HAL
open science

Propriétés physicochimiques de décharges électriques à pression atmosphérique. Application à la décontamination biologique de surface.

Emmanuel Odic

To cite this version:

Emmanuel Odic. Propriétés physicochimiques de décharges électriques à pression atmosphérique. Application à la décontamination biologique de surface.. Physique [physics]. Université Paris Sud - Paris XI, 2008. tel-00351504

HAL Id: tel-00351504

https://theses.hal.science/tel-00351504v1

Submitted on 9 Jan 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Mémoire
Habilitation à Diriger des Recherches

Propriétés physicochimiques de décharges électriques à pression atmosphérique. Application à la décontamination biologique de surface.

Emmanuel ODIC

Travaux effectués au département Energie de l'Ecole Supérieure d'Electricité
SUPELEC, campus de Gif-sur-Yvette

Présentés le 10 janvier 2008 devant le jury composé de :

M. Jean-Marie CORMIER, Professeur Université Orléans, rapporteur

M. André DENAT, Directeur de Recherche CNRS, rapporteur

M. Bernard HELD, Professeur Université Pau, rapporteur

M. Jean-Philippe DESLYS, Directeur de Recherche CEA, examinateur

M. Gérard LEBLON, Professeur Université Paris-Sud, examinateur

Mme Anne-Marie POINTU, Professeur Université Paris-Sud, examinateur

Mémoire
Habilitation à Diriger des Recherches

Propriétés physicochimiques de décharges électriques à pression atmosphérique. Application à la décontamination biologique de surface.

Travaux effectués au département Energie de l'Ecole Supérieure d'Electricité SUPELEC, campus de Gif-sur-Yvette

Emmanuel ODIC

I. CV DETAILLE **2**

A. Notice individuelle 2

B. Notice bibliographique 3

C. Encadrement 10

D. Rayonnement scientifique 13

E. Responsabilités diverses 14

F. Activité de recherche contractuelle 16

G. Activités d'enseignement 17

H. Résumé des travaux de recherche 19

I. Résumé des perspectives 25

II. SYNTHESE DES TRAVAUX DE RECHERCHE **27**

A. Etude du comportement électrique, thermique et chimique d'une décharge sur barrière diélectrique à pression atmosphérique 28

B. Réactivité chimique en phase homogène – cas spécifique des mélanges humides 54

C. Décontamination biologique de surface 71

D. Perspectives 90

E. Références bibliographiques 94

III. ANNEXES **98**

I. CV DETAILLE

A. Notice individuelle

Emmanuel ODIC
Né le 23 avril 1969
Nationalité française
Marié, un enfant
Professeur adjoint à SUPELEC (campus de Gif-sur-Yvette)
Département Energie – Electrotechnique et Systèmes d'Energie (EA 1400)
Tél.: 01.69.85.15.26
E-mail : emmanuel.odic@supelec.fr

CURSUS ACADEMIQUE

- 1998 : Docteur en Sciences de l'Université Paris VI Spécialité Chimie Appliquée et Génie Electrique (mention très honorable avec les félicitations du jury)
- 1995 : DEA de Chimie Appliquée et Génie des Procédés Industriels de l'Université PARIS VI (mention Bien)

PARCOURS PROFESSIONNEL

- *1998-2007 : SUPELEC (Département Energie – campus de Gif)*
    - Enseignant-Chercheur, puis Professeur Adjoint (cours "principes et méthodes de commande des entraînements à vitesse variable" et "matériaux isolants et décharges électriques")
    - Responsable de l'activité de recherche sur les décharges électriques et leurs applications
- *1995-1998 : Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas, Equipe Décharges Electriques et Environnement (UMR 8578 CNRS-UPS)*
    - Thèse de l'Université Paris VI : Conception, réalisation et étude d'un réacteur plasma de dépollution d'effluents gazeux chargés en composés organiques volatils (partenariat avec EDF Renardières). Directeur de thèse : M. Goldman.

B. Notice bibliographique

*Les publications marquées d'un * sont jointes in extenso en annexe*

1. Articles dans revues internationales et ouvrages avec comité de lecture

a. En rapport avec les travaux de thèse

[P-1] Parissi L., Odic E., Goldman A., Goldman M., Koch S.: "Electrical & physical behaviour of a point-to-plane barrier discharge in air governed by the water vapour content", Gaseous Dielectrics VIII, L.G. Christophorou and J.K. Olthoff eds., Plenum Press, New York, 1998, pp. 147-153.

[P-2] Odic E., Parissi L., Goldman A., Goldman M., Amouroux J.: "Depollution processes correlated to temperature control in non equilibrium plasmas. Application to VOC removal", Intern. J. of High Temp. Material Processes, Begell House Inc, New York, 1999, pp. 793-802.

[P-3] Odic E., Rea M., Paradisi C., Parissi L., Goldman A., Goldman M.: "Treatment of organic pollutants by corona discharge plasma", NATO ARW on Modern Problems of Electrostatics with Applications in Environment Protection, NATO ASI Series, I. Inculet and R. Cramariuc eds., Kluwer Academic Publisher, 1999, pp. 143-160.

***[P-4]** Parissi L., Odic E., Goldman A., Goldman M., Borra J-P.: "Temperature effects on plasma chemical reaction. Application to VOC removal ", contribution for a chapter 11 to "Electrical Discharges for Environmental purposes : background and applications", E.V. Veldhuizen ed., Nova Science Publisher, New York, 2000, pp. 279-313.

[P-5] Parissi L., Odic E., Dupré S., Goldman A., Goldman M.: "Depollution efficiency in correlation with the electrical and physical parameters in medium temperature plasmas. Application to the removal of volatile organic compounds", in Progress of Plasma Processing of Materials 2001, P. Fauchais and J. Amouroux eds., Begell House Inc., New York, 2001, pp. 777-783.

b. Travaux postérieurs à la thèse

[P-6] Petit M., Jidenko N., Goldman A., Goldman M., Odic E., and Borra J.P.: "Electrical characterization of gas discharges in relation with their properties using a numerical treatment", in Gaseous Dielectrics IX, L. G. Christophorou and J.K. Olthoff eds, Plenum Press, New-York, 2001, pp. 143-148.

[P-7] Odic E., Goldman A., Goldman M., Delaveau S., Le Hégarat F.: "Plasma sterilization technologies and processes" in J. of High Temp. Material Processes, Vol. 6, issue 3, 2002, pp. 385-396.

***[P-8]** Odic E., Dhainaut M., Petit M., Goldman A., Goldman M., Karimi C: "Approach of the Physical and Chemical Specific Properties of Pulsed Surface Dielectric Barrier Discharges in Air at Atmospheric Pressure", J. Adv. Oxid. Technol., Vol. 6, N°1, 2003, Science & Technology Network, Inc., pp. 41-47.

[P-9] Dodet B., Beggar D., Odic E., Salamitou S., Le Hegarat F., Leblon G., Goldman A., Goldman M.: "Covalent cross-linking of proteins by a non-thermal plasma process" in J. of High Temperature Material Processes, An Intern. Quarterly of High Technology Plasma Processes, P. Fauchais and J. Amouroux eds., Begell House Inc., New York, Vol. 8, issue 2, 2004 p. 321

***[P-10]** Dodet B., Odic E., Goldman A., Goldman M., Renard D.: "Hydrogen Peroxide Formation by Discharges in Argon/Water Vapor Mixtures at Atmospheric Pressure" in J. Adv. Oxid. Technol., Vol. 8, N°1, 2005, Science & Technology Network, Inc., pp. 91-97.

***[P-11]** Odic E., Dhainaut M., Goldman A., Goldman M., Dessante Ph. "Study in space and time of the gas temperature variations in dielectric barrier discharge reactors" in J. Adv. Oxid. Technol., Vol. 8, N°2, 2005, Science & Technology Network, Inc., pp. 133-141.

[P-12] Pointu A-M., Ricard A., Dodet B., Odic E., Larbre J., Ganciu M.: "Production of active species in N_2-O_2 flowing post-discharges at atmospheric pressure for sterilization" in J.Phys. D: Appl. Phys. **38** (2005) pp. 1905-1909.

***[P-13]** Odic E., Goldman A., Goldman M., Dhainaut M. and Dussart R.: "Current distribution of ac surface discharges and associated chemistry" in Journal of Electrostatics, Volume 64, Issues 7-9, July 2006, pp. 477-484.

***[P-14]** Kirkpatrick M.J., Dodet B., Odic E. "Atmospheric Pressure Humid Argon DBD Plasma for the Application of Sterilization - Measurement and Simulation of Hydrogen, Oxygen, and Hydrogen Peroxide Formation" in Intern. J. of Plasma Environmental Science & Technol. Vol.1, N°1, march 2007, pp. 96-101.

2. Article dans revue nationale avec comité de lecture

a. En rapport avec les travaux de thèse

b. Travaux postérieurs à la thèse

[P-15] Odic E., Dhainaut M., Goldman A., Goldman M., Karimi C.: "Efficacité de production d'ozone par décharge barrière pulsée" in revue de l'électricité et de l'électronique (REE), N° 2, février 2005, pp. 45-51.

3. Conférences invitées

a. En rapport avec les travaux de thèse

b. Travaux postérieurs à la thèse

[P-16] Odic E., Goldman A., Goldman M., Delaveau S., Le Hégarat F.: "Plasma sterilization technologies and processes", invited paper in the 7th Intern. Symp. on Thermal Plasma Processes, European Material Research Society spring meeting, Strasbourg, France, June 18-21, 2002, invited paper, published in a special issue of the J. of High Temp. Material Processes.

[P-17] Dodet B., Odic E., Salamitou S., Goldman A., Goldman M. "Biological Applications of Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharges" invited lecture in the 10th Intren. Symp. On High Pres. Low Temp. Plasma Chemistry (HAKONE 10) Saga, Japan (september 4-8 2006), pp. 355-358.

4. Publications dans congrès internationaux avec actes et comité de lecture

a. En rapport avec les travaux de DEA

[P-18] Goldman A., Goldman M., Khabthani S., Odic E., Sigmond R.S.: "In situ measurements of the electrical stresses induced by corona streamers on polymer foils under ac conditions", 5th Intern. Conf. on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, Leicester, U.K. (1995), pp. 137-143.

[P-19] Sigmond R.S., Goldman A., Goldman M., Khabthani S., Odic E.: "Field induced current and breakdown through insulating polymer foils: conduction by electron avalanches?", Nordic Insulation Symp., Bergen, Norway (1996), pp. 91-98.

[P-20] Goldman A., Goldman M., Odic E., Khabthani S.: "Influence of water layers on the electrical behaviour of polymer foils submitted to ac air coronas", IEEE Intern. Conf. on Electrical Insulation, Montreal, Canada (1996), pp. 428-431.

b. En rapport avec les travaux de thèse

[P-21] Odic E., Parissi L., Goldman A., Goldman M., Koch S.: "Chemical by-products in air with admixtures in correlation with the gas temperature enhanced by non equilibrium discharges", 2nd Intern. Symp. on Non-Thermal Plasma Technology for Pollution Control, Salvador, Brazil (1997), pp. 107-112.

[P-22] Odic E., Parissi L., Borra J-P, Goldman A., Goldman M.: "Control of particulate by-products created in non equilibrium plasma depollution processes", HAKONE 6th Intern. Symp. on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry, Cork, Ireland (1998), pp. 52-56.

[P-23] Parissi L., Odic E., Goldman A., Goldman M., Amouroux J.: "Decomposition of volatile organic compounds in air by combustion processes monitored by a dielectric barrier discharge", HAKONE 6th Intern. Symp. on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry, Cork, Ireland (1998), pp. 43-55.

[P-24] Odic E., Parissi L., Goldman A., Goldman M., Dupré S.: "On the merits and limits of the energy density to qualify a plasma reactor", Sixth Intern. Conf. on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation (june 26-30 AOTs-6), London, Ontario, Canada (2000), communication orale et acte pp. 71-72.

