représente les différentes techniques et leurs caractéristiques.

**Tableau VII: Techniques classiques de traitement des eaux usées [34-38].**

Types de procédés	Caractéristiques	exemples
<b>Procédés physiques</b>	Ils permettent de séparer des molécules ou des espèces ioniques indésirables de leur environnement liquide mettant en œuvre diverses techniques séparatives n'impliquant généralement pas de réaction chimique.	-La filtration sur membrane (microfiltration, l'ultrafiltration, etc) -La décantation -Adsorption (physisorption et la chimisorption)
<b>Procédés chimiques</b>	Ils se basent sur l'ajout d'un agent chimique permettant de rendre insoluble l'espèce chimique à traiter que l'on peut ensuite récupérer par filtration.	L'oxydation chimique
<b>Procédés physico-chimiques</b>	Ils permettent d'éliminer les polluants des eaux par utilisation des principes physiques et chimiques.	La coagulation-floculation
<b>Procédés biologiques</b>	Ils mettent en jeu la décomposition des polluants organiques dans l'eau par des microorganismes.	le traitement en aérobie et en anaérobie

### I-5-2. Techniques innovantes de traitement des eaux usées : les procédés d'oxydation avancés (POAs)

Les procédés d'oxydation avancés sont des procédés de traitement de effluents aussi bien liquides que gazeux permettant la minéralisation totale de polluants en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et acides minéraux correspondants en mettant en jeu la production in-situ des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ). Ces techniques présentent l'avantage de fonctionner dans des conditions douces de pression et de température [16, 18].

#### ✓ Le radical hydroxyle

Le radical hydroxyle est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron célibataire sur son orbitale externe ; il est produit à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente. Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et par conséquent, il est très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques et bactériens [2]. *La figure 3* illustre les principales caractéristiques des radicaux hydroxyles libres  $\text{OH}^\bullet$

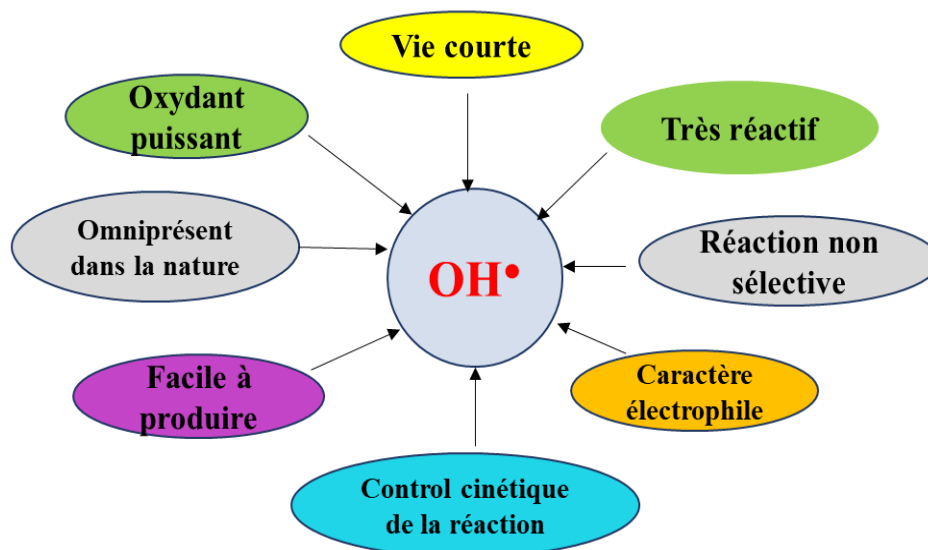


Figure 3: Caractéristiques du radical  $\text{OH}^\bullet$  [18].

Le radical hydroxyle peut être produit par les procédés photochimiques, non photochimiques et également par les procédés électriques parmi lesquels nous avons le plasma glidarc. **Le tableau VIII** : représente la classification des procédés d'oxydation avancés.

**Tableau VIII: Classification des procédés d'oxydation avancés [39].**

Procédés non-photochimiques	Procédés photochimiques
Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV / H <sub>2</sub> O)
Electro-Fenton	Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
Sonolyse	Photolyse de l'ozone (UV / O <sub>3</sub> )
Radiolyse	La photo-péroxonation (UV / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / O <sub>3</sub> )
Péroxonation (O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Photocatalyse hétérogène
Procédé de Fenton (Fe <sup>2+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Photo-Fenton (Fe <sup>2+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV)
<b>Procédés électriques</b> (Plasma)	

### I-5-2-1. La photocatalyse hétérogène

#### ➤ Définition

La photocatalyse peut être définie comme étant un processus dans lequel un catalyseur (semi-conducteur) est activé par l'absorption de photons de lumière (rayonnement lumineux) générant des agents oxydants capables de dégrader des molécules organiques. Elle est dite homogène si les réactifs et les produits forment une seule phase et hétérogène si le photocatalyseur est dans un état physique différent de celui des polluants, il ne doit être ni consommé ni altéré. [18, 40]. Un photocatalyseur idéal est photostable, chimiquement inerte et disponible à un prix abordable ; on distingue plusieurs types de photocatalyseurs parmi lesquels on peut citer : le TiO<sub>2</sub>, ZnO, WO<sub>3</sub>, CdS, MoS<sub>2</sub>, BiVO<sub>4</sub>... [15].

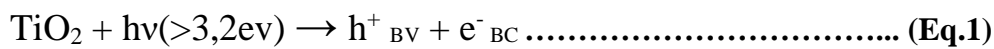
#### ➤ Principe

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux d'énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite. Sous excitation, les électrons (e<sup>-</sup>) de la bande de valence (BV) du semi-conducteur passent vers la bande de conduction (BC), laissant une charge positive ou trou (noté h<sup>+</sup>) dans la BV selon la **réaction 1. (Eq.1)**. Ces paires électron/trou peuvent soit se recombiner en libérant de la chaleur (**réaction 2) (Eq.2)**, ou réagir séparément avec d'autres molécules présentes dans le milieu. En présence d'eau, les trous h<sup>+</sup><sub>BV</sub> peuvent réagir avec des donneurs d'électrons (H<sub>2</sub>O, OH<sup>-</sup>) pour produire des espèces oxydantes comme les radicaux hydroxyles OH<sup>•</sup> (potentiel d'oxydation 2,8V) selon la **réaction 3 (Eq.3)** ; tandis que les e<sup>-</sup><sub>BC</sub> peuvent réagir avec l'oxygène moléculaire adsorbé et former le radical superoxyde (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) (**réaction 4**)

(Eq.4). En présence d'un polluant en solution aqueuse, les radicaux hydroxyles peuvent céder un électron à un trou  $h^+$  et s'oxyder sous la forme primaire d'un radical cation. L'oxydation de cette dernière espèce se poursuivra jusqu'à minéralisation complète grâce notamment aux espèces actives de l'oxygène ( $HO^\bullet$ ,  $HOO^\bullet$ ,  $H_2O_2$ ) générées par les réactions 5 à 9 (Eq.5 à 9) [29, 41].

Les réactions peuvent être décrites comme suit :

### Excitation



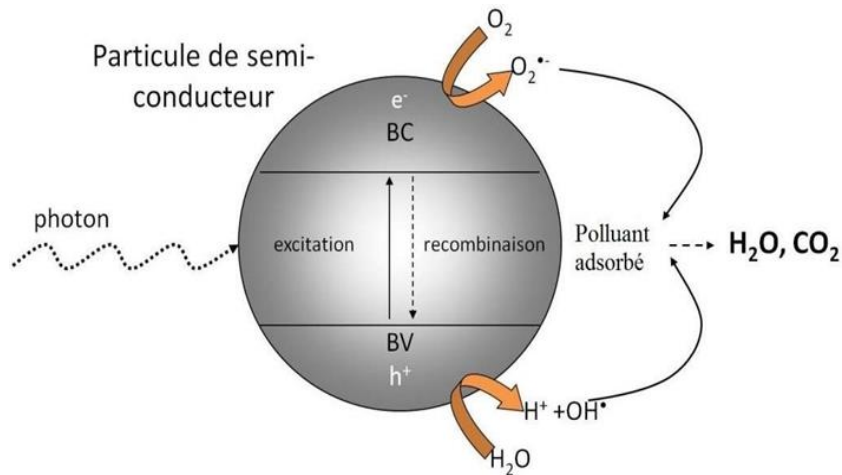
### Recombinaison



### Piégeage



*La Figure 4* ci-dessous représente le schéma simplifié du mécanisme de dégradation photocatalytique.



*Figure 4: Schéma simplifié du mécanisme de dégradation photocatalytique [1].*

Le processus de catalyse hétérogène se déroule en 5 étapes [42]

- Transfert des réactifs de la phase liquide vers la surface du photocatalyseur ;
- Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur ;
- Réaction photocatalytique en phase adsorbée ;
- Désorption des produits intermédiaires et/ou des produits ;
- Transfert de ces produits de la surface du photocatalyseur dans la phase liquide.

#### ➤ Paramètres influençant la photocatalyse hétérogène avec le TiO<sub>2</sub>

L'activité photocatalytique du titane dioxyde dépend d'une part des propriétés propres au matériau TiO<sub>2</sub> (structure cristalline, surface spécifique, taille des particules, porosité...) et d'autre part, des paramètres relatifs aux conditions expérimentales ; entre autre on peut citer : **La masse du catalyseur, La concentration initiale, Le pH, La longueur d'onde de l'irradiation [43].**

#### ➤ Le Titane dioxyde (TiO<sub>2</sub>)

Le titane dioxyde (TiO<sub>2</sub>) est un oxyde métallique semi-conducteur se présentant sous la forme d'une poudre blanche insoluble dans l'eau, non-combustible et non-odorante. Sa stabilité photochimique, son inertie chimique et biologique, sa non toxicité, son abondance et son faible coût de fabrication (prix relativement bon marché) font que ce composé soit considéré comme le meilleur, soit très utilisé et se retrouve dans divers secteurs : dans la catalyse hétérogène, comme pigment blanc pour la confection des peintures ou en papeterie, comme colorant (E171), dans l'industrie agro-alimentaire, cosmétique ou encore comme opacifiant [44]. Dans la nature, le dioxyde de titane cristallise principalement sous les trois formes, la phase anatase, la phase rutil et la phase brookite. La brookite n'est pas suffisamment stable pour être utilisée en

photocatalyse ; la rutile a une structure cristalline plus dense. Les études ont montré que l'anatase possède la meilleure activité photocatalytique qui est dix fois supérieure à celle du rutile car elle est dotée d'une structure électronique spéciale qui empêche les « courts-circuits internes » [45, 46]. Le **tableau IX** représente les caractéristiques du dioxyde de titane

**Tableau IX: Caractéristiques du dioxyde de titane [6, 40].**

Nom	Dioxyde de Titane, Oxyde de Titane (IV), Titania		
Formule Chimique	TiO <sub>2</sub>		
Masse molaire g.mol <sup>-1</sup>	79,89		
Apparence	Solide blanc		
Phase Cristalline	Rutile	Anatase	Brookite
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Largeur de bande interdite E <sub>g</sub> (eV)	3,0	3,2	3,1-3,4
Longueur d'onde associée à la BI (nm)	413	387	400-365
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	4,27	3,89	4,12
Température de fusion (°C)	1843	1843	1830-1850

En photocatalyse, les principales limitations du TiO<sub>2</sub> sont une largeur de la bande interdite située dans le proche UV et non dans le visible et la durée de vie de ses porteurs de charges influencée par de nombreux paramètres (structure cristalline, défauts cristallins, teneur et nature des impuretés, etc). Afin de pallier ces limitations et augmenter ainsi les performances fonctionnelles, les deux principales stratégies sont le dopage et l'imprégnation [6].

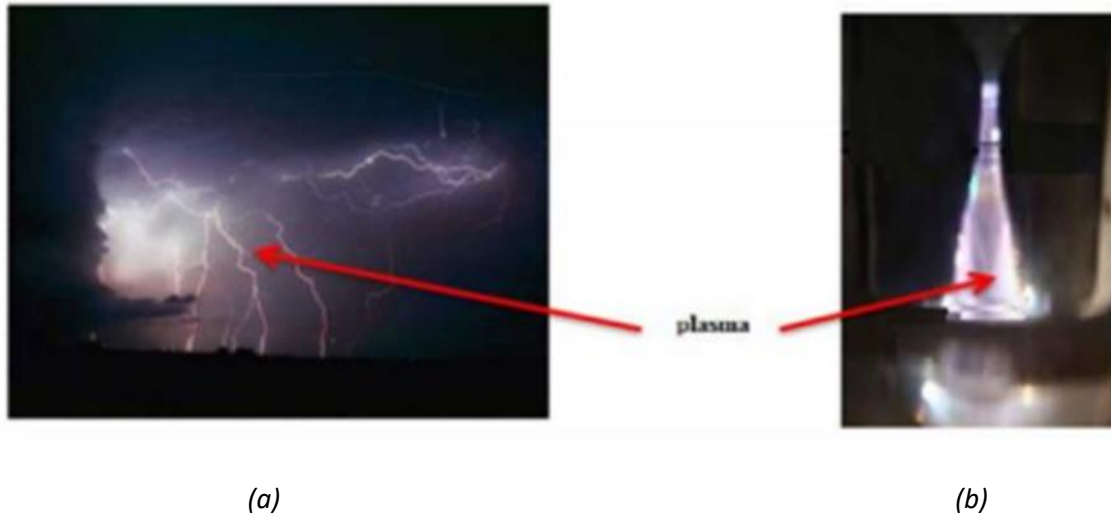
### I-5-2-2. Généralités sur le plasma

- **Définition**

Le plasma se définit comme étant un mélange gazeux globalement neutre du point de vue électrique, contenant outre les photons, des particules chargées (ions ou électrons) et des particules neutres (molécules, atomes et radicaux) le plus souvent dans des états excités [13]. Le plasma est généralement considéré comme le quatrième état de la matière, faisant suite dans l'ordre de l'échelle des températures aux trois états classiques : solide – liquide – gaz.

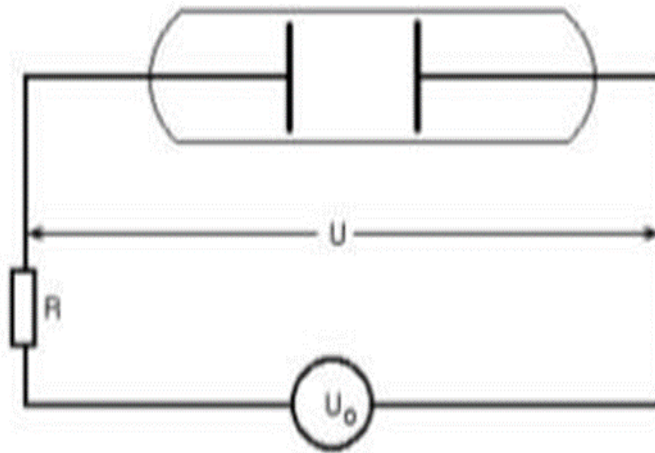
- **Production du plasma**

Les plasmas peuvent se former soit à l'état naturel (couronne polaire, étoiles, ionosphère, foudre, etc) soit à l'état artificiel lorsqu'il est produit en laboratoire en fournissant de l'énergie à un gaz, ce qui conduit à l'ionisation du gaz [47]. Ces deux formes sont représentées à la *figure 5* ci-dessous.



**Figure 5: Plasma naturel (a); Plasma artificiel (Glidarc) (b).**

Au laboratoire, ces systèmes de décharges électriques sont acquis de façon différente. Le plasma type « Glidarc » a comme dispositif expérimental d'obtention de décharge électrique la **figure 6**. Il n'est donc pas possible d'obtenir les autres types de décharges électriques avec le même dispositif car chaque dispositif a ses spécificités.



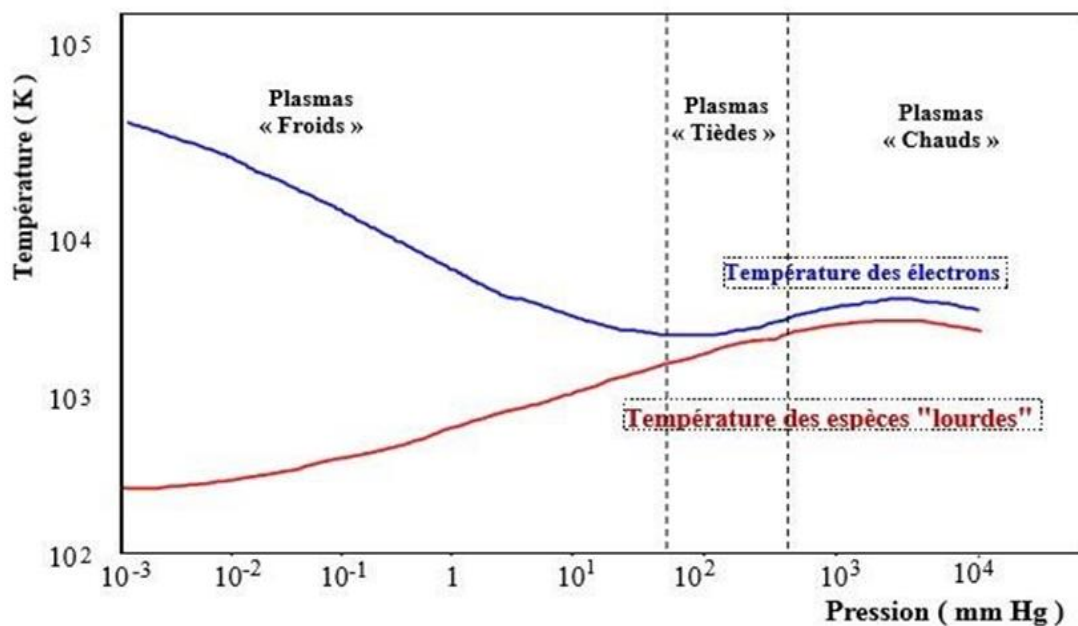
**Figure 6: Dispositif expérimental de création du plasma type « Glidarc ».**

Cette figure comprend : une source d'alimentation de tension  $U_0$ , une résistance  $R$  du circuit et un réacteur rempli de gaz sous une pression  $P$  (pression de travail) et muni de deux électrodes métalliques entre lesquelles se manifeste une décharge électrique de courant  $I$  et de tension  $U_0$ . L'énergie produite par cette décharge est transférée au gaz et aux autres particules respectivement sous forme d'énergie cinétique et par des processus de collision des électrons libres.

- **Différents types de plasma**

Toutes les variétés de systèmes plasma sont traditionnellement définies en deux grandes catégories, à savoir les systèmes thermiques et non thermiques, en terme de densité électronique ou de température. Dans le plasma thermique, l'énergie introduite est suffisante pour permettre aux constituants du plasma d'être en équilibre thermique. Alors que le plasma non thermique, obtenu en utilisant moins d'énergie est caractérisé par une température d'électrons énergétiques bien supérieure à celle des molécules de gaz en vrac [48].

Du point de vue macroscopique, on distingue trois grands types de plasmas : le Plasma chaud appelé plasma thermique et le Plasma froid dit hors équilibre thermique. Entre ces deux types de plasmas, existe un autre milieu intermédiaire appelé parfois plasma « tiède » ou éffluve électrique obtenu à température modérée et à pression proche de la pression atmosphérique et dont les propriétés présentent des analogies avec les deux autres cas limites [13]. *La figure 7* représente les grandes familles de plasmas.



