

THESE DE DOCTORAT

**Synthèse par plasma d'arc glissant des dioxydes
de manganèse (MnO₂). Application à la
dégradation catalytique de la Tartrazine Jaune
dans les eaux usées.**

Franck William BOYOM TATCHEMO

Décembre 2018

Thèse présentée en vue de l'obtention du grade de :

Docteur en sciences agronomiques, ingénierie
biologique et environnementale

&

Docteur en chimie inorganique

Faculté d'ingénierie biologique, agronomique et
environnementale

Université catholique de Louvain

Composition du Jury :

Président : Pr Jacques DEVAUX (Université catholique de Louvain, Belgique)

Promoteurs : Pr Eric GAIGNEAUX (Université catholique de Louvain, Belgique)

Pr Samuel LAMINSI (Université de Yaoundé I, Cameroun)

Membres : Pr Christine DUPONT (Université catholique de Louvain, Belgique)

Dr Georges KAMGANG YOUNBI (Université de Yaoundé I, Cameroun)

Pr Tom LEYSSENS (Université catholique de Louvain, Belgique)

Pr Jean-François LAMONIER (Université de Lille 1, France)

Pr Miguel CENTENO (Instituto de Ciencia de Materiales, Espagne)

RESUME

Résumé

RESUME

Ce présent travail reposant sur deux piliers, vise la préparation des nanomatériaux de MnO_2 mésoporeux dotés d'une grande activité et stabilité, via le procédé plasma d'arc glissant, à des fins d'oxydation catalytique, photocatalytique et plasmacatalytique de la Tartrazine Jaune en solution comme polluant organique. Le premier pilier consiste à mettre en évidence les propriétés oxydoréductrices du plasma d'arc glissant pour la synthèse des nanomatériaux de MnO_2 à des fins catalytiques. Ainsi, les polymorphes $\alpha\text{-MnO}_2$ et $\gamma\text{-MnO}_2$ avec des surfaces spécifiques de 98 et 48 m^2/g ont été plasma-synthétisés à haut voltage (600V) respectivement par réduction du KMnO_4 et oxydation du $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ grâce aux radicaux $\text{NO}\cdot$ et $\text{HO}\cdot$ générés en milieu plasma d'arc glissant. Les mêmes synthèses opérées à bas voltage (480V) donnent le polymorphe $\delta\text{-MnO}_2$ avec des surfaces spécifiques de 186 et 289 m^2/g . On enregistre donc, le changement de polymorphe et l'augmentation de la surface spécifique lorsque le voltage diminue. Ces changements sont aussi enregistrés lorsque le débit d'air diminue. Les tests catalytiques des différents MnO_2 en présence du H_2O_2 , révèlent une inefficacité d'élimination de la Tartrazine Jaune (TJ), due à la décomposition catalysée du H_2O_2 en molécules O_2 et H_2O . Tandis que, le traitement avec chaque catalyseur seul (sans apport du H_2O_2) révèle une élimination importante de la TJ, qui est due à la production des radicaux $\text{HO}\cdot$ et $\text{HO}_2\cdot$ très oxydants, via la réaction entre l'oxygène dissous, l'eau et les électrons générés par les différents MnO_2 avec le Mn dans une valence mixte (III, IV). Les tests photocatalytiques révèlent un apport significatif des rayonnements solaires au processus de décoloration catalytique de la TJ. On enregistre

Résumé

une synergie entre le plasma et chaque catalyseur lors de la décoloration plasmacatalytique de la TJ. Par ailleurs, les espèces post-décharge temporelle plasma impactent positivement les propriétés catalytiques du MnO₂ plasma-synthétisé.

Le second pilier consiste à étudier la stabilité des nanomatériaux de MnO₂ plasma-synthétisés. Les résultats révèlent que l'insertion d'espèces ioniques (K⁺, Na⁺, Mg²⁺) dans la structure du polymorphe de MnO₂ plasma-synthétisé, renforce sa stabilité thermique et catalytique, comparativement au MnO₂ non-modifié qui change de polymorphe après chauffe à haute température (400°C) et perd son activité après le premier cycle catalytique.

Ainsi le plasma d'arc glissant apparaît comme un procédé innovant et écologique de synthèse de divers polymorphes de MnO₂.

Mots clés : Plasma d'arc glissant, MnO₂, post-décharge réactions, décoloration, Jaune Tartrazine

ABSTRACT

ABSTRACT

The present work aims at preparing mesoporous MnO₂ nanomaterials with a high activity and stability, through gliding arc plasma route, for catalytic, photocatalytic and plasmacatalytic oxidation of Tartrazin Yellow as organic pollutant in solution as organic pollutant. The first part consists in highlighting the redox properties of gliding arc plasma for the synthesis of MnO₂ nanomaterials for catalytic purposes. Polymorphs α -MnO₂ and γ -MnO₂ with specific surface areas of 98 and 48 m²/g were plasma-synthesized at high voltage (600V) respectively via reduction of KMnO₄ and oxidation of Mn(CH₃COO)₃.2H₂O by radicals NO \cdot and HO \cdot generated in gliding arc plasma medium. The same syntheses operated at low voltage (480V) give the polymorph δ -MnO₂ with specific surfaces of 186 and 289 m²/g. Changes of polymorph and increase of the specific surface are thus recorded when the voltage decreases. These changes are also recorded when the airflow decreases. The catalytic tests of the different MnO₂ in the presence of H₂O₂, reveal the inefficiency of these catalysts for the elimination of Tartrazin Yellow (TY), due to the catalyzed decomposition of H₂O₂ in O₂ and H₂O molecules. At the opposite, the treatment with each catalyst alone (without input of H₂O₂) reveals a significant elimination of TY, which is due to the production of highly oxidizing species as HO \cdot and HO₂ \cdot radicals, via the reaction between dissolved oxygen, water and electrons generated by each of the plasma-synthesized MnO₂. The effect is due to the presence of Mn in a mixed valence (III, IV). Photocatalytic tests reveal a significant contribution of solar radiation to the catalytic bleaching process of TY. A synergy between the plasma and each catalyst is recorded during the

Abstract

plasmacatalytic bleaching of TY. Moreover, the plasma temporal post-discharge species positively affect the catalytic properties of plasma-synthesized MnO₂.

The second part studies the stability of plasma-synthesized MnO₂ nanomaterials. The results reveal that insertion of ionic species (K⁺, Na⁺, Mg²⁺) in the structure of MnO₂ plasma-synthesized enhances its thermal and catalytic stability, compared to un-modified MnO₂ which changes polymorph after heating at high temperature (400°C) and loses its activity after the first catalytic cycle.

Thus, gliding arc plasma appears as an innovative and ecological synthesis method of various polymorphs of MnO₂.

Keywords: Gliding arc plasma, MnO₂, post-discharge reactions, bleaching, Tartrazin Yellow.

**INTRODUCTION
GENERALE**

1 CONTEXTE DE LA RECHERCHE

Un des problèmes majeurs du monde au XXI^{ème} siècle est lié à la protection de l'environnement. Les effluents liquides des industries sont une source importante de contamination de l'environnement ; ils sont le plus souvent chargés d'une grande diversité de colorants organiques toxiques et non biodégradables (Fig.1) [1]. L'un d'eux, la Tartrazine Jaune, un colorant organique azoïque synthétique, très soluble, avec une structure complexe (Tableau 1), est utilisé dans les industries textiles, cosmétiques, pharmaceutiques et agroalimentaires. La présence de la Tartrazine Jaune dans certains aliments (céréales, boissons, crèmes, confiseries, etc.) et médicaments a été rapportée, d'une part, comme une cause possible de l'asthme, l'urticaire et d'œdème de Quincke, et d'autre part pour sa photo-toxicité [2-5]. La Tartrazine Jaune a été testée pour sa toxicité, cancérogénicité et capacité à provoquer des mutations chez les animaux, des difficultés respiratoires et des carences en Zinc et vitamine B6 chez les femmes en particulier. Ce colorant est également suspecté de causer, d'une part la dépression, l'anxiété, l'infertilité et d'autre part les migraines aux adultes et hyperactivité chez les enfants [6-8]. Ainsi, il est impératif que les déchets industriels contenant de la Tartrazine Jaune soient traités avant leurs rejets dans l'environnement. Les effluents liquides contenant de la Tartrazine Jaune ont été à ce jour traités par des méthodes classiques, dont l'adsorption sur un composite naturel (mélange argile et oxyde) [9], l'adsorption sur de la poudre de chitosane [1], l'électrocoagulation avec le Fer et l'Aluminium comme électrodes [3]. Cependant, ces méthodes génèrent une pollution secondaire en ce sens qu'elles engendrent le déplacement du polluant de la phase liquide

Introduction Générale

vers la phase solide (formation des boues qui nécessitent des traitements supplémentaires). Modirshahla *et al.* rapportent un taux de décoloration de la Tartrazine Jaune de 2% après 60 min d'irradiation aux UV, et donc la nécessité de coupler ces UV à un catalyseur pour une meilleure décoloration [2].



Figure 1 : Exemples de pollution des eaux par les colorants.

Tableau 1 : Molécule de la Tartrazine Jaune [1, 6, 9].