[P-25] Amouroux J., Francke E., Cavadias S., Genet F., Coulibaly K., Gonnord M-F., Goldman A., Goldman M., Dupré S., Odic E., Parissi L. : "Procédés Plasma Appliqués aux Problèmes de Destruction de Molécules Organiques", Colloque National Génie Electrique Vie et Qualité (GEVIQ'2000), Marseille (mars 2000), pp. 16-21.

b. Travaux postérieurs à la thèse

[P-26] Odic E., Dhainaut M., Petit M., Goldman A., Goldman M., Karimi C.: "Towards a better understanding of the electrical parameters monitoring the chemical reactivity of dielectric barrier discharges at atmospheric pressure", 3rd International Symposium on Non-Thermal Plasma Technology for Pollution Control, Seogwipo, Cheju Island, Republic of Korea (2001), pp. 62-67.

[P-27] Delaveau S., Goldman M., Goldman A., Odic E. : "Capillary electrophoresis measurements of dipicolinic acid released from spores under the sterilization action of corona discharge effluents", 13th International Colloq. on Plasma Processes (CIP'2001), Antibes, France (2001), pp. 230-232.

[P-28] Dhainaut M., Odic E., Goldman M., Goldman A., Karimi C., "Dependence of the oxidation properties of a dielectric barrier discharge in air on the plasma and gas temperatures" in International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry HAKONE – VIII proceeding, Pühajärve, Estonia (2002) Vol 1, pp. 171-175.

[P-29] Dhainaut M., Odic E., Béquin Ph., Herzog Ph., Goldman M., Goldman A., Dessante Ph. and Karimi C., "From acoustic waves to the gas temperature in a point-to-plane dielectric barrier discharge in air at atmospheric pressure" in 16th International Symposium on Plasma Chemistry, Proc., Taormina, Italy, (22-27 June 2003), paper n°347 .

[P-30] Dhainaut M., Odic E., Goldman A., Goldman M., "Where and when temperatures allow ozone formation in DBD structures" in Proc. 4th International Symposium on Non-Thermal Plasma technology for Pollution Control and Sustainable Energy Development, Panama city beach, Florida USA (2004), pp. 27-31.

[P-31] Dodet B., Odic E., Goldman A., Goldman M., Renard D., "Hydrogen peroxide formation in an atmospheric pressure dielectric barrier post-discharge" in 4th International Symposium on Non-Thermal Plasma technology for Pollution Control and Sustainable Energy Development, 10-14 may, Panama city beach, Florida USA (2004), pp.78-82.

[P-32] Odic E., Goldman A., Goldman M., Dhainaut M. and Dussart R. "Current distribution of ac surface discharges and associated chemistry" in 4ème Conf. Internationale de la Société française d'Electrostatique, 2-3 septembre, Poitiers, France (2004), pp. 312-320.

[P-33] Dodet B., Delaveau S., Salamitou S., Odic E., Le Hégarat F., Goldman A., Goldman M. "Sterilization of thermo sensitive surfaces by an atmospheric pressure post-discharge

process", 15th International Colloq. on Plasma Processes (CIP'2005), Autrans, France (5-9 june 2005), p. 10.

[P-34] Jouseau E., Maroni C-S., Odic E., Vivien G.: "Exhibition of an ageing criterion based on partial discharge detection for medium voltage equipment" in Proc. 5th IEE Intern. Symp. On Diagnostics, Electrical Machines, Power Electronics and Drivers, Vienna, Austria (7-9 september 2005), pp. 301-305.

[P-35] Goldman A., Goldman M., Chazalviel J-N., Odic E., and Kaabouch N. "Charge transfer by contact between metallic samples and insulating coatings" in Proc. 12th International Symposium on Electrets (ISE 12), Salvador, Bahia, Brazil (11-14 september 2005), pp. 483-486.

[P-36] Odic E., Jouseau E., Vivien G., Maroni C-S. "Characterization of Medium Voltage Equipment Ageing by Monitoring of Partial Discharges Chemical and Acoustical Emission" in Proc. 10th Intern. Electrical Insulation Conf. INSUCON 2006, Birmingham, UK, (may 24-26 2006), pp. 24-29.

[P-37] Kirkpatrick M.J., Dodet B., Odic E. "Atmospheric Pressure Humid Argon DBD Plasma for the Application of Sterilization - Measurement and Simulation of Hydrogen, Oxygen, and Hydrogen Peroxide Formation" in Proc. 5th Intern. Symp. On Non-Thermal Plasma Technol., Oléron, France (june 19-23 2006), paper n° 2C1.

[P-38] Kozlov K.V., Odic E., Tatarenko P.A., Dodet B., Fedoseev G.S., Kirkpatrick M.J., Samoilovich V.G., Ganciu M.P. "Radiation Kinetics and Chemical Activity of Barrier Discharges in Humid Argon" in proc. 10th Intren. Symp. On High Pres. Low Temp. Plasma Chemistry (HAKONE 10) Saga, Japan (september 4-8 2006), pp. 124-127.

[P-39] Goldman A., Goldman M., Odic E. "New hypotheses on the triple point phenomena" in Proc. 5ème Conférence de la Société Française d'Electrostatique (SFE 2006), Grenoble, France (August 30-31 2006), pp. 12-15.

4. Publications dans revues d'enseignement

[P-40] Arzande A., Lorcet B., Odic E., Protat F., "Régulation de vitesse d'un moteur à courant continu par un hacheur quatre quadrants", Revue 3EI, n° 42, pp. 29-37, Septembre 2005.

[P-41] Odic E., Esteban C., Vidal P., Robert J., "Caractérisation d'un accumulateur plomb / acide", Revue 3EI, à paraître en novembre 2007.

5. Communications orales

a. En rapport avec les travaux de thèse

[O-1] Parissi L., Odic E., Goldman A., Goldman M., Koch S.: "Effects of added water on toluene destruction by a point-to-plane barrier discharge", Issues on Plasma-based Polluted Flue Gas Treatment, ICPIG, Toulouse, France (1997), communication orale.

[O-2] Parissi L., Odic E., Supré S., Goldman A., Goldman M.: "Depollution efficiency in correlation with the electrical and physical parameters in medium temperature plasmas. Application to the removal of volatile organic compounds", 6th Intern. Symp. on Thermal Plasma Processes, (May 30 - june 2 2000 TPP6), Strasbourg.

b. Travaux postérieurs à la thèse

[O-3] Dodet B., Beggar D., Odic E., Salamitou S., Le Hegarat F., Leblon G., Goldman A., Goldman M., "Covalent cross-linking of proteins by a non-thermal plasma process" in Symp. S, Thermal Plasma Processes TPP8, E-MRS 2004 Spring Meeting, 24-28 may 2004, Strasbourg, France.

[O-4] Odic E., Dhainaut M., Goldman A., Goldman M., Karimi C.: "Efficacité de production d'ozone par décharge barrière pulsée", Electrotechnique du futur 2003.

5. Brevets

a. En rapport avec les travaux de thèse

[B-1] Goldman M., Goldman A., Amouroux J., Odic E., Parissi L., Veis P, brevet français (FR2762524 du 25 avril 1997) *Procédé de traitement d'effluents gazeux chargés en composés polluants volatils par réaction desdits composés polluants avec un plasma hors équilibre thermodynamique, et réacteur dans lequel est mis en œuvre le dit procédé.* Déposant : EDF

b. Travaux postérieurs à la thèse

[B-2] Delaveau S., Goldman A., Goldman M., Odic E., brevet français (FR0110061 du 27 juillet 2001) et extension PCT du 26 juillet 2002 PCT/FR02/02703 *Procédé et machine de stérilisation par plasma.* Déposant : Supélec.

[B-3] Beggar D., Dodet B., Ghelis C., Goldman M., Goldman A., Le Hégarat F., Meunier M., Odic E., brevet français (FR0214890 du 27 novembre 2002) *Procédé d'oligomérisation de molécules, dispositif de mise en œuvre dudit procédé et utilisation.* Numéro de publication : FR2847583 (28/05/2004) et extension PCT WO2004050745 (17/06/2004). Déposant : CNRS/Supélec.

[B-4] Beggar D., Dodet B., Goldman M., Goldman A., Le Hégarat F., Leblon G., Meunier M., Odic E., Schmitthaeusler R., Salamitou S. (2004). Brevet français (FR04/52143 du 23/09/2004) *Procédé de dégradation de substances biologiques par plasma froid à pression atmosphérique et dispositifs pour sa mise en œuvre*. Déposants : Supélec, CNRS et Université PARIS Sud.

C. Encadrement

1. Encadrement et direction de thèse

- 1999-2001 : Thèse Sophie DELAVEAU « Mécanismes d'interphase impliqués dans l'inactivation des spores bactériennes traitées par contact avec les effluents chimiques d'une décharge couronne. » **[P-7]**, **[P-16]**, **[P-27]**, **[P-33]**, **[B-2]**.
  Encadrement : E. Odic (25%), M. Goldman (75%)
  Directeur de thèse : M. Goldman
  Thèse de l'Université Paris VI (2001)

- 2002-2004 : Thèse Marielle DHAINAUT « Etude, pour le contrôle des décharges à barrière diélectrique, des couplages entre leurs propriétés électriques, thermiques et chimiques dans l'air à pression atmosphérique. » **[P-8]**, **[P-11]**, **[P-13]**, **[P-15]**, **[P-26]**, **[P-28]**, **[P-29]**, **[P-30]**, **[P-32]**, **[O-4]**.
  Encadrement : E. Odic (75%), M. Goldman (20%), M. Meunier (5%)
  Directeur de thèse : M. Meunier

Thèse de l'Université Paris Sud (2004)

- 2003-2005 : Thèse Bénédicte DODET, « Etude des propriétés oxydantes de mélanges gazeux activés par décharge électrique à pression atmosphérique. Interaction avec un matériel biologique. » **[P-9]**, **[P-10]**, **[P-12]**, **[P-14]**, **[P-17]**, **[P-31]**, **[P-33]**, **[P-37]**, **[P-38]**, **[O-3]**, **[B-3]**, **[B-4]**.
  Encadrement : E. Odic (100%)
  Directeur de thèse : E. Odic par dérogation de l'Université Paris Sud
  Thèse de l'Université Paris Sud (2005)

- 2006-2008 : Thèse Ange MFOPARA, « Etude du traitement par décharges électriques d'hydrocarbures volatils. Application à la dépollution d'effluents de combustion automobile »
  Encadrement : E. Odic (60%), M. Kirkpatrick (35%), J. Amouroux (5%)
  Directeur de thèse : J Amouroux (Université Paris VI)
  Thèse de l'Université Paris VI (soutenance prévue en octobre 2008).

2. Encadrement de DEA et Master

- 1996 : Rémi DUSSART, « Décharges de surface sur matériaux isolants », **[P-13]**,
  Encadrement : E. Odic (40%), M. Goldman (60%)
  DEA de Physique des plasmas, Université Paris Sud.

- 1997 : Séverine KOCH, « Etude thermique au moyen de la spectroscopie d'émission de différents plasmas hors équilibre thermodynamique », **[P-1]**, **[P-21]**, **[O-1]**,
  Encadrement : E. Odic (50%), M. Goldman (50%)
  DEA de Chimie appliquée et Génie des procédés industriels, Université Paris VI.

- 2000 : Marielle DHAINAUT, « Influence des paramètres électriques et physiques de décharge sur la réactivité chimique induite dans le plasma »,
  Encadrement : E. Odic (80%), M. Goldman (20%)
  DEA de Chimie appliquée et Génie des procédés industriels, Université Paris VI.

- 2001 : Fred GERVINET, « Stérilisation de surface par plasma froid haute pression : recherche des mécanismes chimiques et biologiques de la dégradation de spores bactériennes »,
  Encadrement : E. Odic (90%), M. Goldman (10%)
  DEA de Chimie appliquée et Génie des procédés industriels, Université Paris VI.

- 2001 : Laurent MELY, « Décharges de proximité en géométrie filaire. Application à la production d'ozone et au traitement de surface »
  Encadrement : E. Odic (90%), M. Goldman (10%)
  DEA de Génie Electrique, Université Paris Sud, Université Paris VI, ENS Cachan.