*Figure 7: Températures des électrons  $T_e$  et des espèces lourdes  $T_g$  dans un plasma en fonction de la pression [49].*

**Plasma froid ou plasma hors équilibre thermique :** dans ce type de plasma, les différentes particules (électrons, ions, atomes, molécules) ont des énergies moyennes très différentes. L'énergie moyenne des électrons est supérieure à celle des particules lourdes (atomes, molécules, radicaux), tandis que la température du gaz reste proche de la température ambiante, d'où l'appellation de plasma « froid » ( $T_e > T_g$ ). Ils sont obtenus à pression

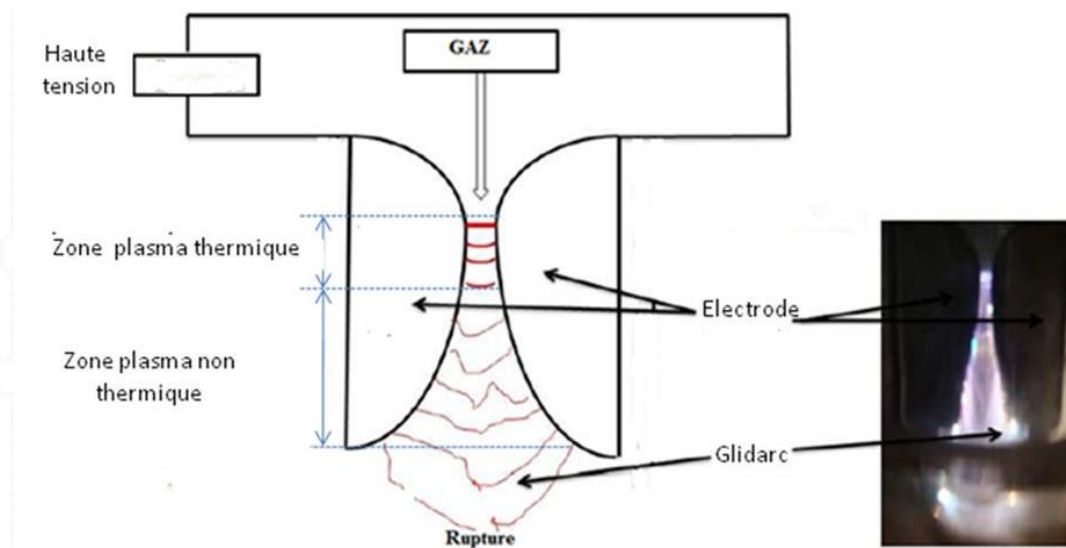
atmosphérique et sont faiblement ionisés ( $0 < \alpha_i < 10^{-4}$ ). Les électrons accélérés par le champ électrique entrent en collision inélastique avec les espèces lourdes et leurs transmettent leurs énergies cinétiques pour donner les espèces réactives. Ce type de plasma regroupe les décharges électriques telles que la décharge luminescente et la décharge induite par micro-onde [13].

**Plasma chauds ou plasma thermiques :** dans les plasmas à l'équilibre thermodynamique, qu'on qualifie de « plasmas thermiques » tous les éléments présents (électrons, ions, molécules) ont sensiblement la même énergie et par conséquent la même température. Autrement dit, la température des électrons ( $T_e$ ) et la température des gaz ( $T_g$ ) sont sensiblement égales ( $T_e \approx T_g$ ). Ces dernières sont très élevées et peuvent en effet atteindre une valeur de plus de 106 K si le gaz est totalement ionisé. Ils sont ordinairement réalisés sous pression élevée et peuvent être employés en incinération, métallurgie, sidérurgie, cimenterie et même en pétrochimie pour la transformation des résidus pétroliers en produits intermédiaires valorisables. On rencontre ce type de plasma dans les étoiles ou les arcs électriques comme la foudre. En laboratoire, ce type de plasma peut être obtenu par la torche à plasma.

**Plasma tiède :** cette classe de plasma se trouve entre les plasmas froids et chauds ; ils sont obtenus à température modérée et à pression proche de la pression atmosphérique et ses propriétés présentent des analogies avec les deux cas limites [47]. Dans ces plasmas, l'énergie des électrons est plus élevée que celle des espèces lourdes. Cependant, la pression atmosphérique caractérise les plasmas proches de l'équilibre thermique, alors que la température ambiante caractérise plutôt un plasma « froid ». Comme plasma tiède, on peut citer la décharge couronne, la décharge à barrière diélectrique et la décharge d'arc électrique glissant.

- **Cas de la décharge électrique glissante (Glidarc)**

Elle est obtenue entre au moins deux électrodes reliées à une source de haute tension permettant d'alimenter une DDP de l'ordre de 10 KV. Un arc électrique, formé au minimum d'écartement des électrodes portées à la haute tension, est poussé par le flux gazeux et glisse le long des électrodes jusqu'à éclater en panache et être remplacé par un nouvel arc qui le court-circuite. Elle est représentée par la *figure 8* suivante.



**Figure 8: Phases caractéristiques de l'évolution de la décharge Glidarc [13].**

L'avantage du Glidarc est l'acquisition simultanée de deux propriétés : celle d'un plasma thermique en équilibre et celle d'un plasma hors équilibre. Ces deux zones distinctes peuvent être délimitées dans l'espace par rapport au point d'amorçage de la décharge électrique où nous avons en général un plasma thermique tandis qu'à proximité de la zone d'extinction de l'arc, le plasma est froid. Ces aspects sèment de la confusion quant à la qualification de ce plasma, ce qui amène certains auteurs à le qualifier de plasma tiède [49].

- **Quelques applications du plasma Glidarc [49, 50]**

On peut citer, la destruction des composés organiques ; le nettoyage des gaz d'échappement des moteurs diesel ; le nettoyage du matériel médical ; la stérilisation par éradication des bactéries ; la décontamination des cavités dentaires.

### **Conclusion**

Il a été présenté dans ce premier chapitre les généralités sur la pollution des eaux, sur les colorants, sur les résines échangeuses d'ion, sur les revêtements et sur les techniques de traitement des eaux usées. Ces données bibliographiques mettent en évidence la nécessité de traiter les eaux usées contenant en particulier des colorants issus des industries textile et papier en utilisant le plasma couple à la photocatalyse hétérogène avec le composite  $\text{TiO}_2$ -résine comme photocatalyseur pour une optimisation du rendement de dégradation. Le chapitre suivant sera consacré à la présentation du matériel utilisé, des différentes méthodes de préparation des solutions d'analyses, des protocoles expérimentaux et de la technique plasma utilisée au cours de notre travail.

**CHAPITRE II : MATERIEL ET  
METHODES EXPERIMENTALES**

Dans ce deuxième chapitre, nous présenterons les différents réactifs chimiques ainsi que le matériel utilisé au cours de ce travail ; ensuite nous présenterons le réacteur plasma utilisé pour la synthèse des composites et le protocole de synthèse de ces derniers ainsi que leurs techniques de caractérisation, pour terminer, les méthodes de préparation des solutions d'orange II et les modèles cinétiques de dégradation seront présentés.

## II-1. REACTIFS CHIMIQUES ET MATERIELS UTILISES

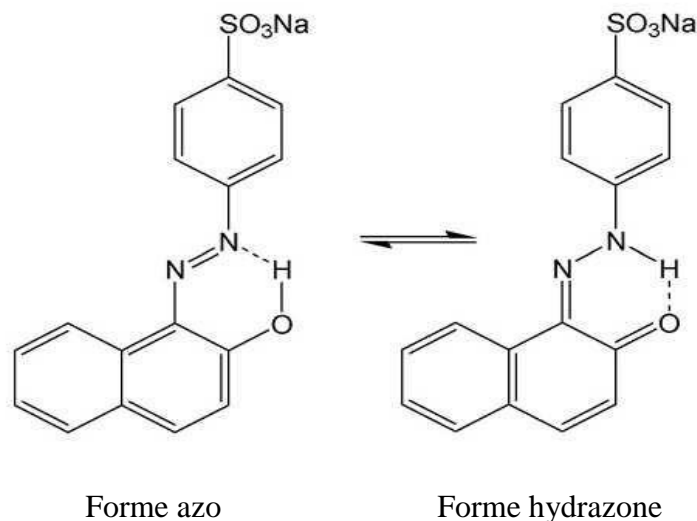
### II-1-1. Réactifs chimiques utilisés

Le **tableau X** ci-dessous représente les différents réactifs chimiques utilisés au cours de ce travail ainsi que leurs différentes caractéristiques.

**Tableau X: Caractéristiques des produits chimiques**

Noms	Formule chimique	Apparence	Masse molaire (g/mol)	Pureté	Provenance
Sel de sodium orange II	$C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$	Poudre orange vif	350,32	99%	Sigma-Aldrich
Acide chlorhydrique	HCl	liquide	36,5	33%	Prolabo
Soude	NaOH	Pastilles blanches	40,1	99%	Merck
Titane (III) chlorure	$TiCl_3$	Liquide violet	154,23	$\geq 12$	Riedel-De Haen
Résine échangeuse d'ion	$[-CH_2-CH(C_6H_4SO_3H)-CH_2-CH(C_6H_4)-]_n$	Microbilles jaunes	/	/	Sigma-Aldrich
Eau distillée	$H_2O$	Liquide incolore	18	99,9%	Laboratoire de chimie et physique appliquée de l'UYI
Sodium chlorure	NaCl	Solide cristallin blanc	58,5	99,5%	Fluka

**NB** : le groupement hydroxyazoïque de l'orange II présente un tautomérisme azo-hydrazone. La forme hydrazone possède une force tinctoriale supérieure à la forme azo et en solution aqueuse, les deux formes tautomériques sont en équilibre (*figure 9*).



*Figure 9: Tautomérie azo-hydrazone de l'Orange II [51].*

### II-1-2. Matériels et appareillages utilisés

Pour mener à bien cette étude nous avons utilisé le matériel et les appareils suivants :

- Spectrophotomètre UV-Visible de marque JENWAY ;
- Balance SARTORIUS A.C de précision 0.0001g utilisée pour les pesées ;
- Agitateurs magnétiques SBS A-01, Série C et barreaux aimantés pour l'homogénéisation de la solution ;
- Réacteur plasma de type glidarc ;
- Chronomètre ;
- Bêchers PYREX de 100 ml, 500ml, 1000ml ;
- Spectrophotomètre de marque LOVIBOND
- Pipettes de 10 ml et de 20ml ;
- Fiole jaugées PYREX de 200, 250, 500, et 1000ml ;
- Papier filtre ;
- Entonnoirs ;
- PH-mètre de marque HANNA ;
- Tubes à essai
- Seringue
- Spatule

---

## II-2. METHODES EXPERIMENTALES

### II-2-1. Synthèse des composites par plasma glidarc

#### II-2-1-1. Dispositif expérimental : Réacteur glidarc

Ce dispositif proposé et développé pour la première fois par l'équipe du professeur Czernichowski à l'université d'Orléans est préalablement utilisée pour le traitement de gaz avant de trouver des applications dans de nombreuses chaîne de dépollutions industrielles. Le dispositif utilisé pour les traitements est un « batch reactor » ou réacteur à fonctionnement discontinu permettant la dégradation des polluants chimiques dissous en solution aqueuse. La décharge électrique rampante ou décharge glidarc est obtenue en appliquant une différence de potentielle (ddp) alternative ou continue généralement élevée (10kV) entre deux électrodes à profils divergents et disposés systématiquement autour d'un jet de gaz. Un arc électrique formé au minimum d'écartement des électrodes portées à la haute tension (3mm) est poussé par le flux gazeux et glisse le long des électrodes jusqu'à éclater en panache et être remplacé par un nouvel arc qui le court-circuite. Il en résulte une suite de décharges glissantes, qui balayent l'espace inter-électrode. Les espèces chimiques générées par la décharge sont dispersées dans le gaz et assurent des réactions chimiques spécifiques pour la dépollution. Les réactions dans ce milieu ont lieux à l'interface entre la solution à traiter et la décharge électrique donc-il faut un agitateur suffisamment puissant pour agiter en continue la solution afin de permettre le renouvellement du contact solution-décharge électrique. Le réacteur comprend principalement trois parties :

- Une alimentation électrique fournie par un générateur haute tension délivrant une tension de 10kV.
- Une alimentation en gaz plasmagène constituée d'un compresseur à air, du débitmètre et du barboteur. Le compresseur absorbe l'air ambiant du laboratoire et le fait passer par un débitmètre réglé à 800 L/h puis par un barboteur contenant de l'eau, du peroxyde d'hydrogène, et du sodium hydroxyde afin d'obtenir le gaz plasmagène. Il est ainsi introduit dans le réacteur au moyen d'une buse.
- Le cœur du réacteur dans lequel se trouve la solution à traiter. Cette solution est sous agitation magnétique constante afin de permettre un renouvellement constant de la surface balayée par la langue du plasma. La solution traitée est refroidie par un système à double parois de circulation d'eau afin de limiter l'élévation de température de la solution.

La figure 10 ci-dessous représente le schéma du dispositif expérimental :

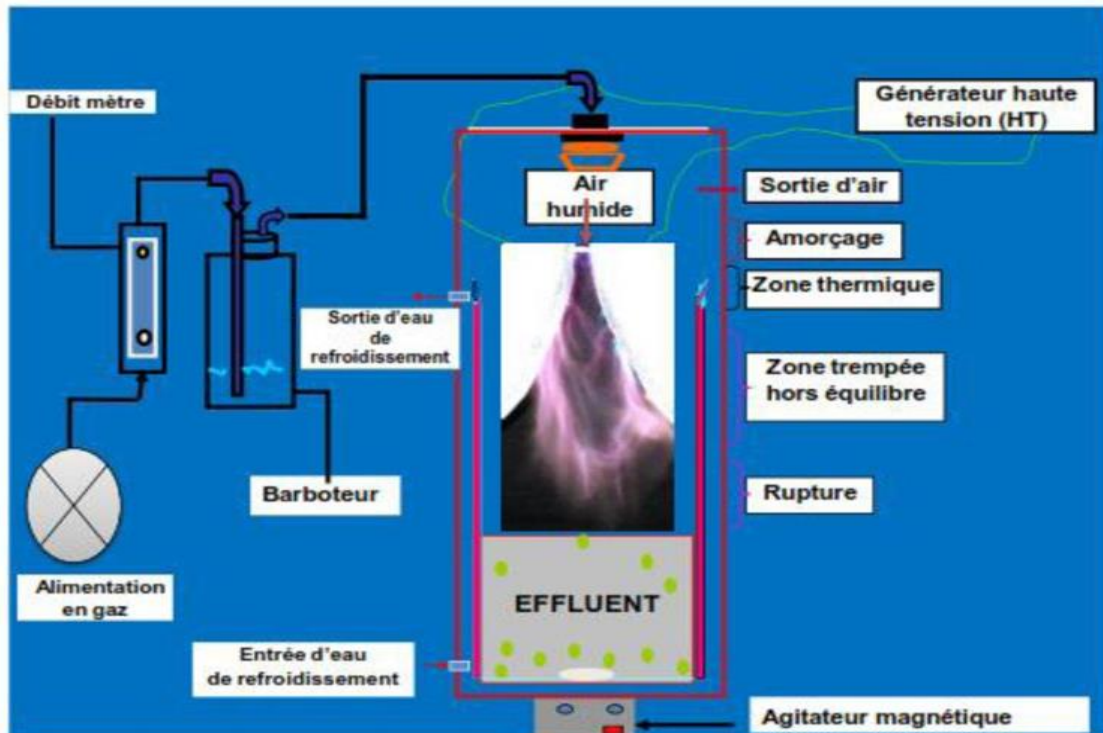


Figure 10: Schéma du dispositif expérimental du type « Glidar » [52].

Le mode opératoire pour l'utilisation de ce réacteur est le suivant :

- Introduire dans le réacteur 450 mL de la solution à traiter à l'aide d'un entonnoir fixe » sur un anal cyclique ;
- Mettre l'agitateur en marche pour homogénéiser la solution ;
- Mettre la pompe en marche ce qui va permettre le passage de l'eau du robinet sur les parois du réacteur afin de refroidir le milieu réactionnel au cours du traitement pour le maintenir à la température ambiante ;
- Brancher le compresseur pour alimenter le réacteur en gaz plasmagène (air humide)
- Régler le débit (800 L/h) du gaz plasmagène à l'aide du débitmètre relié au compresseur d'air ;
- Brancher le générateur haute tension puis déclencher la décharge électrique grâce à l'interrupteur relié au générateur haute tension et en fin démarrer le chronomètre pour contrôler le temps de traitement.

**NB** : Au cours de la manipulation il faut éviter de mouiller les électrodes lors de l'introduction des solutions dans le réacteur et il faut toujours rincer le réacteur avec de l'eau distillée et ensuite avec de la solution à traiter.

### II-2-1-2. Protocole de synthèse des composites

Dans ce travail il a été élaboré le composite résine/TiO<sub>2</sub> (RT) de deux façons :

- **Première méthode (RT1) : Production in-situ au plasma**

En suivant le protocole établi par Acayanka et al. [53] et par Mbouopda et al. [54], 20 mL d'une solution commerciale de titane trichlorure de pureté 12% ont été prélevés et introduits dans une fiole jaugée de 500 mL, puis 10 mL d'acide chlorhydrique 0,2 N ont été ajoutés pour éviter la précipitation des ions hydroxydes et le tout a été complété avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Ensuite 450 mL de cette solution ont été prélevés et introduits dans un bécher de 500 mL, dans lequel 10 g de résine échangeuse d'ion (Dowex<sup>(R)</sup> 50WX8-200) ont été ajoutés et laissés sous agitation magnétique pendant 10 minutes ; une fois l'agitation terminée la solution a été placée dans le réacteur plasma pour un traitement de 30 minutes. Le traitement terminé, la solution a été retirée du réacteur à l'aide d'un bécher et laissée pour un temps de vieillissement de 48h. Le composite s'étant formé, il a été filtré et séché à la température ambiante pendant 72h. Le composite obtenu a été conservé pour sa caractérisation et son application à l'élimination des polluants (*figure 11*).



*Figure 11: Composite RT1 après synthèse au plasma puis séchage.*

- **Deuxième méthode (RT2) : Imprégnation en voie humide**

En suivant le protocole établi par Acayanka et al. [53] et par Mbouopda et al. [54], 20 mL d'une solution commerciale de titane trichlorure de pureté 12% ont été prélevés et introduits dans

une fiole jaugée de 500 mL, puis 10 mL d'acide chlorhydrique 0,2 N ont été ajoutés pour éviter la précipitation des ions hydroxydes et le tout a été complété avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Ensuite 450 mL de cette solution ont été prélevés et placés au réacteur plasma pour un traitement de 30 minutes. La décharge terminée la solution a été retirée du réacteur à l'aide d'un bécher et 10 g de résine échangeuse d'ion (Dowex<sup>(R)</sup> 50WX8-200) y ont été ajoutés. Ce mélange a été agité à l'aide d'une spatule à des intervalles d'une heure de temps pendant une journée puis laissé pour un temps de vieillissement de 48h. Le composite s'étant formé, il a été filtré et séché à température ambiante pendant 72h. Le composite obtenu a été conservé pour sa caractérisation et son application à l'élimination des polluants (**Figure 12**).



**Figure 12: Composite RT2 après synthèse au plasma puis séchage.**

## II-2-2. Techniques de caractérisation des composites

La caractérisation des composites résine/TiO<sub>2</sub> utilisés dans ce travail s'est faite par la détermination du point de charge nulle, la spectroscopie infrarouge (IR), La microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDX) et la diffractométrie de rayons X (DRX).

### II-2-2-1. Mesure du point de charge nulle

Le point de charge nulle du composite (pH<sub>PCN</sub>) encore appelé point de charge zéro (pH<sub>pzc</sub>) est la valeur du pH d'une solution aqueuse dans laquelle un solide existe sous un potentiel électriquement neutre autrement dit les surfaces du composite présentent autant de charges positives que négatives. Il a été déterminé en additionnant 20 mL de NaCl de concentration 0,1 mol/L à l'eau distillée dans plusieurs flacons de 50,0 mL, ayant chacun des pH initiaux (pH<sub>i</sub>) différents préalablement ajustés entre 2 à 10 par addition du HCl ou du NaOH de concentration 0,10 mol/L. Dans chaque flacon, 0,1 g de composite a été ajouté à la solution et les mélanges ont été agités à température ambiante pendant 48 heures. Ensuite les pH finaux (pH<sub>f</sub>) des surnageants sont mesurés en utilisant les solutions n'ayant plus de contact avec les

composites. La valeur du point de charge nulle ( $pH_{PCN}$ ) du composite est égale à l'intersection de l'axe des abscisses avec la courbe donnée par l'équation 10 :

$$\Delta pH (pH_f - pHi) = f(pHi) \dots \dots \dots \text{(Eq.10)}$$

### II-2-2-2. Spectroscopie Infrarouge à a Transformée de Fourier

La Spectroscopie Infrarouge fait partir des outils les plus utilisés pour la caractérisation et l'identification des molécules organiques. Elle permet de déterminer la nature des groupements fonctionnels présents à la surface des matériaux.

