

Adsorbants et catalyseurs à base d'argile préparés par voie plasmachimique pour la dépollution des eaux résiduaires industrielles

Antoine Tiya Djowe

Janvier 2014

Thèse Présentée en vue de l'obtention
du grade de docteur en sciences agronomiques
et ingénierie biologique

Faculté d'ingénierie biologique,
agronomique et environnementale
Université catholique de Louvain

A mon défunt papa :

Ce valeureux monsieur qui a tant investi pour cette thèse mais qui a
trépassé lorsque j'étais à un demi-pouce de l'objectif

Et à ma maman :

En témoignage de ma reconnaissance pour tous les sacrifices
consentis pour mon éducation

« Qui sème dans les larmes moissonne dans la joie »

Psaume 125 (126), 5

Remerciements

A travers ces quelques lignes, je souhaite exprimer ma gratitude à l'endroit de tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail. Je rends grâce tout d'abord à Dieu pour la santé, la force et le courage qu'il m'a gracieusement donnés pour que je puisse parachever ces longues années d'études.

Je tiens à remercier spécialement le Professeur Samuel Laminsi qui a conduit mes premiers pas dans la recherche, d'abord en dirigeant mon mémoire de Master avant de s'engager dans la lourde responsabilité de promouvoir cette thèse. Plus qu'un promoteur, il a été pour moi un second père. Ses multiples conseils et son grand sens de management m'ont permis de grandir tant sur le plan scientifique que social. Professeur, je vous serais à jamais reconnaissant.

Je tiens également à remercier le Professeur Eric Gaigneaux qui a bien voulu s'associer au Professeur Laminsi pour co-promouvoir cette thèse. Professeur, vous avez sans doute pris un risque en acceptant de m'accueillir dans votre équipe de recherche, mais je reconnais que c'est grâce à votre sens très élevé du discernement que vous avez su me sélectionner parmi les multiples demandes que vous recevez au quotidien. Grâce à vous, j'ai pu obtenir le prestigieux financement de l'UCL pour la réalisation de cette thèse. Je ne vous en remercierai jamais assez.

Je souhaite ensuite remercier les Professeurs Daniel Njopwouo et Christine Dupont-Gillain qui m'ont fait l'honneur de suivre l'avancement de mes travaux. Ce fût un réel plaisir de profiter de leurs connaissances et de leurs expertises respectives. Je voudrais

également remercier le Professeur Patricio Ruiz et le Docteur Jean-Thomas Cornelis de s'être joints au jury de cette thèse, sans oublier le Professeur Jacques Devaux qui a bien voulu présider ce jury.

Le département de chimie inorganique de l'Université de Yaoundé 1 constitue une famille dont les membres sont animés par un esprit inconditionnel de solidarité. En plus du Professeur Laminsi, j'ai reçu durant ces années de recherche le soutien scientifique et social de plusieurs enseignants que je tiens à remercier. Je pense tout d'abord au Chef de département, le Professeur J. Ketcha pour sa rigueur sans laquelle je n'aurais sans doute pas pu travailler dans un environnement discipliné pendant mes séjours à Yaoundé. Je remercie également tous les autres enseignants du département, spécialement les Professeurs E. Ngameni, J. Nenwa et J. Lambi et les Docteurs G. Kamgang, E. Acayanka, D. Njoya et H. Tchakouté pour leurs enseignements et/ou leurs conseils. J'exprime également ma gratitude à l'endroit de C. Banenzoué et P. Lemougna du laboratoire de Physico-chimie des matériaux minéraux qui m'ont aidé dans la récolte des matériaux argileux naturels utilisés dans cette thèse.

Mes remerciements vont également à l'endroit des autres chercheurs du laboratoire de chimie minérale de l'Université de Yaoundé 1, notamment Dr. Djakaou, Dr. Nzali, Dr. Tchoumkwe, Duclair, Georges, Pedro, Moïse, et Hilaire pour l'ambiance conviviale au laboratoire, sans oublier les mémorants qui ont contribué à la réalisation de cette thèse.

Au laboratoire de catalyse de l'Université catholique de Louvain, j'ai rencontré des personnes chaleureuses que je tiens également à remercier. Un tout grand merci à Françoise, à Nathalie et à Pascal

vi

pour l'aide apportée ainsi que pour tout ce qu'ils ont pu m'apprendre. Merci également à Benjamin, Colas, Victor, Damien, Alejandro, Christophe, Maryna, Najla et Ara. Les multiples échanges scientifiques que j'ai eus avec vous m'ont beaucoup appris. Je voudrai remercier spécialement Josefine et Pauline qui ont souvent analysé des échantillons pour moi lors de mes séjours à Yaoundé.

Je ne saurais terminer sans remercier Thomas et son épouse Carine pour leur soutien inconditionnel lors de la réalisation de ce travail de longue haleine. Je remercie également mes parents ainsi que le reste de ma famille, en particulier tous ceux d'elle qui n'ont jamais manqué de manifester leur intérêt à mes travaux de recherche.

Finalement, mes derniers remerciements vont à l'endroit de tous mes amis pour leurs encouragements ; un grand merci aux membres du groupe « Parole de Dieu » de la Belgique pour leurs prières. Un merci tout spécial à Anne Michèle pour son attention et son soutien pendant la dernière phase de ce travail.

Merci à tous !

Cette thèse de doctorat a été réalisée grâce au financement accordé par la coopération au développement de l'Université catholique de Louvain.

Table des matières

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION GENERALE.....	7
1. CONTEXTE D'ETUDE	8
2. PANORAMA DES PROCEDES DE DE POLLUTION DES EAUX.....	10
2.1. LES PROCEDES CLASSIQUES DE DE POLLUTION	11
2.1.1. <i>Les procédés physiques</i>	11
2.1.2. <i>Les procédés biologiques</i>	12
2.1.3. <i>Les procédés chimiques</i>	13
2.2. LES PROCEDES D'OXYDATION AVANCES	14
2.2.1. <i>Les procédés d'oxydation non catalytiques</i>	15
2.2.2. <i>Les procédés d'oxydation catalytiques</i>	16
3. LES ARGILES EN DE POLLUTION	18
3.1. GENERALITES SUR LES MATERIAUX ARGILEUX	18
3.1.1. <i>Structure cristalline des minéraux argileux</i>	18
3.1.2. <i>Les propriétés superficielles des minéraux argileux</i>	21
3.2. DE POLLUTION DES EAUX PAR LES ARGILES	24
3.2.1. <i>Les argiles comme « adsorbant »</i>	25
3.2.2. <i>Les argiles comme « support catalytique »</i>	26
4. LE PROCEDE PLASMA	26
4.1. OBTENTION DES PLASMAS	27
4.2. LES GRANDES FAMILLES DE PLASMA	28
4.3. REACTIVITE CHIMIQUE DES PLASMAS	29
4.3.1. <i>Principales réactions se produisant en phase plasma</i>	29
4.3.2. <i>Cas particulier du plasma d'air humide</i>	30
4.4. APPLICATION DES PLASMAS	31
5. OBJECTIFS DE LA THESE	32
6. STRATEGIE EXPERIMENTALE	33

6.1. INFLUENCE DU TRAITEMENT PLASMA SUR LES PROPRIETES SUPERFICIELLES DES MATERIAUX ARGILEUX	33
6.1.1. <i>Traitement d'une smectite par plasma d'arc rampant</i>	33
6.1.2. <i>Etude de l'adsorption d'un colorant anionique par l'argile plasma-traitée</i>	34
6.2. SYNTHESE DES COMPOSITES ARGILE-OXYDES DE FER POUR UNE UTILISATION COMME CATALYSEUR HETEROGENE DE FENTON	34
6.2.1. <i>Synthèse plasmachimique des oxydes de fer</i>	34
6.2.2. <i>Synthèse des nanocomposites smectite-oxyde de fer</i>	35
6.2.3. <i>Synthèse des nanocomposites kaolinite-oxyde de fer</i>	35
7. PRESENTATION DU MANUSCRIT	35

**CHAPITRE 2 : EVOLUTION DES PROPRIETES SUPERFICIELLES D'UNE
SMECTITE AU COURS DE SON TRAITEMENT PAR PLASMA FROID A
PRESSION ATMOSPHERIQUE..... ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.**

1. INTRODUCTION	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
2. MATERIELS ET METHODES	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
2.1. MATERIAU ARGILEUX UTILISE	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
2.2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE PRODUCTION DU PLASMA....	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
2.3. MODE OPERATOIRE.....	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
2.4. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
2.4.1. <i>La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier</i>	Erreur ! Signet non défini.
2.4.2. <i>La diffractométrie des rayons X</i>	Erreur ! Signet non défini.
2.4.3. <i>La physisorption d'azote</i>	Erreur ! Signet non défini.
2.4.4. <i>Analyse par fluorescence X</i>	Erreur ! Signet non défini.
3. RESULTATS ET DISCUSSION	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.