Structure moléculaire	
Dimensions (Å)	Longueur : 16,9 et largeur : 6
Nom systématique	(4E)-5-hydroxyl-1-(4-sulfonatophényl)-4-[(4-sulfonatophényl)hydrazono]-3-pyrazole carbonate de sodium
Formule brute	C ₁₆ H ₉ N ₄ Na ₃ O ₉ S ₂
Masse molaire	534,363 g/mol
Solubilité	200 g/L dans l'eau à 25°C
λ_{\max} (nm)	425 dans l'eau
Apparence	Poudre de couleur orange
pKa	pKa ₁ = 1,8 ; pKa ₂ = 8,3 ; pKa ₃ = 10,8
Code Européen	E102

Introduction Générale

Face à cette menace, le concept de développement durable, né du rapport Brundtland en 1987, apparaît comme une approche plus consciente du problème au regard de ses objectifs stratégiques et de sa démarche qui consiste à concilier : êtres humains et nature, développement et pollution, générations actuelles et futures. Dans ce cheminement, plusieurs pays développent des techniques efficaces et efficientes de dépollution des eaux usées basées sur les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) [10]. Ces procédés, dont l'efficacité réside dans leur capacité à générer le radical HO• (oxydant puissant), incluent les techniques d'oxydation catalytique et/ou photocatalytique et les techniques de dégradation par décharges électriques glissantes (plasma) [10]. La Tartrazine Jaune (TJ) en solution a par exemple été éliminée par oxydation photocatalytique solaire en présence du TiO₂ commercial (3,8 m²/g) ; ainsi, un taux de dégradation de 80% est enregistré après 120 min [6]. Modirshahla *et al.* rapportent un taux de décoloration de la TJ de 45% après 60 min de traitement couplé UV/ZnO commercial [6]. Donc, une inefficacité des catalyseurs commerciaux qui dans la plupart des cas sont très coûteux. Durant la dernière décennie, la synthèse de nanomatériaux mésoporeux à base d'oxydes métalliques de transition stables dotés d'une grande activité a stimulé considérablement l'attention des chercheurs afin d'améliorer les procédés de dépollution de l'environnement. Parmi ces nanomatériaux, le dioxyde de manganèse (MnO₂), en plus de ses applications électrochimiques (matériau d'électrode dans les piles alcalines), est largement utilisé comme (photo)catalyseur pour des réactions d'oxydation catalytique en phase liquide au regard de son caractère écologique, son faible coût, sa faible toxicité et sa diversité

Introduction Générale

polymorphique [11-17]. Meng *et al.* ont démontré que l'activité électrocatalytique du MnO₂ dépend fortement de sa structure cristallographique et suit l'ordre d'efficacité $\alpha\text{-MnO}_2 > \beta\text{-MnO}_2 > \delta\text{-MnO}_2$ [18]. Devaraj *et al.* ont rapporté qu'il y a un impact de la structure cristallographique du MnO₂ sur ses propriétés électrochimiques, et établissent une dépendance de la capacité de stockage du MnO₂ à sa structure cristalline, laquelle évolue suivant l'ordre $\alpha\text{-MnO}_2 > \delta\text{-MnO}_2 > \gamma\text{-MnO}_2 > \lambda\text{-MnO}_2 > \beta\text{-MnO}_2$ [19]. A notre connaissance, aucune étude n'a été réalisée sur l'impact de la structure cristallographique et le degré d'oxydation du Mn au sein du polymorphe de MnO₂ vis-à-vis des processus de dégradation catalytique et photocatalytique des colorants organiques (polluants). Il s'agit d'un vide que la présente thèse visera à combler.

Par ailleurs, plusieurs méthodes classiques de synthèse du MnO₂ sont utilisées, dont le procédé sol-gel, le procédé hydro(solvo)thermal, la décomposition thermique, la co-précipitation et la déposition électrochimique [20-26]. La plupart de ces méthodes présentent cependant des inconvénients notables, dont la durée de synthèse souvent très longue (allant de 10 heures à plusieurs jours) et/ou des températures élevées (250-800⁰C) [21, 22, 24, 28-31]. D'autres méthodes, telles que l'hydrothermale et la co-précipitation s'opèrent dans certains cas en présence de surfactant organique (sodium dodécyl sulfate, polyvinylpyrrolidone, polyéthylène), induisant ainsi une pollution organique [32, 33].

Dans le souci d'une industrialisation écologique et durable, des procédés « propres », efficaces, économiques du point de vue énergétique et adaptés aux exigences environnementales avec des coûts

Introduction Générale

de fonctionnement modestes, à l'instar du procédé de décharge plasma d'arc glissant appelé plasma glidarc, ont été développés. Le procédé plasma glidarc a été proposé pour la première fois par Lesueur *et al.* et développé par Czernichowsky *et al.* pour la dégradation des composés organiques volatils dans les effluents gazeux industriels [34]. Ce procédé innovant s'opère à pression atmosphérique et à température quasi-ambiante et repose sur la formation *in situ* de radicaux HO[•] (agent oxydant) et NO[•] (agent réducteur et acidifiant) en quantité considérable [34]. Le plasma glidarc, du fait de ses propriétés oxydoréductrices, a récemment été utilisé comme source d'espèces chimiques par Acayanka *et al.* et Tiya *et al.* respectivement pour la synthèse par oxydation-précipitation de nanomatériaux de TiO₂ et FeO_x à des fins catalytiques [35, 36]. De plus, aucune étude n'a été faite dans le cadre de la synthèse plasmachimique des nanomatériaux par voie réductrice (NO[•]). Dans ce contexte, et compte tenu de ce qui a été dit ci-avant à propos de l'intérêt que présentent le MnO₂ et ses polymorphes en catalyse, sachant que le manganèse (Mn) existe sous divers états d'oxydation, nous nous sommes plus précisément posé la question de savoir ce qui se passerait si l'on exposait au glidarc des solutions de Mn dans une valence basse ou élevée. Ce questionnement nous a permis d'explorer la synthèse de divers polymorphes de dioxyde de manganèse par réduction ou oxydation plasmachimique de solutions de Mn. A notre connaissance, l'impact des paramètres en milieu plasma glidarc (voltage, débit d'air, et nature du gaz plasmagène lors de la synthèse des nanomatériaux) n'a pas été rapporté auparavant. Zhang *et al.* démontrent que le voltage et le débit d'air impactent significativement sur la cinétique de décoloration de l'Amarante Rouge via la décharge

électrique à barrière pulsée [37]. Ainsi, la variation du voltage et du débit d'air en milieu plasma glidarc pourrait-elle aussi, influencer sur la production des radicaux HO· et NO·, le temps de précipitation de la solution de Mn par oxydation ou réduction et la nature de la phase formée. Nous nous sommes attaqués à ces questions dans notre thèse. Par ailleurs, les radicaux HO· et NO· générés *in situ* en milieu plasma glidarc comme espèces primaires, engendrent la formation d'espèces secondaires (H₂O₂, HOONO, HNO₂ et HNO₃) susceptibles de participer à des réactions de post-décharge temporelle [38-41]. Pang *et al.* établissent que le vieillissement (post-réaction) des nanomatériaux de MnO₂ obtenus par voie hydrothermale impacte significativement sa structure, sa texture et sa morphologie [42]. Récemment, Tiya *et al.* démontrent une augmentation de la cristallinité et la surface spécifique après 3 heures de vieillissement à 98°C en post-décharge temporelle des nanostructures de FeOx plasma-synthétisées [36]. A cet égard, nous nous posons la question de connaître l'effet de la température et du temps de vieillissement en post-décharge sur les propriétés physicochimiques du MnO₂ plasma-synthétisé. Les différents matériaux plasma-synthétisés ont été utilisés à des fins de dégradation photo(catalytique) de la Tartrazine Jaune comme polluant organique d'une part ; le plasma glidarc comme source lumineuse, a été couplé aux différents matériaux pour une dégradation plasmacatalytique dudit polluant d'autre part.

2 REVUE DE LA LITTÉRATURE

Cette étude récapitule une série d'informations sur les procédés classiques de traitement des eaux usées, les procédés d'oxydation

avancée, les méthodes classiques de synthèse du dioxyde de manganèse (MnO_2) et le procédé plasma.

2.1 Les procédés classiques de traitement des eaux usées

Les méthodes conventionnelles de traitement utilisées pour la dépollution des eaux usées contenant les polluants organiques [43-47] sont représentées sur la figure 2. Ces dernières s'avèrent inadéquates face aux effluents contenant des polluants récalcitrants, toxiques et non biodégradables. Afin de pallier ce problème d'inefficacité des méthodes classiques, des procédés de traitement innovants, rapides, moins onéreux, efficaces et propres, dits d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour.

Introduction Générale

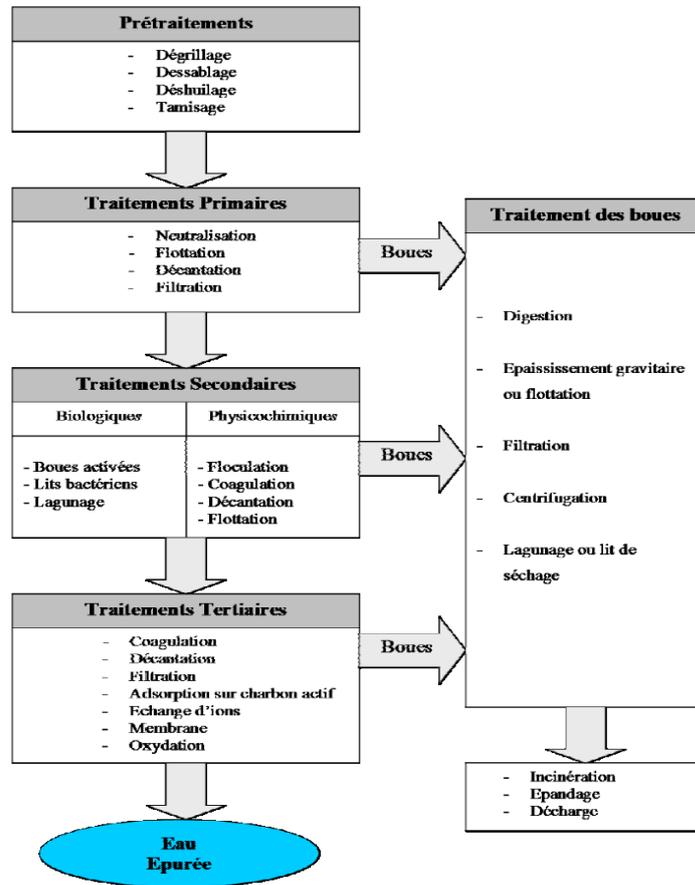


Figure 2 : Etapes classiques du traitement des eaux usées

2.2 Les procédés d'oxydation avancée (POA) de traitement des eaux usées

Les procédés d'oxydation avancée définis en 1987 par Glaze *et al.* [48] regroupent les méthodes et techniques impliquant la présence d'entités réactives H_xO_y ($0 \leq x \leq 2$, $1 \leq y \leq 2$) dont certaines peuvent être chargées (Fig.3). On a ainsi identifié les radicaux O^\bullet , HO_2^\bullet , $O_2^{\bullet-}$, et surtout le radical hydroxyle HO^\bullet très réactif, capables d'oxyder les polluants organiques en sous-produits de minéralisation tels que le CO_2 , H_2O , etc [49].