**Principe :** On fait passer un rayonnement infra-rouge dans un échantillon et on détermine quelle fraction du rayonnement incident est absorbée à une énergie particulière. L'énergie à laquelle tout pic du spectre d'absorption apparaît correspond à la fréquence de vibration d'une partie de l'échantillon. Les données sont converties sous forme numérique par un convertisseur analogique-numérique et transférées à l'ordinateur. L'analyse du spectre IR des composites a été réalisée dans le laboratoire de chimie physique et analytique appliquée de l'UYI à partir d'un spectrophotomètre de marque Brüker Equinox IFS55 équipé d'un détecteur DTGS (deuterated triglycine sulfate) entre 400 à 4000  $cm^{-1}$  en utilisant le mode ATR directement sur l'échantillon.

### II-2-2-3. Microscopie électronique à balayage couplée à Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDX)

L'analyse MEB-EDX combine la microscopie électronique à balayage pour fournir des images haute résolution des surfaces d'échantillons avec la spectroscopie à rayon X à dispersion d'énergie pour identifier et quantifier les compositions élémentaires.

**Principe :** Un faisceau d'électrons émis par un canon à électrons et accéléré par une tension électrique est bombardé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'un système de lentilles électromagnétiques en MEB. Le faisceau d'électrons balaye ensuite la surface de l'échantillon qui en réponse réémet des rayons X caractéristiques détectés par EDX, permettant une analyse morphologique (image) et chimique (composition élémentaire) simultanée à l'échelle microscopique et nanométrique. Les résultats peuvent révéler des informations sur la structure cristalline, la composition des phases, la distribution élémentaire etc. L'analyse MEB-EDX des matériaux a été faite à l'aide du microscope électronique à balayage JSM-7610F équipé d'une analyse en mode d'imagerie par électrons secondaires (SEI) avec une tension d'accélération

des électrons de 20,0 KV au laboratoire de préparation et de mesure des matériaux de construction, université de Jinan, Shandong, Chine.

#### II-2-2-4. Diffractométrie de Rayons X (DRX)

La diffractométrie de rayons X est une technique physique de caractérisation permettant d'accéder aux tailles des cristaux et leurs orientations dans le plan et également d'identifier les phases cristallines d'un solide.

**Principe :** Un faisceau monochromatique de rayons X émis par une source fixe est envoyé sur un échantillon de poudre déposé uniformément sur un porte-échantillon en verre qui est mobile autour de son axe support. Un rayon diffracté formant un angle de  $2\theta$  avec le faisceau incident est donné par chaque microcristal orienté convenablement et est détecté par un compteur à scintillations ; ce rayon vérifie la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta \dots \dots \dots \text{(Eq.11)}$$

Avec  $n$  : indice de diffraction,  $\lambda$ =longueur d'onde du faisceau,  $d$  : distance entre les plans du cristal,  $\theta$  : l'angle de Bragg. La diffractométrie de nos matériaux a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre de marque Bruker D8 advance.

### II-3. METHODES DE TRAITEMENT DE LA SOLUTION D'ORANGE II

#### II-3-1. Préparation de la solution d'Orange II

Pour préparer la solution mère d'Orange II de concentration 1000 mg/l, 1g de polluant ont été pesé et introduit dans une fiole jaugée de 1000 ml contenant au préalable de l'eau distillée aux 1/4 et complété avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Ensuite la solution a été mise sur un agitateur magnétique pour une homogénéisation complète.

#### II-3-2. Techniques d'analyses de l'Orange II

##### II-3-2-1. Spectroscopie UV/Visible

C'est une technique permettant la détermination quantitative de la concentration d'espèces absorbant dans le domaine spectral ultraviolet (185 à 380nm) et visible (380 à 800nm). La détermination de la concentration du colorant Orange II est effectuée par spectrophotométrie UV/Visible et le spectre UV/Visible est obtenu à l'aide du spectrophotomètre de marque JENWAY au laboratoire de chimie physique et analytique appliquée de l'Université de Yaoundé I.

**Principe :** La solution d'Orange II mise dans une cuve et placée dans le spectrophotomètre est traversée par un rayon de lumière à une longueur d'onde  $\lambda=480$  nm. L'évolution de la concentration de la solution est suivie en mesurant l'absorbance qui est reliée à la concentration par la loi de Beer-Lambert donnée par la relation suivante.

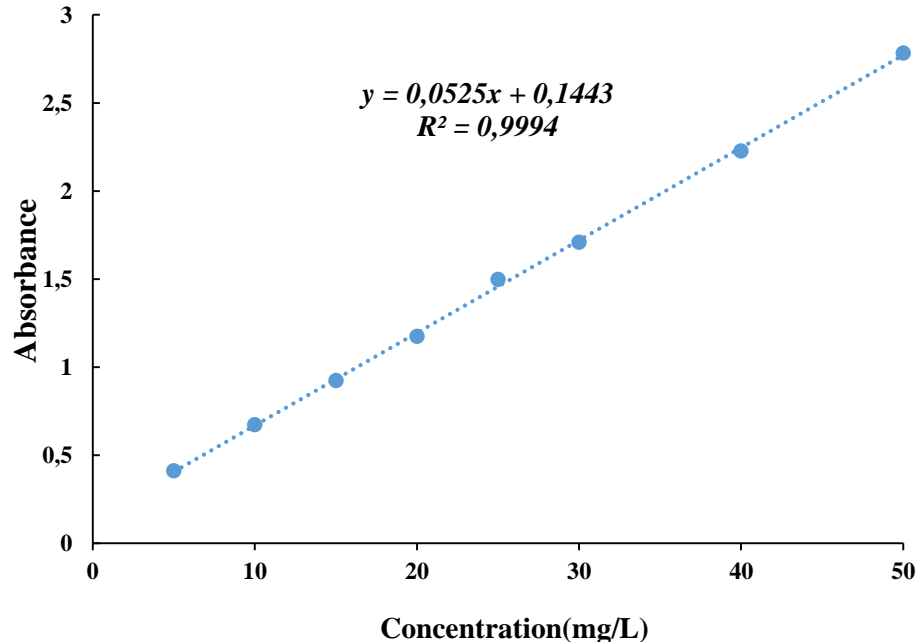
$$DO=A = \text{Log } I_0 / I = \epsilon.C.L \dots \dots \dots (\text{Eq.12})$$

Avec :

- $L$  : Epaisseur de la cuve,  $I$  : Intensité de la lumière transmise
- $I_0$  : Intensité initiale de la lumière traversée,  $A$  : absorbance
- $DO$  : densité optique,  $\epsilon$  : Coefficient d'extinction spécifique du soluté
- $C$  : La concentration du soluté

### II-3-2-2. Courbe d'étalonnage

La droite d'étalonnage a été obtenue en diluant la solution mère d'Orange II de concentration 1000 mg/L en des solutions de concentration 5mg/L, 10 mg/L, 20mg/L, 25 mg/L, 30 mg/L, 40 mg/L et 50 mg/L, ensuite les absorbances ont été mesurées. La *figure 13* ci-dessous représente la courbe d'étalonnage.



*Figure 13: Courbe d'étalonnage de l'Orange II*

La courbe d'étalonnage tracée est une droite qui montre que l'absorbance (y) croit proportionnellement avec la concentration (x) ayant pour coefficient de corrélation linéaire  $R^2$  égale à 0,9994. L'équation de la droite ainsi obtenue nous permettra de déterminer après

traitement, la concentration résiduelle de notre polluant en solution afin de se prononcer sur une probable dépollution. Cette concentration résiduelle est donnée par la formule :

$$x = \frac{y-0,1443}{0,0525} \dots\dots\dots(\text{Eq.13})$$

### II-3-2-3. Mesure du pH

Les mesures du pH des différentes solutions ont été réalisées à l'aide d'un multimètre à affichage numérique de marque HANNA HI 9811-5pH/°C/EC/TDS muni d'une électrode de verre combinée (HANNA Hi 1285-5). L'étalonnage de l'appareil est réalisé avec des solutions tampons standards (pH=4,0 ; 7,0 et 10,0).

### II-3-3. Etude de la dégradation de l'Orange II à l'aide des composites TiO<sub>2</sub>/résine

Cette étude consiste à évaluer l'influence de certains paramètres sur la dégradation du colorant ; il s'agira de mettre en contact et sous agitation pendant une durée de temps déterminée une masse de composite et un volume déterminé de solution d'Orange II de concentration connue. Après séparation de la phase liquide et du catalyseur par filtration, l'évolution des filtrats sera suivie par analyse spectrophotométrie à une longueur d'onde de 480 nm à l'aide d'un spectromètre UV/Visible. Le taux de dégradation sera à chaque fois déterminé afin d'évaluer le meilleur pourcentage de dégradation de l'adsorbat. Il est donné par la formule :

$$T = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \dots\dots\dots(\text{Eq.14})$$

Avec : **T** = Taux de dégradation, **C<sub>0</sub>** = concentration initiale du polluant

**C<sub>t</sub>** = concentration finale du polluant.

Les paramètres étudiés sont les suivants :

#### II-3-3-1. Influence de la concentration

Elle permet de déterminer la concentration optimale de la solution du polluant. Elle s'observe en préparant des solutions du polluant de concentrations en (mg/L) : 10 ; 25 ; 30, 50 et 100 dans un volume de 500 mL puis prélever 450 mL et placer pour un traitement de 30 min au plasma.

### **II-3-3-2. Influence du pH initial**

Cette étude s'est faite en faisant varier les pH aux valeurs 3, 6, 7 et 9 de la solution d'Orange II à la concentration optimale obtenue précédemment en y ajoutant soit de l'acide chlorhydrique (HCl de 0,1 M), soit de la soude (NaOH de 0,1 M) puis placer pour un traitement de 30 min au plasma et pour 1h à la lumière du soleil.

### **II-3-3-3. Influence de la masse du composite**

Cette étude permet de déterminer la masse optimale de composite nécessaire pour l'élimination efficace de l'ORII. Pour cela on fait varier les masses en (g) des composites : 0,25g ; 0,5g et 0,75g au cours du traitement par plasma pour 450 mL d'effluent à la concentration optimale obtenue et pour le traitement au soleil nous avons fait varier les masses de 0,25 à 1g pour un traitement de 1h dans 200 mL d'effluent à la lumière du soleil.

### **II-3-3-4. Influence du temps de contact**

Elle s'observe par variation des temps en (min) : 0 ; 5 ; 10 ; 20 ; 30 ; 40 et 60 pour le traitement au plasma et une variation des temps en (heures) : 1h à 6h pour le traitement au soleil dans les conditions optimales obtenues précédemment. Ce dernier paramètre permettra l'étude des cinétiques de dégradation de l'Orange II. L'obtention de toutes les conditions optimales aide dans la suite pour le traitement par couplage.

## **II-3-4. Traitement de l'effluent**

Le traitement spécifique effectué sur les échantillons de polluant a pour but de diminuer voir d'éliminer les polluants contenus dans les effluents. Le dispositif utilisé est celui décrit par la Figure 10. Dans le cadre de notre travail, trois traitements ont été effectués dont les modes opératoires sont les suivants :

### **II-3-4-1. Traitement par plasma seul**

Pour effectuer ce traitement, on introduit dans le réacteur plasma préalablement rincé avec de l'eau distillée puis avec un peu de la solution 450 mL de solution d'orange II préparée dans les conditions optimales obtenues (pH et concentration). Ensuite la décharge électrique est activée pour effectuer le traitement pendant 60min et des prélèvements sont réalisés in-situ à des temps de 0, 10, 20, 30, 40 et 60 min puis analysés par spectroscopie UV/Visible.

### **II-3-4-2. Traitement par couplage photocatalyse/ plasma**

Ce traitement s'est fait pour chacun des deux composites en préparant des solutions de polluant dans les conditions optimales précédemment obtenus, puis 450 mL de solution est

prélevé et mis en contact avec la masse optimale des composites déterminée suite à l'étude du paramètre « influence de la masse du composite ». L'ensemble a été placé sous agitation magnétique pour homogénéiser le mélange. Le tout est ensuite introduit dans le réacteur plasma pour un temps de traitement de 60 min ; et des prélèvements sont effectués in-situ à des temps de 0, 5, 10, 20, 30, 40 et 60 min puis analysés.

### II-3-4-3. Traitement par couplage photocatalyse/ lumière du soleil

Pour mener à bien ce traitement pour chacun des deux composites des solutions d'Orange II ont été préparées dans un volume de 200 mL à la concentration de 30mg/L que nous avons mis en contact avec les masses optimales précédemment obtenues pour chaque composite puis placé le tout sous agitation pendant 6h de temps en réalisant des prélèvements à des temps de 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 et 6h. Après séparation de la phase solide, les prélèvements ont été analysés par spectroscopie UV-Visible.

## II-4. MODELES CINETIQUES DE DEGRADATION : ETUDE DE L'ORDRE DE LA REACTION

Les mécanismes de photodégradation des polluants peuvent être décrits par les principes qui régissent la catalyse hétérogène de manière générale. En catalyse hétérogène, les polluants sont dégradés après leur adsorption sur le catalyseur. La réaction de dégradation se déroule à la surface de ce dernier [55]. La cinétique de la photodégradation de nombreuses molécules organiques peut être décrite comme étant celle des réactions soit d'ordre zéro (si la loi de vitesse ne dépend pas de la concentration du réactif), soit d'ordre un et d'ordre deux (si la loi de vitesse dépend de la concentration des réactifs). Afin de déterminer l'ordre de la réaction de photodégradation de l'Orange II, les cinétiques du premier et du deuxième ordre seront étudiées. Pour la détermination de la cinétique de dégradation de l'Orange II en fonction du temps, le modèle de Langmuir-Hinshelwood sera utilisé pour les analyses.

### II-4-1. Cinétique d'ordre 1

Les réactions d'ordre 1 peuvent être de deux types dont la loi est de la forme :

- $V = - \frac{d[ORII]}{dt} = K_{app} [ORII] \dots \dots \dots (Eq.15)$

Avec  $V$  : vitesse de dégradation photocatalytique (mg/l min)

$K_{app}$  : constante apparente de dégradation ( $\text{min}^{-1}$ )

$[ORII]$ : concentration du colorant Orange II

$t$  : temps d'irradiation (min)

L'ordre par rapport aux autres réactifs s'ils existent étant nul.

- $V = k_{app}[ORII]_0 [ORII]$ , réalisées en présence d'un grand excès de [ORII] par rapport à  $[ORII]_0$ .

Dans ces deux cas, la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration du réactif [ORII] et la loi de vitesse est celle de la relation suivante.

$$\ln \frac{[ORII]_t}{[ORII]_0} = -kt \Rightarrow \ln [ORII]_t = \ln [ORII]_0 - kt \dots\dots\dots \text{(Eq.16)}$$

$$\Rightarrow [ORII]_t = [ORII]_0 e^{-kt}$$

Ce qui montre que la quantité de réactif [ORII], diminue exponentiellement avec le temps. Ainsi, le tracé de la courbe  $\ln [ORII] = f(t)$  est une droite de pente (-K) et d'ordonnée à l'origine  $\ln [ORII]_0$

**II-4-2. Cinétique d'ordre 2**

Les réactions d'ordre 2 peuvent être de trois types dont la loi est de la forme :

- $V = -\frac{d[ORII]}{dt} = k[ORII]^2 \dots\dots\dots \text{(Eq.17)}$

L'ordre par rapport au réactif est de 2

Après intégration et réarrangement de l'Eq 16 on obtient la relation suivante

$$\frac{1}{[ORII]_t} - \frac{1}{[ORII]_0} = k \cdot t \dots\dots\dots \text{(Eq.18)}$$

Ainsi, le tracé de la courbe  $\frac{1}{[ORII]_t} = f(t)$  est une droite de pente (k) et l'ordonnée à l'origine est  $\frac{1}{[ORII]_0}$

**II-4-3. Modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood**

Ce modèle a été suggéré pour la première fois en 1921 par Irving Langmuir puis développé en 1926 par le chimiste Cyril Hinshelwood pour décrire les réactions chimiques à la surface des solides [56]. Ce modèle permet d'interpréter l'effet de la concentration initiale sur la vitesse de dégradation photocatalytique des solutions de colorant et est très largement utilisé pour décrire les résultats expérimentaux en photocatalyse hétérogène ; il repose sur le fait que les molécules organiques avant leur dégradation photocatalytique vont s'adsorber suivant le modèle de Langmuir. On aboutit à une équation reliant la vitesse initiale à la concentration initiale du polluant (ORII) donnée par l'équation 19 [16].

$$V_0 = k_{app}[ORII] = K_r \frac{K_LH[ORII]}{1+K_LH[ORII]_0} \dots\dots\dots \text{(Eq.19)}$$

---

La transformation linéaire peut s'écrire :  $\frac{1}{K_{app}} = \frac{1}{K_r K_{LH}} + \frac{[ORII]}{K_r}$  .....(Eq.20)

Avec  $V_0$  : la vitesse initiale de dégradation (mg/l.min).

$K_{LH}$  : la constante de l'équilibre de l'adsorption (l/mg).

$K_r$  : la constante de cinétique de second ordre de la réaction (mg/l.min).

Expérimentalement pour obtenir les constantes de vitesse apparentes de l'équation précédente, un ensemble d'expériences a été réalisé en utilisant différentes concentrations initiales d'ORII de 20, 30, 50 et 100 mg/L à pH initiale de la solution et avec une dose de composite (RT1) de 0,25 g et (RT2) de 0,75g. Les hypothèses du modèle précisent que lorsque la cinétique de dégradation photocatalytique du polluant est en accord avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood,

$\ln \frac{[ORII]_0}{[ORII]} = f(t)$  est linéaire avec la droite passant par l'origine.....(Eq.21)

Il a été mis en lumière dans ce chapitre les différents matériels utilisés au cours de cette étude, les différentes méthodes d'analyse, de traitement des composites et de l'effluent de polluant, ensuite les techniques de traitement de l'orange II ont été décrites et enfin les modèles cinétiques de dégradation ont été présentés. La présentation, l'interprétation et la discussion des résultats obtenus feront l'objet du chapitre III.

**CHAPITRE III: RESULTATS  
ET DISCUSSION**

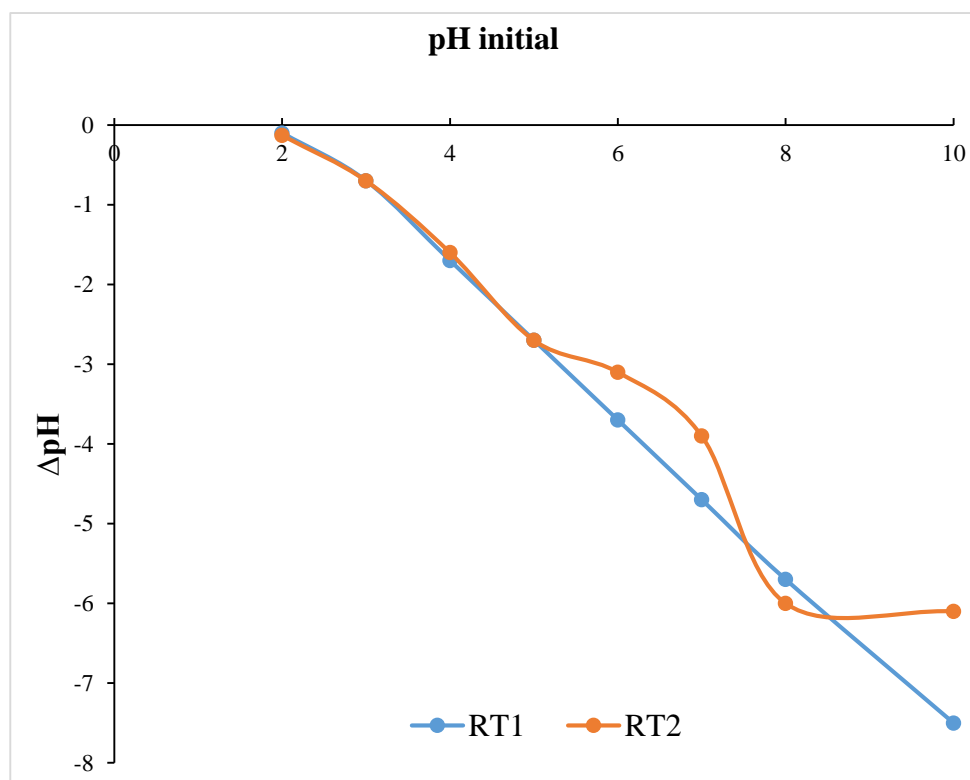
Dans ce chapitre nous présentons les différents résultats obtenus après exposition de l'effluent chargé en Orange II à une décharge électrique de type « glidarc » et à la lumière du soleil en absence et en présence des composites. Ce dernier sera subdivisé en trois parties :

- Caractérisation du composite synthétisé par plasma
- L'étude de la dégradation de l'Orange II par plasma seul et par couplage plasma/Photocatalyse avec RT1 et RT2 et par couplage photocatalyse/ lumière du soleil.
- Modélisation de la cinétique d'élimination de l'ORII par le modèle du premier ordre, du second ordre et le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H).