3.1. CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
3.1.1. Spectre IRTF de l'argile brute	<i>Erreur ! Signet non défini.</i>
3.1.2. Influence du temps d'exposition sur le spectre IR de l'argile	<i>Erreur ! Signet non défini.</i>
3.1.3. Influence de la post-décharge temporelle sur le spectre IR de l'argile	<i>Erreur ! Signet non défini.</i>
3.1.4. Attribution des signaux néoformés sur le spectre IR de l'argile après traitement plasma.....	<i>Erreur ! Signet non défini.</i>
3.2. CARACTERISATION PAR DIFFRACTOMETRIE DES RAYONS X..	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
3.3. CARACTERISATION PAR PHYSISORPTION D'AZOTE...	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
4. CONCLUSION	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.

CHAPITRE 3: ETUDE DE L'ADSORPTION DE L'ORANGE ACIDE 7 PAR LA SMECTITE DE SABGA PLASMA-TRAITEE **ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.**

1. INTRODUCTION	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
2. MATERIELS ET METHODES	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
2.1. MATERIELS	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
2.2. PROCEDURE D'ADSORPTION	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
2.3. METHODES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX APRES ADSORPTION .	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
3. RESULTATS ET DISCUSSION	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
3.1. INFLUENCE DU TRAITEMENT PLASMA SUR LA CINETIQUE D'ADSORPTION DE L'OA7	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
3.2. INFLUENCE DU PH SUR L'ADSORPTION DE L'OA7 ..	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
3.3. ETUDE DU MECANISME D'ADSORPTION DE L'OA7 .	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.

3.4. INFLUENCE DU TRAITEMENT PLASMACHIMIQUE DE L'ARGILE SUR L'ADSORPTION D'UN COLORANT CATIONIQUE : LE METHYLE VIOLET 10B.....	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
4. CONCLUSION	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.

CHAPITRE 4 : LE PLASMA D'ARC RAMPANT COMME NOUVELLE VOIE DE SYNTHÈSE D'OXYHYDROXYDES DE FER NANOSTRUCTURES POUR LA DEGRADATION CATALYTIQUE DE L'OA7

ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.

1. INTRODUCTION	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
2. MATERIELS ET METHODES	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
2.1. MATERIELS ET REACTIFS	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
2.2. METHODES DE SYNTHÈSE ET DE CARACTERISATION DES MATERIAUX.....	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
2.3. ACTIVITE CATALYTIQUE DES MATERIAUX SYNTHETISES	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
3. RESULTATS ET DISCUSSION	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
3.1. FORMATION DES FeOx PAR OXYDATION-PRECIPITATION PLASMACHIMIQUE	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
3.2. CARACTERISATION DES MATERIAUX SYNTHETISES ..	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
3.2.1. Diffraction des rayons X	Erreur ! Signet non défini.
3.2.2. Infrarouge à transformée de Fourier	Erreur ! Signet non défini.
3.2.3. Microscopie électronique à balayage ...	Erreur ! Signet non défini.
3.2.4. Physisorption d'azote	Erreur ! Signet non défini.
3.2.5. Analyses thermogravimétriques	Erreur ! Signet non défini.
3.3. TESTS CATALYTIQUES DE DEGRADATION DE L'ORANGE ACIDE 7..	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
3.3.1. Tests « à blanc »	Erreur ! Signet non défini.
3.3.2. Etude comparative des performances catalytiques des FeOx plasma-synthétisés	Erreur ! Signet non défini.

3.3.3. Etude cinétique de l'abatement de l'OA7 catalysée par la
goethite plasma-synthétisée.....*Erreur ! Signet non défini.*

4. CONCLUSION **ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.**

**CHAPITRE 5 : LES NANOCOMPOSITES SMECTITE-GOETHITE: SYNTHÈSE,
CARACTÉRISATION ET PERFORMANCES CATALYTIQUES DANS LA
DEGRADATION OXYDATIVE DE L'OA7..... **ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.****

1. INTRODUCTION **ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.**

2. MATÉRIELS ET MÉTHODES **ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.**

2.1. LE MINÉRAL ARGILEUX UTILISÉ..... **ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.**

2.2. MODE OPÉRATOIRE DE SYNTHÈSE DES COMPOSITES**ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.**

2.3. CARACTÉRISATION DES COMPOSITES SYNTHÉTISÉS . **ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.**

2.4. MODE OPÉRATOIRE POUR LES TESTS D'ACTIVITÉ CATALYTIQUE... **ERREUR ! SIGNET
NON DEFINI.**

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION **ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.**

3.1. CARACTÉRISATION PHYSICOCHIMIQUE DES CATALYSEURS... **ERREUR ! SIGNET NON
DEFINI.**

3.1.1. Analyses chimiques par ICP-AES*Erreur ! Signet non défini.*

3.1.2. Diffractométrie des rayons X*Erreur ! Signet non défini.*

3.1.3. Microscopie électronique à balayage ...*Erreur ! Signet non défini.*

3.1.4. Analyse texturale par physisorption d'azote ... *Erreur ! Signet non
défini.*

3.1.5. Comportement thermique des composites..... *Erreur ! Signet non
défini.*

3.2. ÉTUDE DES PERFORMANCES CATALYTIQUES DES COMPOSITES **ERREUR ! SIGNET
NON DEFINI.**

3.2.1. Tests « à blanc » en présence des matériaux seuls. *Erreur ! Signet
non défini.*

3.2.2. Etude comparative de l'activité catalytique des différents composites	Erreur ! Signet non défini.
3.2.3. Essais d'amélioration du taux de décoloration de l'OA7 ...	Erreur ! Signet non défini.

4. CONCLUSION	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
---------------------	------------------------------------

CHAPITRE 6 : LES NANOCOMPOSITES KAOLINITE-GOETHITE : SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET PERFORMANCES CATALYTIQUES DANS LA DÉGRADATION OXYDATIVE DE L'OA7

ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.

1. INTRODUCTION	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
2. MATÉRIELS ET MÉTHODES	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
3. RESULTATS ET DISCUSSIONS	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
3.1. CARACTÉRISATION PHYSICOCHIMIQUE DES CATALYSEURS...	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.

3.1.1. Dosage du fer par ICP-AES	Erreur ! Signet non défini.
3.1.2. Diffraction des rayons X	Erreur ! Signet non défini.
3.1.3. Microscopie électronique à balayage ...	Erreur ! Signet non défini.
3.1.4. Analyse texturales par physisorption d'azote ..	Erreur ! Signet non défini.
3.1.5. Comportement thermique des composites	Erreur ! Signet non défini.

3.2. PERFORMANCES CATALYTIQUES DES NANOCOMPOSITES A BASE DE KAOLINITE	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
---	------------------------------------

3.2.1. Tests « à blanc » en présence des matériaux seuls.	Erreur ! Signet non défini.
3.2.2. Etude comparative de l'activité catalytique des composites à base de kaolinite	Erreur ! Signet non défini.
3.2.3. Influence de la masse du catalyseur sur l'abatement catalytique de l'OA7	Erreur ! Signet non défini.

3.2.4. Influence du pH sur l'abatement catalytique de l'OA7..... **Erreur !**

Signet non défini.

3.2.5. Influence de la teneur en fer du catalyseur sur l'abatement de l'OA7.....**Erreur ! Signet non défini.**

3.2.6. Tests de recyclage du catalyseur**Erreur ! Signet non défini.**

4. CONCLUSION **ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.**

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES... ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.

LISTE DES PUBLICATIONS ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.