Introduction Générale

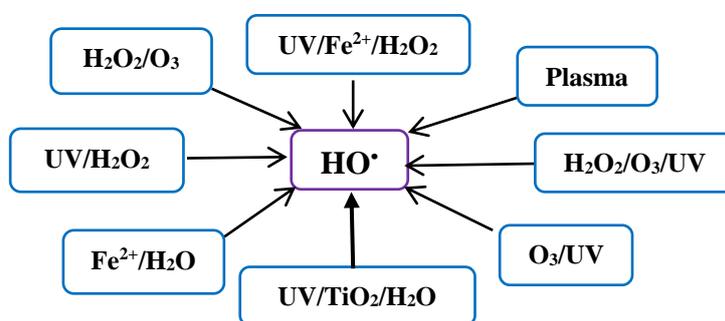


Figure 3 : Procédés d'Oxydation Avancée (POA)

Divers procédés d'oxydation avancée ont été utilisés efficacement dans le traitement des eaux usées pour une minéralisation des composés organiques (Tableau 2).

Tableau 2 : Quelques procédés d'oxydation avancée (POA).

Procédés	Mécanismes de formation des radicaux HO•
Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^- + \text{HO}^\bullet$ $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+ \text{ [50]}$
Photocatalyse homogène Photo-Fenton (UV/H ₂ O ₂ /Fe ³⁺)	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$ $\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}^\bullet$ $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^- + \text{HO}^\bullet \text{ [51]}$
Photocatalyse hétérogène (UV/TiO ₂ /H ₂ O/O ₂)	$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2 (e^- + h^+)$ $h^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}^\bullet + \text{H}^+ \text{ (oxydation)}$ $e^- + \text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2^\bullet \text{ (réduction) [52]}$

2.3 Le dioxyde de manganèse (MnO₂)

2.3.1 Définition et variétés allotropiques du MnO₂

Le manganèse, de structure électronique externe $3d^54s^2$, possède différents états de valence (0, II, III, IV, V, VI, et VII). Dans les oxydes, il peut se trouver sous la forme de Mn(II), Mn(III), Mn(IV) ou Mn(V), seul ou en mélange (Tableau 3) [53-55]. Parmi les divers oxydes métalliques, le MnO₂ présente de nombreux avantages tels que son faible coût, son caractère inoffensif vis-à-vis de l'environnement ; il possède plusieurs formes cristallographiques différentes dont α -MnO₂, β - MnO₂, γ - MnO₂, δ - MnO₂, λ - MnO₂ et ε - MnO₂ ayant chacune un mode d'empilement différent d'octaèdres MnO₆²⁻ (Tableau 4) [56-58]. Il s'agit d'une structure octaédrique de type rutilite (Fig.4) dans laquelle les atomes de manganèse occupent les sommets et le centre, tandis que les atomes d'oxygène occupent les 1/3 et 2/3 des faces basales et la face centrale [59].

Tableau 3 : Les différents oxydes de manganèse et leurs structures.

Oxyde	Système cristallin	D.O en Mn	Couleur
MnO (Manganite)	Cubique type NaCl	+II	Vert-sombre
Mn ₂ O ₃ (Bixbyite)	Orthorhombique	+III	Brun-noire
Mn ₃ O ₄ (Hausmannite)	Quadratique	+II, +III	Brun-noire
MnO ₂ (Bioxyde)	Octaédrique de type rutilite	+IV	Noire

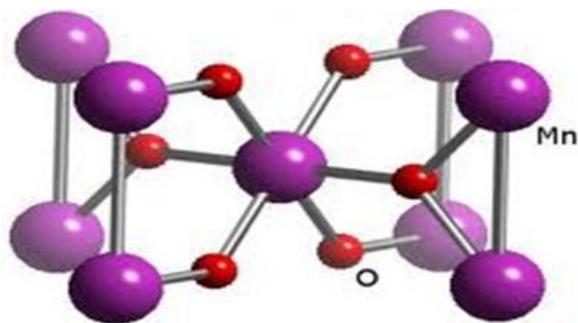


Figure 4 : Structure cristalline octaédrique du MnO_2 .

Ces oxydes de Mn constituent une large gamme de composés dont deux familles de structures peuvent être mises en évidence (Tableau 4) : (i) les structures lamellaires qui sont composées d'octaèdres MnO_6^{2-} reliés entre eux par les arêtes afin de former des feuillets entre lesquels peuvent s'intercaler des ions tels que K^+ , Na^+ , ou Li^+ et des molécules d'eau, dont la birnèssite (δ - MnO_2), est l'exemple parfait ; (ii) les structures en tunnels (α - MnO_2 , β - MnO_2 , γ - MnO_2 , λ - MnO_2 et ϵ - MnO_2) composées d'octaèdres MnO_6^{2-} reliés entre eux par leurs sommets, faces et arêtes, entre lesquels on trouve des espèces K^+ , Na^+ ou Li^+ et des molécules d'eau [60]. La charge des cations est contrebalancée par la présence d'ions Mn d'états d'oxydation inférieurs (+II ou +III). Dans le cadre de cette étude, les dioxydes de manganèse (MnO_2) plasma-synthétisés ont été utilisés comme catalyseurs/photocatalyseurs pour la destruction des polluants organiques dans l'eau.

Tableau 4 : Variétés allotropiques du MnO₂ et leur degré d'oxydation (D.O), boules jaunes et rouges (cations et H₂O) [60].

Polymorphe/ Structure	D.O (Mn)	Structure cristalline
α -MnO ₂ (Cryptomélane)/ Quadratique	4+ et 3+	
β -MnO ₂ (Pyrolusite)/ Quadratique	4+	
R-MnO ₂ (Ramsdellite)/ Orthorhombique	4+	
γ -MnO ₂ (Nsutite)/ Monoclinique	4+ et 3+	
δ -MnO ₂ (Birnessite)/ Monoclinique	4+ et 3+	
λ -MnO ₂ (Spinel)/ Cubique	4+ et 3+	
ϵ -MnO ₂ (Akhtenskite)/ Hexagonale	4+ et 3+	

2.3.2 Les méthodes classiques de synthèse du MnO₂ et leur usage en catalyse

Afin de contrôler la morphologie, la structure cristalline et la surface spécifique, plusieurs méthodes ont été proposées pour la

Introduction Générale

préparation de nanoparticules de dioxyde de manganèse parmi lesquelles on peut citer : la méthode sol-gel, la co-précipitation chimique, la décomposition thermique, la méthode hydrothermale, la déposition électrochimique (Tableau 5). Pour des fins catalytiques, le MnO_2 colloïdal préparé via le procédé sol-gel a été utilisé pour la dégradation oxydante du cobalt(III) oxalatopentamine perchlorate [64]. Les polymorphes α -, β -, et δ - MnO_2 synthétisés par le procédé hydrothermal (conditions expérimentales différentes) ont été utilisés pour l'oxydation électrocatalytique de H_2O [18]. Les nanoparticules de α - MnO_2 synthétisées par décomposition thermique ont été utilisées pour la décoloration photocatalytique du Bleu de Méthylène en solution [22]. Dominguez *et al.* rapportent, d'une part, que les nanoparticules de α - MnO_2 avec des tunnels 2×2 , synthétisées via la réaction à l'état solide (méthode par broyage), peuvent être utilisées comme catalyseurs pour l'oxydation totale du toluène comme composé organique volatil, d'autre part, la participation des oxygènes de la maille au processus catalytique [24]. Sun *et al.* démontrent que les tiges de α - MnO_2 dopées par le bore via le procédé hydrothermal peuvent efficacement être utilisées pour la décoloration catalytique de l'Orange Méthyle en solution sans apport de H_2O_2 [54]. Cellier *et al.* mettent en évidence, d'une part, la participation des oxygènes de la maille du γ - MnO_2 commercial lors de l'oxydation totale des composés organiques volatiles (COVs), d'autre part, l'influence de la nature des COVs sur l'activité catalytique du γ - MnO_2 [61]. Sultana *et al.* montrent que le α - MnO_2 dopés par du K et/ou Fe lors de la synthèse par co-précipitation suivie de l'imprégnation par reflux présente une efficacité d'oxydation plasmacatalytique du trichloroéthylène [25]. Cependant, ces procédés

classiques de synthèse des nanoparticules de MnO₂ présentent quelques inconvénients à savoir : des rendements de synthèse parfois limités, la présence de solvants organiques dans le produit final, des temps de préparation assez longs et des températures élevées. Afin de pallier ces problèmes, les chercheurs ont mis sur pied de nouveaux procédés innovants de synthèse dont les procédés plasma.

Tableau 5 : Quelques méthodes classiques de synthèse du MnO₂.