- 2002 : Bénédicte DODET, « Stérilisation par procédé plasma à pression atmosphérique et à température ambiante : mécanismes impliqués. »
  Encadrement : E. Odic (90%), M. Goldman (10%)
  DEA de Chimie appliquée et Génie des procédés industriels, Université Paris VI.

- 2002 : Douâa BEGGAR, « Etude des mécanismes de stérilisation de surface par procédé plasma froid à pression atmosphérique. », **[P-9]**, **[O-3]**, **[B-3]**, **[B-4]**,
  Encadrement : E. Odic (50%), F. Le Hégarat (Institut de Génétique et de Microbiologie d'Orsay) (50%)
  DEA de Chimie appliquée et Génie des procédés industriels, Université Paris VI.

- 2003 : Vincent NOYE, « Etude expérimentale su craquage de composés organiques volatils par procédé plasma froid »,
  Encadrement : E. Odic (90%), M. Goldman (10%)
  DEA de Chimie appliquée et Génie des procédés industriels, Université Paris VI.

- 2005 : Ange MFOPARA, « Traitement par décharge électrique d'un hydrocarbure aromatique polycyclique : le naphtalène »,
  Encadrement : E. Odic (70%), M. Kirkpatrick (30%)
  Master 2 Chimie Fondamentale et Appliquée, Université Paris VI.

D. Rayonnement scientifique

1. « Reviewing »

- Journal of Physics D: Applied Physics : 14 articles
- Plasma Sources Science and Technology : 1 article
- Plasma Chemistry and Plasma Processing : 1 article
- Journal of Advanced Oxidation Technologies : 3 articles
- Journal of High Temperature Material Processes : 2 articles

2. Participation à jurys de thèse

- Thèse Marielle DHAINAUT « Etude, pour le contrôle des décharges à barrière diélectrique, des couplages entre leurs propriétés électriques, thermiques et chimiques dans l'air à pression atmosphérique. » Université Paris Sud (2004).
- Thèse Bénédicte DODET « Etude des propriétés oxydantes de mélanges gazeux activés par décharge électrique à pression atmosphérique. Interaction avec un matériel biologique. » Université Paris Sud (2005).
- Thèse Omar MRAD « Effet d'un plasma d'azote sur la stabilité de cathéters de polyiréthane » Faculté de Pharmacie de Châtenay-Malabry, Université Paris Sud (2007).
- Thèse Michael REDOLFI « Procédés plasma et plasma/catalyse pour l'oxydation de différents types d'hydrocarbures. Application à la problématique du démarrage à froid », Université Paris 13, soutenance prévue le 3 décembre 2007.

3. Organisation d'une conférence internationale

Co-organisateur de la 6ème conférence de la Société Française d'Electrostatique (7-9 juillet 2008) à Supélec. Cet événement est organisé en partenariat avec les sociétés d'électrostatique japonaise et américaine. Une journée sera dédiée aux plasmas froids.

E. Responsabilités diverses

1. Responsabilité du groupe de recherche « décharges électriques et matériaux isolants » de l'EA 1400

Ce groupe comprend actuellement 3 Enseignants-Chercheurs de Supélec, 1 post-doctorant et 2 doctorants. Nous avons bénéficié du recrutement d'un Enseignant-Chercheur en 2006 (M. Kirkpatrick, Ph.D Florida State University). Les thèmes traités sont la dépollution d'effluents gazeux par plasma froid (E. Odic, M. Kirkpatrick), la décontamination de surface par plasma froid (E. Odic, M. Kirkpatrick), la détection et la caractérisation de décharges partielles (E. Odic), et l'injection de charges/détection de défauts dans les isolants solides (P. Molinié). L'ensemble de la recherche académique ou contractuelle est menée dans ce cadre. Depuis la création de ce groupe en 1998 à l'occasion de mon recrutement par Supélec, un parc d'équipement expérimental conséquent a été accumulé, notamment grâce à l'activité contractuelle, comprenant des moyens d'analyse « lourds » tels que la chromatographie en phase gazeuse couplée à des détecteurs de type spectromètre de masse (GC/MS) ou catharomètre (GC/TCD), la spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), différents types de générateurs haute tension et les dispositifs de mesure électrique associés. De plus, dans le cadre des études menées sur la décontamination de surface par plasma froid, un savoir-faire a été développé au sein du groupe sur la manipulation (préparation, exposition, récupération, comptage, analyse) de microorganismes vivants et macromolécules (ADN, protéines). Nous avons de sérieuses raisons de penser que le groupe est aujourd'hui reconnu dans la communauté scientifique internationale et connu dans l'industrie.

2. Programme pluriformation

Co-responsable (en association avec G. LEBLON - IGM) du PPF de l'Université Paris Sud « Décontamination de Surface par Décharge Electrique : Action sur les Biofilms et sur le Prion » pour la période 2006-2009. Ce projet labellisé par l'Université, regroupe trois équipes constituantes : le département Energie de Supélec, l'Institut de Génétique et Microbiologie (IGM-UMR 8621), le Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas (LPGP-UMR 8578), et des équipes collaboratrices de la Faculté de Pharmacie de Châtenay-Malabry et de l'Institut de Biochimie et de Génétique Cellulaires de Bordeaux. Deux types de décharges sont étudiés pour leur action sur des matériels biologiques : une décharge de type décharge sur barrière diélectrique (DBD) à pression atmosphérique développée à Supélec et une post-décharge

émissive à pression atmosphérique obtenue par décharge électrique pulsée dans l'azote développée au LPGP. Ces décharges sont actuellement testées sur des bactéries planctoniques et sur des biofilms.

3. Réseau Régional de Recherche sur le Développement Soutenable (R2DS)

Responsable du projet : « Dépollution des effluents de combustion automobile par procédé plasma froid à pression atmosphérique ». Ce projet a été sélectionné en 2005 par le conseil scientifique du Réseau Francilien pour la Recherche sur le Développement Soutenable. Dans ce cadre, le groupe « décharges électriques et matériaux isolants » bénéficie du soutien du conseil régional au travers d'investissements d'équipement et d'une bourse doctorale (thèse A. Mfopara). L'objectif scientifique est centré sur le traitement d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) lors du démarrage à froid (catalyseur inactif).

4. Systèmes d'Energie Electrique dans leur Dimension Sociétale - SEEDS

Porteur d'un projet interne (1 an) du GdR SEEDS dans le pôle Environnement-Santé : « Diagnostic d'un fluide en écoulement activé par décharge électrique à pression atmosphérique » regroupant des chercheurs SUPELEC- GREMI- LAPLACE. Ce projet, sélectionné (classé 2ème) par le conseil scientifique du GdR SEEDS, a pour objectif la détection et la quantification des radicaux OH produits par une décharge électrique dans un mélange humide. Ce travail amont est en liaison avec des travaux présentés dans ce document, trouvant des applications dans le domaine de la dépollution d'effluents gazeux et de la décontamination de surface. Ce projet permettra de valider une collaboration active entre trois Laboratoires partenaires de SEEDS et acteurs de la communauté « plasma froid » au niveau national, et doit déboucher sur le dépôt d'une demande ANR afin de pérenniser le thème scientifique et la collaboration.

5. STREP du 6ème PCRD : PAGODE

Responsabilité d'une équipe impliquée dans le projet « Post- treAtment for the next Generation of Diesel Engines » du 6ème PCRD. Le consortium comprend des industriels (PSA et Fiat-CRF) et des structures de Recherche (Institut Français du Pétrole, Johnson Matthey, Chalmers University, Aerosol & Particle Technology Laboratory CERTH/CPERI et Supélec). L'objectif scientifique du projet est le couplage d'un dispositif plasma avec un catalyseur en vue d'oxyder les composés organiques volatiles émis par les moteurs diesel de nouvelle génération. Le groupe « décharges électriques et matériaux isolants » de Supélec s'est vu

confier la conception du réacteur plasma froid ainsi que l'étude de son couplage avec un dispositif catalytique formulé par les partenaires (Johnson Matthey & Chalmers University).

6. Expertise de dossiers CIFRE (ANRT)

Emission d'un avis argumenté sur le niveau scientifique du projet, le choix du candidat, la capacité d'encadrement du Laboratoire d'accueil vis-à-vis du projet, la pertinence de l'interaction Laboratoire /Entreprise vis-à-vis du projet. Environ 20 dossiers expertisés depuis 1998.

7. Conseil Scientifique de Supélec

Depuis novembre 2005, membre permanent du conseil scientifique de Supélec. Ce conseil a pour mission d'orienter la politique de Recherche des différents départements de Supélec. Il comprend des membres internes à Supélec et externes (académiques, industriels).

F. Activité de recherche contractuelle

[C-1] Société Absys 1999-2000 : « Optimisation du système d'électrodes d'un réacteur de stérilisation » et « Réalisation et étude d'une décharge de type DBD en vue d'une application à la désinfection des systèmes de traitement d'air. »

[C-2] Renault 2000-2001 : « Mesure des charges produites par combustion. Conception, réalisation et mise au point d'un mobilimètre. »

[C-3] SAUR (Société d'aménagement urbain et rural) 2000-2002 : « Optimisation d'une alimentation haute tension couplée à un ozoneur. » « Recherche d'optimisation d'une alimentation haute tension pulsée en vue d'alimenter un ozoneur. »

[C-4] EDF 2001-2002 : « Impact sur les performances d'un réacteur plasma de type DBD, de l'application d'un signal HT bidirectionnel pulsé, pour le traitement d'effluents gazeux chargés en composés organiques volatils. »

[C-5] PSA 2003-2004 : « Détermination des potentialités de dépollution des effluents automobile par décharges électriques. » 2005-2006 « Étude du traitement par décharges électriques d'un hydrocarbure aromatique polycyclique modèle : le naphtalène. Application au traitement d'effluents automobiles. »

[C-6] Saint-Gobain Recherche 2005-2006 : « Couplage d'un générateur HT délivrant un signal bidirectionnel pulsé. Etude de faisabilité. »

[C-7] Valeo 2005-2006 : « Détermination du SoC / SoH d'une batterie acide-plomb par mesures électriques. »

[C-8] Schneider Electric 2004-2007 : « Etude d'une méthode d'estimation des risques de claquage d'isolants par identification de produits gazeux spécifiques en présence de décharges partielles »

[C-9] Air Liquide 2005-2007 : « Mesures de décharges partielles sur machines triphasées moyenne tension » « Identification des espèces gazeuses issues de l'interaction décharges électriques / isolant solide ».

[C-10] Céram Hyd 2006-2008 : « Etude du stockage d'hydrogène dans une structure solide poreuse par procédé plasma froid à pression atmosphérique. »

G. Activités d'enseignement

Cours magistraux, encadrement de travaux dirigés et travaux pratiques, encadrement de projets de conception

1. Formation initiale Supélec: 91,5 hetd + 80 heures hetd d'étude industrielle par an

a. Cours « Principes et Méthodes de Commande des Entraînements à Vitesse Variable » (66 hetd/an)

Tronc commun 2ème année à Supélec (niveau Master 1).

Ce cours, créé à Supélec en 2003, associe des connaissances d'électrotechnique et d'automatique. Le format est de 18 heures de cours magistral, 4 séances de travaux dirigés et 4 séances de travaux pratiques. La partie « travaux pratiques » a été conçue et réalisée dans l'EA 1400. Cette réalisation a donné lieu à une publication [P-40]. Sur le campus de Gif, ce cours est répété au cours de trois séquences. Je suis co-responsable (en collaboration avec Emmanuel GODOY du département Automatique de Gif) du cours magistral pour deux de ces séquences, assure l'enseignement en travaux dirigés pour deux séquences et une partie des travaux pratiques pour les trois séquences.

b. Travaux dirigés du cours « Traitement et Conversion de l'Energie Electrique » (6 hetd/an)

Tronc commun 2ème année à Supélec (niveau Master 1). Quatre séances de travaux dirigés portant sur les machines synchrone et asynchrone et des convertisseurs de puissance statiques type pont mixte et convertisseur DC/DC type Forward.

c. Encadrement de projets de conception (4,5 hetd/an)
Tronc commun 2ème année à Supélec (niveau Master 1). Un projet de conception encadré / an.

d. Cours électif : Applications Industrielles de l'Electricité (2,25 hetd/an)
Cours électif 2ème année à Supélec (niveau Master 1). Intervention unique sous forme d'un cours magistral « Plasma froids à Pression Atmosphérique. Principes et Application ». Il s'agit plus d'une conférence que d'un cours proprement-dit. Un examen valide toutefois les connaissances acquises.

e. Cours « Matériaux Isolants et Décharges Electriques » (12,75 hetd/an)
Cours en section « Systèmes Energétiques » en 3ème année à Supélec (niveau Master 2).
Ce cours, créé à Supélec en 2004, associe physique du solide (isolants) et physique des décharges. Le format est de 18 heures de cours magistral et 4 séances de BE (bureau d'étude – 3 heures). La partie physique du solide est traitée par Philippe MOLINIE du département Energie. J'assure le cours en physique des décharges. Chacun est responsable de 2 BE portant sur son cours. L'examen est commun.