Chapitre 1 : Introduction Générale

Résumé

Ce chapitre présente de manière générale le contexte dans lequel se situe la recherche développée dans la thèse. L'état de l'art sur les techniques de dépollution des eaux, les argiles et la chimie des plasmas y est également développé. Ce chapitre s'achève par la présentation des objectifs de la thèse ainsi que des stratégies mises en jeu pour atteindre ces objectifs.

1. Contexte d'étude

L'eau recouvre près des trois quarts de la surface du globe terrestre et se répartit sur cinq réservoirs interconnectés dont l'ensemble constitue l'hydrosphère. Cependant, 97% de toute l'eau de la planète sont dans les océans sous forme d'eau salée; 3% se retrouvent sous forme d'eau douce dont 2,1% sont dans les glaciers (Figure I-1). Par conséquent, seulement 0,9% de toute l'eau disponible est accessible à l'homme sous forme d'eaux de pluie, de source, des rivières, des lacs, des puits, etc.

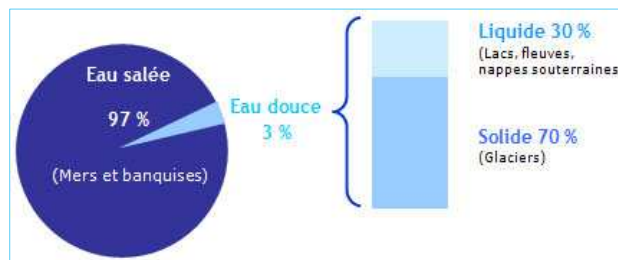


Figure I-1 : Répartition de l'eau sur la terre [1]

Par ailleurs, avec la révolution industrielle du 19^{ème} siècle, l'écosystème aquatique est devenu le réceptacle de diverses formes de polluants dont la présence dans l'eau nuit gravement à la qualité de celle-ci, engendrant ainsi de sérieux problèmes environnementaux. En effet, lorsque les effluents industriels liquides sont déversés dans le milieu naturel sans traitement préalable, les cours d'eau récepteurs sont dépassés dans leur capacité naturelle à s'auto-épurer et se retrouvent pollués.

La problématique du traitement des effluents liquides se situe donc au cœur des préoccupations de notre société. De ce fait, plusieurs techniques de dépollution des eaux ont vu le jour dans le souci non

Liste des publications

seulement de préserver l'environnement, mais aussi de produire une eau de bonne qualité pour une (ré)utilisation future. Dans ce contexte, la mise en œuvre des procédés « propres » de traitements des eaux résiduaires industrielles constitue l'un des domaines de recherche en plein développement, le véritable défi étant de trouver des méthodes non seulement peu onéreuses mais aussi et surtout respectueuses de l'environnement, pour une épuration efficace et efficiente des eaux.

L'utilisation des matériaux argileux comme agent de dépollution semble répondre à ces exigences. En effet, en plus de leur grande disponibilité, les argiles sont dotées de propriétés superficielles qui permettent leur utilisation comme adsorbant en dépollution. Elles sont également utilisées comme support pour la synthèse des catalyseurs hétérogènes pouvant servir à la dégradation des polluants organiques à travers les procédés dits d'oxydation avancés. Des études récentes ont montré qu'une modification chimique de l'argile pouvait contribuer favorablement à son utilisation comme agent de dépollution. C'est ainsi que le greffage de molécules organiques fonctionnalisées sur les minéraux argileux s'est montré assez efficace pour la dépollution des effluents liquides pollués par les métaux lourds [2]. Par ailleurs en 2008, Siéwé et *al.* ont montré que le traitement chimique d'un matériau argileux par l'eau oxygénée augmentait son pouvoir adsorbant vis-à-vis des ions phosphates [3]. Enfin, le traitement des argiles par les acides inorganiques est un procédé en plein essor qui permet d'obtenir des matériaux de haute porosité ayant une grande capacité d'adsorption de certaines espèces chimiques à effet polluant [4]. D'autre part, le pontage des argiles par les éléments tels que le fer, le cuivre, le titane etc. ainsi que la synthèse des nanocomposites argiles-oxydes métalliques permettent d'obtenir des matériaux

d'intérêt catalytique pour les applications tels que le procédé Fenton et la photocatalyse, améliorant ainsi leurs performances pour la dégradation oxydative des polluants organiques récalcitrants contenus dans les effluents industriels [5, 6].

La modification des minéraux argileux par des substances chimiques organiques (synthèse des argiles organiquement modifiées) pour l'épuration des eaux présente un inconvénient notable. En effet, cette technique est susceptible d'induire une nouvelle forme de pollution (pollution organique) au cours du processus de synthèse. D'autre part, l'attaque acide des argiles présente l'inconvénient d'être onéreuse car elle nécessite des milieux fortement concentrés en acide et des temps de traitement très longs [4]. De ce fait nous proposons dans cette étude une nouvelle méthode de modification des propriétés superficielles des minéraux argileux basée sur l'utilisation du plasma de type « arc rampant » dont l'efficacité réside dans sa capacité à produire des espèces chimiques très réactives à partir des molécules neutres de gaz. L'utilisation du plasma d'arc rampant pour le traitement des argiles permettra d'obtenir des propriétés de surfaces spécifiques sans employer de produits chimiques dangereux, toxiques ou polluants. Ce procédé simple d'utilisation, efficace et très peu onéreux sera également utilisé pour la synthèse « verte » et rapide des composites argiles (hydr)oxydes de fer. Les matériaux obtenus seront testés dans la dépollution des effluents liquides des industries pollués par les colorants organiques.

2. Panorama des procédés de dépollution des eaux

La pollution de l'eau est une altération qui rend son utilisation dangereuse et perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut être causée

Liste des publications

par la nature elle-même à travers le ruissellement et le drainage des sols. Mais le plus souvent, la pollution de l'eau résulte des activités humaines (pollution domestique), des activités industrielles, mais également de l'agriculture du fait de l'utilisation non contrôlée des produits phytosanitaires. En fonction de la source et de la nature des polluants, différents procédés peuvent être utilisés dans le but d'obtenir une eau respectant les normes prescrites par les organismes internationaux.

2.1. Les procédés classiques de dépollution

Le processus d'épuration d'une eau est souvent très complexe et se fait par une succession d'étapes constituant ainsi une chaîne de traitement. Chaque étape de traitement fait intervenir un ou plusieurs procédés qui peuvent être de nature physique, chimique ou biologique.

2.1.1. Les procédés physiques

Généralement utilisés en amont d'une chaîne de traitement, les procédés physiques les plus utilisés de nos jours sont l'adsorption et la filtration membranaire.

- L'adsorption : Qualitativement, l'adsorption se définit comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Quantitativement, il s'agit de l'augmentation de la concentration d'une substance quelconque à la surface d'un matériau ou à l'interface entre deux phases [7]. Contrairement à l'absorption, l'adsorption est donc un phénomène de surface. Le composé qui adhère à la surface du matériau est appelé adsorbat et la surface solide dudit matériau est appelé adsorbant. Le charbon actif est connu comme étant un adsorbant très efficace pour la dépollution des eaux polluées aussi bien par les composés organiques [8, 9] que par les ions

métalliques [10, 11, 12]. L'efficacité des charbons actifs comme adsorbant résulte de leur très grand volume méso et microporeux et de leur surface spécifique très élevée. Cependant, leur utilisation reste limitée par leur coût élevé de production et la complexité de leur régénération.

- La filtration membranaire : La technologie de filtration sur membrane permet la séparation de particules, de molécules ou d'ions entre deux phases. La membrane est constituée d'une couche mince (de dix à quelques centaines de microns) d'une matière permettant l'arrêt ou le passage sélectif de substances sous l'action d'une force motrice de transfert. Cette force peut provenir de la convection ou de la diffusion des molécules induites par un gradient de champ électrique, de concentration, de pression ou encore de température [13]. L'efficacité du traitement d'une eau par cette technique dépend fortement de la nature de la membrane. Il existe des membranes poreuses (microfiltration: pores de 0,05 à 10 μm ; ultrafiltration: pores de 1 à 100 nm et nanofiltration: pores de 1 à 2 nm), des membranes denses (osmose inverse) et des membranes échangeuses d'ions. Le procédé d'osmose inverse est utilisé pour le dessalement de l'eau de mer et la production d'eau ultra-pure [14]. Les autres procédés membranaires sont souvent couplés à d'autres techniques (biologiques ou chimiques) de dépollution et sont utilisés en tant que procédé de pré ou post traitement [15, 16].