Méthodes	Mécanismes de synthèse du MnO ₂
Hydrothermale ou Solvothermale	$3\text{Mn}^{2+} + \text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{MnO}_2 + \text{Cl}^- + 6\text{H}^+$ (160°C) $2\text{KMnO}_4 + 6\text{HCl} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2 + 2\text{K}^+$ (180°C, 160°C, 140°C) [62, 63]
Sol-gel	$8\text{MnO}_4^- + 3\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow 8\text{MnO}_2 + 6\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ [64]
Déposition électrochimique cathodique	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{HO}^-$ $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{HO}^-$ $\text{Mn}^{2+} + 2\text{HO}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MnO}_2$ [65]
Déposition électrochimique anodique	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$ $\text{Mn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ [66]
Décomposition thermique	$2\text{MnCO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MnO}_2 + 2\text{CO}_2$ (dégagement) [67]

2.4 Le procédé plasma

2.4.1 Définition du plasma

Le terme « plasma » a été introduit en 1923 par les physiciens LANGMUIR et TOUKS pour désigner les tubes à décharge contenant un gaz très ionisé, globalement neutre du point de vue électrique. De

nombreux plasmas existent à l'état naturel (la foudre, la couronne solaire et même le feu). Ils peuvent aussi être générés par l'homme dans les applications de la vie courante (arc à souder, tubes néon...) [68]. Le plasma peut se définir comme un milieu gazeux électriquement neutre dont les espèces sont portées à des états excités et/ou ionisés. Outre les électrons et les photons (particules légères), le plasma comporte un ensemble de particules « lourdes » neutres et ionisées (atomes, molécules, radicaux, ions) diversement excités [68]. Il résulte d'un transfert énergétique entre une source, le plus souvent constituée par une décharge électrique, et un gaz. Dans l'échelle des températures, il fait suite aux trois états classiques de la matière (solide, liquide, et gazeux) et est considéré comme le quatrième état de la matière [68, 69].

2.4.2 Obtention d'un plasma

On peut produire les plasmas par apport d'énergie à un gaz, liquide ou solide, ce qui provoque l'ionisation des atomes ou molécules constituant le milieu initial [68]. A l'échelle du laboratoire, les plasmas sont engendrés par des décharges électriques dans les gaz, sous l'action d'un champ électrique entre deux ou plusieurs électrodes (Fig.5). Le schéma comporte une alimentation en tension U_0 , une résistance R du circuit et un tube rempli de gaz de pression P , lequel est muni de deux électrodes entre lesquelles une décharge électrique de courant I et de tension U peut se produire.

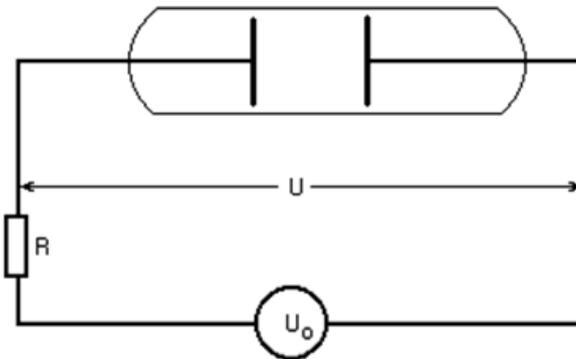


Figure 5 : Dispositif expérimental de création d'un plasma [69].

2.4.3 Les principaux types de plasma

La technologie des plasmas obtenus par décharge électrique est de plus en plus développée dans les domaines de la chimie, de la métallurgie et de la protection de l'environnement. Elle donne lieu à des plasmas « chauds » ou à des plasmas « froids » (Fig.6).

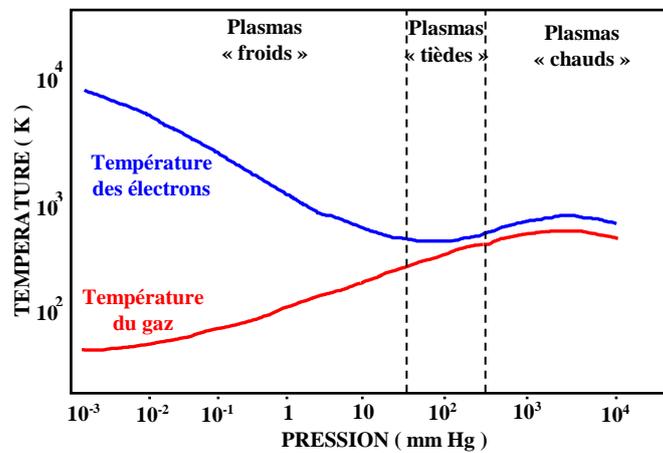


Figure 6 : Températures (énergies) des "lourds" et des électrons dans un plasma [69].

La notion d'équilibre thermodynamique local (E.T.L) est relativement difficile à définir. Un plasma est dit « thermique » ou « non-

thermique » selon qu'un pseudo-équilibre thermodynamique local (ETL) entre les électrons et les espèces lourdes est établi [70].

➤ **Les plasmas thermiques ou plasmas chauds**

Ces plasmas sont obtenus à haute pression et se caractérisent par une température électronique voisine de la température des espèces lourdes ($T_e \approx T_g$). Ils sont caractérisés par une température très élevée ($T_g > 5 \times 10^4$ K) et une pression importante ($P \geq 1$ atm). L'agitation thermique y est du même ordre de grandeur que le seuil d'ionisation des espèces neutres. Lorsque l'équilibre thermodynamique local (E.T.L) est établi entre les électrons et les espèces lourdes, on a : $T_e \approx T_g \approx 10^4$ K [69, 70]. Parmi les plasmas thermiques, on trouve la foudre, les arcs électriques, les torches. Les inconvénients des plasmas thermiques sont le chauffage extrême du milieu réactionnel, la nécessité d'utiliser des matériaux réfractaires coûteux, le coût énergétique élevé et l'usure rapide des électrodes [70].

➤ **Les plasmas non thermiques ou plasmas « froids »**

Les plasmas « froids » sont obtenus suite à la décharge électrique dans un gaz de faible pression (pression réduite $P < P_{\text{atm}}$) et sont faiblement ionisés. Ils sont dits « hors équilibre », car l'énergie moyenne des électrons ($T_e \approx 10^4$ - 10^5 K) est supérieure à celle des particules lourdes (atomes, molécules, radicaux) présentes dans le système ($T_g = 300$ - 400 K). Les électrons accélérés par le champ électrique entrent en collision inélastique avec les espèces lourdes et transfèrent une partie de leur énergie cinétique pour donner des espèces réactives [39, 69, 70]. Ce type de plasma regroupe ainsi la décharge luminescente et la décharge induite par micro-onde. Entre la famille des

plasmas « froids » et celle des plasmas « chauds » existe une autre famille de plasmas hors équilibre : les plasmas dits « tièdes » ou « trempés ».

➤ **Les plasmas tièdes ou plasmas « trempés »**

A la pression atmosphérique, des plasmas intermédiaires, autrefois regroupés dans la classe des plasmas froids, sont obtenus avec une température macroscopique des gaz proche de la température ambiante. Comme ils opèrent dans des conditions modestes (pression atmosphérique et température ambiante), ces plasmas présentent un intérêt particulier pour des applications techniques, industrielles et chimiques avec une grande sélectivité dans la mesure où, en fonction de la nature du gaz plasmagène et son débit, et du voltage appliqué, on pourrait générer à volonté des espèces HO \cdot et/ou NO \cdot afin de réaliser une réaction précise (oxydation, réduction ou activation) [39, 69]. 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 » ou « trempé », on a la décharge couronne (qui se produit entre deux électrodes de courbures non-symétriques), la décharge à barrière diélectrique (qui se produit entre deux électrodes planes et parallèles avec l'une des électrodes, recouverte d'alumine ou de céramique comme couche diélectrique) et la décharge d'arc électrique glissant basée sur la formation des radicaux, ions et d'autres espèces [39, 71]. La décharge d'arc glissant ou plasma glidarc génère de fortes puissances et permet une grande productivité en espèces réactives comparativement aux décharges couronne et à barrière diélectrique.

Introduction Générale

La décharge électrique glissante de type « glidarc » a été proposée et développée par l'équipe du professeur A. CZERNICHOWSKI à l'Université d'Orléans. Cette décharge apparaît entre deux électrodes symétriques et divergentes de profils continus lorsqu'une différence de potentiel élevée est appliquée entre ces électrodes [71] (Fig.7). Sa mise en œuvre est simple, l'installation relativement aisée et les électrodes peuvent être produites en matériaux peu onéreux (par exemple en aluminium).

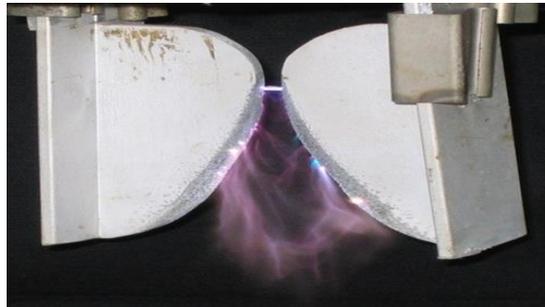


Figure 7 : Photographie d'un plasma d'arc glissant « GLIDARC ».

2.4.4 Réactivité chimique dans le plasma d'air humide et quelques applications

Les différents types de réactions élémentaires qui se produisent au sein du plasma sont résumés en termes d'excitation, d'ionisation, de dissociation, de recombinaison, etc. (tableau 6) :

Tableau 6 : Principaux types de réactions intervenant en phase plasma [69].

Introduction Générale

Types de réactions	Source	Equation
Excitation	Une particule lourde	$A + B \rightarrow A^* + B$
	Un photon	$A + h\nu \rightarrow A^*$
	Un électron	$A + e^- \rightarrow A^* + e^-$
	Transfert	$A + B^* \rightarrow A^* + B$
Relaxation		$A^* \rightarrow A + h\nu$
Ionisation	Une particule lourde	$A + B \rightarrow A^+ + B + e^-$
	Un photon	$A + h\nu \rightarrow A^+ + e^-$
	Attachement	$A + e^- \rightarrow A^-$
Transfert de charge		$A + B^+ \rightarrow A^+ + B$
Dissociation	Un photon	$A_2 + h\nu \rightarrow A + A$
	Un électron	$A_2 + e^- \rightarrow A + A + e^-$
	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,	$A^- + B^+ \rightarrow AB$
	radicaux,	$R^\bullet + H^\bullet \rightarrow RH$
	ion/molécule	$A^+ + B \rightarrow AB^+$

Les espèces présentes dans le plasma dépendent de la nature du gaz plasmagène. Dans le cas de décharge d'arc glissant d'air humide, ces espèces dérivent de N₂, O₂ et H₂O. L'odeur caractéristique de

l’ozone peut être perçue mais la présence d’eau n’est pas favorable à la production d’ozone. L’analyse spectroscopique a établi en outre l’existence des radicaux HO[•] (oxydant) et NO[•] (oxydant/réducteur, acidifiant) [72]. Le caractère acidifiant du NO[•] produit des espèces acides telles que HNO₃ et HNO₂. Les espèces actives dans une décharge électrique d’arc glissant sont représentées dans le tableau 7.