2. Formation continue Supélec : 10 hetd par an
Création et organisation d'une session en 2007 : « Comprendre le vieillissement des isolants soumis à des décharges électriques ». Session organisée sur deux journées. Le stage vise à présenter les bases de physique des décharges dans le cas de l'air à pression atmosphérique, ainsi que les mécanismes impliqués dans le vieillissement des isolants solides (injection de charge, aspects thermiques, électrostatiques et chimiques). L'approche est pluridisciplinaire.

3. Contribution à l'enseignement de l'Université Paris Sud : 9 hetd par an

a. Master 2 Physique & Environnement de l'Université Paris Sud : (4,5 hetd/an)
Intervention unique dans le cadre du PE5 *Dépollution – filtration des gaz* sous forme d'un cours magistral de trois heures articulé en deux sous-thème : « Production et utilisation de l'ozone » et « Décontamination de surface ». Un examen valide les connaissances acquises.

b. Master 2 Génie Electrique. Master mention IST (Information, Systèmes et Technologie (EEA)) -: SEE (Systèmes pour l'énergie électrique) - Parcours: SPEE (Science et Prospective de l'Energie Electrique) - Module PhysI-K 16-fg : "Production d'énergie décentralisée et stockage" **: (4,5 hetd/an)**
Cours magistral intitulé « Piles à Combustible - Principes et Applications » effectué dans le cadre plus général du thème « stockage électrochimique ». L'ensemble est validé par un examen.

H. Résumé des travaux de recherche

La recherche menée depuis ma thèse (1998) porte sur l'étude des dispositifs à décharges électriques produisant un plasma froid à pression atmosphérique. Il s'agit d'une continuité des travaux de thèse dans le sens où ils portent sur un même objet physique – les décharges électriques à pression atmosphérique – et leurs applications. L'approche choisie est essentiellement expérimentale ; elle traite à la fois des aspects fondamentaux et des perspectives applicatives. L'aspect applicatif est en effet primordial, cette activité de recherche étant menée au sein d'une grande école formant des ingénieurs, et ayant établi des liens privilégiés avec le monde industriel. Toutefois, cette action portant sur les décharges électrique est inscrite dans l'axe prospectif de recherche de l'EA1400 de Supélec, témoignant de son aspect « fondamental ». Ainsi, en parallèle avec une recherche à caractère « amont », essentiellement menée au travers de thèses, une activité de recherche contractuelle a pu être développée sur le thème des décharges électriques à pression atmosphérique. Cette recherche a par ailleurs nourri en partie l'activité d'enseignement puisqu'un cours portant sur les « matériaux isolants et décharges électriques » a été créé et est dispensé en 3ème année aux élèves de Supélec depuis 2004.

Le domaine d'application choisi est celui de l'environnement et de la sécurité sanitaire. Parmi les enjeux stratégiques du développement durable, celui ayant trait à la santé publique constitue un objectif à atteindre à court terme. Les technologies plasma froid peuvent alors constituer une réponse innovante pour la réduction du risque chimique (émissions toxiques dans l'atmosphère) et du risque biologique (infections nosocomiales). La recherche portant sur la conception et l'étude de procédés plasma froid dédiés à ces applications a été menée au cours de ce travail dans un contexte international hautement compétitif, ces thèmes constituant actuellement les deux axes majeurs de recherche dans le domaine des plasmas froids. Deux types d'applications ont été, et sont toujours actuellement développées.

Dépollution d'effluents de combustion

Cette recherche est motivée par la problématique du rejet dans l'atmosphère d'espèces volatiles organiques issues d'une combustion incomplète (transports, centrales thermiques, incinération d'ordures ménagères). Le principe des réacteurs de dépollution par plasma froid est le suivant : par dissociation des molécules du gaz (ici majoritairement l'azote, l'oxygène et la vapeur d'eau) lors de collisions électroniques directes, des espèces extrêmement réactives (radicaux, molécules excitées) sont formées et réagissent chimiquement sur les polluants pour conduire à leur décomposition/oxydation. L'objectif est de dégrader ces composés organiques

volatils et de les oxyder en CO_2. Deux aspects majeurs sont pris en compte pour ce type d'étude : (i) l'établissement de bilans énergie (avec recherche d'optimisation par le couplage réacteur / convertisseur de puissance), (ii) l'établissement de bilans matière avec identification des sous produits réactionnels. Les travaux de thèse portaient sur cette application et le thème est toujours développé dans le cadre de deux projets et d'une thèse. J'ai toutefois choisi de ne pas décrire cette partie du travail de recherche dans le document de « synthèse des travaux de recherche » (un article de synthèse est proposé en annexe [P-4]) pour privilégier le thème décontamination de surface.

Décontamination de surface

La décontamination de surface est une thématique scientifique directement liée à la santé publique. Si les procédés de désinfection/stérilisation classiques (procédés à chaleur humide) donnent satisfaction en termes d'efficacité d'inactivation de microorganismes et constituent le procédé de référence dans le domaine, leur efficacité est aujourd'hui mise en cause pour l'inactivation de formes infectieuses de protéines de type prion. Par ailleurs, de nombreux objets sont sensibles à la température (thermosensibles / thermolabiles) et ne peuvent donc pas être traités par le procédé à chaleur humide. Pour ces raisons, l'étude et la mise au point de procédés alternatifs émergents fait aujourd'hui l'objet d'une compétition intense. L'une des technologies envisagées est le plasma froid. Au niveau international, des résultats probants quant à l'efficacité de stérilisation ont été obtenus à basse pression et haute pression, le premier cas étant limité par les contraintes liées à l'établissement d'un vide relativement poussé, le second étant pénalisé par une dégradation significative de la surface des matériaux traités. En effet, l'enjeu actuel est de trouver un compromis entre facilité de mise en œuvre, efficacité du procédé et altération modérée des surfaces traitées. Naturellement, ce projet nécessite une interaction soutenue entre physiciens, chimistes, biochimistes et microbiologistes. Ce travail sera présenté en partie C du document de « synthèse des travaux de recherche » et résumé en section 3 de cette partie.

Enfin, ces deux axes d'application reposent sur une connaissance approfondie des propriétés physicochimiques des décharges électriques à pression atmosphérique. C'est cet aspect qui a été développé dans deux types de milieux réactionnels, l'air sec d'une part et les mélanges humides d'autre part. Ces travaux transverses ont fait l'objet de deux thèses dont les principaux résultats sont respectivement présentés dans les parties A et B du document de « synthèse des travaux de recherche » et résumés dans les deux sections suivantes (1&2).

1. Etude du comportement électrique, thermique et chimique d'une décharge sur barrière diélectrique à pression atmosphérique

Les décharges électriques à pression atmosphérique sont essentiellement utilisées pour leurs propriétés oxydantes, qu'il s'agisse du traitement d'eau (production industrielle d'ozone), du traitement de surface (dépôt de couches minces ou modification de la mouillabilité d'un polymère), ou d'application plus émergentes telles que le traitement d'effluents liquides ou gazeux. Dans le cas de décharges dans l'air (faible teneur en vapeur d'eau), l'espèce principalement responsable de l'activité oxydante est l'oxygène atomique (directement utilisé pour l'oxydation de composés organiques volatils ou intermédiaire réactionnel pour la formation d'ozone). Dès lors, l'objectif de nombreux travaux de recherche a été de maximiser le rendement de production de l'oxygène atomique (dans son état fondamental $O(^3P)$ ou excité $O(^1D)$). Ainsi, l'utilisation de sources d'alimentation pulsées a permis de montrer que des avancées significatives pouvaient être effectuées dans ce domaine. Dans le cadre de nos recherches, une décharge sur barrière diélectrique (DBD) a été utilisée en géométrie pointe-plan. Dans un objectif applicatif, les systèmes à barrière diélectrique sont généralement mis en œuvre en géométrie plan-plan (ou cylindres coaxiaux) ou fil-cylindre. L'intérêt de la géométrie pointe-plan choisie pour ces études réside dans le fait qu'à un instant t une unique décharge est produite, et que seul le coulage temporel interviendra dans ce dispositif, *a contrario* de couplages spatiaux et temporels régissant le comportement de plusieurs décharges en champ homogène (e.g. géométrie plan-plan). La présence de la barrière diélectrique permet par ailleurs de modifier un paramètre géométrique – l'intervalle gazeux – sans risques de changement de régime, en d'autres termes, sans passage à l'arc. Ce travail a permis, dans le cadre des DBD à pression atmosphérique de définir un critère électrique, le courant impulsionnel (ou charge impulsionnelle) décrivant de façon « robuste » la production d'ozone dans l'air. Dans le cas spécifique des décharges de surface obtenues par application d'un signal de tension à front de montée relativement court, il est montré que l'allure des impulsions de courant est modifiée, cette modification étant quantifiée par l'introduction du « facteur de qualité » et reliée à la production d'ozone. Une interprétation physique de ce phénomène a été proposée, faisant appel à la loi de Toepler. Les aspects thermiques ont été abordés par utilisation de méthodes, spectroscopique pendant le développement de la décharge et acoustique en fin de relaxation de la gaine gazeuse. L'émission d'ondes acoustiques a été étudiée et interprétée au regard des travaux antérieurs effectués sur l'arc électrique. La confrontation des résultats expérimentaux avec les cinétiques chimiques de production nette d'ozone a permis de démontrer que ces réactions prenaient majoritairement

place dans un volume réactionnel plus large que la gaine gazeuse « traversée » transitoirement par la décharge.

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre d'une thèse, et ont donné lieu à trois publications dans des revues internationales avec comité de lecture, une publication dans une revue nationale avec comité de lecture et quatre publications dans des congrès internationaux avec comité de lecture.

L'ensemble des résultats obtenus ont été utilisés pour les autres thèmes de recherche, notamment en ce qui concerne la réactivité en phase hétérogène (décontamination de surface).

Enfin, une valorisation industrielle des résultats a été effectuée, via des contrats de recherche portant sur l'optimisation d'ozoneurs industriels, et la détection de décharges partielles sur matériels moyenne tension dans un but de maintenance prédictive par identification des espèces gazeuses.

2. Réactivité chimique en phase homogène

Ce travail s'inscrit dans une approche « procédé » des réacteurs à décharges électriques produisant un plasma froid, c'est-à-dire un plasma hors équilibre thermodynamique. Il est bien connu que, dans le cas de l'air, la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère de décharge induit des modifications au niveau des cinétiques réactionnelles en phase homogène ayant pour origine la formation des radicaux H et OH par dissociation de la vapeur d'eau. Le radical OH présente un intérêt majeur pour les applications nécessitant une action d'oxydation avancée de composés, qu'il s'agisse : (i) de composés organiques volatils (COV) dans le cas d'une application de dépollution en phase gazeuse, (ii) de substrats solides dans le cas du traitement de surface, et notamment de la décontamination de surface.

C'est pour ces raisons que nous avons orienté nos recherches sur les décharges en milieu humide. Deux indicateurs ont été choisis : l'émission du radical OH dans la décharge, et la production nette de peroxyde d'hydrogène. Deux types de mélanges gazeux ont été étudiés : (i) mélange azote / oxygène / vapeur d'eau et (ii) mélange argon / vapeur d'eau.