2.1.2. Les procédés biologiques

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

Liste des publications

minéralisent en dioxyde de carbone, eau et sels inorganiques. Ces techniques peuvent être utilisées in situ ou ex situ (à travers des bioréacteurs) sous des conditions aérobies ou anaérobies [17]. Les procédés biologiques présentent de nombreux avantages en termes de simplicité, de coût et d'efficacité [18]. Cependant, ils présentent l'inconvénient de ne pas être efficaces pour le traitement des effluents industriels de fortes concentrations en polluants en raison de la toxicité de ceux-ci et de leur très faible biodégradabilité.

2.1.3. Les procédés chimiques

Les méthodes chimiques de dépollution peuvent être regroupées en méthodes de récupération et en méthodes d'oxydation.

Le principe des méthodes de récupération consiste à faire précipiter, à complexer ou à coaguler les polluants afin de les éliminer par filtration ou par décantation. La précipitation consiste en l'ajout d'un agent chimique permettant de rendre insoluble l'espèce chimique à traiter que l'on peut ensuite récupérer par filtration. La clarification par coagulation-floculation reste l'un des procédés de récupération le plus utilisé. Ce procédé consiste à faire coaguler les matières colloïdales par un apport en sels minéraux (sels de fer ou d'aluminium). Il se forme alors des floccs qui entraînent les particules coagulées. Le mode d'action des coagulants a fait l'objet d'un grand nombre de recherches destinées à améliorer le rendement d'élimination des composés organiques [19, 20].

La chloration et l'ozonation constituent les deux voies majeures d'oxydation classique. Elles sont surtout appliquées à la désinfection, étape commune à tous les traitements de l'eau. Le chlore et l'ozone agissent sur les métaux, les matières organiques et inactivent les

bactéries. L'oxydation par des procédés classiques demeure souvent partielle. La minéralisation totale de la matière organique, c'est-à-dire sa conversion complète en dioxyde de carbone, eau et ions inorganiques n'est pas forcément nécessaire et dépend de la nature et de la toxicité du polluant [21]. Cependant, de nombreux sous-produits de dégradation peuvent être toxiques et ne peuvent pas être directement traités par des procédés biologiques.

Face aux limites des procédés classiques de dépollution, les chercheurs ont élaboré des procédés plus efficaces pour le traitement de l'eau regroupés sous le terme de « procédés d'oxydation avancés (POAs) » [22]. Dans ces procédés, l'activation catalytique et/ou photochimique du processus oxydatif est utilisée dans le but d'obtenir une minéralisation complète des polluants organiques.

2.2. Les procédés d'oxydation avancés

Les POAs sont des techniques particulièrement appropriées pour le traitement des effluents contenant des composés organiques « récalcitrants », toxiques et/ou non-biodégradables. Ils présentent de nombreux avantages dans la mesure où ils concourent tous à la formation des espèces très oxydantes tels que le radical $\text{HO}^\bullet$ ($E^\circ=2,85 \text{ V/ESH}$) [23]. Les POAs offrent différentes possibilités pour la formation du radical hydroxyle: l'activation peut en effet être de nature catalytique, électrochimique ou photochimique. Le Tableau I-1 présente une classification possible des POAs en distinguant les procédés catalytiques des autres.

Tableau I-1: Quelques procédés d'oxydation avancés

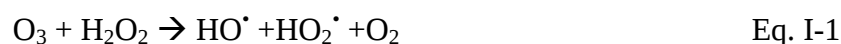
Liste des publications

Procédés non catalytiques	Procédés catalytiques
Peroxonation (O_3/H_2O_2)	Photocatalyse hétérogène
Sonochimie	Sonophotocatalyse
Radiolyse	Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)
Photo-peroxonation ($O_3/ H_2O_2/ UV$)	Photo-Fenton
Photolyse (UV/H_2O_2 ou UV/O_3)	Electro-Fenton

2.2.1. Les procédés d'oxydation non catalytiques

Ce sont des POAs photochimiques ou mécaniques au cours desquels la génération des radicaux $HO^\bullet$ se fait sans ajout d'un catalyseur. Nous décrivons ici quelques-uns de ces procédés.

- La peroxonation (O_3/H_2O_2) : Dans ce système, les radicaux hydroxyles sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène (Eq. I-1) [24]. Comme l'ozonation simple, la peroxonation est affectée par la faible solubilité de O_3 et dépend de nombreux paramètres tels que le pH, la température, les réactions parasites consommant les $HO^\bullet$ et le type de polluant [25].



- La photo-peroxonation($O_3/H_2O_2/UV$): Dans ce système, l'irradiation à 254 nm permet à la fois la photolyse de H_2O_2 et de l'ozone [26]. Le peroxyde d'hydrogène et la lumière UV sont utilisés pour activer l'ozone dans des eaux à pH neutre, faisant ainsi de l'ozonation un procédé d'oxydation avancé.

- La photolyse de H_2O_2 (UV/H_2O_2) et d' O_3 (UV/O_3): L'absorption de photons à des longueurs d'onde inférieures à 330 nm induit la photolyse de H_2O_2 qui se décompose pour former des radicaux hydroxyles (Eq. I-2). L'avantage du procédé est que H_2O_2 est

soluble dans l'eau en toute proportion. Dans le cas de l'ozonolyse, O_3 absorbe les longueurs d'onde inférieures à 300 nm (Eq. I-3). Sa photolyse en solution aqueuse génère H_2O_2 (Eq. I-4) qui peut alors se décomposer en radicaux hydroxyles.



Les procédés d'oxydation ci-dessus énumérés sont de nature chimique et se font en phase homogène. Il existe aussi des procédés physiques tels que la sonochimie (production $HO^\bullet$ par application d'une onde sonore) et la radiolyse (production de $HO^\bullet$ et $H^\bullet$ par un rayonnement de forte énergie).

2.2.2. Les procédés d'oxydation catalytiques

Un catalyseur est une substance chimique qui a la capacité d'accélérer une réaction chimique et d'être régénérée à la fin de la réaction. Les POAs catalytiques trouvent leur efficacité dans la génération des $HO^\bullet$ via un processus catalytique homogène ou hétérogène.

- La photocatalyse hétérogène : Ici, une source lumineuse induit l'excitation d'un semi-conducteur (appelé photo-catalyseur) tel que le TiO_2 . Il y a alors photo-génération de charges positives et négatives qui migrent à la surface du photo-catalyseur. Ces charges réagissent ensuite avec le milieu environnant pour former des espèces oxydantes et réductrices [27].

- La sonophotocatalyse : C'est un exemple de POA qui implique une combinaison entre photocatalyse et sonochimie dont la synergie

Liste des publications

est employée dans le but d'accélérer la formation des radicaux hydroxyles [28].

- Le procédé Fenton homogène : Ce procédé a été mis sur pieds à la fin du XIX^{ème} siècle par le chimiste H.J.H. Fenton. Ici, la combinaison entre le peroxyde d'hydrogène et l'ion Fe^{2+} (catalyseur de Fenton) en milieu acide permet de générer les radicaux hydroxylés $\text{HO}^\bullet$ et $\text{HO}_2^\bullet$ (Eq. I-5 et Eq. I-6).



D'autres métaux tels que le cuivre et le manganèse ont été utilisés avec succès comme catalyseur dans la réaction de Fenton [29]. Le procédé Fenton homogène présente des inconvénients tels que la faible gamme de pH (2,8 à 3) pour laquelle le catalyseur est actif. La difficulté à récupérer le catalyseur constitue également une limite à ce procédé [30].

- Le procédé Fenton hétérogène : Ce procédé utilise comme catalyseur des matériaux solides contenant le métal actif dont la récupération en fin de réaction peut se faire aisément par simple filtration. Le catalyseur ici peut être un oxyde de fer, un oxyde bimétallique ou un catalyseur homogène incorporé dans un support solide (zéolithe, charbon actif, alumine activée, argile etc.). Les matériaux bifonctionnels tels que le vanadate de fer (FeVO_4) peuvent aussi jouer le rôle de catalyseur hétérogène de Fenton [30]. L'efficacité du procédé peut être améliorée en associant au système des radiations UV (photo-Fenton), des ultrasons, des rayonnements γ ou en travaillant dans un bain électrolytique (électro-Fenton).