Tableau 7 : Classification des espèces dans la décharge glissante d’air humide [72, 73].

Nom	Espèces majoritaires	Détection
Parents	O ₂ , N ₂ , et H ₂ O	Gaz d’admission
Primaires	O ⁺ , N ⁺ , N ₂ ⁺ (excitées)	Spectroscopie d’émission
Secondaires	NO [•] , NO ₂ [•] , NO _x , HNO ₂ , HOONO, HNO ₃ , H _x O _y , ions...	Spectroscopie d’émission

Le plasma glidarc a été utilisé efficacement pour la destruction des composés organiques volatils, à savoir la désulfuration des gaz, la destruction des vapeurs de solvants (tétrachloroéthylène, méthylmercaptopan), le nettoyage des gaz d’échappement des moteurs diesel [73, 74]. Les opérations de nettoyage du matériel médical en contact avec les fluides corporels peuvent être faites par stérilisation glidarc et certaines pièces métalliques en cours d’usinage sont nettoyées de tout film organique grâce au plasma [74, 75]. Les espèces oxydantes HO[•] générées ont été utilisées pour la dégradation des polluants organiques en phase aqueuse [76]. Doubla *et al.* montrent que le Bromothymol peut être efficacement dégradé via le procédé plasma

Introduction Générale

glidarc après 10 min d'exposition [10]. Doubla *et al.* rapportent également que les molécules d'urée et de thiourée présentes dans les effluents peuvent être dégradées complètement après 150 min d'exposition au plasma glidarc [68]. Par ailleurs, Djepang *et al.* démontrent la nécessité du couplage plasma-TiO₂ et plasma-coquille d'huitre de mer pour une meilleure dégradation du Bleu Bromophénol suite à l'inefficacité du plasma glidarc seul face au même polluant organique [40]. Ainsi, le procédé plasma glidarc peut s'avérer inadéquat pour une dégradation efficace de certains polluants organiques dotés d'une structure complexe (polluants récalcitrants). Divers nanomatériaux d'oxydes métalliques de transition ont été synthétisés via l'oxydation plasmachimique grâce aux radicaux HO· générés (Tableau 8). Ainsi, la voie réductrice via les radicaux NO· n'a pas été encore explorée à ce jour. Dans le cadre de notre étude, le plasma glidarc sera utilisé comme méthode de synthèse d'une part, et comme source lumineuse UV à des fins de dégradation plasmacatalytique, d'autre part.

Tableau 8 : Oxydes métalliques synthétisés via le plasma glidarc.

Matériaux	Réactions
TiO₂	$\text{TiCl}_3 + \text{HO}\cdot + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + 3\text{HCl}$ Acayanka <i>et al.</i> [35]
FeOOH	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^-$ $\text{Fe}^{3+} + 2\text{HO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeOOH} + \text{H}_3\text{O}^+$ Tiya <i>et al.</i> [36]
TiO₂/SnO₂	$\text{TiCl}_3 + \text{SnCl}_2 + 3\text{HO}\cdot + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2/\text{SnO}_2 + 5\text{HCl}$ Acayanka <i>et al.</i> [38]

2.4.5 Les réactions de post-décharge temporelle

Les réactions de post-décharge temporelle peuvent être définies comme l'ensemble des réactions qui ont lieu après arrêt de la décharge électrique. Ce phénomène implique donc la présence d'espèces réactives à longue durée d'action. Elles présentent un grand intérêt en termes d'applications environnementales et industrielles en ce sens que le traitement de la cible se poursuit sans aucun apport d'énergie [77]. Plusieurs espèces sont responsables des réactions en post-décharge temporelle ; on peut citer le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), le radical hydroperoxyde (HO_2^\bullet), le peroxydinitrite (ONO_2^\bullet) et bien d'autres. Le H_2O_2 (molécule dérivée du HO^\bullet) a été désigné comme l'agent principal de l'oxydation de composés chimiques en post-décharge temporelle et le NO^\bullet est oxydé en HNO_2 et subséquemment en HNO_3 [78].



3 OBJECTIF DE LA RECHERCHE

L'objectif global de ce travail de recherche est de synthétiser de façon contrôlée via le procédé plasma d'arc glissant, divers polymorphes de MnO_2 dotés d'une grande activité et stabilité, en vue de leur usage dans la décoloration/dégradation catalytique de la

Tartrazine Jaune comme polluant organique dans les eaux usées. Pour atteindre ce but, des objectifs spécifiques ont été fixés :

- Synthétiser du MnO_2 par réduction du KMnO_4 ou oxydation du $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ grâce aux espèces réductrices ($\text{NO}\cdot$) ou oxydantes ($\text{HO}\cdot$) générées en phase plasma d'arc glissant [10, 34, 35] et évaluer l'influence de plusieurs paramètres de synthèse à savoir : le voltage et le débit d'air sur la texture, la morphologie et la nature du polymorphe. Sachant que les espèces secondaires (H_2O_2 , HOONO) sont générées en post-décharge plasma [38-40], leur impact étudié sur les propriétés physicochimiques du MnO_2 plasma-synthétisé *in situ* a été étudié.
- Évaluer l'activité catalytique des MnO_2 plasma-synthétisés lors de la dégradation de la Tartrazine Jaune (TJ) en présence du H_2O_2 . Étudier l'impact de la structure cristalline (tunnels et feuillets) et de l'état d'oxydation du Mn du polymorphe de MnO_2 sur le processus de la décoloration/dégradation catalytique de la TJ.
- Évaluer la stabilité thermique des MnO_2 plasma-synthétisés, ainsi que leur stabilité catalytique lors de leur usage dans la décoloration/dégradation de la TJ.

4 ORGANISATION EXPERIMENTALE

Afin d'atteindre les objectifs fixés ci-dessus, une stratégie expérimentale en 6 étapes a été envisagée et structurée en 2 grandes parties.

PARTIE I : Mise en évidence des propriétés oxydoréductrices du plasma d'arc glissant pour la synthèse des nanomatériaux de MnO₂ à des fins catalytiques.

-CHAPITRE I : Evaluation des activités catalytiques des α -MnO₂ et γ -MnO₂ plasma-synthétisés par Réduction/Oxydation, pour la décoloration oxydative de la Tartrazine Jaune.

Pour ce faire, des solutions de KMnO₄ et de Mn(CH₃COO)₃.2H₂O ont été respectivement réduites et oxydées grâce aux radicaux NO· et HO· générés en milieu plasma glidarc. Les caractérisations physicochimiques des matériaux obtenus ont été réalisées selon 3 approches : une approche structurale (FTIR, ATG, DRX, RAMAN, Spectroscopie des photoélectrons X et Potentiométrie), une approche texturale (Physisorption d'azote) et une approche morphologique (MEB). L'activité catalytique des matériaux plasma-synthétisés a été évaluée en couplant ces derniers au H₂O₂ en absence de lumière pour la décoloration/dégradation de la Tartrazine Jaune. L'apport des rayonnements solaires sur le processus catalytique a été exploré dans le cadre des tests photocatalytiques. Le plasma comme source lumineuse a été couplé aux différents matériaux à des fins de décoloration/dégradation plasmacatalytique de la Tartrazine Jaune. Afin de vérifier la dégradation de la TJ lors du traitement catalytique, les analyses UV-vis, chromatographiques (HPLC) et de la demande chimique en oxygène (DCO) ont été réalisées. Les tests photocatalytiques solaires des différents matériaux ont été réalisés afin d'évaluer l'apport des rayonnements solaires aux propriétés catalytiques desdits matériaux. Le plasma d'arc glissant comme procédé de synthèse [35, 36, 79] a été aussi utilisé pour la dégradation

Introduction Générale

des polluants en solution grâce aux radicaux HO· [80-83]. Cependant, ce procédé s'avère inefficace face à certains polluants récalcitrants. Sachant que le procédé plasma est source de rayonnements lumineux [83], il devient impératif de coupler ce procédé à des catalyseurs pour une dégradation efficace des polluants organiques. Ainsi, les MnO₂ plasma-synthétisés seront couplés à la décharge plasma pour la décoloration/dégradation plasmacatalytique de la TJ.

-CHAPITRE II : Influence du voltage et du débit d'air en milieu plasma d'arc glissant sur la synthèse du MnO₂ : obtention de divers polymorphes, propriétés catalytiques et photocatalytiques.

Les solutions de KMnO₄ et de Mn(CH₃COO)₃.2H₂O ont été exposées à la décharge plasma à haut voltage (HV) et bas voltage (BV), à débit constant (800 L/h). Par ailleurs, le débit d'air a été varié pour des valeurs de 600 et 800 L/h à haut voltage lors de la synthèse par réduction plasmachimique du KMnO₄. Les activités catalytiques et photocatalytiques des différents matériaux ont été évaluées lors de la décoloration/dégradation de la Tartrazine Jaune.

-CHAPITRE III : Effet du vieillissement en post-décharge temporelle sur la structure et les propriétés catalytiques du MnO₂ préparé par réduction plasmachimique du KMnO₄.