### III-1. CARACTERISATIONS DES COMPOSITES (RT1, RT2)

#### III-1-1. Point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{PCN}}$ ) des composites

Le point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{PCN}}$ ) est le pH auquel la charge surfacique du matériau est nulle. Il correspond à l'intersection de la courbe portant  $\Delta\text{pH} = \text{pH}_f - \text{pH}_i$  en fonction de  $\text{pH}_i$  avec l'axe des abscisses. La *figure 14* ci-dessous représente le point de charge nulle des deux composites RT1 et RT2.



*Figure 14: Point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{PCN}}$ ) des composites (RT1 et RT2).*

Après analyse de cette figure, il en ressort que les composites résine/TiO<sub>2</sub> n'ont pas vraiment de pH auquel leurs surfaces ont une charge nulle dans une plage de pH comprise entre 2 à 10 car il n'y a pas d'intersection entre l'axe des abscisses et la courbe  $\Delta pH=f(pHi)$ . Nous remarquons également que la courbe se situe uniquement en dessous de l'axe des abscisses, ce qui signifie que la surface du composite est chargée négativement ; cela peut être dû au fait que la résine utilisée « Dowex<sup>(R)</sup> 50WX8-200 » dans la synthèse des composites, étant un échangeur de cations fortement acide avec des groupements acides sulfoniques (-S(=O)<sub>2</sub>-OH) présents au sein de sa structure ; a pour caractéristique principale la dissociation complète de ces groupes à tout pH. Autrement dit la charge négative de la résine ne dépend pas de la protonation et l'échange de cation est possible à partir des solutions acide, neutre ou basique. Des résultats similaires ont été obtenus par Greluck et al [57] lors de l'élimination efficace du colorant Acide orange 7 à l'aide de la résine échangeuse d'anions fortement basique Amberlite IRA-958. Pour résumer, dans toute la gamme de pH de 2 à 10, la surface de l'échangeur de cation est chargée négativement et l'adsorption sur la résine du polluant est indépendante du pH.

### III-1-2. Spectres Infra-Rouge de la résine (R) et des composites (RT1 et RT2)

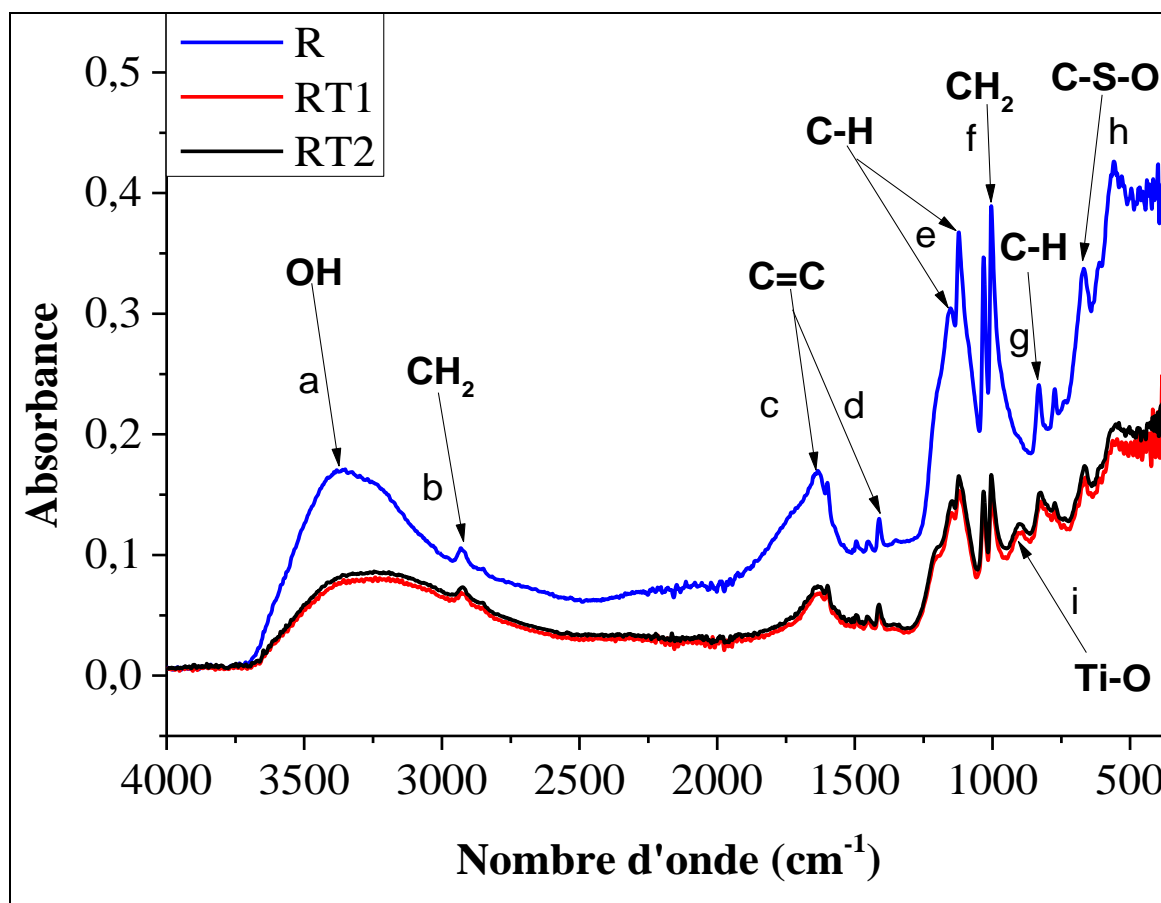


Figure 15: Spectres Infra-rouge de la résine (R) et des composites (RT1 et RT2).

La figure 15 ci-dessus montre les différentes bandes d'absorption (numérotées de **a** à **i**) qui sont caractéristiques des groupements fonctionnels présents à la surface de la résine et des composites. **Le tableau XI** présente alors les différentes liaisons atomiques et les groupements fonctionnels qui sont sur la résine et les composites en fonction des fréquences d'adsorptions données par les pics du spectre IR des composites.

**Tableau XI: Fréquences d'absorption dans l'Infra-rouge de la résine (R) et des composites (RT1 et RT2).**

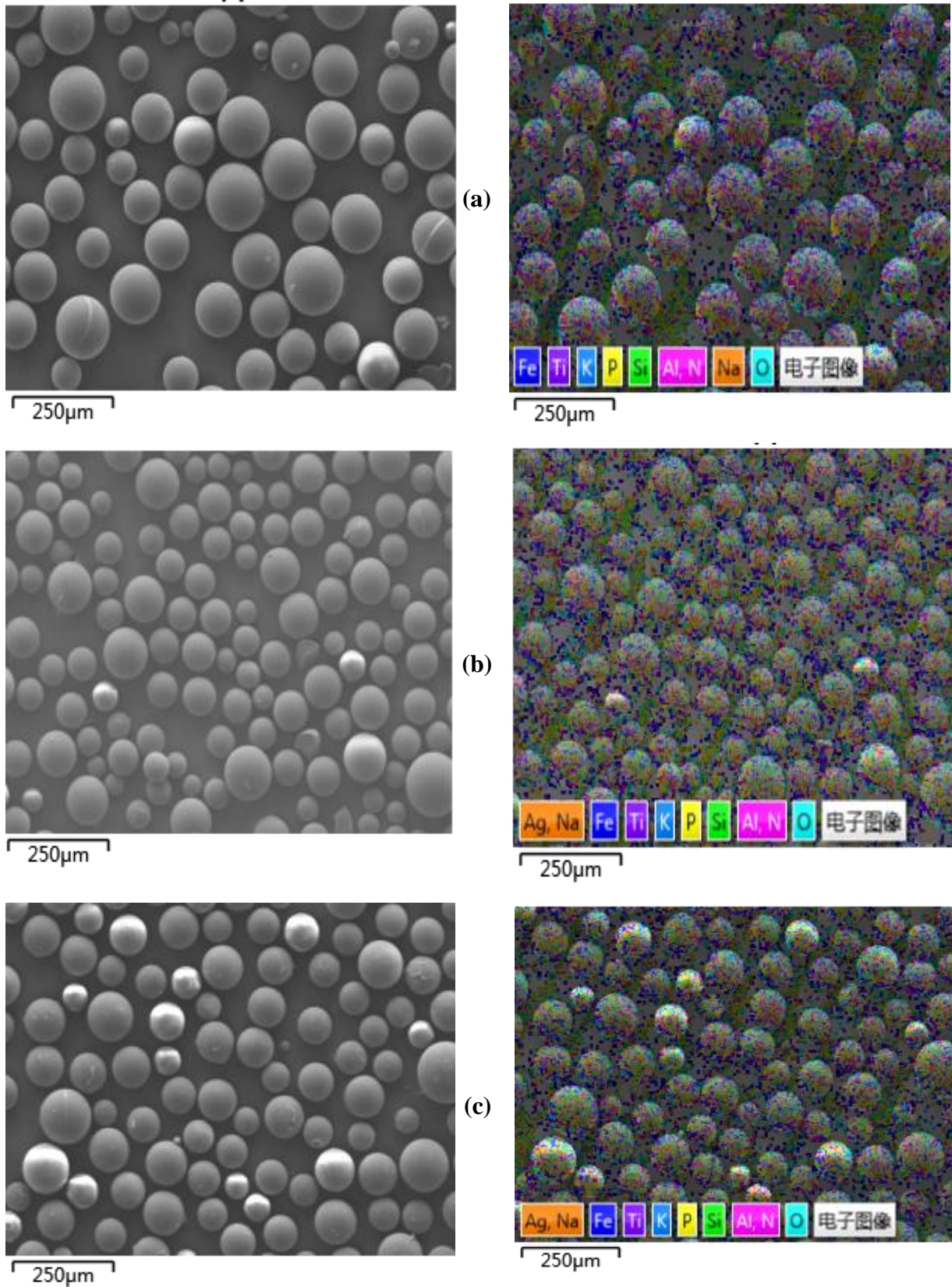
Valeurs des nombres d'ondes (cm <sup>-1</sup> )	R	RT1	RT2	Fonctions chimiques correspondantes	références
a) 3600-3200	3351,90	3242,36	3246,18	Vibration d'étirement –OH	[58], [59], [60]
b) 2970-2850	2931	2930,44	2924,12	Vibration d'étirement asymétrique de CH <sub>2</sub>	[61]
c) 1700-1600	1634,45	1625,51	1634,66	Vibration d'étirement du C=C des cycles benzéniques substitué par SO <sub>3</sub> H	[61]
d) 1600-1450	1411,72	1412,11	1411,99	Vibration d'étirement du C=C des cycles benzéniques	[61]
e) 1150-1100	1122,42	1121,63	1122,31	Vibration de flexion dans le plan du C-H du benzène, vibration symétrique et d'étirement SO	[61]
f) 1050-1000	1004,03	1003,88	1003,98	Vibration de flexion hors plan du CH <sub>2</sub>	[61]
g) 910-835	831,91	825,13	824,69	Vibration de flexion hors plan du C-H des cycles benzéniques monosubstitués	
h) 700-400	558,88	563,52	551,19	Vibration d'étirement C-S dans SO <sub>3</sub> H et vibration de flexion CH hors du plan des cycles benzéniques substitué avec –SO <sub>3</sub> H en position para	[61]
i) < 905	/	891,25	902,72	Vibration du Ti-O et Ti-O-Ti	[62]

La comparaison des spectres IR des composites RT1 et RT2 avec celui de la résine montre les fréquences d'absorption typique du DOWEX<sup>®</sup> 50WX8-200 ce qui indique que le revêtement s'est effectué sans modifications notables de la structure de la résine de départ. La résine « DOWEX<sup>®</sup> 50WX8-200 » est constituée d'un squelette organique à base de polystyrène et divinylbenzène de formule  $[-CH_2-CH(C_6H_4SO_3H)-CH_2-CH(C_6H_4)-]_n$  [63], l'analyse du spectre des composites à base de cette dernière (figure 15) montre plusieurs bandes d'absorption qui sont représentées dans le tableau XI ci-dessus. La bande présente sur les composites à des fréquences inférieures à  $905\text{ Cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'étirement Ti-O et Ti-O-Ti confirme ainsi la présence du  $TiO_2$  dans les matériaux synthétisés.

### III-1-3. Micrographies de la résine (R) et des composites (RT1 et RT2)

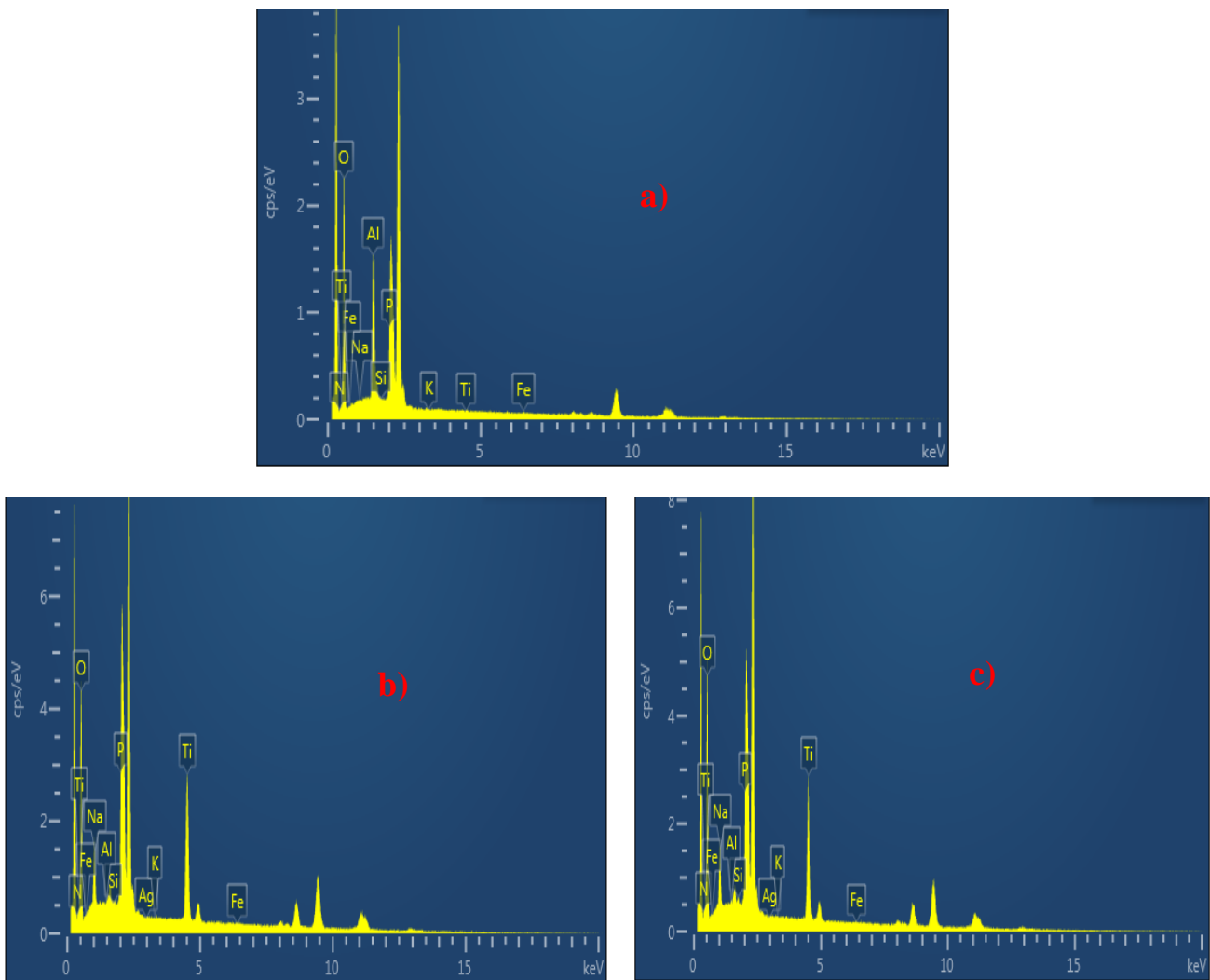
Les résultats obtenus ont permis d'identifier les éléments présents, de déterminer leur teneur en poids et de comprendre la composition chimique de l'échantillon.

*La figure 16* ci-dessous représente les résultats obtenus de la MEB-EDX de la résine seule, des composites RT1 et RT2.



*Figure 16: Micrographies et Cartographies de la résine (a), du composite RT1(b) et du composite RT2 (c).*

Des résultats de la *figure 16*, on observe que la résine se présente sous forme de microbilles de tailles différentes et ces dernières présentent une multitude de couleurs, ce qui laisse croire qu'elle contient environ 8 éléments (fig16a). Des résultats des cartographies et micrographies des différents composites, on constate une augmentation remarquable du nombre de microbilles suggérant l'ajout d'autres éléments ou de la quantité d'éléments déjà présent dans la résine seule (fig16b et c). Les spectres des rayons X à dispersion d'énergie de la résine et des différents composites permettant de confirmer la présence de ses éléments est illustré sur la *figure 17*.



*Figure 17: Spectres à rayon X à dispersion d'énergie de la résine seule (a), du composite RT1 (b) et du composite RT2 (c).*

Ces différents spectres confirment la probable présence de 8 éléments à savoir l'oxygène, l'azote, le fer, la silice, le potassium, l'argent, le titane, le phosphore et le sodium. Dans les composites, le titane existe à différents états d'oxydation. Les pourcentages de ses éléments dans les échantillons des matériaux sont représentés dans le **tableau XII** ci-dessous.

**Tableau XII: Teneurs massiques des différents éléments présents dans la résine (R) et les composites (RT1 et RT2).**

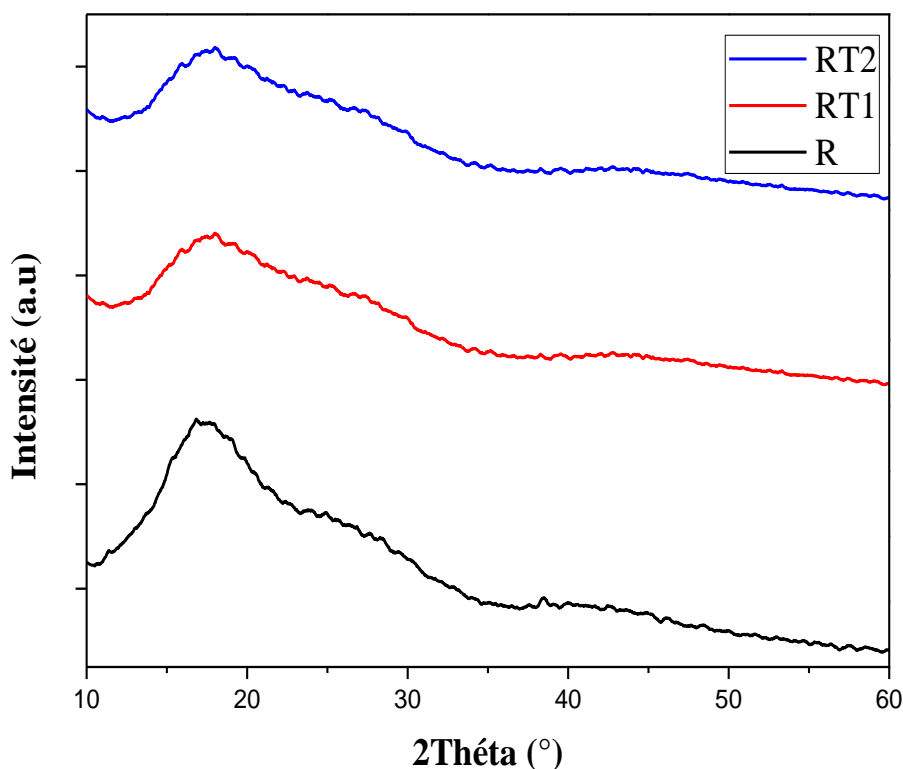
Eléments	Résine seule (R)	Composite RT1	Composite RT2
	Teneur en poids (%)	Teneur en poids (%)	Teneur en poids (%)
N	0,00	4,55	4,46
O	71,59	66,64	67,17
Na	0,06	5,14	5,34
Al	22,40	0,00	0,00
Si	0,00	0,06	0,33
P	5,26	3,24	2,59
K	0,00	0,00	0,00
<b>Ti</b>	<b>0,19</b>	<b>20,12</b>	<b>20,07</b>
Fe	0,50	0,25	0,05
Ag	0,00	0,00	0,00

Les données ci-dessus nous montrent que la résine seule est constituée majoritairement des éléments oxygène provenant des groupements acides sulfoniques présents au sein de cette dernière ; de l'aluminium et du potassium ; elle contient aussi quelques traces de sodium, fer et titane. Les composites quant à eux présentent une teneur plus élevée en Ti ce qui confirme la présence du  $TiO_2$  au sein du matériau mais cette teneur qui n'est pas assez élevée pourrait s'expliquer par le fait que les groupes sulfonates repartis dans les billes polymères de la résine par liaison covalente vont créer une attraction électrostatique avec les ions  $Ti^{4+}$  favorisant ainsi sa diffusion à l'intérieur des microbilles de résine ce qui fera qu'ils seront plus concentrés à l'intérieur qu'à l'extérieur des microbilles [10]. On constate également que la résine seule ne contient pas d'azote mais les composites en contiennent, cela provient des espèces oxydantes  $NO^\bullet$  produites par le plasma lorsque l'air humide est utilisé comme gaz plasmagène. L'élément aluminium étant présent dans la résine a un pourcentage de 22,40% et complètement absent dans les composites, cela peut s'expliquer par le fait que l'aluminium aurait pu réagir avec les

espèces acides produits par le plasma pour donner des composés oxygénés d'aluminium qui peuvent être solubles dans le plasma et être éliminés du système.