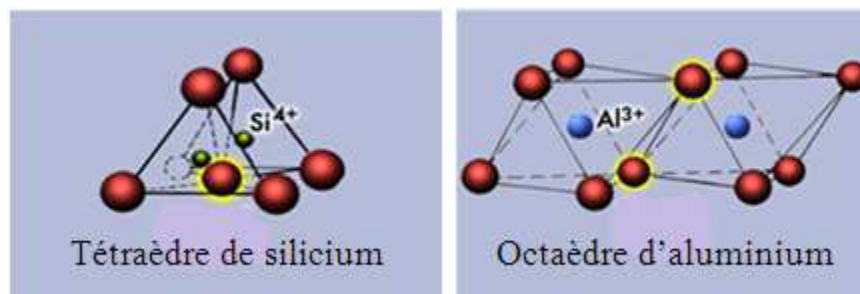
3. Les argiles en dépollution

3.1. Généralités sur les matériaux argileux

Un matériau argileux est une roche sédimentaire ou résiduelle à grains très fins contenant au moins 50 % de minéraux argileux [31]. De nos jours, le champ d'application des matériaux argileux s'est considérablement élargi grâce à une étude approfondie de leurs propriétés.

3.1.1. Structure cristalline des minéraux argileux

En général, les minéraux argileux sont des phyllosilicates (silicates en feuillets) ayant une structure organisée en plans ioniques successifs qui leur confère une allure de plaquettes peu épaisses et largement développées dans deux directions de l'espace. Cette structure peut être imaginée comme une charpente d'anions O^{2-} ou OH^- jointifs dans laquelle sont dispersés des cations [32]. Une couche ionique est alors formée de plusieurs plans ioniques et comporte généralement un plan cationique inséré entre deux plans anioniques. La Figure I-2 présente les unités structurales des couches ioniques généralement rencontrées dans les minéraux argileux.



Liste des publications

Figure I-2 : Unités structurales des couches ioniques dans les argiles (les boules en surbrillance représentent les oxygènes de liaison entre deux couches)

Suivant le mode d'agencement des différentes couches ioniques, on distingue les phyllosilicates 1/1 et les phyllosilicates 2/1.

- Les phyllosilicates 1/1 ou TO : Ils sont constitués de feuillets comprenant une couche tétraédrique, dont les sites sont occupés par du silicium, accolée à une couche octaédrique dont les sites sont occupés par de l'aluminium. Les tétraèdres et les octaèdres se développent selon les axes a et b, l'empilement des feuillets se fait selon l'axe c. La distance basale est de l'ordre de 7Å. Dans la couche tétraédrique, chaque tétraèdre SiO_4^{4-} est lié aux tétraèdres voisins par trois de ses sommets (Figure I-3). Le quatrième sommet assure le lien avec le cation de la couche octaédrique. La kaolinite et l'antigorite appartiennent à cette famille de minéraux et diffèrent par la nature des cations octaédriques qui sont l'aluminium dans le premier et le magnésium dans le second.

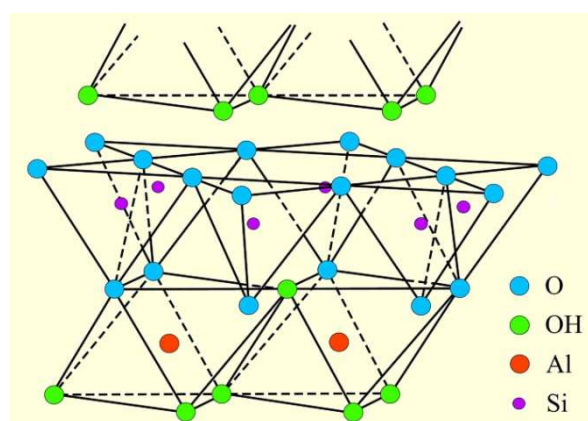


Figure I-3 : Représentation des empilements de tétraèdres siliciques et d'octaèdres aluminiques dans un phyllosilicate 1/1 (d'après Minet, 2002)
[33]

- Les phyllosilicates 2/1 ou TOT : Ce sont des minéraux dont les feuillets sont constitués de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (Figure I-4). En l'absence de substitution cationique, la surface des phyllosilicates TOT ne présente aucun déficit de charge et il n'y a pas de cations dans l'espace interfoliaire. La distance basale est alors de l'ordre de 9Å. Cependant, des substitutions isomorphiques sont souvent observées. Dans les tétraèdres, elles correspondent au remplacement de Si^{4+} par Al^{3+} et/ou Fe^{3+} . Dans les octaèdres, Al^{3+} est remplacé par Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} et Fe^{3+} d'une part (cas de la montmorillonite) ou Mg^{2+} par Li^{+} d'autre part (cas de l'hectorite). Ces substitutions entraînent un déficit en charges positives au niveau du feuillet. Pour compenser ce déficit de charge, des cations alcalins ou alcalino-terreux plus ou moins hydratés viennent alors s'insérer dans l'espace interfoliaire de l'argile, augmentant ainsi la distance basale. Ceci justifie l'appellation d'argile gonflante souvent attribuée à ce type de minéraux. Les smectites et les vermiculites appartiennent à cette classe de minéraux argileux.

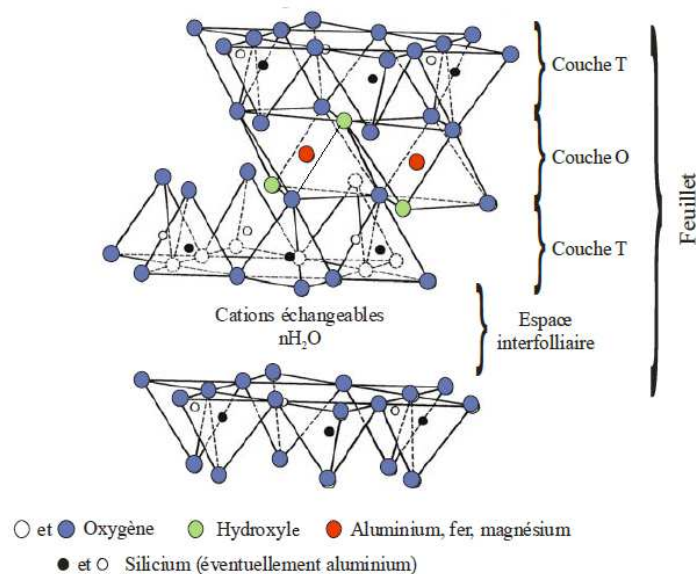


Figure I-4 : Représentation schématique de la structure d'un phyllosilicate 2/1 (d'après *Tertre, 2005*) [34]

3.1.2. Les propriétés superficielles des minéraux argileux

En milieu aqueux, les minéraux argileux développent une charge de surface induisant des propriétés superficielles particulières. Il s'agit principalement de leur capacité d'échange ionique et de leurs propriétés acido-basiques auxquelles s'ajoutent leurs propriétés texturales (surface spécifique et porosité).

a) La capacité d'échange ionique

Le phénomène d'échange d'ions peut être invoqué pour tout système constitué d'au moins deux phases non miscibles [35]. La phase solide, imprégnée de liquide, développe à sa surface des charges positives ou négatives qui sont alors exactement compensées par des charges de signe opposé apportées par les ions de la solution. Les charges portées par le solide sont soit localisées au niveau de groupements fonctionnels ionisés (par exemple les groupes silanol ou aluminol en bordure des feuillets d'argile), soit délocalisées (par exemple la charge permanente résultant de substitutions au sein du cristal argileux). On considère alors que les zones de surface où sont concentrées les charges électrostatiques constituent des sites d'échange d'ions. Le nombre de sites d'échange X_i est appelé capacité d'échange des sites de type i . Ce paramètre correspond a priori à la quantité maximale d'ions de la solution pouvant être adsorbés à la surface du solide.