La production d'espèces oxydantes en gaz humide par décharge DBD a été étudiée dans le cas de l'air et de l'argon. Dans le cas de l'air, hormis la chute bien connue de la production d'ozone, la promotion de la formation de NO_2, ainsi que d'acides nitreux et nitrique a été démontrée. La dissociation de la vapeur d'eau a également été expérimentalement confirmée par la production d'hydrogène et de traces de peroxyde d'hydrogène.

La production de cette dernière espèce dans l'argon humide (de même que l'hydrogène et l'oxygène) a constitué l'objet d'une étude paramétrique complétée par un diagnostic faisant

appel à la spectroscopie d'émission pour la détection de radicaux OH. Il a été montré, dans ces conditions, que (i) le mécanisme majeur de dissociation de la vapeur d'eau impliquait l'argon dans un état métastable excité, (ii) l'introduction de vapeur d'eau dans l'argon induisait une chute de l'énergie moyenne des électrons, (iii) un optimum de dissociation de vapeur d'eau, à puissance dissipée dans la décharge constante, pouvait être obtenu en contrôlant l'humidité du gaz.

La majeure partie de ces résultats a été obtenue dans le cadre d'une thèse et ont donné lieu à deux publications dans des revues internationales avec comité de lecture, et trois publications dans des congrès internationaux avec comité de lecture.

Ces travaux ont été exploités pour les recherches ayant trait à la décontamination biologique de surface qui seront décrites dans la section suivants.

3. Décontamination biologique de surface

Ces travaux sur la décontamination de surface, menés en étroite collaboration avec l'Institut de Génétique et de Microbiologie d'Orsay, ont constitué une mise en application des résultats concernant les cinétiques réactionnelles en phase homogène intervenant dans les décharges électriques à pression atmosphérique. Le procédé plasma froid développé présente les avantages suivants : (i) gaz en contact avec la surface à température ambiante, (ii) pas d'interaction directe plasma / surface, (iii) sélection des espèces réactives par le choix du gaz plasmagène, le régime de décharge et les conditions dynamiques de transfert. La décontamination biologique de surface a été étudiée sur des microorganismes vivants, puis sur des macromolécules type acides nucléiques et protéines, ceci dans un but de compréhension des mécanismes intervenant dans les processus d'inactivation de bactéries. Les travaux sur les protéines ont également été menés dans un objectif de dégradation du prion (agent transmissible non conventionnel).

En premier lieu, il a été démontré que dans le cadre d'un traitement de matériels biologiques par interaction avec un effluent de décharge à pression atmosphérique, la présence d'eau liquide au contact de ces matériels biologiques était indispensable. Ceci s'est révélé vrai pour l'inactivation de bactéries (aussi bien sous forme sporulée que végétative) ainsi que pour la dégradation avancée d'acides nucléiques et de protéines. Les mécanismes chimiques ont donc lieu en phase aqueuse et passent alors par une étape de changement de phase, c'est-à-dire de dissolution dans la phase liquide des espèces gazeuses produites par le plasma et transférées vers les échantillons à traités. Que ces espèces dissoutes atteignent en tant que telles les « éléments cible » (macromolécules en solution ou organisées en structures complexes dans le

cas des microorganismes), ou soient à l'origine de la production d'espèces réactives en phase aqueuse, cette étape est obligatoire au processus.

Dans le cas unique et spécifique des spores bactériennes, il a également été démontré que l'acidification de cette phase aqueuse (obtenue par dissolution des oxydes d'azote produits par la décharge) était indispensable. Dans ces conditions, une réduction de 4 log de la population bactérienne (*B. Stearothermophilus*) en 20 minutes d'exposition a été obtenue. Dans le cas de bactéries végétatives (*E. Coli*), l'utilisation d'une décharge d'argon humide a permis d'obtenir une réduction de 5 log de la population bactérienne en 20 minutes d'exposition ; ces conditions plus « douces », c'est-à-dire sans production d'ozone ni d'oxydes d'azote, ont un intérêt applicatif d'efficacité de décontamination accompagnée d'une faible dégradation des surfaces traitées.

Ces travaux portant sur l'inactivation de bactéries ont permis de mettre en évidence la production par la décharge d'espèces actives à faible durée de vie, *i.e.* $O_2(^1\Delta_g)$ dans le cas du mélange azote/oxygène et les radicaux OH et HO_2 dans le cas du mélange argon/vapeur d'eau. Ces résultats ont été utilisés pour l'étude de la dégradation des acides nucléiques et des protéines. Une fragmentation totale de la chaîne polynucléotidique (validée par une non-amplification par PCR) a été atteinte pour 10 minutes de traitement d'un ADN plasmidique. Cette fragmentation s'est accompagnée d'une dégradation des bases puriques et pyrimidiques (disparition de la bande d'absorption à 260 nm). La non-revivification par dégradation avancée de l'ADN des bactéries est donc plausible dans le cadre des traitements de décontamination étudiés. Les traitements effectués sur les protéines ont conduit soit à une dégradation de leur structure primaire (cas ARNase A et ADNase I), soit à une dégradation de leur structure tertiaire (structure tridimensionnelle) observée via la perte d'activité enzymatique dans le cas du lysozyme.

La fragmentation de l'ADN et la dégradation, au minimum de la structure tridimensionnelle, des protéines, permet de proposer un mécanisme d'inactivation des spores bactériennes, basé sur (i) le franchissement de la coque protéique (ouverture de canaux ou de pores par évolution des contraintes conformationnelles des protéines) par les espèces actives et (ii) l'accès direct de ces espèces actives à l'ADN avec fragmentation de celui-ci et dégradation (même partielle) des protéines stabilisant les acides nucléiques.

Le lysozyme s'est révélé plus difficile à dégrader que l'ARNase A pourtant réputée résistante. Il a alors constitué au niveau du Laboratoire un modèle du prion permettant l'optimisation du procédé. A l'issue, des expériences ont été menées dans ce sens grâce à une collaboration

avec le CEA sur des biofilms complexes comprenant la protéine PrPres du prion de hamster. Des résultats encourageants ont été obtenus.

I. Résumé des perspectives

La stratégie de recherche organisée autour de sujets « amont » transverses et d'études applicatives est maintenue. Les perspectives peuvent être présentées par la description succincte de quatre projets de recherche, dont trois sont déjà engagés.

Ainsi, le travail amont sur l'étude de la production d'espèces actives par décharges électriques est poursuivi dans le cadre d'un projet interne SEEDS (Systèmes d'Energie Electrique dans leur Dimension Sociétale) impliquant Supélec, le GREMI et le Laboratoire LAPLACE. Il s'agit du « diagnostic d'un fluide en écoulement activé par décharge électrique à pression atmosphérique ». L'objectif est la caractérisation de la production de radicaux OH par l'utilisation d'un nouvel outil de diagnostic développé au GREMI sur des réacteurs à décharges impulsionnelles hors équilibre à la pression atmosphérique. Les résultats obtenus doivent permettre de progresser dans la modélisation des phénomènes, par (i) la confrontation des résultats expérimentaux avec ceux issus de la simulation et (ii) l'introduction dans les modèles de termes sources validés par l'expérience. Ce projet est limité à un an (octobre 2007-octobre 2008), mais sur cette base, les partenaires comptent déposer une demande ANR.

Dans une perspective également fondamentale, mais plus axée sur la physique de la décharge, la transition décharge luminescente (glow)/arc électrique sera étudiée dans le cadre d'une collaboration entre le département Energie de Supélec (E. Odic) et le LGEP (P. Testé). Il s'agira de contribuer à la compréhension (et au contrôle) du phénomène régissant la transition à l'arc, d'une part via une approche expérimentale et d'autre part à l'aide de la modélisation numérique. Le sujet présente un intérêt académique important tant du point de la physique des décharges (incluant l'arc électrique) que du point de vue de l'interaction plasma/surface, qui constitue un verrou des procédés plasma froid mis en œuvre pour la dépollution et le traitement de surface (décontamination).

Le domaine d'application choisi demeure celui de l'environnement et de la sécurité sanitaire.

Le travail portant sur la décontamination de surface se décompose en deux projets. D'une part le PPF « Décontamination de Surface par Décharge Electrique : Action sur les Biofilms et sur le Prion » engagé sur la période 2006-2009, et d'autre part la poursuite de la collaboration avec le CEA portant spécifiquement sur le prion de hamster.

Enfin, le thème dépollution d'effluent de combustion est également poursuivi dans le cadre d'un projet STREP du 6ème PCRD : « Post- treAtment for the next Generation of Diesel Engines ». L'objectif est le traitement de composés organiques volatils légers tels que le méthane et HAP tel le naphtalène par un dispositif couplant un réacteur plasma froid et un dispositif catalytique. En effet, les nouvelles normes européennes concernant l'émission d'oxydes d'azote par véhicules automobiles a conduit les constructeurs à proposer un nouveau type de moteur diesel à combustion « basse température » réduisant ainsi considérablement ces émissions, mais dégageant des quantités d'hydrocarbures imbrûlés significatives. Un traitement postcombustion de ces composés organiques volatiles est donc nécessaire. Les systèmes catalytiques ne peuvent assurer seuls cette opération. Un dispositif permettant une oxydation avancée à basse température est donc nécessaire ; ce dispositif est un réacteur plasma froid. Le groupe « décharges électriques et matériaux isolants » a conçu un réacteur plasma dans cet objectif et étudie actuellement son couplage avec divers systèmes catalytiques. Les contraintes techniques sont celles d'un dispositif embarqué dans le secteur de l'automobile (faible investissement, faible coût de fonctionnement, faible masse, fiabilité).

II. SYNTHESE DES TRAVAUX DE RECHERCHE

INTRODUCTION

Depuis le début du XXème siècle, les plasmas froids ont été étudiés pour leurs propriétés spécifiques, liées essentiellement au caractère hors équilibre thermodynamique des processus physiques et chimiques y prenant place. Ce type de plasma peut être obtenu par décharge électrique dans un gaz. A pression atmosphérique, la décharge couronne a été particulièrement étudiée d'un point de vue fondamental [1-4], mais aussi appliqué. Ainsi, ce type de décharge a été utilisé pour étudier le vieillissement des isolants dans les dispositifs haute tension au niveau du Laboratoire, mais également mis en œuvre dans des procédés industriels de dimensions considérables, tels les précipitateurs électrostatiques. Dans l'objectif de conception de procédés plasma froid, le caractère hors équilibre du plasma obtenu (prévention de la transition à l'arc électrique) peut être obtenu par l'interposition d'un matériau isolant dans le volume de décharge ; il s'agit alors de décharges sur barrière diélectrique (DBD). Ces dispositifs ont été utilisés à basse pression pour le traitement de surface et à pression atmosphérique pour la production industrielle d'ozone.

Depuis vingt ans, la recherche s'est orientée vers des procédés de décharge électrique à pression atmosphérique constituant une voie industrielle alternative de traitement des effluents liquides et gazeux. Le travail présenté s'inscrit en partie dans cette perspective sous un aspect amont (parties A et B), complétée par la thématique émergente de l'application à la biologie (partie C). L'approche est essentiellement expérimentale ; elle porte à la fois sur des aspects fondamentaux et des perspectives applicatives. Le caractère pluridisciplinaire du travail, lié d'une part à l'approche électrique/physicochimique des décharges, et d'autre part aux applications visées (génie chimique, biotechnologie), constitue une richesse et une difficulté de ce type de recherche. Des collaborations avec des spécialistes des différents domaines abordés ont alors été établies.

La recherche menée durant la thèse, c'est-à-dire le traitement d'effluents gazeux chargés en composés organiques volatils (COV) et sa poursuite ne seront pas présentés dans ce document. Un article de synthèse de ces travaux (P-4) est proposé en annexe.