### III-1-4. Diffractogrammes de rayons X de la résine (R) et des composites (RT1 et RT2)

La *figure 18* ci-dessous représente les diffractogrammes de rayons X de nos différents composites (RT1 et RT2).



*Figure 18: Diffractogrammes de rayons X de la résine (R) et des composites (RT1 et RT2).*

La *figure 18* montre que les diffractogrammes de rayons X de la résine seule et des composites sont quasiment identiques. Ces derniers présentent un dôme entre 15 et 23° traduisant la présence des phases amorphes au sein du matériau. Ce qui a également été constaté dans la résine seule (échangeur cationique poreux P-St-DVB (A15)) par Xie et al [10] ; mais dans ce travail après imprégnation des nanoparticules du photocatalyseur CdS sur la résine, des pics de S apparaissent sur le diffractogramme traduisant leur présence plus en surface qu'en profondeur. Le fait que le diffractogramme ne présente donc pas de pic caractérisant les phases cristallines du TiO<sub>2</sub> proviendrait du fait qu'ils soient masqués par la résine donc la phase amorphe de la surface de la résine empêche qu'il ne soit détecté.

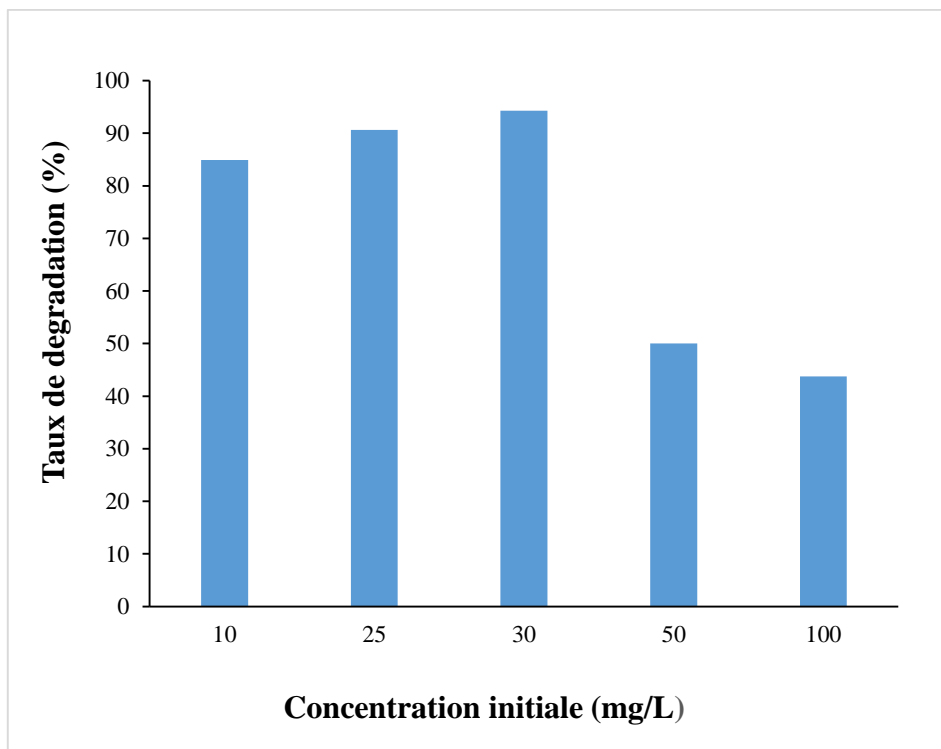
## III-2. ETUDE DE L'ELIMINATION DE L'ORANGE II

Afin de mener à bien cette partie nous avons d'abord procédé à l'étude des paramètres optimaux en faisant varier les paramètres influençant la photocatalyse tels que le pH, la concentration du polluant, la masse du catalyseur et le temps de contact.

### III-2-1. Optimisation des paramètres

#### III-2-1-1. Influence de la concentration initiale du polluant

Dans cette partie la capacité de dégradation de l'Orange II par plasma seul à différentes concentrations a été évaluée afin de déterminer la concentration optimale c'est-à-dire la concentration à laquelle on a le meilleur taux de dégradation. Pour cela, un ensemble de solutions à des concentrations de 10 mg/L, 25 mg/L, 30 mg/L, 50 mg/L et 100 mg/L ont été préparées et soumises au traitement par plasma pendant 30 min. Les résultats obtenus représentés à l'annexe 1 ont permis de tracer l'histogramme représenté par la *figure 19* :



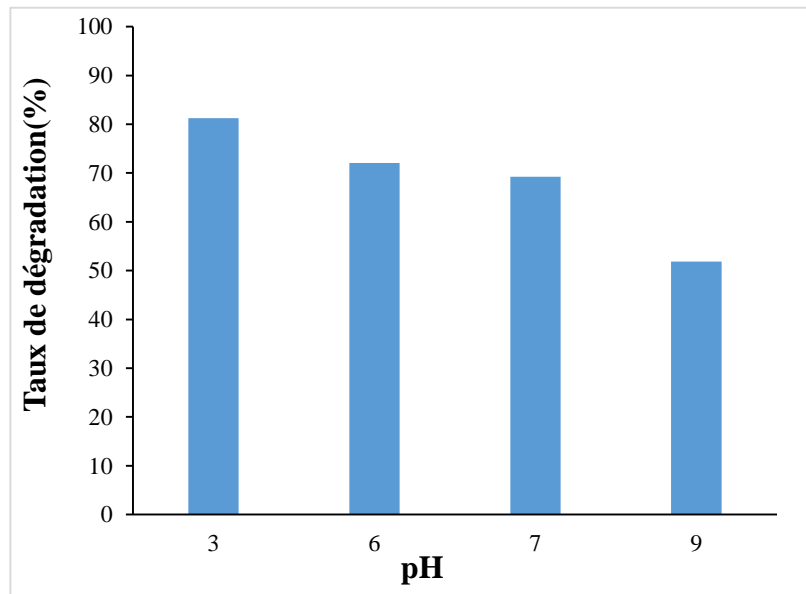
*Figure 19: Influence de la concentration initiale de l'Orange II.*

De cette figure il en ressort que pour un traitement de 30 min par plasma, on a des taux de dégradation de 84,94%, 90,64%, 94,30%, 50,02 et 43,75% respectivement pour des concentrations de 10, 25, 30, 50 et 100 mg/L. Nous constatons qu'au fur et à mesure que la concentration du polluant augmente le taux de dégradation de l'Orange II diminue lorsqu'on quitte de 30 mg/L à 100 mg/L. Des tendances similaires ont été observées par Simon et al. [64]

lors de l'évaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO<sub>2</sub> sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants) et également par Tarkwa et al [65]. Cette tendance peut s'expliquer par le fait que lorsque la concentration du polluant augmente, l'énergie spécifique du plasma diminue car une partie peut être absorbée par les molécules du polluant, ainsi les espèces réactives auront moins d'énergie pour interagir avec des molécules du polluant. La concentration de 30mg/L est alors la concentration où l'on obtient le taux de dégradation le plus élevé, elle sera donc par conséquent utilisée pour la suite du travail.

### III-2-1-2. Influence du pH

Le pH initial de la solution est un paramètre très important qui affecte d'une manière considérable l'efficacité de la photodégradation des colorants. Il peut changer la structure du colorant et affecter la réactivité du photocatalyseur. L'étude de l'influence du pH sur la dégradation de l'Orange II en solution a été effectuée en ajustant la solution de concentration optimale (30mg/L) à des valeurs de pH de 3 ; 6 ; 7 et 9 à l'aide d'une solution de HCl (0,1 M) ou de NaOH (0,1 M). Les résultats obtenus sont illustrés sur la *figure 20* suivante.



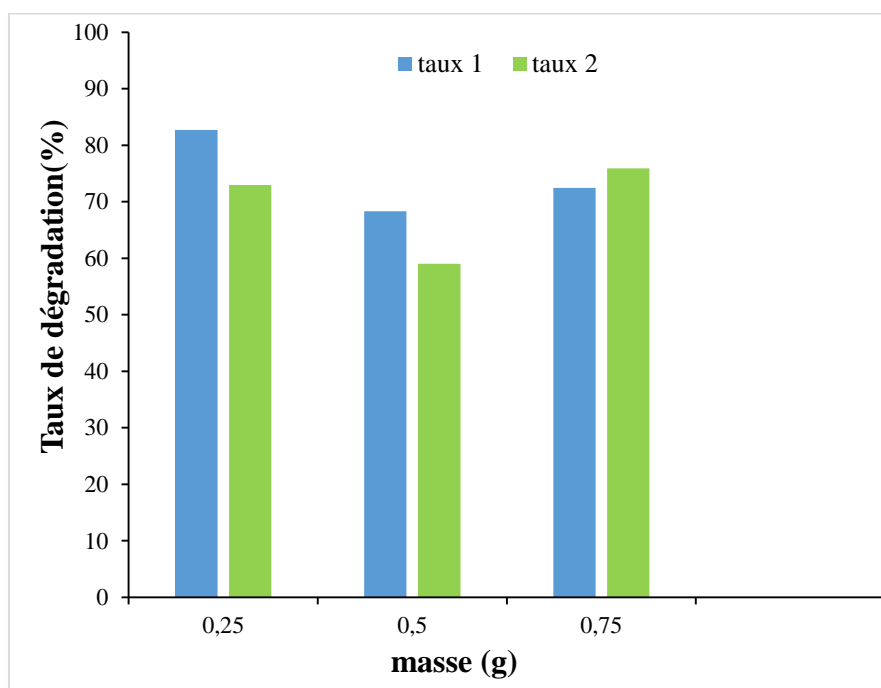
*Figure 20: Influence du pH sur la dégradation de l'Orange II.*

La figure 20 ci-dessus montre que le taux d'élimination de l'Orange II diminue lorsque le pH augmente. En effet, pour des valeurs de pH allant de 3 à 9, le taux d'élimination de l'ORII diminue de 81,27% à 51,83%. Des résultats similaires ont été obtenus par Tarkwa [66] lors de l'élimination des polluants organiques des effluents industriels aqueux par plasma non-thermique de type glidarc et le procédé photo-Fenton. Ces résultats traduisent une dégradation

favorable du polluant en milieu acide ; cela s'explique par le fait que le peroxyde d'hydrogène généré au sein du plasma produit des radicaux hydroxyles supplémentaires en milieu acide tandis qu'en milieu basique ce dernier est rapidement décomposé. Pour la suite du travail, le pH de 5,7 correspondant au pH initiale de la solution sera utilisé afin de limiter l'ajout de produits chimiques.

### III-2-1-3. Influence de la masse des composites

La masse du catalyseur est un paramètre étudié au cours de la dégradation des polluants organiques en phase hétérogène. Cette étude s'est faite en milieu plasma en faisant varier la masse des composites RT1 et RT2 à des valeurs de 0,25 ; 0,5 et 0,75 g. *La figure 21* ci-dessous représente le taux de dégradation en fonction de la masse de composite initiale.

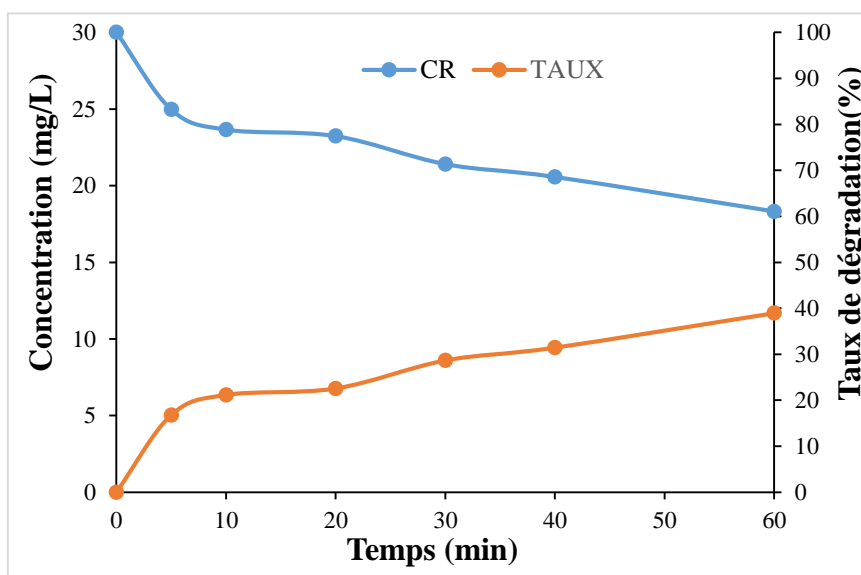


*Figure 21: Taux de dégradation de la solution d'Orange II en fonction de la masse des composites.*

Il en ressort de cette figure que les pourcentages de dégradation pour les masses 0,25 ; 0,5 et 0,75g sont respectivement 82,68 ; 68,33 et 72,46% pour le composite RT1 et 72,97 ; 59,00 et 75,89 % pour le composite RT2. Pour la suite de l'étude les masses de 0,25 g pour RT1 et 0,75g pour RT2 seront utilisées.

### III-2-2. Etude de la dégradation de l'Orange II par plasma seul

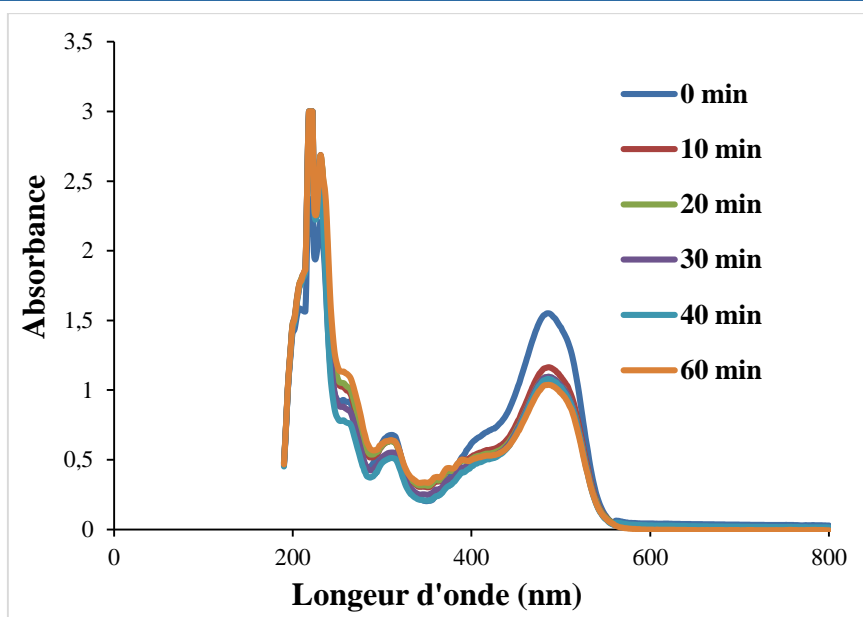
Cette étude s'est faite afin de pouvoir observer l'influence du temps de traitement sur la dégradation de l'Orange II ; pour cela nous avons préparé une solution de concentration  $C = 30$  mg/L au  $\text{pH}_{\text{initial}}$  que nous avons introduit dans le réacteur plasma pour une durée de 60 minutes tout en faisant des prélèvements à différents temps : 0, 10, 20, 30, 40, 60 minutes. Les résultats obtenus sont représentés sur la *figure 22* ci-dessous.



*Figure 22: Influence du temps de contact sur la dégradation de l'Orange II par plasma seul.*

De cette figure 22 on constate que le taux de dégradation de l'Orange II augmente de 16,78% à 38,94% respectivement pour les temps de 5 à 60 min. Ces résultats prouvent qu'au cours du temps, il y a destruction du groupement chromophore responsable de la coloration orange observée. Parallèlement, on observe une diminution progressive de la concentration résiduelle lorsque le temps de traitement augmente. Cette diminution peut être due à la réactivité des espèces radicalaires produites par le plasma qui auraient donc dégradé partiellement les molécules d'Orange II.

Dans le but de suivre l'évolution spectrale du polluant en fonction du temps de traitement, les spectres UV-Visibles ont été enregistrés en continu entre 190 et 800 nm pour la solution de 30 mg/L d'Orange II à  $\text{pH}_{\text{initial}}$  traitée à différents temps. *La figure 23* ci-dessous représente cette évolution.

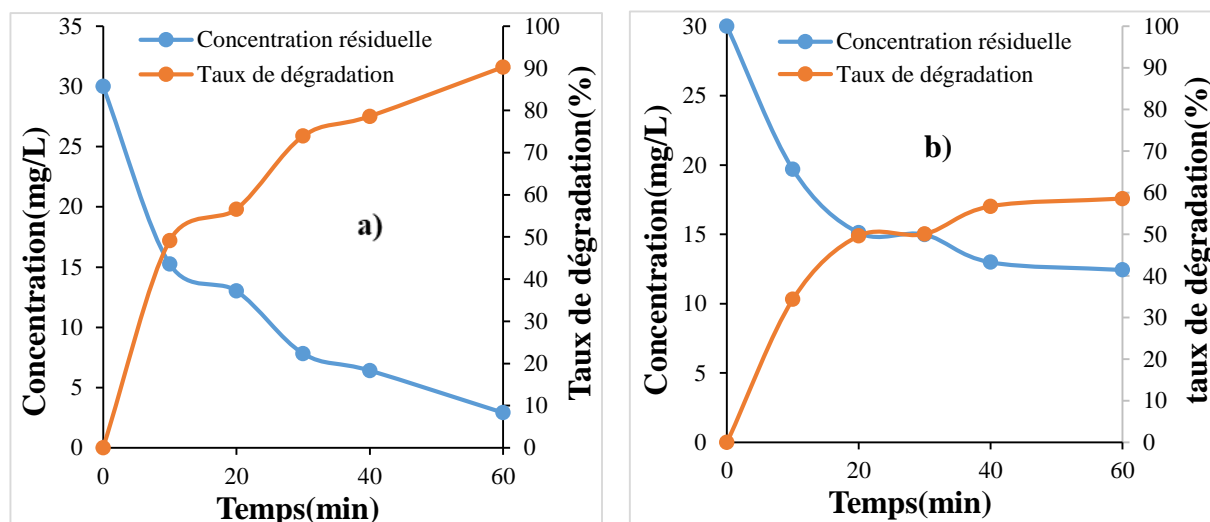


**Figure 23: Spectres UV-Visible de l'Orange II traité au plasma en l'absence de composite.**

Le spectre d'absorption UV-Visible de la solution d'Orange II présente 4 bandes d'absorbances donc deux situées dans le visible et deux dans le domaine de l'ultraviolet. Dans le domaine du visible, la bande majeure est localisée à 480 nm avec un épaulement vers 435 nm, ils représentent respectivement la forme hydrazone et la forme azo de l'Orange II. Les bandes à 225 nm et 316 nm sont attribuées au cycle benzénique et naphthalénique du colorant. L'absorbance au point 261 nm est la longueur d'onde à laquelle l'Orange II est directement photolysable. De cette figure l'on constate qu'au fur et à mesure que le temps de traitement augmente, l'intensité de la bande à 480 nm du polluant diminue ; ce qui prouve que les radicaux produits par le plasma dégradent les groupements chromophores responsables de la couleur orange du colorant.