Dans les argiles, la capacité d'échange cationique (CEC) est d'une importance capitale car elle permet de quantifier les propriétés d'échange d'un minéral argileux vis-à-vis des cations. Les valeurs généralement admises pour certains matériaux sont mentionnées dans

le Tableau I-2. Elles sont exprimées en milli-équivalents (meq) pour 100g d'argile, sachant que le milli-équivalent est égal au rapport (charge/masse molaire) x 1000. Cette grandeur expérimentale est généralement admise comme une mesure du nombre total de sites superficiels disponibles aux cations.

Tableau I-2: Ordre de grandeur de la CEC de quelques types d'argiles [36]

Minéraux argileux	CEC (meq/100g)
Kaolinite	3-15
Illite	10-40
Smectite	80-150

b) Les propriétés acido-basiques

Le caractère acido-basique des argiles est généralement assigné aux groupements superficiels de bordure X-OH (avec X=Al ou Si). Néanmoins, on peut distinguer deux types d'acido-basicité à savoir l'acidité de Brönsted et l'acidité de Lewis.

- l'acido-basicité au sens de Brönsted

Lorsque les sites superficiels X-OH possèdent des propriétés amphotères, ils sont alors susceptibles de capter ou de libérer un ion hydronium selon les deux réactions suivantes :



En milieu acide, c'est l'espèce X-OH_2^+ qui est prédominante tandis qu'en milieu basique X-O^- prédomine. En fonction du pH et de la

Liste des publications

nature du site, la surface du minéral acquiert une charge positive, nulle ou négative. Il existe une valeur particulière de pH pour laquelle les proportions en $X-OH_2^+$ et $X-O^-$ sont équivalentes. C'est le point de charge nulle (P.C.N). Il est calculé simplement à partir des constantes des deux équilibres acido-basiques selon la relation décrite par l'équation I-9.

$$pH_{(P.C.N)} = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) \quad \text{Eq. I-9}$$

Les valeurs du pH au point de charge nulle sont de l'ordre de 4,6 pour les kaolinites, de 4,0 à 5,0 pour les smectites, de 2,0 à 3,0 pour la silice, de 5,0 pour la gibbsite ($\alpha-Al(OH)_3$) et de 7,8 pour la goethite [37]. Ces valeurs sont données à titre indicatifs puisqu'elles dépendent de la méthode de détermination utilisée.

- l'acido-basicité au sens de Lewis

Lewis considère comme acide toute molécule pourvue d'une orbitale libre et qui par conséquent tend à s'unir à une molécule possédant une paire libre d'électrons et fonctionnant comme une base. Le radical X du groupement X-OH de l'argile agit comme un acide de Lewis accepteur d'électrons et peut ainsi être lié à la base OH^- donneur d'électrons ou à un autre donneur L^- , base plus forte selon l'équilibre de l'équation I-10.



c) Les propriétés texturales

Les argiles du fait de leur structure en feuillets présentent des propriétés texturales particulières. En effet, l'espace interfoliaire des argiles est un pore en fente souvent considéré comme un mésopore (taille comprise entre 2 nm et 50 nm). La valeur de la surface interne dépend alors du degré d'occupation de l'espace interfoliaire. La surface externe correspond à l'espace inter-particulaire. Les valeurs de la surface spécifique de quelques argiles sont regroupées dans le Tableau I-3.

Tableau I-43: Ordre de grandeur des surfaces spécifiques de quelques argiles [37]

Argiles	Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)		
	Surface interne	Surface externe	Surface totale
Smectite	750	50	800
Vermiculite	750	<1	750
Chlorite	0	15	15
Kaolinite	0	15	15
Illite	5	25	30

3.2. Dépollution des eaux par les argiles

L'intérêt qu'on accorde aujourd'hui à l'étude des argiles et leurs applications dans l'épuration des eaux se justifie surtout par les propriétés de surfaces particulières qu'elles développent. De nombreux travaux scientifiques récents montrent que les argiles

Liste des publications

peuvent être utilisées en dépollution soit comme adsorbant des polluants organiques et inorganiques, soit comme support pour la dégradation catalytique des polluants organiques.

3.2.1. Les argiles comme « adsorbant »

Les phénomènes d'adsorption sur les minéraux argileux de type 1 :1 ont été principalement attribués aux propriétés acido-basiques des surfaces latérales des particules argileuses qui sont constituées de liaisons coupées. L'approche communément admise est une approche de type Brönsted. Selon cette approche, les réactions d'adsorption ne sont possibles que par ionisation des groupes fonctionnels de bordure des particules argileuses. Ainsi, les atomes de silicium de bordure fixeraient des groupements OH^- pour donner des entités silanols (Si-OH) ionisables ayant un comportement acide ($\text{Si-O}^-/\text{H}^+$). Les atomes d'aluminium de bordure, à caractère plutôt amphotère, fixeraient des protons H^+ ou des ions hydroxyles OH^- . Le processus d'adsorption d'une espèce anionique (A^-) ou cationique (C^+) peut donc être décrit comme étant le résultat d'une interaction électrostatique ou d'une réaction de complexation entre l'espèce chargée et les hydroxyles protonés ou déprotonés comme indiqué par les équations I-11 à I-14 ($\text{X} = \text{Al}$ ou Si).



Par ailleurs, la littérature prétend que les propriétés adsorbantes des minéraux argileux de type 2 :1 seraient la conséquence de la présence

des cations en substitution dans les sites tétraédriques ou octaédriques. L'utilisation des argiles (naturelles ou modifiées) comme adsorbant en dépollution constitue aujourd'hui un axe de recherche en plein essor dans de nombreux laboratoires.

3.2.2. Les argiles comme « support catalytique »

Les argiles peuvent agir comme support pour une large variété de réactifs. Elles sont considérées comme des microréacteurs car elles sont capables de concentrer de grandes quantités d'espèces réactives entre les couches d'aluminosilicate. Une large gamme de catalyseurs peut ainsi être obtenue soit par imprégnation ou par échange ionique, soit par précipitation du métal actif à la surface des argiles [38]. Le pontage des argiles par les polycations inorganiques (pilarisation) permet également d'obtenir des matériaux présentant une haute porosité et de nouvelles propriétés pour la dépollution catalytique des eaux [39].

4. Le procédé plasma

Le plasma se définit comme un mélange gazeux macroscopiquement neutre contenant des électrons, des ions (majoritairement positifs), et des espèces neutres constituées de radicaux libres et de molécules dans un état excité et métastable. La présence des particules chargées (ions et électrons) dans un plasma lui confère des propriétés différentes de celles des gaz parfaits. Pour cette raison, les plasmas sont souvent considérés comme étant un quatrième état de la matière, faisant ainsi suite aux états solide, liquide et gazeux sur l'échelle des températures [40] (Figure I-5).

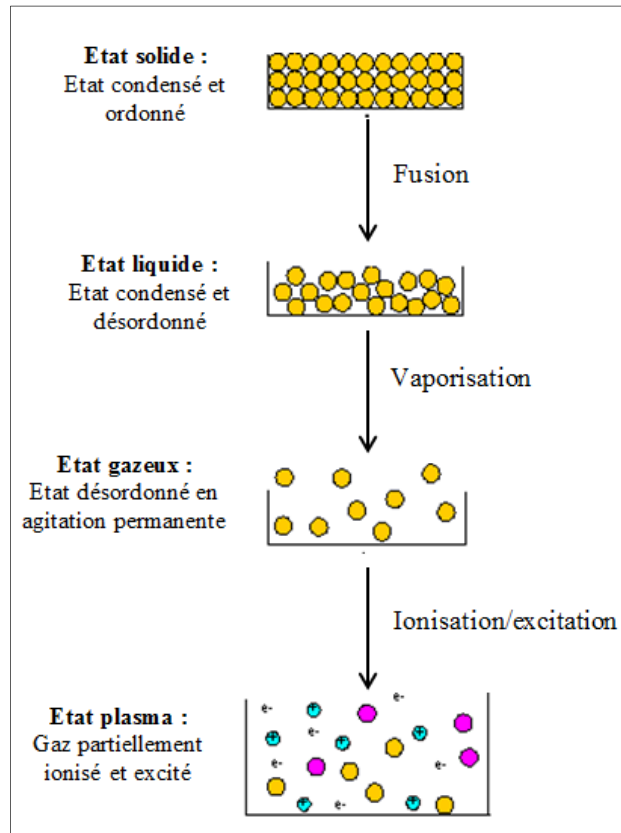


Figure I-5 : Les quatre états de la matière

4.1. Obtention des plasmas

De nombreux plasmas existent à l'état naturel (pulsars, foudre, couronne solaire, feu etc.). Des plasmas peuvent également être générés par l'homme dans certaines applications de la vie courante telles que dans les tubes d'éclairage fluorescent et dans l'arc à souder. Au laboratoire, les plasmas sont obtenus à l'aide d'un système de décharges électriques. Le dispositif expérimental utilisé à cet effet comprend une source de tension U_0 , une résistance du circuit R et un tube rempli de gaz à la pression P . Le tube est muni de deux ou plusieurs électrodes métalliques entre lesquelles une décharge électrique d'intensité I et de tension U peut se manifester (Figure I-6).