A. Etude du comportement électrique, thermique et chimique d'une décharge sur barrière diélectrique à pression atmosphérique

Les décharges électriques à pression atmosphérique sont essentiellement utilisées pour leurs propriétés oxydantes, qu'il s'agisse du traitement d'eau (production industrielle d'ozone), du traitement de surface (dépôt de couche mince [5] ou modification de la mouillabilité d'un polymère), ou d'applications plus émergentes telles que le traitement d'effluents (gazeux [6] ou liquides [7]). Dans le cas de décharges dans l'air (faible teneur en vapeur d'eau), l'espèce principalement responsable de l'activité oxydante est l'oxygène atomique (directement utilisé pour l'oxydation de composés organiques volatils ou intermédiaire réactionnel pour la formation d'ozone). Dès lors, l'objectif de nombreux travaux de recherche a été de maximiser le rendement de production de l'oxygène atomique (dans son état fondamental $O(^3P)$ ou excité $O(^1D)$). Ainsi, l'utilisation de sources d'alimentation pulsées [8] a permis de montrer que des avancées significatives pouvaient être effectuées dans ce domaine. Dans le cadre de nos recherches, une décharge sur barrière diélectrique (DBD) a été utilisée en géométrie pointe-plan. Dans un objectif applicatif, les systèmes à barrière diélectrique sont généralement mis en œuvre en géométrie plan-plan (ou cylindres coaxiaux) ou fil-cylindre. L'intérêt de la géométrie pointe-plan choisie pour ces études réside dans le fait qu'à un instant t une unique décharge est produite, et que seul le coulage temporel interviendra dans ce dispositif, a contrario de couplages spatiaux et temporels régissant le comportement de plusieurs décharges en champ homogène (e.g. géométrie plan-plan). La présence de la barrière diélectrique permet par ailleurs de modifier un paramètre géométrique – l'intervalle gazeux – sans risques de changement de régime, en d'autres termes sans passage à l'arc.

1. Identification d'un paramètre électrique gouvernant le comportement physicochimique de la décharge. Modèle de l'ozone.

Dans l'air à pression atmosphérique, plusieurs régimes de décharge sont observés en géométrie pointe-plan. Dans le cas d'une électrode à champ fort (pointe) polarisée négativement (cathode), la décharge est confinée au niveau de la pointe en régime impulsionnel rapide : le signal de courant associé à la décharge présente des impulsions de

faible amplitude (quelques mA) à fréquence élevée (quelques centaines de kHz). Il s'agit des impulsions de Trichel. Avec l'augmentation (en valeur absolue) de la tension appliquée à la pointe, la fréquence des impulsions de Trichel croît, alors que leur amplitude demeure sensiblement constante, jusqu'à atteindre un caractère continu ; le régime est celui d'une décharge luminescente (glow). Dans le cas d'une électrode à champ fort polarisée positivement (anode), un régime continu est tout d'abord observé, avec un phénomène d'ionisation confiné au niveau de la pointe ; à partir d'un champ seuil, on observe le développement de décharges filamentaires dans l'espace inter-électrodes, pouvant atteindre la cathode. Ces décharges filamentaires sont connues sous le nom de streamers, et le courant qu'il leur est associé est impulsionnel. Les impulsions sont de relativement forte amplitude (jusque la centaine de mA) avec une fréquence typique d'une dizaine de kilohertz. Cette dernière est liée aux mécanismes d'évacuation de charge d'espace dans la zone d'ionisation (et donc aux conditions de champ électrique et éventuellement aérauliques dans cette région). Dans le cas où une tension alternative est appliquée à la pointe, le régime glow représente la quasi-totalité de la charge transitée durant l'alternance négative, alors que le régime de streamer représente la quasi-totalité de la charge transité durant l'alternance positive. Dans le cas des réacteurs DBD, on alimente le plus souvent les électrodes par un signal électrique alternatif (ou bidirectionnel) afin de neutraliser d'une alternance à l'autre la charge déposée et stockée sur le diélectrique. C'est pourquoi la recherche d'un critère électrique fiable rendant compte de l'efficacité de production de l'oxygène atomique a été réalisée en géométrie pointe-plan, le plan étant recouvert d'un diélectrique, et la pointe étant alimentée par un signal bidirectionnel. Une représentation schématique de la cellule de décharge utilisée pour l'ensemble de ces études est donnée en figure 1. Comme indiqué sur cette figure, la tension appliquée au niveau de la pointe est relevée au moyen d'une sonde haute tension (1/1000 – 100 MHz) délivrant le signal $v_1(t)$. Le signal de courant $i(t)$ est obtenu au niveau du plan, en insérant en série avec la masse une résistance de mesure R de $50\,\Omega$ et en relevant les variations de tension $v_2(t)$ à ses bornes. Le signal de courant a pu être enregistré et déconvolué en vue de mettre en évidence ses différentes composantes impulsionnelle et continue sur une période du signal de tension comme l'illustre la figure 2. Ces mesures électriques ont également permis de calculer la puissance moyenne P dissipée dans la décharge : $P = \frac{1}{nT}.\frac{1}{R}.\frac{1}{1000}\int_0^{nT} v_1(t).v_2(t).dt$ avec n le nombre de périodes T du signal de

tension prises en compte pour le calcul. Dans ces conditions, l'efficacité de production d'oxygène atomique a été évaluée indirectement par l'efficacité de production d'ozone.

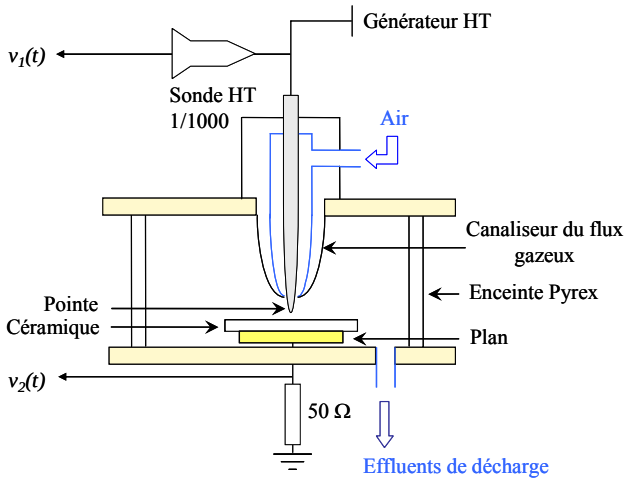
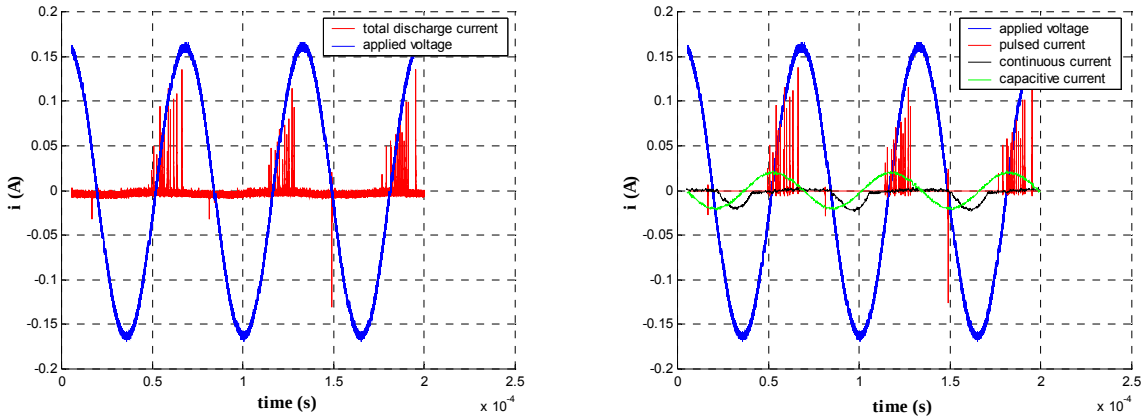


Figure 1. Cellule de décharge utilisée pour l'étude. Pointe inox d'un rayon de courbure de 50 µm. Plan laiton recouvert d'une plaque Al_2O_3 ou SiO_2/ Al_2O_3 de 3 mm d'épaisseur. Intervalle gazeux séparant l'extrémité de la pointe de la surface de l'isolant : 0-2 mm.



(a) (b)

Figure 2. Signaux tension appliquée (15 kHz sinusoïdal) / **(a)** courant total de décharge et **(b)** décomposition du courant de décharge en ses composantes (la composante continue a été amplifiée pour plus de lisibilité).

En effet, la réaction majoritaire de formation de l'ozone est amorcée par la dissociation de l'oxygène moléculaire par impact électronique direct :

$$e^- + O_2 \rightarrow 2\,O + e^- \qquad (5{,}1\ \text{eV}) \qquad \sigma = 2{,}25.10^{-18}\ \text{cm}^2$$

puis par réaction de l'oxygène atomique formé sur une autre molécule d'oxygène en présence d'un troisième corps (O_2 ou N_2 dans le cas de l'air) [9] :

$$O + O_2 + O_2 \rightarrow O_3 + O_2 \qquad k = 8{,}6.10^{-31}.T^{-1{,}25}\ \text{cm}^6.\text{molec}^{-2}.\text{s}^{-1}$$

$$O + O_2 + N_2 \rightarrow O_3 + N_2 \qquad k = 5{,}58.10^{-29}.T^{-2}\ \text{cm}^6.\text{molec}^{-2}.\text{s}^{-1}$$

Comme l'indiquent les constantes cinétiques des réactions à trois corps, la cinétique de formation de l'ozone est ralentie par la montée en température du milieu réactionnel. De plus, des réactions de destruction de l'ozone formé interviennent [10]:

$O_3 + O_2 \rightarrow O + O_2 + O_2$ $\quad k = 7{,}3.10^{-10}\exp(-11400/T)\ cm^3.molec^{-1}.s^{-1}$

Impliquant également l'azote dans le cas de l'air avec formation d'oxydes d'azote [11]:

$N + O_3 \rightarrow NO + O_2$ $\quad k = 2.10^{-11}\exp(-1070/T)\ cm^3.molec^{-1}.s^{-1}$

$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$ $\quad k = 3{,}6.10^{-12}\exp(-1560/T)\ cm^3.molec^{-1}.s^{-1}$

$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$ $\quad k = 1{,}2.10^{-13}\exp(-2450/T)\ cm^3.molec^{-1}.s^{-1}$

avec cette fois une cinétique accélérée par la montée en température du milieu. L'estimation de la production de radicaux oxygène par mesure de l'ozone ne peut donc être effectuée que dans des conditions opératoire ne conduisant pas à chauffage significatif du milieu réactionnel. A cette fin, un dispositif expérimental (figure 3) est utilisé, incluant la cellule de décharge de la figure 1 insérée dans une enceinte étanche balayée par un flux constant ($D = 100L/h$) d'air sec reconstitué. L'effluent de sortie de ce réacteur est analysé par spectroscopie d'absorption UV-Visible et/ou FTIR permettant notamment de mesurer sa concentration en ozone.

L'émission lumineuse de la décharge est collectée par fibre optique et analysée par spectroscopie d'émission. La température cinétique du gaz neutre dans le plasma est évaluée à partir de la température de rotation mesurée entre les états électroniques d'excitation $C^3\Pi_u$ et $B^3\Pi_g$ de la molécule d'azote grâce au spectre d'émission du Second système positif (bande $0 \rightarrow 1$ à 357 nm)[1].

1.1 Grandeurs électriques impulsionnelles et facteur de qualité

Comme discuté dans la section 2 de ce chapitre, la fréquence du signal de tension appliquée joue un rôle dominant sur le comportement thermique de la décharge. Dans le cadre de la présente étude, la fréquence du signal de tension est maintenue entre 3 et 30 KHz et la température mesurée dans le plasma dans ces conditions n'a jamais excédé 450 K.

[1] Les molécules d'azote dans leur état fondamental $X^1\Sigma_g^+$ subissent un impact électronique et sont portées à un état excité, c'est-à-dire que leurs niveaux excités se peuplent de façon quasi-instantanée : $e^- + N_2\ (X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2\ (C^3\Pi_u) + e^-$; le dépeuplement de ces niveaux excités s'effectue préférentiellement de façon radiative (phénomène instantané), créant ainsi le second système positif de l'azote : $N_2\ (C^3\Pi_u) \rightarrow N_2\ (B^3\Pi_g) + h\nu$. A pression atmosphérique, la température de rotation tend à s'équilibrer avec la température cinétique du gaz par transfert d'énergie rotationnelle lors des collisions entre espèces neutres. On peut donc assimiler la température de rotation à la température cinétique du plasma.