Cette étude a été réalisée en faisant vieillir le produit obtenu après précipitation complète du KMnO₄ par réduction plasmachimique, d'une part à température ambiante (~25°C) pour des durées de vieillissement de 24, 48 et 72 heures, d'autre part à 100°C dans un bain d'eau bouillante pour des durées de 1, 2 et 3 heures. Ensuite, les tests catalytiques, photocatalytiques et plasmacatalytiques des différents

Introduction Générale

matériaux ont été réalisés lors de la décoloration/dégradation de la Tartrazine Jaune.

PARTIE II : Etude de la stabilité thermique et catalytique des nanomatériaux de MnO₂ plasma-synthétisés.

-CHAPITRE IV : Impact de la température de calcination sur les propriétés physicochimiques et catalytiques des MnO₂ plasma-synthétisés.

Afin d'évaluer l'effet de la température de chauffe sur le comportement catalytique des différents MnO₂ plasma-synthétisés, les produits obtenus après réduction et oxydation plasmachimiques du KMnO₄ et du Mn(CH₃COO)₃.2H₂O respectivement ont été chauffés sous air à des températures de 150°C, 210°C et 400°C pendant 3 heures. Ensuite l'activité catalytique des différents matériaux a été évaluée lors de la décoloration/dégradation de la Tartrazine Jaune.

-CHAPITRE V : Evaluation de la stabilité structurale et catalytique du MnO₂ plasma-synthétisé après décoloration de la Tartrazine Jaune.

Pour cela, les différents matériaux ont été caractérisés avant et après traitement de la Tartrazine Jaune. Ensuite, ces matériaux ont été réutilisés pour 3 cycles de décoloration/dégradation de la Tartrazine Jaune.

-CHAPITRE VI : L'effet de l'insertion des espèces cationiques dans la structure du MnO₂ plasma-synthétisé sur sa stabilité catalytique.

Suite aux chapitres IV et V, où nous établissons les stabilités thermique et catalytique du polymorphe α -MnO₂ grâce aux espèces K⁺ présentes dans les tunnels 2x2 le constituant, la modification de la

Introduction Générale

structure cristalline du MnO_2 plasma-synthétisé par espèces ioniques telles que le Na^+ , K^+ et Mg^{2+} a été exploré en précipitant par réduction plasmachimique différents précurseurs de permanganate (XMnO_4) où X représente l'espèce cationique.

**CONCLUSION
GENERALE**

Conclusion Générale

Le présent travail consistait à explorer les propriétés oxydoréductrices du plasma d'arc glissant d'air humide « Plasma glidarc », pour la synthèse de nanomatériaux à base de MnO_2 en vue de les appliquer dans la décoloration/dégradation photo(catalytique) et plasmacatalytique de la Tartrazine Jaune (TJ) en solution comme polluant organique. Le travail a ainsi été structuré en deux parties.

La première partie reposait sur la mise en évidence des propriétés redox (*in situ*) et les réactions de post-décharge du plasma glidarc pour la synthèse du MnO_2 . Les résultats révèlent que, lorsqu'une solution de KMnO_4 ou de $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est exposée à la décharge plasma glidarc, on assiste respectivement à une précipitation par réduction ou oxydation de la solution grâce aux radicaux nitriles ($\text{NO}\cdot$) ou hydroxyles ($\text{HO}\cdot$) générés *in situ*. Des nanotiges de $\alpha\text{-MnO}_2$ ($98 \text{ m}^2/\text{g}$) appelé cryptomélane, et des nanosphères de $\gamma\text{-MnO}_2$ ($48 \text{ m}^2/\text{g}$) appelé nsutite, toutes développant une mésoporosité, sont obtenues respectivement après exposition des solutions de KMnO_4 et $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ au plasma glidarc à haut voltage (600V). De même, des nanofeuillets de $\delta\text{-MnO}_2$ ($186 \text{ m}^2/\text{g}$) appelé K-birnessite, et des nanoplaquettes de $\delta\text{-MnO}_2$ ($289 \text{ m}^2/\text{g}$) appelé birnessite, également mésoporeux sont obtenus à bas voltage (480V). Le changement de polymorphe et l'augmentation de la surface spécifique enregistrés lorsque le voltage diminue, sont dus à une baisse d'énergie (ionisation, dissociation) transférée de la source électrique (générateur) aux molécules de gaz plasmagène, induisant ainsi une diminution d'espèces réactives ($\text{NO}\cdot$ et $\text{HO}\cdot$), donc une augmentation du temps de nucléation du produit final. Par ailleurs, la diminution du débit d'air de 800 à 600 L/h lors de la réduction plasmachimique du KMnO_4 à haut voltage

Conclusion Générale

(600V) révèle aussi un changement de polymorphe et une augmentation de la surface spécifique. L'activité catalytique des différents MnO_2 nanostructurés a été évaluée lors de la décoloration oxydative de la Tartrazine Jaune (TJ). Les résultats font état de l'efficacité de décoloration de la TJ lorsque chacun des catalyseurs est utilisé seul (sans H_2O_2). Par contre, le couplage des différents catalyseurs au H_2O_2 fait preuve d'une inefficacité de décoloration de la TJ, qui est attribuée à une décomposition spontanée (catalysée) du H_2O_2 en molécules O_2 et H_2O qui présentent un pouvoir oxydant plus faible vis-à-vis des molécules de la TJ. Les structures en tunnels des polymorphes α - MnO_2 et γ - MnO_2 et les structures en feuillets du polymorphe δ - MnO_2 nous ont permis de mettre en exergue l'importance de la structure cristalline en plus de la surface spécifique sur l'activité catalytique du polymorphe de MnO_2 plasma-synthétisé. Par ailleurs, les tests photocatalytiques révèlent un apport significatif des rayonnements solaires au processus de décoloration catalytique de la TJ. Un effet synergétique est enregistré entre le plasma et le catalyseur (MnO_2 plasma-synthétisé) après couplage des deux pour une décoloration plasmacatalytique de la TJ. Les espèces « post-décharge temporelle » générées après extinction du plasma glidarc, impactent positivement les propriétés physicochimiques et l'activité catalytique du MnO_2 plasma-synthétisé après vieillissement à température ambiante ($\sim 25^\circ\text{C}$) comparativement au vieillissement à 100°C .

La deuxième partie de ce travail reposait sur l'étude de la stabilité thermique et catalytique du MnO_2 plasma-synthétisé. Le polymorphe α - MnO_2 présentant des ions K^+ et des molécules d'eau dans ses tunnels 2×2 fait montre d'une grande stabilité thermique et

Conclusion Générale

catalytique comparativement au polymorphe γ -MnO₂ (avec des molécules d'H₂O présentes dans ses tunnels 2x1). Par ailleurs, l'utilisation des α -MnO₂ et γ -MnO₂ pour 4 cycles de décoloration catalytique de la TJ, révèle une quasi-stabilité de l'activité du polymorphe α -MnO₂ modifié par les ions K⁺, comparativement au polymorphe γ -MnO₂ non-modifié qui éprouve une baisse d'activité après le premier cycle. Afin de confirmer la stabilité catalytique du MnO₂ plasma-synthétisé par des espèces cationiques, les Na⁺-MnO₂, Mg²⁺-MnO₂ et K⁺-MnO₂ ont été plasma-synthétisés respectivement via la réduction des solutions de NaMnO₄, Mg(MnO₄)₂ et KMnO₄, et utilisés comme catalyseurs. Les trois matériaux révèlent une quasi-stabilité de leur activité après 4 cycles de la décoloration oxydative de la TJ. Ce résultat met en exergue l'importance de l'insertion des espèces cationiques dans les structures en tunnels ou feuillets du MnO₂ plasma-synthétisé. Ainsi le plasma glidarc apparaît d'une part, comme un procédé innovant de synthèse de divers nanomatériaux à base de MnO₂ tout en changeant le précurseur ou les paramètres plasma (voltage, débit d'air) ; d'autre part, comme réacteur plasmacatalytique pour une minéralisation efficiente des polluants organiques en solution. Le dispositif plasma glidarc permet également la modification « dopage » des nanomatériaux de MnO₂ lors de leur synthèse sans supplément de réactif au précurseur.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques

1. T.V. Rêgo, T.R.S. Cadaval Jr, G.L. Dotto, L.A.A. Pinto, Statistical optimization, interaction analysis and desorption studies for the azo dyes adsorption onto chitosan films, *Journal of Colloid and Interface Science* (2013), 411, 27-33.
2. N. Modirshahla, A. Hassani, M.A. Behnajady, R. Rahbarfam, Effect of operational parameters on decolorization of Acid Yellow 23 from wastewater by UV irradiation using ZnO and ZnO/SnO₂ photocatalysts, *Desalination* (2011), 271, 187-192.
3. N. Modirshahla, M.A. Behnajady, S. Kooshaiian, Investigation of the effect of different electrode connections on the removal efficiency of Tartrazine from aqueous solution by electrocoagulation, *Dyes Pigments*, (2007), 74, 249.
4. M.E. MacCara, Tartrazine a potentially hazardous dye in Canadian drugs, *Canadian Medical Association Journal* (1982), 126, 910-914.
5. R. Jain, M. Bhargava, N. Sharma, Electrochemical studies on a pharmaceutical azo dye: Tartrazine, *Industrial Engineering Chemistry Research* (2003), 43, 243-247.
6. H.A.A. Hashim, A.R. Mohamed, L.K. Teong, Solar photocatalytic degradation of Tartrazine using Titanium dioxide, *Journal Technology* (2001), 35(F), 31-40.
7. E.V. Hess, Environmental chemicals and autoimmune disease: cause and effect, *Toxicology* (2002), 181-182, 65-70.
8. K.S. Rowe, K.J. Rowe, Synthetic food coloring and behaviour: a dose response effect in a double-blind, placebo-controlled, repeated-measures study, *Journal of Pediatrics* (1994), 25, 691-698.