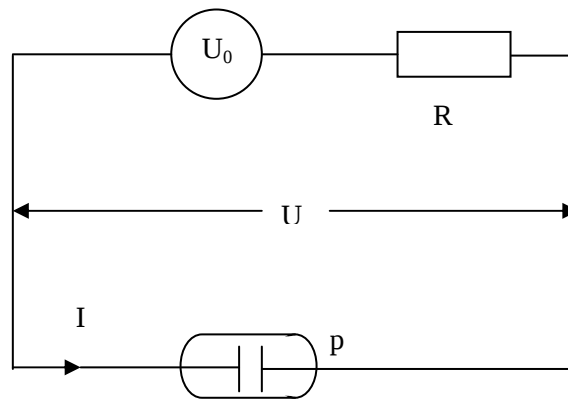


Figure I-6 : Dispositif de production des plasmas

4.2. Les grandes familles de plasma

On distingue deux grandes familles de plasma qui diffèrent par les niveaux énergétiques auxquels sont portés les espèces gazeuses (espèces lourdes) et les électrons (espèces légères). Si ces niveaux sont très proches, un équilibre thermodynamique local (ETL) est réalisé, et le plasma est dit « chaud » ou « thermique ». Par contre, si l'énergie (température) des électrons est très grande devant celle des espèces lourdes, alors le plasma est dit « froid » ou « non thermique ». Entre les deux grandes familles se trouve une pseudo-famille de plasmas dits « tièdes » ou « trempés » dont les propriétés se rapprochent de celles des deux familles limites (Figure I-7). La décharge glissante qui sera décrite au chapitre 2 appartient à cette famille de plasmas « trempés ».

Liste des publications

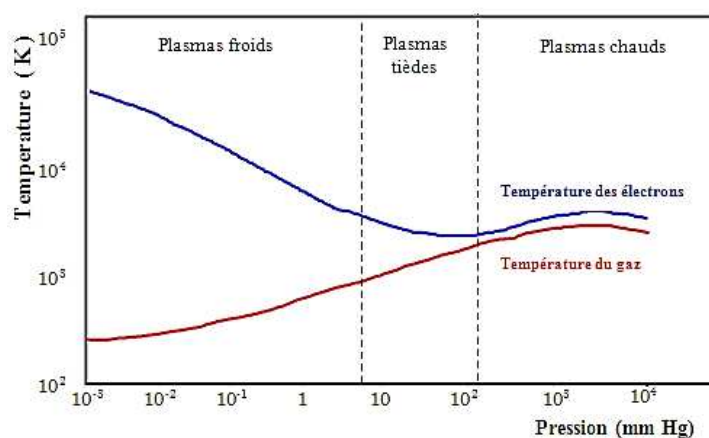


Figure I-7 : Disposition schématique des grandes familles de plasma

4.3. Réactivité chimique des plasmas

4.3.1. Principales réactions se produisant en phase plasma

Lors de l'établissement d'un plasma, des électrons entrent en collision avec les molécules de gaz. Les chocs résultants sont régis par les lois de conservation relatives à l'énergie, à la quantité de mouvement, au moment cinétique, aux charges et aux masses. Les collisions inélastiques sont associées à des modifications d'énergie interne importantes en liaison avec les propriétés réactionnelles du milieu gazeux. Les différents types de réactions élémentaires qui se produisent au sein d'un plasma sont résumés dans le Tableau I-4. Ces réactions induisent la formation de nouvelles espèces dont la nature et la réactivité dépendent du gaz plasmagène.

Tableau I-4: Principaux types de réactions intervenant en phase plasma [41]. A et B représentent deux espèces quelconques présentes dans le plasma

Excitation	par particule lourde	$A + B \rightarrow A^* + B$
	par photon	$A + h\nu \rightarrow A^*$
	par électron	$A + e^- \rightarrow A^* + e^-$
	par transfert	$A + B^* \rightarrow A^* + B$

Désexcitation		$A^* \rightarrow A + h\nu$
Ionisation	par particule lourde	$A + B \rightarrow A^+ + B + e^-$
	par photon	$A + h\nu \rightarrow A^+ + e^-$
	par attachement	$A + e^- \rightarrow A^-$
Transfert de charge		$A + B^+ \rightarrow A^+ + B$
Dissociation	par photon	$A_2 + h\nu \rightarrow A + A$
	par électron	$A_2 + e^- \rightarrow A + A + e^-$
	par transfert	$A_2 + B \rightarrow A + A + B$
Recombinaison	entre atomes	$B + A + A \rightarrow B + A_2$
	électron/ion	$e^- + A^+ \rightarrow A + h\nu$
	ion/ion	$A^- + B^+ \rightarrow AB$
	entre radicaux	$R^\bullet + H^\bullet \rightarrow RH$
	ion/molécule	$A^+ + B \rightarrow AB^+$

4.3.2. Cas particulier du plasma d'air humide

La nature des espèces chimiques présentes dans le plasma dépend de celle du gaz plasmagène. En atmosphère d'air humide ($O_2 + N_2 + H_2O$), l'analyse spectroscopique a montré la présence prépondérante des radicaux $HO^\bullet$ et $NO^\bullet$ parmi les espèces formées [42], ce qui va conditionner les propriétés chimiques collectives du plasma (Figure I-8). Celles-ci se résument à deux principaux effets: un effet acidifiant avec la formation de HNO_2 transitoire et de HNO_3 , et un effet oxydant primaire du fait des radicaux $HO^\bullet$ [$E^\circ (HO^\bullet/H_2O) = 2,85 \text{ V/ESH}$] et $NO^\bullet$ complété par un effet secondaire résultant de la dimérisation des $HO^\bullet$ en peroxyde d'hydrogène (oxydant également puissant en milieu acide [$E^\circ (H_2O_2/H_2O) = 1,78 \text{ V/ESH}$]) [42, 43].

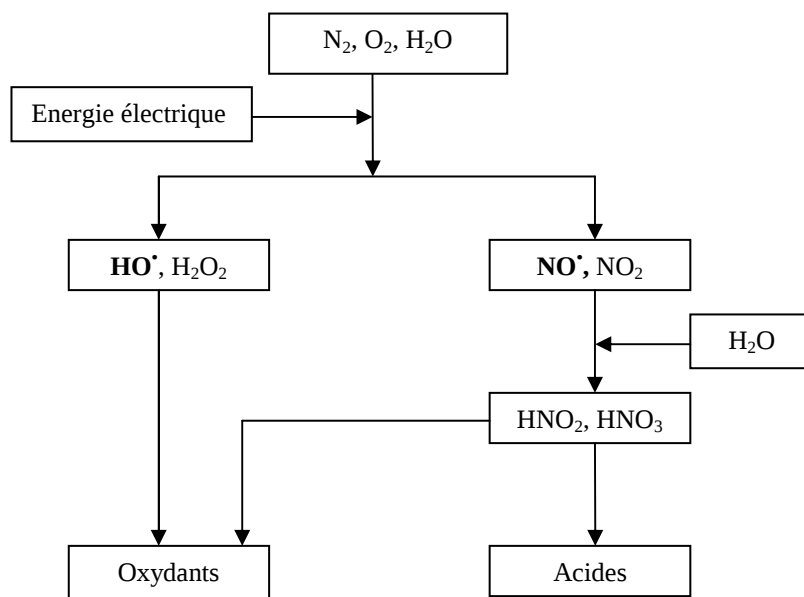


Figure I-8: Espèces majoritaires présentes dans un plasma en atmosphère d'air humide

4.4. Application des plasmas

L'émergence de la chimie des plasmas remonte au milieu du 19^e siècle avec l'invention de l'ozoniseur par Werner Von Siemens [44]. Dès lors, ses applications sont devenues diverses et variées. En plus des applications analytiques (ICP), les plasmas sont également utilisés pour les traitements de surface (activation, nettoyage, revêtement) [45, 46] et pour la synthèse de nombreux composés (MnO₂, TiO₂, O₃, CO etc.) [47-49]. Aujourd'hui, la plasmachimie se trouve de plus en plus intégrée dans les chaînes de traitement des eaux usées industrielles comme méthode innovante de dépollution du fait de sa capacité de génération in situ des radicaux hydroxyles capables de dégrader jusqu'à minéralisation complète des composés organiques polluants des eaux résiduelles [41, 50, 51].