Les paramètres expérimentaux modifiés sont : (i) l'intervalle gazeux d séparant l'extrémité de la pointe métallique du plan diélectrique, (ii) la nature du diélectrique, (iii) le type de signal de tension (forme et fréquence).

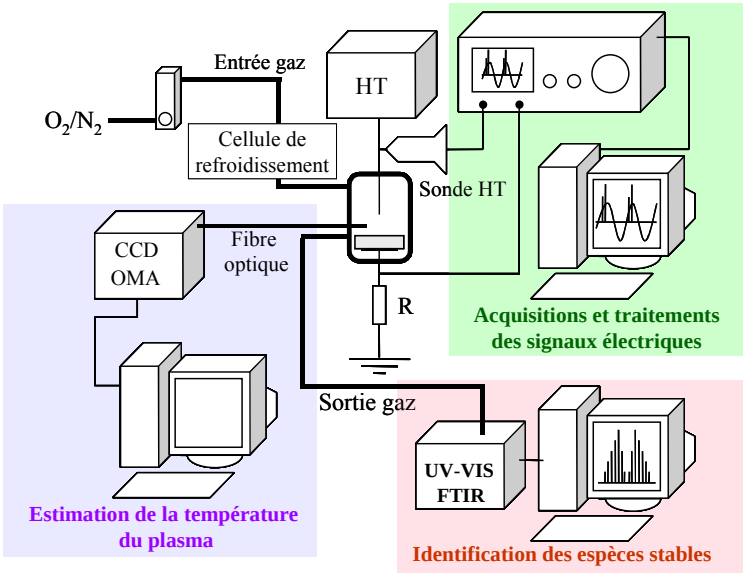


Figure 3. Dispositif expérimental général

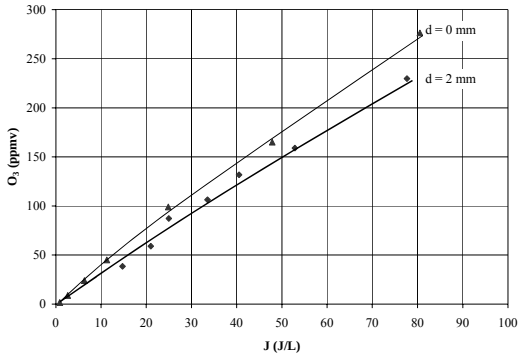
Concernant la tension appliquée, deux types de signaux ont été utilisés :

- un signal sinusoïdal pleine onde (fréquence de 15 kHz à 30 kHz),
- un signal pseudo-sinusoïdal d'une période d'environ 20 µs pulsé de façon ajustable entre 3 kHz et 30 kHz, abusivement qualifié de signal « pulsé » dans ce qui suit pour simplifier.

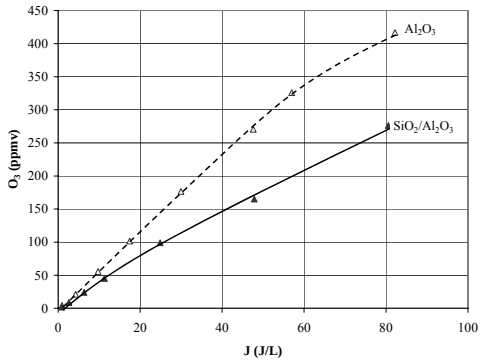
L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus, présentés sous la forme d'une concentration en ozone dans l'effluent du réacteur en fonction de la densité d'énergie, sont exposés en figure 4. La densité d'énergie J (ou paramètre de Becker) correspond à l'énergie injectée dans le système par unité de volume. Elle est obtenue par le ratio de la puissance moyenne P par le débit d'alimentation en gaz de la cellule.

La figure 4 (a) confirme le résultat attendu, à savoir qu'une réduction de la valeur de tension appliquée à champ constant (réduction de la distance inter-électrodes) et donc à courant constant se traduit par une réduction du coût énergétique de production d'ozone. Par ailleurs, la nature du diélectrique influe de façon considérable sur l'efficacité de production d'ozone (figure 4(b)) ; cette influence est-elle de nature électrique (propriétés diélectriques et de surface de l'isolant solide) ou physicochimique (réactions catalytiques en surface du matériau, désorption de vapeur d'eau) ? L'application d'une tension à front de montée raide (tension « pulsée ») conduit également à une amélioration de cette efficacité (figure 4(c)), comme de

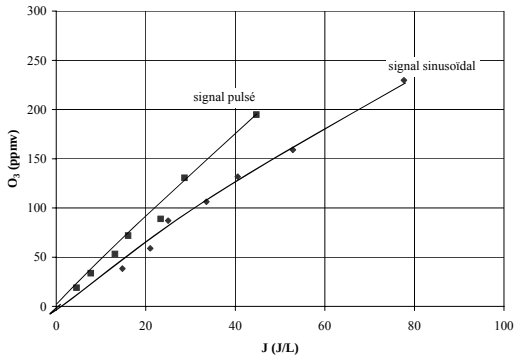
nombreuses études précédentes l'ont montré ([8], [12], [13]). On observe de plus que l'efficacité de production d'ozone chute lorsque la fréquence de pulsation augmente (figure 4(d)), résultat déjà connu [14].



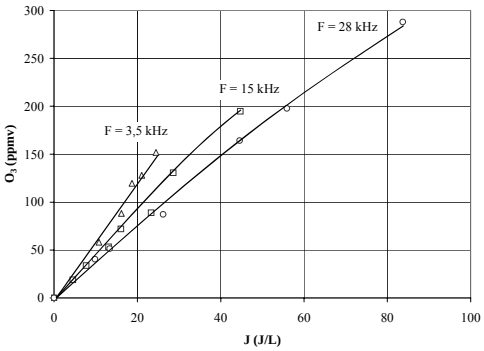
(a) *réacteur pointe-plan,* ***d variable 0 ou 2 mm****, diélectrique SiO_2/Al_2O_3, air sec, D = 100 L/h, signal de tension sinusoïdal 15 kHz*



(b) *réacteur pointe-plan, d = 0 mm,* ***diélectrique SiO_2/Al_2O_3 ou Al_2O_3****, air sec, D = 100 L/h, signal de tension sinusoïdal 15-16 kHz*



(c) *réacteur pointe-plan, d = 2 mm, diélectrique SiO_2/Al_2O_3, air sec, D = 100 L/h,* ***signal de tension pulsé à 15 kHz ou sinusoïdal 15 kHz***



(d) *réacteur pointe-plan, d = 2 mm, diélectrique SiO_2/Al_2O_3, air sec,D = 100 L/h,* ***signal de tension pulsé à 3,5 kHz, 15 kHz, 28 kHz***

Figure 4. Efficacité comparée de production d'ozone lors de la modification des paramètres **(a)** distance inter-électrodes, **(b)** nature du diélectrique, **(c)** type de signal de tension appliquée à l'électrode pointe, **(d)** fréquence de pulsation du signal de tension.

Des travaux antérieurs ont montré que la phase de streamer était la phase la plus propice à la formation de l'ozone : d'une part l'énergie moyenne des électrons (14-16 eV) [12] est élevée, et d'autre part les températures mesurées lors du développement de ces streamers sont modérées [15] (chauffage limité et transitoire de la colonne gazeuse contrairement à la phase de « glow »). Nous avons donc choisi de considérer la charge impulsionnelle, très majoritairement due aux streamers. Cette charge impulsionnelle a été accessible grâce à la déconvolution du signal de courant de décharge (comme illustré par la figure 2) permettant de discriminer charges impulsionnelles et continues sur une même durée d'enregistrement. La grandeur retenue est la charge impulsionnelle transitée par période du signal de tension

sinusoïdale ou par période de pulsation du signal pseudo-sinusoïdal. Cette grandeur est calculée comme suit :

$$Q_{imp} = \sum_{i=1}^{N} \left\{ \int_{t_1}^{t_2} I_p(t).dt \right\}_i$$

où $I_p(t)$ est la composante impulsionnelle du courant de décharge instantané (mA),

$t_2 - t_1$ la durée de l'impulsion (ns)

N_i le nombre d'impulsions sur une période complète du signal de tension (période du signal sinusoïdal ou période de pulsation du signal pseudo-sinusoïdal).

Le courant impulsionnel de décharge I_{imp} apparaît comme le produit de la charge impulsionnelle par la fréquence F du signal (fréquence du signal sinusoïdal ou fréquence de pulsation du signal pseudo-sinusoïdal) : $I_{imp} = Q_{imp} \times F$.

La prise en compte de la seule composante impulsionnelle du courant de décharge conduit à obtenir des relations linéaires entre I_{imp} et la concentration en ozone, avec des pentes différentes suivant la fréquence de pulsation : la pente chute à mesure que la fréquence augmente. Ainsi, la figure 4(d) devient la figure 5.

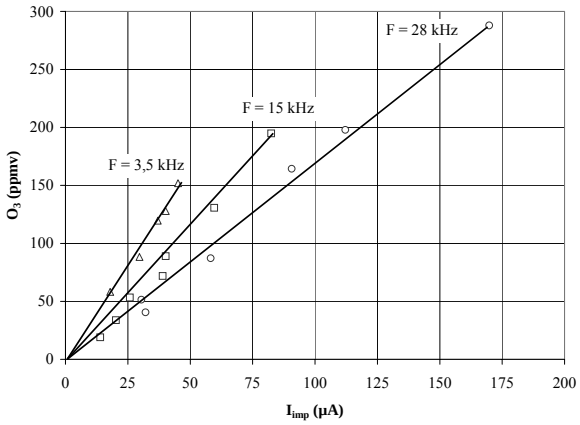
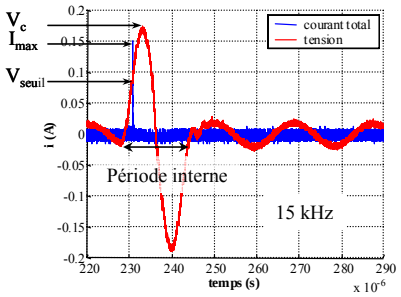


Figure 5. Concentration en ozone obtenue dans l'effluent de décharge en fonction du courant impulsionnel pour différentes fréquences de pulsation ; réacteur pointe-plan, d = 2 mm, diélectrique SiO_2/Al_2O_3, air sec, D = 100 L/h, signal de tension pulsé.

Il convient de noter que le front de montée en tension et la fréquence de pulsation sont ici indépendants, un motif identique (de période interne 20 µs) étant pulsé à une cadence comprise entre 3 et 30 kHz. De plus, **aucun chauffage significatif du gaz n'est observé lors de la montée de fréquence de 3,5 à 28 kHz** (température comprise entre 320 et 335 K pour les trois expériences). Front de montée en tension et chauffage du milieu réactionnel sont donc à exclure des mécanismes conduisant à ce résultat. Les caractéristiques moyennes des

impulsions de courant, obtenues pour une même valeur de I_{imp} pour les trois fréquences explorées sont rassemblées dans le tableau 1.

Tableau 1. Caractéristiques moyennes des impulsions de courant pour I_{imp} = *40-42 µA*; réacteur pointe-plan, d = 2 mm, diélectrique SiO_2/Al_2O_3, air sec, D = 100 L/h, signal de tension pulsé.