### III-2-3. Etude de la dégradation de l'Orange II par couplage plasma/photocatalyse

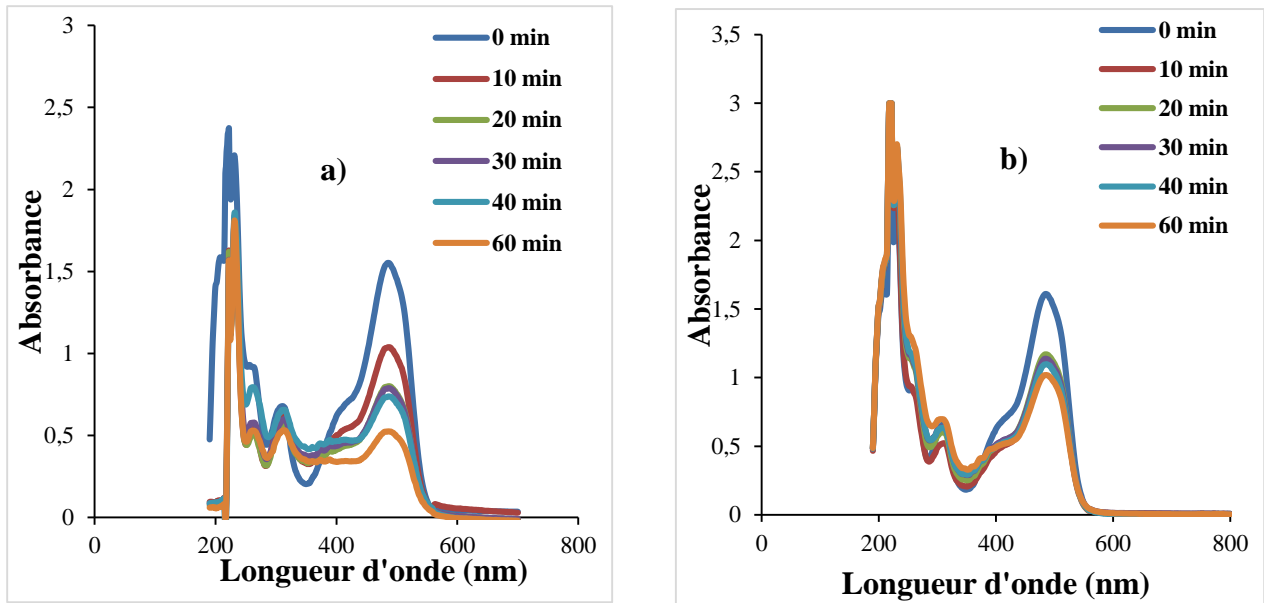
Ce couplage s'est fait à l'aide des deux composites RT1 et RT2 et a permis de rassembler les données représentées à l'annexe 1 grâce auxquelles les courbes suivantes représentant la variation de la concentration résiduaire et le taux de dégradation en fonction du temps d'exposition au plasma ont été tracées. (**Figure 24**).



**Figure 24: Influence du temps de contact sur la dégradation de l'Orange II par couplage plasma/ photocatalyse avec le composite RT1(a) et le composite RT2 (b).**

Il en ressort de ces courbes que la concentration résiduelle diminue et le taux de dégradation augmente en fonction du temps d'exposition. Cette augmentation du taux de dégradation va jusqu'à 90,30% avec le composite RT1 et 58,55% avec le composite RT2 après 60min de traitement au plasma. Il est aussi à noter que cette allure de courbe est la même obtenue par le traitement par plasma seul (figure 18) à la seule différence que l'on avait un taux de dégradation de 38,93% après 60 minutes de traitement. Ceci est dû au fait qu'en plus des radicaux hydroxyles produits par le plasma, le flux généré par ce dernier permet d'activer les photocatalyseurs ce qui va favoriser la création de nouveaux radicaux hydroxyles qui vont augmenter la quantité présente dans le milieu réactionnel et améliorer la dégradation du polluant [67]. On peut également noter que le taux de dégradation avec le composite RT1 est supérieur à celui avec le composite RT2 ; cela peut être dû au fait que la synthèse du composite RT1 se passant in-situ au plasma permet une interaction plus étroite entre la résine et les espèces réactives pendant le traitement au plasma et de plus cette méthode améliore la dispersion du TiO<sub>2</sub> dans la résine ce qui augmente son activité photocatalytique contrairement avec le composite RT2 dont l'ajout de la résine se fait après la synthèse du TiO<sub>2</sub> ce qui ne permet pas une interaction suffisante entre cette dernière et le TiO<sub>2</sub>.

L'étude spectrale nous a permis d'avoir les résultats représentés par la *figure 25* suivante.



*Figure 25: Spectre UV-Visible de l'Orange II traité au plasma en présence des composites RT1 (a) et RT2 (b).*

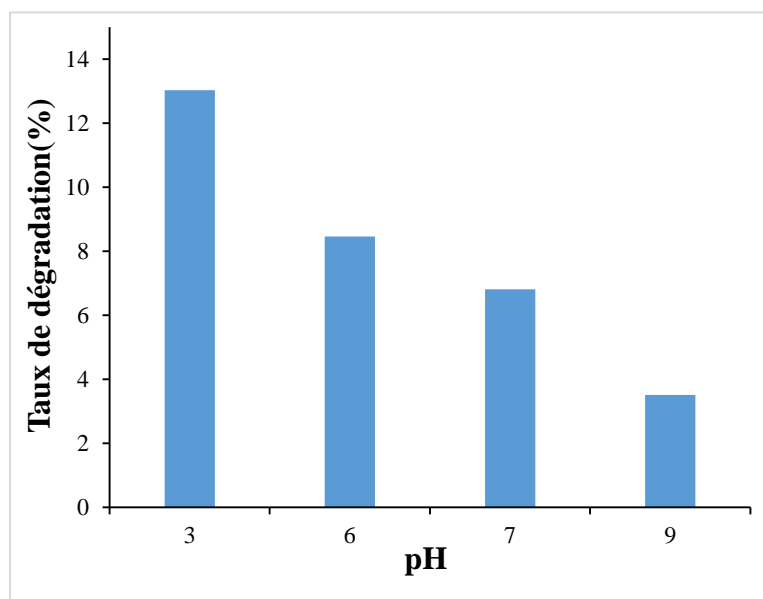
De la figure 25, il est à constater une diminution considérable de l'intensité du pic d'absorption à 480 nm de l'Orange II après 60 minutes de traitement, ce qui traduit une dégradation très importante des molécules du colorant par les composites. Ceci s'explique par le fait que le plasma en plus de produire des radicaux libres génère également une intensité lumineuse capable d'activer la surface du photocatalyseur ce qui va provoquer le saut des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction créant des trous pouvant réagir avec des molécules d'eau afin de produire de nouveaux radicaux hydroxyles qui vont augmenter la quantité présente dans le milieu réactionnel et par conséquent augmenter le taux de dégradation du polluant.

#### **III-2-4. Etude de la dégradation de l'Orange II par photocatalyse à la lumière du soleil**

Suite au travail effectué précédemment, il a été déterminé que la photocatalyse couplée au plasma a une influence positive sur la dégradation du polluant Orange II. Afin de se prononcer sur la nécessité ou pas d'un traitement de ce polluant par plasma, l'étude de cette même dégradation à la lumière du jour sera réalisée dans cette partie. Pour mener à bien ce traitement à l'aide des deux composites, une étude préalable de quelques paramètres optimaux a été réalisée.

### III-2-4-1. Influence du pH

L'étude de l'influence du pH sur la dégradation du polluant par photocatalyse à la lumière du soleil s'est faite en préparant la solution d'Orange II dans une fiole de 200 mL et ajuster les pH aux valeurs de 3, 6, 7 et 9 par ajout des solutions de NaOH ou de HCl puis le tout a été porté sous agitation à la lumière pendant 1 h. les résultats obtenus représentés à l'annexe 1 ont permis de tracer l'histogramme représenté par la *figure 26*.



*Figure 26: Influence du pH à la lumière du soleil.*

D'après cette figure, on constate que le taux de dégradation diminue au fur et à mesure que le pH augmente. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Benhabiles et al. [67] lors de la dégradation de la tartrazine colorant anionique faisant également partie de la famille des azoïques sur un support photocatalytique. Cette tendance s'explique par le fait qu'à des pH faibles, la forme du polluant en solution présente des molécules qui sont plus réactives et plus sensibles à la dégradation. Pour la suite le travail se fera au pH de 3.

### III-2-4-2. Influence de la masse des composites

Cette étude s'est faite à la lumière du jour en faisant varier la masse des composites RT1 et RT2 à des valeurs de 0,25 ; 0,5 ; 0,75 et 1g pour un traitement de 60minutes. *La figure 27* ci-dessous représente le taux de dégradation en fonction de la masse des composites initiale.

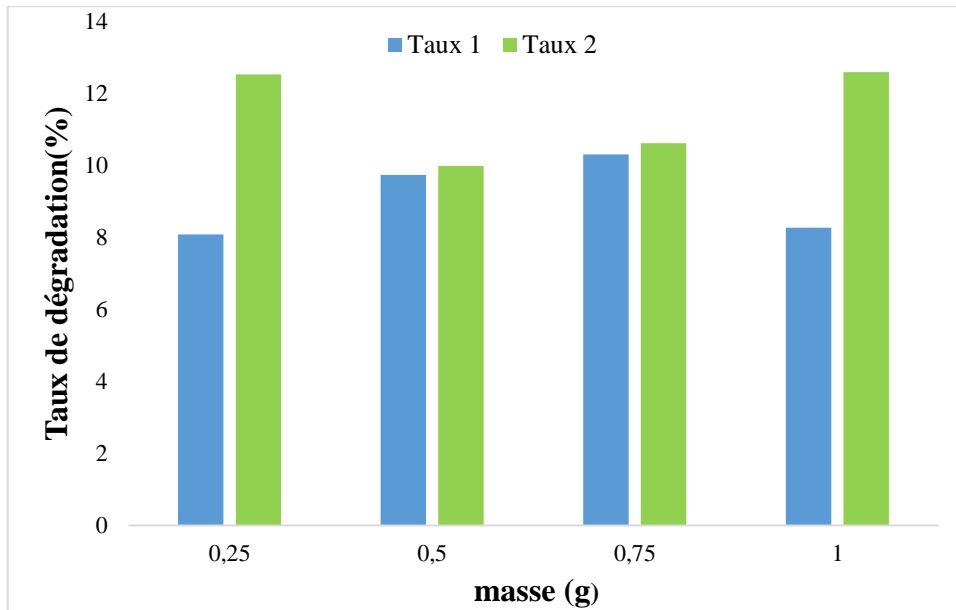


Figure 27: Influence de la masse des composites RT1 et RT2.

On obtient de cette figure que les masses  $m = 0,75\text{g}$  et  $m = 1\text{g}$  sont les masses optimales respectivement pour les composites RT1 et RT2 avec des taux de dégradation de 10,30% et 12,59%. Ces masses seront donc utilisées pour le traitement en fonction du temps.

### III-2-4-3. Influence du temps de traitement

Suite à l'étude l'influence du temps de traitement sur la dégradation de l'Orange II, nous avons tracé les courbes relatives à la concentration résiduelle en fonction du temps d'exposition du polluant aux rayons du soleil. Les résultats obtenus sont représentés sur par *figure 28*.

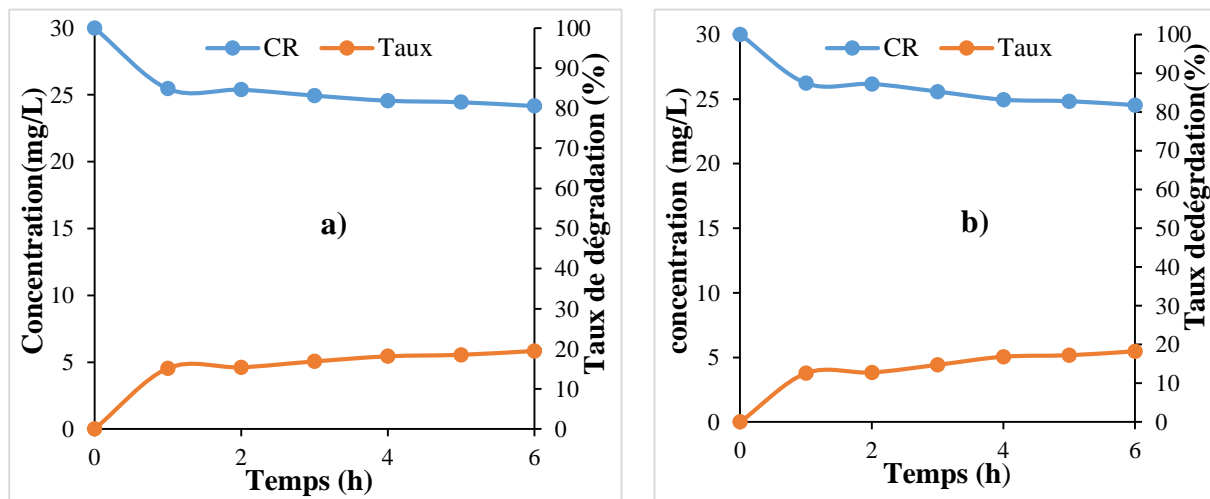


Figure 28: Influence du temps de contact sur la dégradation de l'Orange II par photocatalyse à la lumière du soleil avec le composite RT1(a) et le composite RT2 (b).

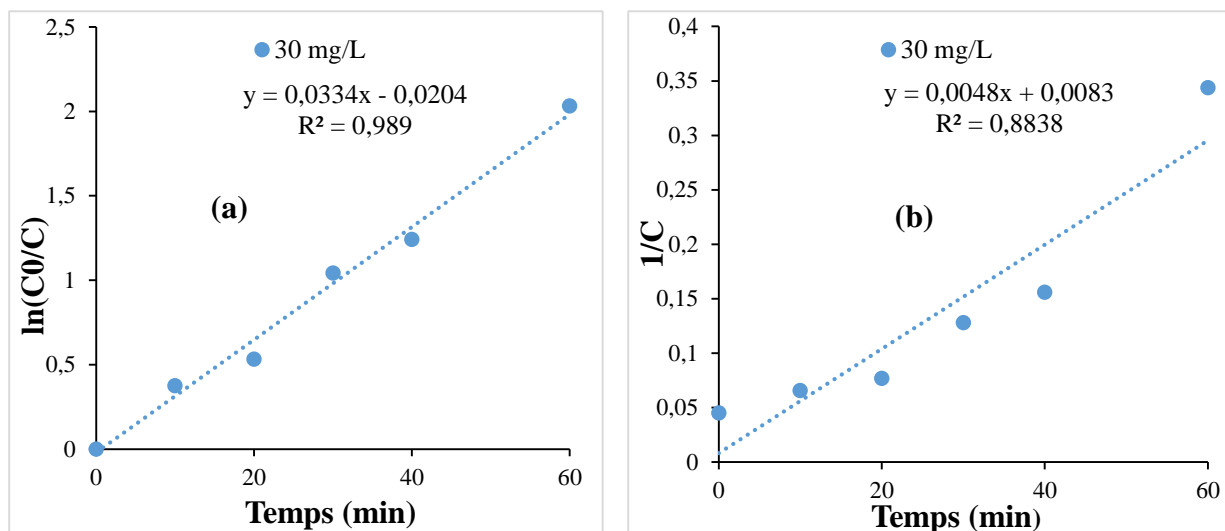
De cette figure on constate que la concentration résiduelle de la solution diminue en fonction du temps, avec des taux de dégradation de 19,45% et 18,24% respectivement pour RT1 et RT2 au bout de 6h de traitement. Au bout de 60 min nous n'avons que 15,13% et 12,59% de dégradation ; ces faibles taux comparativement aux 38,94% par plasma seul, 58,56% par couplage plasma/RT2 et 90,31% par couplage plasma/RT1 sont en accord avec ceux obtenus par Voufouo et al. [67] lors de l'étude des performances photocatalytiques de composite N-TiO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> obtenu par traitement plasma à arc glissant à pression atmosphérique. D'après les résultats de l'EDX et de la DRX, on a constaté que le TiO<sub>2</sub> est plus concentré à l'intérieur des microbilles de résine donc il nécessite une intensité lumineuse élevée pour son activation. De plus étant donné que le soleil ne possède que près de 5% de rayon UV, ces derniers ne sont pas assez énergétiques pour permettre l'activation du TiO<sub>2</sub> dans le composite car la quantité de résine réduit la pénétration de lumière, ce qui entraîne une réduction des performances photocatalytiques du composite à la lumière du soleil [69]. La surface du composite et le polluant étant chargée négativement, cela crée une répulsion électrostatique rendant ainsi difficile d'adsorption des molécules de polluants sur la surface du composite.

### III-3. MODELISATION DE LA CINETIQUE D'ELIMINATION DE L'ORANGE II

Cette étude s'est faite en couplant le plasma à la photocatalyse hétérogène afin d'évaluer l'efficacité des composites. En photocatalyse hétérogène, les polluants sont dégradés après leur adsorption à la surface du catalyseur où se déroule la réaction.

#### III-3-1. Cinétique de dégradation par couplage plasma/composite RT1

Cette étude s'opère en appliquant le modèle cinétique de premier ordre et de second ordre aux concentrations résiduelles. Les résultats obtenus sont représentés par la *figure 29*.



**Figure 29: Modélisation de la cinétique de dégradation de l'Orange II avec le composite RT1 : cinétique d'ordre 1 (a) et d'ordre 2 (b).**

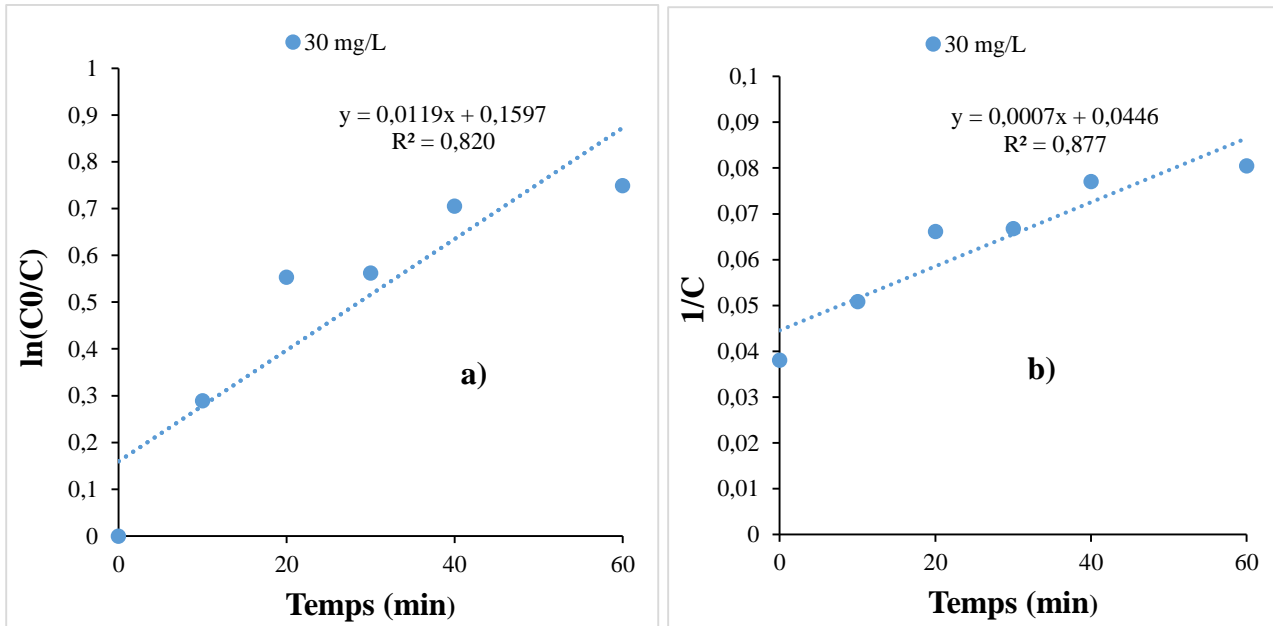
L'ensemble des paramètres cinétiques déterminés à partir de ces droites est rassemblé dans le **tableau XIII**. Ce tableau indique que la valeur du coefficient de corrélation ( $R^2$ ) pour le modèle du premier ordre est plus proche de l'unité que celui du deuxième ordre ; de plus la constante de vitesse apparente  $y$  est également plus élevée, on peut donc conclure que le modèle du premier ordre donne une meilleure description de la cinétique de la réaction de dégradation par rapport au modèle du second ordre. Ce qui est en accord avec les résultats de la littérature et ceux obtenus par Tiya et al [70]. Cette cinétique peut s'expliquer par le fait que la décoloration est contrôlée par la diffusion des espèces (molécules du polluant) créés en solution durant le traitement.