5. Objectifs de la thèse

Le cadre général de cette thèse se situe dans la modification des propriétés physico-chimiques des argiles en utilisant une décharge plasma de type « arc glissant » dans l'air humide pour des applications en dépollution.

Dans un premier temps, il est à noter que les argiles du fait de leurs propriétés superficielles sont largement utilisées comme adsorbants aussi bien pour le traitement des eaux que pour la décoloration des huiles. Les différentes recherches effectuées dans ce sens sont pour la plupart centrées sur l'optimisation du pouvoir adsorbant des argiles par des traitements chimiques adéquats (activation). Un premier objectif de ce travail consiste donc en la modification des propriétés de surface des argiles par un traitement plasma. A cet effet, il est question de soumettre une argile au plasma et de caractériser le matériau traité par quelques méthodes de détermination de structure et de porosité afin d'évaluer l'influence des espèces plasmachimiques sur les propriétés superficielles dudit matériau. Par la suite, les matériaux traités vont être utilisés pour adsorber des polluants organiques en milieu aqueux. Une étude comparative sera alors faite entre le pouvoir adsorbant de l'argile brute et celui de l'argile traitée.

En outre, les argiles ont des propriétés texturales qui permettent leur utilisation comme support catalytique pour de nombreuses réactions en synthèse organique (oxydation, déshydratation, addition, alkylation, etc.) [52]. Le second objectif de ce travail est de réaliser la synthèse et la caractérisation des catalyseurs à base d'argile en utilisant le même procédé plasma. A cet égard, les propriétés oxydantes du plasma vont être mises à profit dans la synthèse par

Liste des publications

oxydation-précipitation-déposition des composites argiles-oxydes de fer pour une utilisation dans la dégradation catalytique des polluants organiques via la réaction de Fenton en phase hétérogène. L'objectif de ce travail étant plus centré sur la méthode de préparation des catalyseurs par plasma que sur leurs caractéristiques post-catalytiques, l'essentiel des caractérisations physicochimiques se fera uniquement sur les catalyseurs avant les tests catalytiques. Néanmoins, un dosage du fer présent en solution après test catalytique sera réalisé pour vérifier le lessivage éventuel du catalyseur au cours de la réaction.

6. Stratégie expérimentale

Pour atteindre les objectifs fixés, une stratégie expérimentale en cinq étapes regroupées en deux grandes parties a été envisagée.

6.1. Influence du traitement plasma sur les propriétés superficielles des matériaux argileux

6.1.1. Traitement d'une smectite par plasma d'arc rampant

Le but de cette activité est d'évaluer l'influence d'un traitement plasma sur les propriétés de surface d'une argile smectique. A cet effet, le matériau traité sera caractérisé par spectroscopie infrarouge. Par ailleurs, une caractérisation par diffractométrie des rayons X et par physisorption d'azote sera effectuée afin de voir si le traitement plasma affecte aussi la cristallinité et la texture du matériau. Toutes les études seront faites après traitement in situ et en post-décharge (c'est-à-dire après arrêt de la décharge). Ce phénomène de post-décharge sera décrit plus en détail au chapitre 2.

6.1.2. Etude de l'adsorption d'un colorant anionique par l'argile plasma-traitée

Ce deuxième volet vise à montrer l'impact du traitement plasma de l'argile sur sa capacité d'adsorption des polluants organiques en milieu aqueux. Un colorant anionique a été choisi comme polluant cible en se basant sur sa toxicité et sa non-biodégradabilité. Le choix de la structure « anionique » se justifie par le fait que les smectites du fait de leur grande capacité d'échange cationique adsorbent aisément les espèces cationiques dans l'eau. Cependant, leur capacité d'adsorption vis-à-vis des espèces anioniques demeure très faible du fait du faible taux de groupements hydroxyles (ionisables) présents à leur surface. On espère ainsi que le traitement plasma aura induit une formation d'hydroxyles supplémentaires à la surface de la smectite, ce qui pourra contribuer à améliorer ses propriétés adsorbantes vis-à-vis des espèces anioniques.

6.2. Synthèse des composites argile-oxydes de fer pour une utilisation comme catalyseur hétérogène de Fenton

6.2.1. Synthèse plasmachimique des oxydes de fer

Cette activité est préliminaire à la synthèse des composites argile-oxyde de fer. En effet, en plus des procédés de précipitation et sol-gel couramment utilisés, les oxydes de fer peuvent être également synthétisés via l'oxydation par le dioxygène [53]. Dans cette partie, nous envisageons donc d'explorer la possibilité de synthèse des oxydes de fer par oxydation plasmachimique. Il est également question de caractériser l'oxyde synthétisé et d'évaluer son activité catalytique dans la dégradation d'un colorant organique par Fenton

Liste des publications

hétérogène, avant d'envisager une quelconque application de la méthode à la synthèse des composites.

6.2.2. Synthèse des composites smectite-oxyde de fer

Cette activité vise à synthétiser par oxydation-précipitation-déposition des composites smectite-oxyde de fer en utilisant la décharge plasma. Les différents matériaux composites ainsi synthétisés seront caractérisés par diffractométrie des rayons X, par physisorption d'azote, par analyse thermogravimétrique et par microscopie électronique à balayage. Les performances catalytiques des composites à base d'argiles smectiques (phyllosilicate 2/1) ainsi que leur stabilité seront évaluées dans la dégradation oxydante de l'Orange acide 7 via la réaction de Fenton en phase hétérogène.

6.2.3. Synthèse des composites kaolinite-oxyde de fer

Il est question dans cette dernière activité de synthétiser des matériaux composites catalyseurs de Fenton en utilisant la kaolinite (phyllosilicate 1/1) comme support. Les composites synthétisés seront également caractérisés et leurs performances catalytiques seront évaluées et comparées à celles des matériaux préparés en utilisant la smectite (phyllosilicate 2/1) comme support.

7. Présentation du manuscrit

Ce manuscrit est subdivisé en deux parties. La première partie concerne l'influence du plasma d'arc électrique rampant sur les propriétés adsorbantes des matériaux argileux tandis que la seconde porte sur la synthèse plasmachimique des composites argiles-oxyde de fer pour une utilisation comme catalyseurs hétérogènes de Fenton.

L'étude de l'influence du plasma d'arc rampant sur les propriétés adsorbantes des argiles est divisée en deux chapitres dont le premier présente les résultats des modifications de surface subies par l'argile au cours du traitement plasma. Dans le second chapitre, il est question de montrer l'influence du traitement plasmachimique de l'argile sur sa capacité à adsorber les polluants anioniques dans l'eau.

La seconde partie de ce manuscrit qui concerne la synthèse plasmachimique des catalyseurs de Fenton comprend trois chapitres. Le premier (Chapitre 4 du manuscrit) porte sur la synthèse par voie plasma des oxydes de fer. Le chapitre suivant (Chapitre 5) présente les résultats des caractérisations physico-chimiques ainsi que les performances catalytiques des composites smectite-oxyde de fer synthétisés par plasma dans la dégradation de l'Orange acide 7. Le dernier chapitre de ce manuscrit (Chapitre 6) présente les résultats des caractérisations physico-chimiques des composites kaolinite-oxyde de fer. Les performances catalytiques de cette dernière classe de matériaux y sont également exposées et comparées à celles des composites à base de smectite.