Références Bibliographiques

9. F.A. Caliman, L.C. Apostol, D. Bulgariu, L. Bulgariu, M. Gavrilescu, Sorption of acid Yellow 23 from aqueous solution onto soil, *Afinidad-Barcelona (2009)*, 544.
10. A. Doubla, L. Bouba-Bello, M. Fotso, J.L. Brisset, Plasmachemical decolorization of bromothymol blue by gliding electric discharge at atmospheric pressure, *Journal of Dyes and Pigments (2008)*, 77, 118-124.
11. X.-W. Liu, X.-F. Sun, Y.-H. Huang, G.-P. Sheng, K. Zhou, R.J. Zeng, F. Dong, S.-G. Wang, A.-W. Xu, Z.-H. Tong, H.-Q. Yu, Nano-structured manganese oxide as a cathodic catalyst for enhanced oxygen reduction in a microbial fuel cell fed with a synthetic wastewater, *Water Research (2010)*, 44, 5298-5305.
12. J.L. Liu, L.Z. Fan, X. Qu, Low temperature hydrothermal synthesis of nano-sized manganese oxide for supercapacitors, *Electrochimica Acta (2012)*, 66, 302-305.
13. W.-H. Ryu, D.-W. Han, W.-K. Kim, H.-S. Kwon, Facile route to control the surface morphologies of 3D hierarchical MnO₂ and its Al self-doping phenomenon, *Journal of Nanoparticles Research (2011) 13:10*, 4777-4784.
14. L. Zhang, Z.-H. Liu, X. Tang, J. Wang, K. Ooi, Synthesis and characterization of β -MnO₂ single crystals with novel tetragonal morphology, *Materials Research Bulletin (2007)*, 42, 1432-1439.
15. Y. Wang, P. Ding, C. Wang, Fabrication and lithium storage properties of MnO₂ hierarchical hollow cubes, *Journal of Alloys and Compounds (2016)*, 654, 273-279.
16. D.K. Kim, P. Muralidharan, H.-W. Lee, R. Ruffo, Y. Yang, C.K. Chan, H. Peng, R.A. Huggins, Y. Cui, Spinel LiMnO nanorods as

Références Bibliographiques

- lithium ion battery cathodes, *Nano Letters* (2008), 8 :11, 3948-3952.
17. J.C. Zhao, J. Wang, J.L. Xu, Synthesis and electrochemical characterization of mesoporous MnO₂, *Journal of Chemistry*, (2015) 768023, 5.
 18. Y. Meng, W. Song, H. Huang, Z. Ren, S.-Y. Chen, S.L. Suib, Structure-property relationship of bifunctional MnO₂ nanostructures: Highly efficient, ultra-stable electrochemical water oxidation and oxygen reduction reaction catalysts identified in alkaline media, *Journal of American Chemical Society* (2014), 136, 11452-11464.
 19. S. Devaraj, N. Munichandraiah, Effect of crystallographic structure of MnO₂ on its electrochemical capacitance properties, *Journal of Physical Chemistry C* (2008), 112, 4406-4417.
 20. X. Wang, X. Wang, W. Huang, P.J. Sebastian, S. Gomboa, Sol-gel template synthesis of highly ordered MnO₂ nanowire arrays, *Journal of Power Sources* (2005), 140, 211-215.
 21. A.A. Hlaing, P.P. Win, The synthesis of α -MnO₂ nanorods using hydrothermal homogeneous precipitation, *Advances in Natural Sciences Nanoscience and Nanotechnology* (2012), 2, 025001.
 22. M. Panahi-Kalamuei, K. Motevalli, M. Aliabadi, Rice-like MnO₂ nanoparticles: simple and novel thermal decomposition synthesis, characterization and photocatalytic activity using new precursor, *Journal Material of Science: Materials in Electronics* (2016), 27, 4631-4635.
 23. J.N. Broughton, M.J. Brett, Variations in MnO₂ electrodeposition capacitors, *Electrochimica Acta* (2005), 50, 4814-4819.

Références Bibliographiques

24. M.I. Dominguez, P. Navarro, F. Romero-Sarria, D. Frias, S.A. Cruz, J.J. Delgado, M.A. Centeno, M. Montes, J.A. Odriozola, Fibrous MnO₂ nanoparticles with (2x2) tunnel structures. Catalytic activity in the total oxidation of volatile organic compounds, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* (2008), 8, 1-6.
25. S. Sultana, Z. Ye, S.K.P. Veerapandian, A. Lofberg, N.D. Geyter, R. Morent, J.M. Giraudon, J.F. Lamonier, Synthesis and catalytic performances of K-OMS-2, Fe/K-OMS-2 and Fe-K-OMS-2 in post plasma-catalysis for dilute TCE abatement, *Catalysis Today* (2018), 307, 20-28.
26. X. Tang, H. Li, Z.-H. Liu, Z. Yang, Z. Wang, Preparation and capacitive property of manganese oxide nanobelt, bundles with birnessite-type structure, *Journal of Power Sources* (2011), 196, 855-859.
27. C. Wei, C. Xu, B. Li, H. Du, F. Kang, Preparation and characterization of manganese dioxides with nano-sized tunnel structures for Zinc ion storage, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2012), 73, 1487-1491.
28. S. Bach, J.P. Pereira-Ramos, N. Baffier, Synthesis and characterization of lamellar MnO₂ obtained from thermal decomposition of NaMnO₄ for rechargeable lithium cells, *Journal of Solid State Chemistry* (1995), 120, 70-73.
29. M.A. Bratescu, N. Saito, O. Takai, Redox reactions in liquid plasma during iron oxide and oxide-hydroxide nanoparticles synthesis, University of Nagoya, *Current Applied Physics* (2011), 11, S30-S34.

Références Bibliographiques

30. C. Almquist, M. Krekeler, L. Jiang, An investigation on the structure and catalytic activity of cryptomelane-type manganese oxide materials prepared by different synthesis routes, *Chemical engineering Journal* (2014), 252, 249-262.
31. H. Kumar, Manisha, P. Sangwan, Synthesis and characterization of MnO₂ nanoparticles using co-precipitation technique, *International Journal of Chemistry and Chemical Engineering* (2013), 3:3, 155-160.
32. X.C. Song, Y.F. Zheng, Synthesis of MnO₂ nanostructures with sea urchin shapes by a sodium dodecyl sulfate-assisted hydrothermal process, *Crystal Growth & Design* (2007), 7:1, 159-162.
33. Y. Sun, H. Dang, B. Huang, D. Wang, C. Liang, Effects of surfactants on the preparation of MnO₂ and its capacitive performance, *Journal of Applied Biomaterials and Functional Materials* (2017), 15, S7-S12.
34. H. Lesueur, A. Czernichowski, J. Chapelle, Electrically assisted partial oxidation of methane, *International Journal of Hydrogen Energy* (1994), 19:2, 139-144.
35. E. Acayanka, A. Tiya-Djowe, S. Laminsi, C.C. Tchoumkwe, S. Nzali, A. Poupi Mbouopda, P.T. Ndifon, E.M. Gaigneaux, Plasma-assisted synthesis of TiO₂ nanorods by gliding arc discharge processing at atmospheric pressure for photocatalytic applications, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* (2013), 33:4, 725-735.
36. A. Tiya-Djowe, S. Laminsi, G.L. Noupeyi, E.M. Gaigneaux, Non-thermal plasma synthesis of sea-Urchin like α -FeOOH for the catalytic oxidation of orange II in aqueous solution, *Applied Catalysis B: Environmental* (2015), 176, 99-106.

Références Bibliographiques

37. R. Zhang, C. Zhang, X.X. Cheng, L. Wang, Y. Wu, Z. Guan, Kinetics of decolorization of azo dye by bipolar pulsed barrier discharge in a three phase discharge plasma reactor, *Journal of Hazardous Materials* (2007), 142, 105-110.
38. E. Acayanka, D.S. Kuete, G.Y. Kamgang, S. Nzali, S. Laminsi, P.T. Ndifon, Synthesis, characterization and photocatalytic applications of TiO₂/SnO₂ nanocomposite obtained under non-thermal plasma condition at atmospheric pressure, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* (2016), 36, 799-811.
39. D. Moussa, A. Doubla, G.K. Youbi, J.-L. Brisset, Post-discharge long life reactive intermediates involved in the plasma chemical degradation of an azoic dye, *IEEE Transactions on Plasma Science* (2007), 35:2, 444-453.
40. S.A. Djepang, S. Laminsi, E.N. Tamungang, C. Ngnintedem, J.-L. Brisset, Plasma-chemical and phot-catalytic degradation of bromophenol blue, *Chemical and Materials Engineering* (2014), 2:1, 14-23.
41. G.K. Youbi, J.-M. Herry, M.-N. Bellon-Fontaine, J.-L. Brisset, A. Doubla, M. Naitali, Evidence of temporal post-discharge decontamination of bacteria by gliding electric discharges: Application to *Hafnia alvei*, *Applied and Environmental Microbiology* (2007), 73:15, 4791-4796.
42. S.C. Pang, S.F. Chin, C.Y. Ling, Controlled synthesis of manganese dioxide nanostructures via a facile hydrothermal route, *Journal of Nanomaterials* (2012), DOI:10.1155/2012/607870.
43. A. Alessandro, V. Naddeo, V. Belgiomo, Wastewater treatment by combination of advanced oxidation processes and conventional

Références Bibliographiques

- biological systems, *Journal of Bioremediation and Biodegradation* (2013), 4:8, DOI:10.4172/2155-6199.1000208.
44. A.K. Verma, R.R. Dash, P. Bhunia, A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters, *Journal of Environmental Management* (2012), 93, 154-168.
45. G. Han, C.-Z. Liang, T.-S. Chung, M. Weber, C. Staudt, C. Maletzko, Combinaison of forward osmosis (FO) process with coagulation/flocculation (CF) for potential treatment of textile wastewater, *Water Research* (2016), 361-370.
46. S. Wong, N.A.N. Yac'cob, N. Ngadi, O. Hassan, I.M. Inuwa, From pollutant to solution of wastewater pollution: Synthesis of activated carbon from textile sludge for dye adsorption, *Chinese Journal of Chemical Engineering* (2018), 26:4, 870-878.
47. A.-A. Pelaez-Cid, A.-M. Herrera-Gonzalez, M. Salazar-Villanneva, A. Bautista-Hernandez, Elimination of textile dyes using activated carbons prepared from vegetable residues and their characterization, *Journal of Environmental Management* (2016), 181, 269-278.
48. R. Munter, Advanced oxidation processes-current status and prospects, *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences Chemistry* (2001), 50:2, 59-80.
49. M. Swaminathan, M. Muruganangham, M. Sillanpaa, Advanced oxidation process for wastewater treatment, *International Journal of photoenergy* (2013), 682-683.