**Tableau XIII: Paramètres cinétiques de dégradation de l'Orange II avec le composite RT1.**

Premier ordre		Second ordre	
$R^2$	$K_{app}$	$R^2$	$K_{app}$
0,989	0,0334	0,8838	0,0048

**III-3-2. Cinétique de dégradation par couplage plasma/composite RT2**

Les résultats obtenus sont représentés à la *figure 30* ci-dessous.



*Figure 30: Modélisation de la cinétique de dégradation de l'Orange II avec le composite RT2 : cinétique d'ordre 1 (a) et d'ordre 2 (b).*

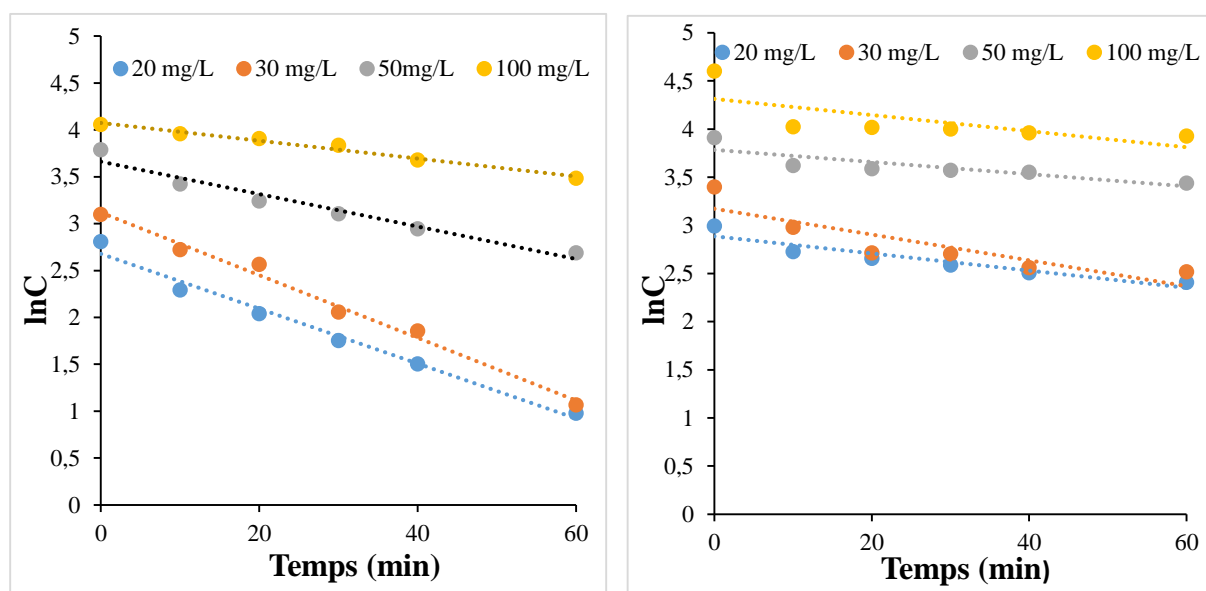
Les paramètres cinétiques déterminés à partir de ces droites sont rassemblés dans le **tableau XIV** et indiquent que la dégradation de l'Orange II suit le modèle cinétique de second ordre car le coefficient de corrélation y est plus élevé ; résultats similaires à ceux obtenus par Bensalah et al. [71].

**Tableau XIV: Paramètres cinétiques de dégradation de l'Orange II avec le composite RT2.**

Premier ordre		Second ordre	
R <sup>2</sup>	K <sub>app</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>app</sub>
0,82	0,0119	0,877	0,0007

### III-3-3. Cinétique de dégradation photocatalytique de Langmuir-Hinshelwood

Nous avons travaillé dans les conditions optimales obtenues précédemment (masse des photocatalyseurs 0,25 g et 0,75 g respectivement pour RT1 et RT2,  $pH_{initial}$ ) à des concentrations de 20, 30, 50 et 100 mg/L au cours d'une heure de traitement en faisant des prélèvements aux temps de 0, 10, 20, 30, 40 et 60 min. les résultats obtenus sont représentés sur la *figure 31* suivante.



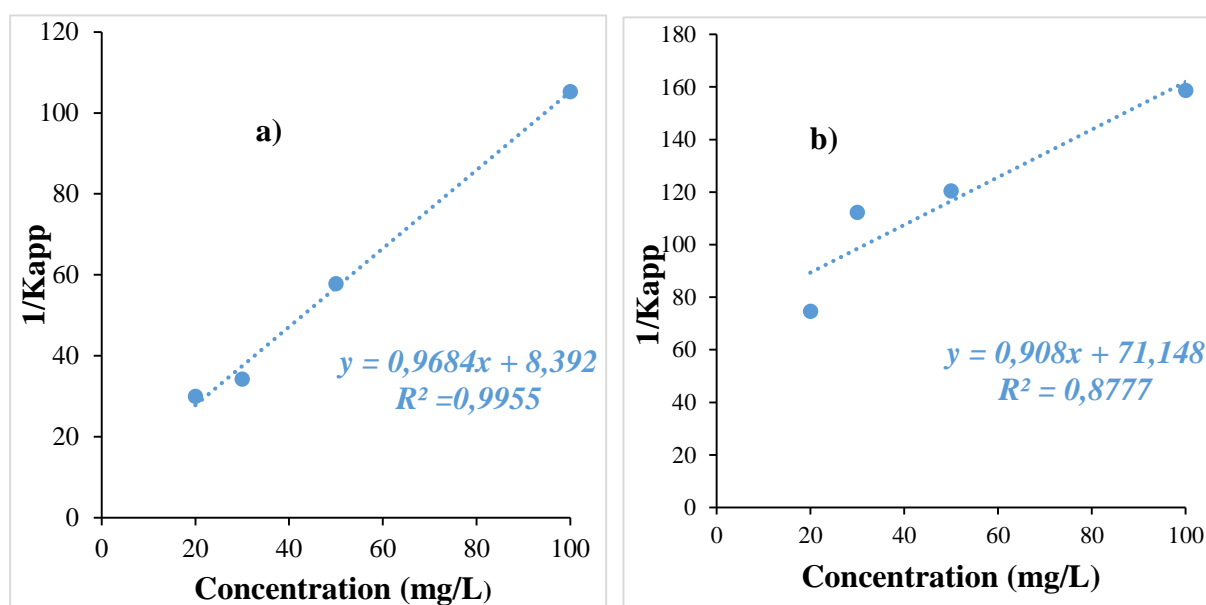
*Figure 31: Ln C en fonction du temps d'irradiation pour l'Orange II à différentes concentrations initiales.*

De la figure 31, on note une diminution de  $\ln C$  avec l'augmentation du temps et les paramètres obtenus du tracé de  $\ln(C) = f(t)$  sont regroupés dans le **tableau XV** ci-dessous. On peut constater de ce tableau que la constante apparente de vitesse ( $K_{app}$ ) diminue avec l'augmentation de la concentration. Ce phénomène a été observé par Kerchich [1] lors de l'élaboration de nouveaux matériaux nano composites métalliques et/ou polymères et leurs applications dans la dépollution de l'eau par voie photo-catalytique et indique que le temps de dégradation totale du colorant est directement lié à la concentration initiale en polluant. Les courbes linéaires obtenues et les coefficients de corrélations proches de l'unité avec RT1 confirment que la dégradation photocatalytique du colorant Orange II suit en effet la cinétique de pseudo premier ordre.

**Tableau XV: Analyse cinétique par Langmuir-Hinshelwood.**

Catalyseur	concentration (mg/L)	Kapp (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Composite RT1	20	0,0334	0,989
	30	0,0292	0,9831
	50	0,0173	0,9566
	100	0,0095	0,9814
Composite RT2	20	0,0134	0,772
	30	0,0089	0,8857
	50	0,0083	0,5008
	100	0,0063	0,7395

Le tracé de  $1/K_{app}$  en fonction de la  $[ORII]_0$  est représenté sur la *figure 32*.



**Figure 32: Relation entre  $1/K_{app}$  et différentes concentrations initiales d'Orange II.**

Les résultats obtenus montrent que la relation entre  $1/K_{app}$  et  $C_0$  est linéaire avec un coefficient de corrélation  $R^2 = 0,9955$  avec RT1 et  $R^2 = 0,8777$  avec RT2. À partir de la pente de ces droites qui est égale à  $1/K_r$  et l'ordonnée à l'origine qui est égale à  $1/K_r \cdot K_{LH}$ , la constante de vitesse du second ordre ( $K_r$ ) et la constante de Langmuir-Hinshelwood (constante d'adsorption) ont été calculés et les valeurs trouvées sont respectivement  $K_r = 1,0326$  mg/L.min et  $K_{LH} = 0,1154$  L/mg avec RT1 et  $K_r = 1,1013$  mg/L.min ;  $K_{LH} = 0,0128$  L/mg. L'obtention de ces deux valeurs prouvent que les phénomènes de dégradation et d'adsorption se manifestent au cours de la réaction. De ces résultats on constate également que la constante de vitesse de la

réaction du second ordre ( $K_r$ ) est supérieure à la constante d'adsorption ( $K_{LH}$ ) donc la dégradation était l'étape limitante dans tout le processus de catalyse plasma assisté par le composite résine/TiO<sub>2</sub>. Cette domination du phénomène de dégradation par rapport à l'adsorption peut s'expliquer non seulement par l'action combinée de la photodégradation due au TiO<sub>2</sub> présent dans la matrice de résine et des espèces oxydantes produites par le plasma [32] mais également à la répulsion électrostatique entre les molécules du polluant et le composite de même charge rendant ainsi l'adsorption des polluants difficiles.

**Conclusion :** Parvenu au terme de ce chapitre où il était question pour nous de présenter les résultats obtenus de la photodégradation du polluant ORII dans un premier temps par couplage avec le plasma et dans un second temps par couplage avec la lumière du soleil et de modéliser la cinétique de dégradation de ce polluant. Il en ressort que dans les conditions (pH initial, C<sub>0</sub>=30 mg/L, masse de RT1= 0,25 g et de RT2 =0,75g), des taux de dégradation de 38, 94%, 90,30% et 58,55% respectivement par plasma seul, par couplage avec RT1 et RT2 après 60 min de traitement ont été obtenus. Lors du couplage avec la lumière du soleil dans les conditions (pH =3, C<sub>0</sub> =30 mg/L, masse de RT1 = 0,75g et de RT2 = 1g ; les taux sont respectivement de 19,45% et 18,24 % après 6h de traitement. Ces résultats suggèrent que les composites synthétisés ont une activité photocatalytique significative lorsqu'ils sont couplés au plasma plutôt qu'à la lumière du soleil car cette dernière ne représente que 5% de rayons UV susceptible de les activer. De plus on constate que la méthode de synthèse du composite résine/TiO<sub>2</sub> la plus efficace est la méthode par production in-situ au plasma car elle permet une interaction plus étroite entre la résine et les espèces réactives produites pendant le traitement par plasma. Les résultats de la modélisation cinétique montrent que la dégradation de l'Orange II avec le composite RT1 suit le modèle cinétique d'ordre 1 et avec le composite RT2 le modèle cinétique d'ordre 2. D'après le mécanisme de L-H, on constate que le phénomène de dégradation domine sur le phénomène d'adsorption.

**CONCLUSION GENERALE  
ET PERSPECTIVES**

Le présent travail avait pour objectif d'élaborer par plasma un revêtement de TiO<sub>2</sub> sur une résine échangeuse d'ions servant de support catalytique pour une application dans la dépollution des eaux chargées en colorant Orange II. Les photocatalyseurs ont été préparés par oxy-précipitation assistée par plasma par deux méthodes différentes : la production in-situ et l'imprégnation.

Les résultats présentés dans ce travail indiquent que la décharge électrique glissante (plasma glidarc) produit des entités très réactives telles que les radicaux hydroxyles OH<sup>•</sup> qui jouent un rôle très efficace lors de la synthèse des composites résine/ TiO<sub>2</sub> à partir du précurseur TiCl<sub>3</sub> et des microbilles de résines utilisés comme support. Les composites synthétisés ont été caractérisés par la microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (SEM-EDX), la spectroscopie Infrarouges (IRTF) et la diffractométrie des rayons X (DRX). L'obtention des liaisons Ti-O sur le spectre IRTF a confirmé la présence du TiO<sub>2</sub> dans la résine mais d'après la DRX, il a été constaté que la phase amorphe de la résine dominait sur les phases cristallines du TiO<sub>2</sub> suggérant qu'il est enfoui dans la matrice de la résine.

Les conditions optimales ont été obtenues par variations des paramètres tels que la concentration, le pH, la masse des composites et le temps. La photocatalyse couplée au plasma, pour une concentration de 30 mg/L de l'Orange II donne des taux de dégradation de 90,30% après 60 minutes de traitement pour une masse du composite obtenu par synthèse in-situ au plasma (RT1) de 0,25g à pH de la solution (5,7) et 58,55% pour une masse de 0,75g du composite obtenu par imprégnation (RT2) contre 38,94% par plasma seul. Ces résultats confirment que le plasma seul est inefficace pour dégrader le polluant Orange II car les résultats sont plus significatifs lors du couplage. On remarque également que le composite RT1 donne de meilleurs résultats que RT2 ; ceci est dû au fait que lors du traitement par plasma, la résine a été modifiée favorisant ainsi le greffage des radicaux hydroxyles (OH<sup>•</sup>) à sa surface en plus de la fixation du photocatalyseur TiO<sub>2</sub> dans les microbilles de résine ce qui n'est pas le cas lors de la synthèse de RT2. Au cours de la photocatalyse couplée à la lumière du soleil dans les conditions pH= 3, C=30mg/L, des taux de dégradation de 19,45% avec une masse de 0,75g de RT1 et 18,24% avec une masse de 1g de RT2 ont été obtenus. Ces résultats sont dus au fait que le soleil ne possédant que 5% de rayon UV, ne peut pas activer de manière efficace le photocatalyseur présent dans les microbilles de résine rendant ainsi la production de radicaux responsables de la dégradation du polluant difficile. On peut donc conclure que la décoloration

---

de l'Orange II dans le visible proche du solaire avec le composite résine-TiO<sub>2</sub> est nettement plus faible que dans le système UV/ résine-TiO<sub>2</sub>.

Les études cinétiques ont permis de comprendre les mécanismes impliqués dans la dégradation de l'orange II et ont permis de déceler que la dégradation suit le modèle cinétique de Langmuir Hinshelwood et de confirmer que le phénomène de dégradation domine sur le phénomène d'adsorption car la constante de vitesse de la réaction du second ordre  $K_r = 1,0326$  mg/L.min) est supérieure à la constante d'adsorption ( $K_{LH} = 0,1154$  L/mg).

En guise de perspectives, nous envisageons :

- ✓ Effectuer une Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP) pour identifier avec précision les sous-produits formés ;
- ✓ Etudier le cycle de réutilisation du composite résine/TiO<sub>2</sub>
- ✓ Appliquer le composite résine/TiO<sub>2</sub> dans la dégradation des polluants organiques cationiques afin d'éviter la répulsion électrostatique due à la présence de même charge sur le composite et le polluant ;
- ✓ Appliquer les composites obtenus dans la dépollution des autres effluents industriels.



**REFERENCES  
BIBLIOGRAPHIQUES**

- 
- [1] S. Kerchich, (2021), Elaboration de nouveaux nano composites métalliques et/ou polymères et leurs applications dans la dépollution de l'eau par voie photocatalytiques, *thèse de doctorat en science*, Ecole nationale POLYTECHNIQUE, El-Harrach, (Algérie), 227.
- [2] F. Zaviska, (2012), Modélisation du traitement de micropolluants organiques par oxydation électrochimique, *thèse de philosophie doctor (Ph.D) en science de l'eau*, Université du QUEBEC, Montréal, (Québec), 367.
- [3] S. Akazdam, M. Chafi, W. Yassine, B. Gourich, (2017), Removal of Acid Orange 7 Dye from Aqueous Using the exchange Resin Amberlite FPA-98 as Efficient Adsorbent: Kinetic, Isotherms and Thermodynamics Study, *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 8 (8), 2993-3012.
- [4] K. Jedynak, M. Repelewicz, K. Kurdziel, D. Widel, (2020), Removal of orange II from aqueous solutions using micro-mesoporous carbon materials kinetic and equilibrium studies, *Desalination and Water Treatment*, 190, 294-311.
- [5] S. Kenfack, (2022), Dégradation des polluants organiques par des procédés électroniques et oxydatifs : cas du plasma type glidarc et photocatalyse, *Mémoire de master*, Université de YAOUNDE I, Yaoundé, (Cameroun), 51.
- [6] S. Plumejeau (2016), croissance de TiO<sub>2</sub> en surface de fibre de cellulose pour l'élaboration de filtre photocatalytiques, *thèse de doctorat*, Université de MONTPELLIER, Montpellier, (France), 198.
- [7] T. Xie & J. Lin, (2007), Origin of photocatalytic deactivation of TiO<sub>2</sub> film coated on ceramic substrate, *Journal of Physical Chemistry C*, 111(27), 9968– 9974.
- [8] P. Raja, J. Bandara, P. Giordano, J. Kiwi, (2005), Innovative supported composite photocatalyst for the oxidation of phenolic waters in reactor processes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 (24), 8959–8967.
- [9] JJ. Lee, JK. Suh, JS. Hong, JM. Lee, YS. Lee, JW. Park, (2008), The synthesis of spherical activated carbons containing zinc and their photochemical activity, *Carbon*, 46(13), 1648–1655.
- [10] Y. Xie, L. Lu, P. Bingcai, (2012), Development of cation exchanger-based nano-CdS hybrid catalyst for visible-light photodegradation of rhodamine B from water, *Science China Chemistry*, 55, 409-415. [doi :10.1007/s11426-011-4416-6](https://doi.org/10.1007/s11426-011-4416-6).

- [11] F. Rahal, (2021), Étude de l'effet de quelques paramètres sur l'électrodéposition des oxydes TiO<sub>2</sub> et ZnO et leurs applications dans la dégradation photocatalytique de colorants, *Thèse de doctorat en science*, Université FERAHT ABBAS – SÉTIF, Sétif, (Algérie), 201.
- [12] S. Madhav, A. Ahamad, A. Singh, J. Kushawaha, J. Chauhan, S. Sharma, P. Singh, (2020), Water pollutants: Sources and impacts on the environment and human health, *Sensors in Water Pollutants Monitoring: Role of Material*, 43-62. <https://doi.org/10.1007/978-981-15-0671-04>.
- [13] T. Koyaouili, (2016), Etude des procédés plasmas dans l'élimination des polluants organiques persistants dans les effluents aqueux, *Thèse de doctorat en cotutelle*, Université PIERRE ET MARIE CURIE et Université de YAOUNDE I, Paris ; Yaoundé, (France, Cameroun), 157.
- [14] C. Pouomegne, (2024), Dégradation plasma-assistée des colorants organiques en présence de la latérite : optimisation du procédé par la méthode des pans d'expériences, *Mémoire de master*, Université de YAOUNDE I, Yaoundé, (Cameroun), 69.
- [15] S. Cherif, (2021), Couplage d'un procédé biologique à un procédé photocatalytique pour la dégradation des molécules organiques récalcitrantes, *Thèse de doctorat*, Université des sciences et de la technologie HOUARI BOUMEDIENE, Alger, (Algérie), 190.
- [16] L. Naidja, (2010), Elimination du colorant Orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, *Mémoire de master*, Université MENTOURI DE CONSTANTINE, Constantine, (Algérie), 107.
- [17] U. Pagga, D. Brown, (1986), The degradation of dyestuffs: Part II Behavior of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, *Chemosphere*, 15, 479– 491.  
[doi :10.1016/0045-6535\(86\)90542-4](https://doi.org/10.1016/0045-6535(86)90542-4).
- [18] D. Chebli, (2012), Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, *Thèse de doctorat en science*, Université FERAHT ABBAS, Sétif, (Algérie), 187.
- [19] G. FERNANE, (2017), Toxicité des colorants et différentes techniques de traitement des effluents, *Mémoire de master*, Ecole nationale POLYTECHNIQUE, El-Harrach, (Algérie), 53.
- [20] E. Guivarch, A. Oturan, (2004), Le problème de la contamination des eaux par les colorants synthétiques : Comment les détruire ? Application du procédé électro-Fenton, *L'Actualité chimique*, (277-78), 65-69.

- 
- [21] S. Manahan, (1994), Environmental chemistry, Lewis publishing, 6e Edition, Atlanta, GA, USA.
- [22] M. Brown, S. Devito, (1993), Critical Review, *Environmental Science & Technology*, 12, 405.
- [23]. S. Culp, (2002), Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomalachite green, *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 506, 55-63.
- [24] V. Gupta, (2006), Removal and recovery of the hazardous azo dye Orange 7 through adsorption over waste materials: Bottom ash and De-Oiled Soya, *industrial and engineering Chemistry research*, 45, 1446-1453. [doi: 10.1021/ie051111f](https://doi.org/10.1021/ie051111f) CCC: \$33.50.
- [25] K. Vinodgopal, V. Kamat, (1994), Photochemistry of textile azo dyes. Spectral characterization of excited state, reduced and oxidized forms of Acid Orange 7, *journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 83, 141-146.
- [26] F. Dardel, T. Arden, (2012), Ion exchangers, *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 7<sup>e</sup> edition, 19, 473-545. [doi: 10.1002/1436007.al4\\_393.pub2](https://doi.org/10.1002/1436007.al4_393.pub2).
- [27] S. Alexandratos, (2009), Ion-Exchange resins: A retrospective from industrial and engineering research, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48, 388-398.  
[doi : 10.1021/ie801242v](https://doi.org/10.1021/ie801242v) CCC : \$40.75.
- [28] A. Djeribaa, (2007), Influence des traitements de surface sur les propriétés photocatalytiques *Thèse de Doctorat*, Université de MENTOURI CONSTANTINE, Constantine, (Algérie), 203.
- [29] N. Salah, (2012), Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe, *thèse de doctorat*, cotutelle entre l'Université de GRENOBLE et l'Université MENTOURI DE CONSTANTINE, Grenoble, Constantine, (France, Algérie), 175.
- [30] D. Gregori, (2014), Revêtements photocatalytiques pour substrats organiques souples, *Thèse de doctorat*, Université CLAUDE BERBARD-LYON I, Lyon 1, (France), 170.

- [31] M. Houmard, (2009), Revêtements TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> naturellement super-hydrophiles visant à développer des surfaces à nettoyabilité accrue, *Thèse de doctorat*, Institut national polytechnique de GRENOBLE, Valence, (France), 185.
- [32] G. Dionmbete, (2022), Elimination des polluants émergents présents dans l'eau à l'aide d'un bio composite obtenu à partir de déchets agricoles en milieu plasma, *Mémoire de master*, Université de YAOUNDE I, Yaoundé, (Cameroun), 65.
- [33] F. Mohammadreza, (2016), Greffage d'un film mince de nano-TiO<sub>2</sub> sur les fibres naturelles cellulosiques pour le renforcement de biocomposites polymériques, *Thèse de doctorat*, Université de SHERBROOKE, Sherbrooke, (canada), 204.
- [34] E. Guivarch, (2004), Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton" : Application à la minéralisation des colorants synthétiques, *Thèse de doctorat*, Université de MARNE LA VALLEE, Champs-sur-Vallée, (France), 228.
- [35] A. Ouakouak, (2017), Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux, *Thèse de Doctorat*, Université MOHAMED KHIDER-BISKRA, Briskra, (Algérie), 179.
- [36] N. Doufine, (2019), Intensification de l'élimination de polluants émergents par procédé séparatif : Modélisation et Optimisation, *Thèse de Doctorat*, Université des Sciences et de Technologie HOUARI BOUMEDIENE, Alger, (Algérie), 218.
- [37] S. Barclay, C. Buckley, (2000), Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, 1.
- [38] R. Sani, U. Banerjee, (1999), Enzyme and microbial Technology, *Biotechnology and Research reviews*, 24, 433-437.
- [39] S. Helali, (2013), Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B), *thèse de doctorat*, Université CLAUDE BERNARD LYON I, Lyon I, (France), 221.
- [40] A. Bakhtiar, (2022), Elaboration de photocatalyseurs à base d'argile pour la décontamination des polluants organiques en solution aqueuse, *thèse de doctorat*, Cotutelle entre l'Université DE LILLE et l'Université USTO-MB, Lille, Oran, (France, Algérie), 117.

- [41] W. Guellil, (2017), Photodégradation du méthyle orange polluant modèle par TiO<sub>2</sub> mésoporeux dopé, *mémoire de master*, Université de ABOU BEKR BELKAID, Tlemcen, (Algérie), 45.
- [42] H. Wafae, (2021), Synthèse contrôlée par additifs latex de nanoparticules mésoporeuses à base de TiO<sub>2</sub> : M (M=Pd, Ag, Cu, Ni...); caractérisation et applications en photocatalyse, *Thèse de Doctorat en co-tutelle*, Université le MANS et Université HASSAN II – CASABLANCA, Mans, Casablanca, (France, Maroc), 236.
- [43] K. Castello, (2022), Synthèse et décoloration à l'or d'oxydes alternatifs au TiO<sub>2</sub> pour la dégradation photocatalytique du NO et du NO<sub>2</sub> dans les conditions proches d'un environnement intérieur : Evaluation de l'efficacité et de la contribution de la décoration sur l'activité photocatalytique, *Thèse de doctorat*, Université de TOULOUSE, Toulouse, (France), 241.
- [44] A. Mbouopda, (2019), Synthèse d'un photo-catalyseur à base de TiO<sub>2</sub> dopé à l'azote par plasma d'air humide et application à l'élimination de quelques polluants organiques industriels, *Thèse de doctorat*, Université de YAOUNDE I, Yaoundé, (Cameroun), 154.
- [45] Q. Trequesser, (2014), Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane de morphologies contrôlées : localisation, quantification et aspects toxicologiques de la cellule à l'organisme pluricellulaire, *thèse de doctorat*, Université de BORDEAUX, Bordeaux, (France), 177.
- [46] E. Acayanka, D. Kuete, G. Kamgang, S. Nzali, S. Laminsi, P. Ndifon, (2016), Synthesis, characterization and photocatalytic application of TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> nanocomposite obtained under non-thermal plasma condition at atmospheric pressure, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 36, 799-811.
- [47] I. Djakaou, (2012), Elimination de solutés organiques polluants d'effluents liquides par plasma non thermique : comparaison des processus mis en jeu à l'interface liquide-plasma dans les procédés Glidarc et DBD, *Thèse de doctorat en cotutelle*, Université PIERRE ET MARIE CURIE et Université de YAOUNDE I, Paris, Yaoundé, (France, Cameroun), 239.
- [48] B. Jiang, J. Zheng, M. Wu, (2013), Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation, *Chemical Engineering Journal*, 236, 348-368.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.090>.

- [49] F. Boyom, (2018), Synthèse par plasma d'arc glissant des oxydes de manganèse ( $MnO_2$ ). Application à la dégradation catalytique de la Tartrazine jaune dans les eaux usées, *Thèse de doctorat*, Université catholique de LOUVAIN, Louvain-la-Neuve, (Belgique), 145.
- [50] S. Shailja, C. Ramesh, T. Supratim, R. Hena, T. Payal, J. Amisha, G. Pulkit, (2014), The bright future of dentistry with cold plasma-review; *IOSR Journal of Dental and Medical Sciences*, 13, 06-13.
- [51] Z. Redouane Salah, (2010), Elimination d'un polluant organique par photodégradation par des photo-inducteurs en phase homogène et hétérogène, *Mémoire de master*, Université MENTOURI DE CONSTANTINE, Constantine, (Algérie), 140.
- [52] E. Tsgou-Sobze, D. Moussa, A. Doubla, E. Hnatiuc, J. Brisset, (2008), Gliding discharge-induced oxidation of a toxic alkaloid, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 446-449.
- [53] E. Acayanka, A. Djowe, S. Laminsi, C. Tchoumkwe, S. Nzali, A. Mbouopda, P. Ndifon, E. Gaigneaux, (2013), Plasma-Assisted Synthesis of  $TiO_2$  Nanorods by Gliding Arc Discharge Processing at Atmospheric Pressure for Photocatalytic Applications, *Plasma Chemistry Plasma Processing*, 33(4) 725-735. [doi 10.1007/s11090-013-9455-7](https://doi.org/10.1007/s11090-013-9455-7).
- [54] A. Mbouopda, E. Acayanka, F. Boyom-Tatechemo, G. Kamgang, A. Nzeufa, S. Laminsi, D. Richard, (2018), New route synthesis of n-doped  $TiO_2$  via exposing the  $TiCl_3$  precursor to non-thermal quenched plasma at various times, *Materials Chemistry and Physics*, 206, 224-231.
- [55] V. Kengne, (2024), Elimination des composés organométalliques en milieux aqueux à l'aide des bio-composites hybrides à base de fibres d'Eichhornia crassipes (jacinthe d'eau) modifiées par plasma d'air humide, *Mémoire de master*, Université de YAOUNDE I, Yaoundé, (Cameroun), 71.
- [56] C. Chekem, (2017), Elaboration de matériaux composites bifonctionnels charbon actif- $TiO_2$  à partir de ressources végétales tropicales pour des applications de traitement de l'eau par voie solaire, *Thèse de Doctorat*, Université de PERPIGNAN VIA DOMITIA, Perpignan, (France), 236.
- [57] M. Greluk, Z. Hubicki, (2011), Efficient removal of Acid Orange 7 dye from water using the strongly basic anion exchange resin Amberlite IRA-958, *Desalination*, 278, 219–226.

- [58] E. Serkan, I. Selin, Y. Eren, (2021), Simultaneous removal of cationic and anionic dyes from binary solutions using carboxymethyl chitosan based IPN Type Resin, *Journal of Polymers and the Environment*, 29, 1963-1977. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-02016-y>.
- [59] Q. Liu, Q. Liu, Z. Wu, Y. Wu, T. Gao, J. Yao, (2017), Efficient removal of methyl orange and alizarin red S from pH-unregulated aqueous solution by the catecholamine resin composite using hydrocellulose as precursor, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(2), 1871-1880. [doi: 10.1021/acssuschemeng.6b02593](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02593).
- [60] T. Araya, M. Jia, J. Yang, P. Zhao, K. Cai, W. Ma, Y. Huang, (2017), Resin modified MIL-53 (Fe) MOF for improvement of photocatalytic performance, *Applied Catalysis B: Environmental*, 203, 768-777. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.072>.
- [61] A. Bouguettoucha, F. Agueniou, D. Chebli, Y. Benguerba, A. Amrane, (2018), Impact of TiO<sub>2</sub>-Cation exchange resin composite on the removal of Ethyl Violet, *Arabian Journal for Science and Engineering*, 43, 2451-2463. [doi: 10.1007/s13369-017-2857-8](https://doi.org/10.1007/s13369-017-2857-8).
- [62] M. Degli, F. Bisi, V. Righi, P. Fabbri, F. Bondioli, M. Messori, D. Morselli, (2022), Epoxy resin/TiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared by the reactive suspension method: dynamic-mechanical properties and their prediction by theoretical models, *Materials Today Communications*, 31, 103347.
- [63] M. Moore, R. Counce, J. Watson, H. Hall, (2019), Ion exchange of alkali metal cations with an inorganic resin, *Separation Science and Technology*, 54(4), 615-619.  
[doi : 10.1080/01496395.2018.1495233](https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1495233)
- [64] J. Simon, B. Dauby, S. Nonet, (2008), Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO<sub>2</sub> sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants), *Revue Scientifique des ISILF*, 22, 18-20.
- [65] JB. Tarkwa, E. Acayanka, S. Nzali, D. Chesseau, G. Kamgang, S. Laminsi, (2020), Insight into the removal process mechanism of pharmaceutical compounds and dyes on plasma-modified biomass: the key role of adsorbate specificity, *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 20500-20515.
- [66] JB. Tarkwa, (2019), Elimination des polluants organiques des effluents industriels aqueux par plasma non thermique de type glidarc et le procédé photo-fenton: Optimisation des procédés

---

et mécanisme d'oxydation des polluants, *Thèse de doctorat*, Université de PARIS-EST et Université de YAOUNDE I, Créteil, Yaoundé, (France, Cameroun), 151.

[67] S. Voufouo, J.B. Tarkwa, E. Acayanka, N. Momeni, S. Nzali, G. Kamgang, S. Laminsi, (2022), Photocatalytic performance of N-TiO<sub>2</sub>@ SiO<sub>2</sub> composite obtained under gliding arc plasma processing at atmospheric pressure, *Results in Engineering*, 15, 100516.

<https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100516>.

[68] O. Benhabiles, N. Chekir, D. Tassalit, S. Mahidine, N. Kasbadji, (2015), Dégradation solaire d'un polluant pharmaceutique sur un support photocatalytique, *International Journal of Scientific Research & Engineering Technology (IJSET)*, 3, 2356-5608.

[69] T. Araya, M. Jia, J. Yang, P. Zhao, K. Cai, W. Ma, Y. Huang, (2017), Resin modified MIL-53 (Fe) MOF for improvement of photocatalytic performance, *Applied Catalysis B: Environmental*, 203, 768-777. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.072>.

[70] A. Tiya-Djowe, S. Laminsi, G. Noupeyi, E. Gaigneaux, (2015), Non-thermal plasma synthesis of sea-urchin like  $\alpha$ -FeOOH for the catalytic oxidation of Orange II in aqueous solution, *Applied Catalysis B: Environmental*, 176, 99-106.

[71] J. Bensalah, A. Habsaoui, A. Lebkiri, O. El Khattabi, H. El Rifi, (2022), Investigation of the cationic resin Amberlite®IRC-50 as a potential adsorbent to remove the anionic dye methyl orange, *Desalination and Water Treatment*, 246, 280-290. [doi: 10.5004/dwt.2022.27984](https://doi.org/10.5004/dwt.2022.27984).



**ANNEXES**

**ANNEXE 1 : Données des résultats obtenus**

## ✓ Courbe d'étalonnage

Concentration (mg/L)	5	10	15	20	25	30	40	50
Abs	0,411	0,672	0,924	1,175	1,498	1,709	2,226	2,782

## ✓ Données du point de charge nulle

pHi	2	3	4	5	6	7	8	10
$\Delta$ pH1	-0,1	-0,7	-1,7	-2,7	-3,7	-4,7	-5,7	-7,5
$\Delta$ pH2	-0,13	-0,7	-1,6	-2,7	-3,1	-3,9	-6	-6,1

## ✓ Taux d'élimination de l'ORII lors de la détermination de la concentration optimal plasma

Concentration (mg/L)	10	25	30	50	100
Taux d'élimination (%)	85	91	94,30	50,02	43,75

## ✓ Taux d'élimination de l'ORII lors de la détermination du pH optimal par plasma

pH	3	6	7	9
Taux d'élimination (%)	81,27	72,08	69,24	51,84

## ✓ Taux d'élimination de l'ORII lors de la détermination des masses optimales par plasma

Masses(g)	0,25	0,5	0,75
Taux d'élimination 1 (%)	82,69	68,34	72,46
Taux d'élimination 2 (%)	72,97	59	75,89

## ✓ Temps de contact par plasma seul

Temps (min)	0	5	10	20	30	40	60
Concentration Résiduaire (mg/L)	30	24,97	23,65	23,23	21,40	20,57	18,31
Taux de dégradation (%)	0	16,78	21,16	22,56	28,65	31,45	38,94

## ✓ Taux d'élimination de l'ORII lors de la détermination du pH optimal au soleil

pH	3	6	7	9
Taux d'élimination (%)	13,04	8,47	6,82	3,51

## ✓ Temps de contact par couplage plasma/RT1

Temps (min)	0	10	20	30	40	60
Concentration Résiduaire (mg/L)	30	15,25	13,03	7,83	6,42	2,91
Taux de dégradation (%)	0	49,16	56,59	73,93	78,62	90,31

## ✓ Temps de contact par couplage plasma/RT2

Temps (min)	0	10	20	30	40	60
Concentration Résiduaire (mg/L)	30	19,69	15,12	14,99	12,99	12,43
Taux de dégradation (%)	0	34,37	49,61	50,05	56,72	58,56

## ✓ Taux d'élimination de l'ORII lors de la détermination des masses optimales au soleil

Masses(g)	0,25	0,5	0,75	1
Taux d'élimination 1 (%)	8,09	9,74	10,31	8,27
Taux d'élimination 2 (%)	12,53	10	10,63	12,53

## ✓ Temps de contact par couplage lumière du soleil/RT1

Temps (h)	0	1	2	3	4	5	6
Concentration Résiduaire (mg/L)	30	25,46	25,38	24,95	24,57	24,46	24,17
Taux de dégradation (%)	15,13	15,39	16,85	16,85	18,12	18,50	19,45

## ✓ Temps de contact par couplage lumière du soleil/RT2

Temps (h)	0	1	2	3	4	5	6
Concentration Résiduaire (mg/L)	1,556	1,521	1,518	1,487	1,454	1,448	1,432
Taux de dégradation (%)	0	12,60	12,78	14,75	16 ;85	17,23	18,25

## ✓ Modélisation de la cinétique de dégradation de l'ORII avec RT1

Temps (min)	0	10	20	30	40	60
Ln (C0/C)	0	0,6765	0,8345	1,3442	1,5429	2,3336
1/C	0,0334	0,0656	0,0768	0,128	0,1560	0,3439

## ✓ Modélisation de la cinétique de dégradation de l'ORII avec RT2

Temps (min)	0	10	20	30	40	60
Ln (C0/C)	0	0,4212	0,6854	0,6942	0,8376	0,8808
1/C	0,0334	0,0508	0,0662	0,0668	0,0771	0,0805

- ✓ Evolution de la dégradation cinétique pour différentes concentrations initiales d'ORII (RT1)

Temps (min)	0	10	20	30	40	60	Concentrations initiales (mg/L)
LnC <sub>0</sub>	2,9958	2,2925	2,0399	1,7553	1,5060	0,9787	20
	3,4012	2,7247	2,5668	2,0571	1,8583	1,0677	30
	3,9120	3,4254	3,2417	3,1080	2,9467	2,6904	50
	4,6052	3,9592	3,9096	3, 8364	3,6801	3,4877	100

- ✓ Evolution de la dégradation cinétique pour différentes concentrations initiales d'ORII (RT2)

Temps (min)	0	10	20	30	40	60	Concentrations initiales (mg/L)
LnC <sub>0</sub>	2,9958	2,7272	2,6602	2,5899	2,5080	2,4086	20
	3,4012	2,9801	2,7160	2,5638	2,5638	2,5203	30
	3,9120	3,6233	3,5892	3, 5733	3, 5533	3,4390	50
	4,6052	4,0242	4,0178	4,0178	3,9632	3,9304	100

- ✓ Relation entre 1/Kapp et la concentration initiale avec RT1

Concentration (mg/L)	20	30	50	100
1/Kapp	29,9401	34,2466	57,8035	105,2632

- ✓ Relation entre 1/Kapp et la concentration initiale avec RT2

Concentration (mg/L)	20	30	50	100
1/Kapp	74,6269	112,3596	120,4820	158,7301

**ANNEXE 2 : appareils et matériaux utilisés**

**Balance de marque  
SARTORIUS**



**Spectrophotomètre de  
marque LOVIBOND**



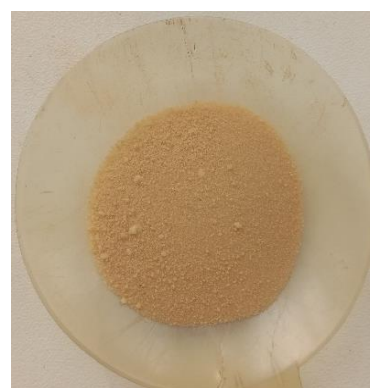
**spectrophotomètre  
JENWAY**



**Multimètre de marque  
HANNA**



**Réacteur plasma lors de la  
décharge sur la solution d'ORII**



**Composite après  
séchage**

**Photocatalyse à la lumière du soleil**