Références Bibliographiques

50. E. Chamarro, A. Marco, S. Esplugas, Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability, *Water Research* (2001), 35:4, 1047-1051.
51. P.R. Gogate, A.P. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrids methods, *Advances in Environmental Research* (2004), 8, 553-597.
52. S. Alahiane, S. Qourzal, M.E. Ouardi, M. Belmouden, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou, Adsorption and photocatalytic degradation of indigo carmine dye in aqueous solution using $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_2$, *Journal of Materials and Environmental Science* (2013), 4:2, 239-250.
53. H. Men, P. Gao, Y. Sun, Y. Chen, X. Wang, L. Wang, Synthesis of nanostructured manganese oxides from a dipolar binary liquid (water/benzene) system and hydrogen storage ability research, *International Journal of Hydrogen Energy* (2010), 35, 9021-9026.
54. M. Sun, T. Lin, G. Gheng, F. Ye, L. Yu, Hydrothermal synthesis of boron-doped MnO_2 and its decolorization performance, *Journal of Nanomaterials* (2014), DOI :10.1155/2014/175924.
55. Y.C. Zhang, T. Qiao, X.Y. Hu, Preparation of Mn_3O_4 nanocrystallites by low-temperature solvothermal treatment of γ - MnOOH nanowires, *Journal of Solid State Chemistry* (2004), 177, 4093-4097.
56. C.M. Julien, A. Mauger, Nanostructured MnO_2 as electrode materials for energy storage, *Journal of Nanomaterials* (2017), 7, 396, DOI:10.3390/Nano7110396.
57. A.S. Poyraz, W. Song, D. Kriz, C.-H. Kuo, M.S. Seraji, S.L. Suib, Crystalline mesoporous $\text{K}_{2-x}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ and ϵ - MnO_2 by mild

Références Bibliographiques

- transformations of amorphous mesoporous manganese oxides and their enhanced redox properties, *Applied Materials & Interface* (2014), 6, 10986-10991.
58. Y. Wu, R. Feng, C. Song, S. Xing, Y. Gao, Z. Ma, Effect of reducing agent on the structure and activity of manganese oxide octahedral molecular sieve (OMS-2) in catalytic combustion of o-xylene, *Catalysis Today* (2017), 500-506.
59. D. Yuping, Z. Jia, J. Hui, L. Shunhua, Morphology-controlled synthesis and novel microwave electromagnetic properties of hollow urchin-like chain Fe-doped MnO₂ under 10T high magnetic field, *Journal of Solid State Chemistry* (2011), 184, 1165-1171.
60. O. Ghodbane, J.-L. Pascal, F. Favier, Microstructural effects on charge storage properties in MnO₂ based electrochemical supercapacitors, *Applied Materials & Interfaces* (2009), 1:5, 1130-1139.
61. C. Cellier, V. Ruaux, C. Lahousse, P. Grange, E.M. Gaigneaux, Extent of the participation of lattice oxygen from γ -MnO₂ in VOCs total oxidation: Influence of the VOCs nature, *Catalysis Today* (2006), 117, 350-355.
62. D. Zheng, S. Sun, W. Fan, H. Yu, C. Fan, G. Cao, Z. Yin, One-step preparation of single -crystalline β -MnO₂ nanotubes, *Journal of Physical Chemistry B* (2005), 109, 16439-16443.
63. J. Wu, H. Huang, L. Yu, J. Hu, Controllable hydrothermal synthesis of MnO₂ nanostructures, *Advances in Materials Physics and Chemistry* (2013), 3, 201-205.
64. B.N. Mohanty, A.K. Nandi, P.K. Satapathy, Kinetics of oxidative degradation of oxalatopentammine cobalt (III) perchlorate by

Références Bibliographiques

- aqueous colloidal manganese dioxide, *International Journal of Advance Chemical Science and Applications* (2014), 2, 2347-7601.
65. T. Yousefi, R. Davarkhah, A.N. Golikand, M.H. Mashhadizadeh, Synthesis, characterization, and supercapacitor studies of manganese (IV) oxide nanowires, *Materials Science in Semiconductor Processing* (2013), 16, 868-876.
66. H.-M. Lee, K. Lee, C.-K. Kim, Electrodeposition of Manganese-Nickel oxide films on a graphite sheet for electrochemical capacitors applications, *Materials* (2014), 7, 265-274.
67. H.-Z. Wang, H.-L. Zhao, B. Liu, X.-T. Zhang, Z. Du, W. Yang, Facile preparation of Mn₂O₃ nanowires by thermal decomposition of MnCO₃, *Chemical Research in Chinese Universities* (2010), 26:1, 5-7.
68. A. Doubla, E.B. Tsagou-sobze, D. Moussa, R. Burlica, E. Hnatiuc, J.-L. Brisset, Destruction plasmachimique d'urée et de thio-urée par décharge électrique à pression atmosphérique, *Revue des Sciences de l'eau* (2007), 20, 3, 265-272.
69. E. Hnatiuc, Procédés électriques de mesures et de traitement des polluants, *Editions TEC & DOC Paris* (2002), 159-291.
70. A. Fridman, Plasma Chemistry, *Cambridge University Press, New-York* (2008), 4-8.
71. R. Burlica, M.J. Kirkpatrick, B.R. Locke, Formation of reactive species in gliding arc discharges with liquid water, *Journal of Electrostatics* (2006), 64, 35-43.
72. D. Moussa, J.-L. Brisset, Disposal of spent tributylphosphate by gliding arc plasma, *Journal of Hazardous Materials B* (2003), 189-200.

Références Bibliographiques

73. L. Yu, X. Li, X. Tu, Y. Wang, S. Lu, J. Yan, Decomposition of Naphthalene by dc gliding arc gas discharge, *Journal of Physical Chemistry A* (2010), 114, 360-368.
74. J.-O. Chae, Non-thermal plasma for diesel exhaust treatment, *Journal of Electrostatics* (2003), 57, 251-262.
75. F. Depenyou, A. Doubla, S. Laminsi, D. Moussa, J.-L. Brisset, J.-M. Le Breton, Corrosion resistance of AISI 1018 carbon steel in NaCl solution by plasma-chemical formation of a barrier layer, *Corrosion Science* (2008), 50, 1422-1432.
76. J. Fanmoe, J.O. Kamgang, D. Moussa, J.-L. Brisset, Application de l'arc glissant d'air humide au traitement des solvants industriels : cas du 1,1,1-trichloroéthane, *Physical and Chemical News* (2003), 14, 1-4.
77. G. Kamgang-Youbi, J.-M. Herry, M.-N. Bellon-Fontaine, J.-L. Brisset, A. Doubla, M. Naïtali, Evidence of temporal post-discharge decontamination of bacteria by gliding electric discharge: Application to *Hafnia alvei*, *American Society for Microbiology* (2007), 73, 4791-4796.
78. A. Tiya-Djowe, S. Laminsi, D. Njopwouo, E. Acayanka, E.M. Gaigneaux, Surface modification of smectite clay induced by non-thermal gliding arc plasma at atmospheric pressure, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* (2013), 33, 707-723.
79. A. Tiya-Djowe, N. Ruth, G. Kamgang-Youbi, E. Acayanka, S. Laminsi, E. Gaigneaux, FeO_x-Kaolinite catalysts prepared via a plasma-assisted hydrolytic precipitation approach for Fenton-like reaction, *Microporous and Mesoporous Materials* (2018), 25, 148-155.

Références Bibliographiques

80. F. Abdelmalek, R.A. Torres, E. Combet, C. Petrier, C. Pulgarin, A. Addou, Gliding arc discharge (GAD) assisted catalytic degradation of bisphenol A in solution with ferrous ions, *Separation and Purification Technology* (2008), 63:1, 30-37.
81. D. Moussa, F. Abdelmalek, B. Benstaali, A. Addou, E. Hnatiuc, J.-L. Brisset, Acidity control of the gliding arc treatments of aqueous solution: application to pollutant abatement and biodecontamination, *The European Physical Journal Applied Physics* (2005), 29, 189-199.
82. E.B. Tsagou-Sobze, D. Moussa, A. Doubla, E. Hnatiuc, J.-L. Brisset, Gliding discharge-induced oxidation of a toxic alkaloid, *Journal of Hazardous Materials* (2008), 152, 446-449.
83. M. Gharagozalian, D. Dorranean, M. Ghoranneviss, Water treatment by the AC Gliding arc air plasma, *Journal of Theoretical and Applied Physics* (2017), 40094-017-0254.



Ce travail a été réalisé grâce au financement accordé par le ‘Conseil de l’Action Internationale’ de l’Université catholique de Louvain (Belgique) à qui j’exprime toute ma profonde gratitude.

Biographie

Franck William BOYOM TATCHEMO est né en 1989. En 2013, il obtient son Master en Chimie Inorganique à la Faculté des Sciences de l’Université de Yaoundé I. En 2015, dans le cadre d’une cotutelle, il rejoint le laboratoire de catalyse hétérogène de l’Institut de la Matière Condensée et des Nanosciences à l’Université catholique de Louvain, où il travaillera, jusqu’en fin 2018, sur la synthèse par voie plasma des catalyseurs de MnO_2 à des fins de dépollution des eaux usées industrielles.