F (kHz)	V_c (kV)	V_{seuil} (kV)	N_i*	Amplitude I_{max} (mA)	Durée impulsion (ns)	Charge unitaire/ impulsion (nC)
3,5	8,75	5,72/0,04	2	412/49	95/50	10,05/1,89
15	7,4	3,9	1	172	60-80	2,69
28	6,25	2,2	1	62-82	60-85	1,46

*N_i : nombre d'impulsions par période

On observe que les valeurs de tension crête appliquée V_c, de tension seuil de déclenchement V_{seuil}, d'amplitude d'impulsion de courant I_{max} et charge unitaire transférée durant l'impulsion augmentent toutes lorsque la fréquence augmente. D'un point électrique, ces évolutions sont expliquées par le fait qu'un champ électrique maximum de déclenchement de décharge est obtenu si la densité de charges résiduelles (notamment électrons libres ou attachés susceptibles d'être accélérés par ce champ) est faible ; c'est le cas pour la fréquence la plus réduite (3,5 kHz) pour laquelle le « temps mort » ménagé entre deux signaux de tension permet la disparition de la charge d'espace entre deux événements, par collection aux électrodes (y compris sur le diélectrique, avec déclin du potentiel de surface induit suivant une loi du type exponentielle gouvernée par une constante de temps dépendant de la conductivité de surface du matériau) et par diffusion. Ceci est confirmé par le phénomène de « branching » uniquement observé dans le cas faible fréquence. Selon, la fréquence, une même valeur de courant impulsionnel I_{imp} correspond donc à une distribution différente en amplitude, durée et charge des impulsions de courant. Cette distribution influe sur la production d'ozone. Ainsi, à plus faible fréquence (et tension de déclenchement plus élevée cf. tableau 1), non seulement la charge par impulsion de courant est plus élevée, mais l'allure de ces impulsions est également spécifique. Nous avons donc introduit le **facteur de qualité** C étant défini par :

$$C = \frac{I_{max}}{\Delta t}$$

avec I_{max} l'amplitude des impulsions de courant et

$\Delta t = t_2 - t_1$ la durée des impulsions.

Reprenant les valeurs du tableau 1, on obtient les valeurs suivantes :

Tableau 2. Courant impulsionnel, facteur de qualité et concentration d'ozone obtenue ; réacteur pointe-plan, d = 2 mm, diélectrique SiO_2/Al_2O_3, air sec, D = 100 L/h, signal de tension pulsé.

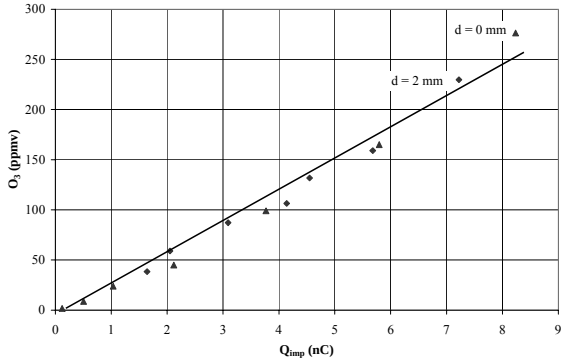
F (kHz)	I_{imp} (µA)	C (MA/s)	$[O_3]$ (ppm)
3,5	41,80	4,3	125
15	40,35	2-3	90
28	40,90	≈ 1	65

Les impulsions à fort facteur de qualité correspondent à des impulsions de forte amplitude, image d'une multiplication électronique importante mettant en jeu des électrons d'énergie moyenne élevée impliqués dans la dissociation de l'oxygène moléculaire. Le facteur de qualité traduit également la durée de l'impulsion, correspondant très majoritairement à la phase d'attachement électronique, moins favorable à la production d'oxygène atomique (attachement dissociatif) et plus consommatrice d'énergie (car de longue durée).

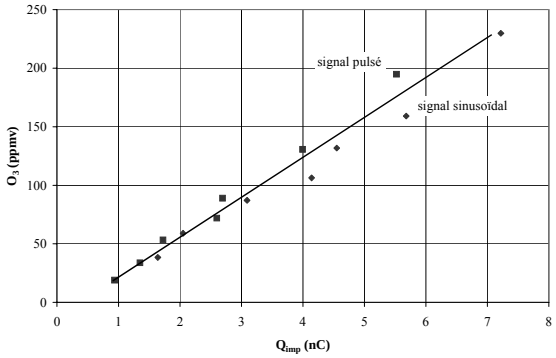
Dans l'intention de vérifier la pertinence des paramètres électriques impulsionnels (Q_{imp} et I_{imp}) et du facteur de qualité C, des paramètres autres que la fréquence ont été étudiés : la distance inter-électrodes, la nature du diélectrique et le type de signal d'alimentation électrique (la fréquence étant maintenue constante). Ainsi, en considérant la grandeur électrique Q_{imp}, apparaît une **relation de proportionnalité directe entre la concentration de l'ozone dans l'effluent de décharge et la charge impulsionnelle Q_{imp}. Il est remarquable d'observer que cette relation de proportionnalité est, dans nos conditions expérimentale, unique, quels que soient la nature du diélectrique, la distance inter-électrodes et le type d'alimentation électrique** (figure 6). Ceci exprime clairement le fait que **les variations de coût énergétique de production d'ozone** obtenues en figure 4 **reflètent en réalité les coûts énergétiques nécessaires à l'obtention d'une charge impulsionnelle Q_{imp}**, elle même directement liée à une quantité d'ozone produit à fréquence (ou pulsation) donnée. Les conditions thermiques du milieu réactionnel étant définies par la fréquence, ce paramètre électrique décrit donc correctement la production d'ozone. Un seul cas échappe à cette règle : l'alimentation par un signal électrique « pulsé » de la pointe, alors que celle-ci est au contact du plan diélectrique ($d = 0$). Dans cet unique cas, une même charge impulsionnelle Q_{imp} conduit à une production d'ozone plus élevée (figure 6 c).

L'analyse des impulsions de courant dans le cas des décharges de surface ($d = 0$) permet alors de calculer le facteur de qualité justifiant un tel comportement physico-chimique de la

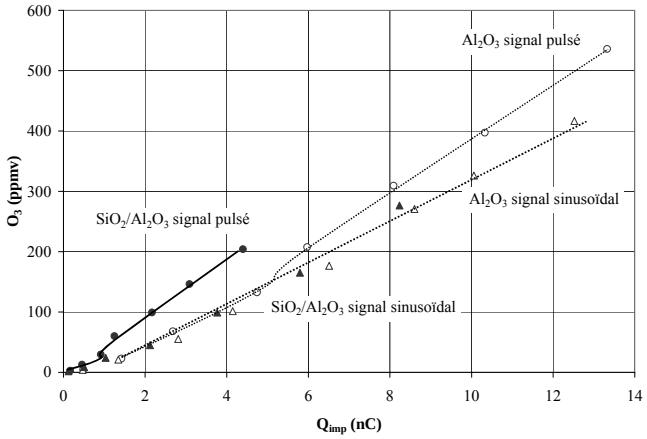
décharge (tableau 3). La valeur élevée obtenue dans ce cas est en bon accord avec les résultats précédents.



(a) *réacteur pointe-plan,* ***d variable (0-2 mm)****, diélectrique SiO_2/Al_2O_3, air sec D = 100 L/h, signal de tension sinusoïdal 15 kHz*



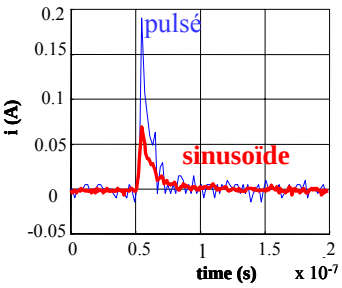
(b) *réacteur pointe-plan, d = 2 mm, diélectrique SiO_2/Al_2O_3, air sec D = 100 L/h,* ***signal de tension sinusoïdal 15 kHz et pulsé à 15 kHz***



(c) *réacteur pointe-plan, d = 0 mm,* ***diélectrique SiO_2/Al_2O_3 et Al_2O_3****, air sec D = 100 L/h,* ***signal de tension sinusoïdal 16 kHz et pulsé à 16 kHz***

Figure 6. Concentration en ozone obtenue dans l'effluent de décharge en fonction de la charge impulsionnelle transitée par période du signal d'alimentation, lors de la modification **(a)** de paramètres géométriques, **(b)** du type signal de tension appliquée à l'électrode pointe et **(c)** du type signal de tension appliquée à l'électrode pointe ainsi que de la nature du diélectrique dans le cas d'une décharge de surface.

Tableau 3. Caractéristiques moyennes des impulsions de courant pour *Vc=8 kV*; réacteur pointe-plan, d = 0 mm, diélectrique SiO_2/Al_2O_3, air sec, D = 100 L/h, signal de tension pulsé à 15 kHz et sinusoïdal 15 kHz.



Type signal	Amplitude I_{max} (mA)	Durée impulsion (ns)	Q_{imp} (nC)	C (MA/s)	$[O_3]$ (ppm)
sinusoïdal	75	25	7,5	3	220
« pulsé »	190	22	3,6	8,6	165

Mais ce comportement spécifique doit être expliqué. Nous avons alors spécifiquement étudié cette décharge de surface, en conservant les mêmes critères d'étude.

1.2 Décharge de surface. Prise en compte de la loi de Toepler

A l'examen de la figure 6, il apparaît que non seulement des écarts à la relation linéaire $[O_3] = f(Q_{imp})$ interviennent dans le cas d'une décharge de surface alimentée par un signal de tension pulsé, mais également que la valeur de charge impulsionnelle Q_{imp} à partir de laquelle la déviation survient, est différente suivant la nature du diélectrique utilisé. En effets, ces écarts de comportement correspondent à des Q_{imp} de 5 et 1 nC pour Al_2O_3 et SiO_2/ Al_2O_3 respectivement ; la loi d'évolution est alors de type polynômiale d'ordre 2 et non plus linéaire. Une étude fine du comportement impulsionnel de ces décharges montre que :

- sur la gamme de tension appliquée explorée (2,5-8,5 kV crête), le nombre d'impulsions de courant par motif de répétition augmente peu (entre 1 et 3 impulsions) pour les deux matériaux.
- L'augmentation de Q_{imp} est donc essentiellement due à l'augmentation d'amplitude des impulsions.
- Un tracé de l'évolution de l'amplitude $I_{\max}$ de ces impulsions en fonction de la tension appliquée montre une discontinuité pour une tension appliquée d'environ 6,5 kV crête, qu'il s'agisse de Al_2O_3 ou de SiO_2/ Al_2O_3.

Un mécanisme indépendant de la nature du matériau diélectrique intervient donc, conduisant au développement de décharges en surface de ce matériau, auxquelles est associé un courant impulsionnel croissant avec la tension. Des clichés de ces décharges ont alors permis d'estimer la longueur de propagation des décharges en surface de l'isolant. Les décharges apparaissent sur les clichés sous forme de disques lumineux homogènes (accumulation sur 2 secondes de temps d'exposition) ; le mécanisme de dépôt de charge en surface de l'isolant force une répartition homogène des décharges filamentaires successives sur la surface de l'isolant à partir du point triple gaz/métal (pointe métallique)/isolant. La grandeur mesurée est donc le rayon de propagation r_d (figure 6). Le premier à visualiser des décharges de surface fut Lichtenberg [16] qui par réaction des charges électriques déposées avec une poudre réactive solidaire de l'isolant fut en mesure de délimiter la zone de propagation des charges positives et négatives. Beaucoup plus tard, Toepler proposa deux lois empiriques dans le cas d'une décharge de surface en géométrie pointe-plan ([17], [18]). La première loi de Toepler décrit l'évolution du rayon de propagation de décharge r_d (disque lumineux d'apparence homogène comme dans notre cas) en fonction de la tension appliquée (signal pulsé positif ou

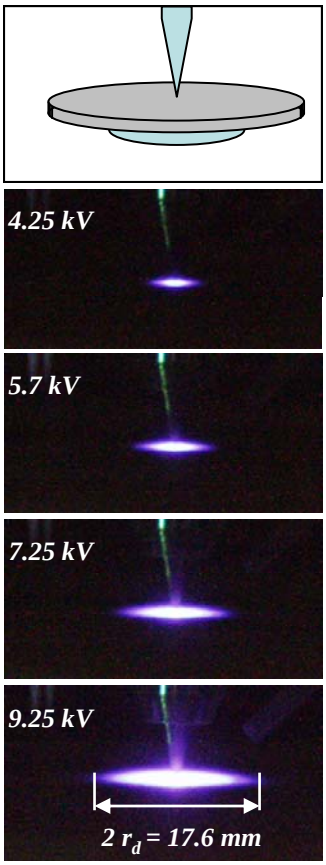
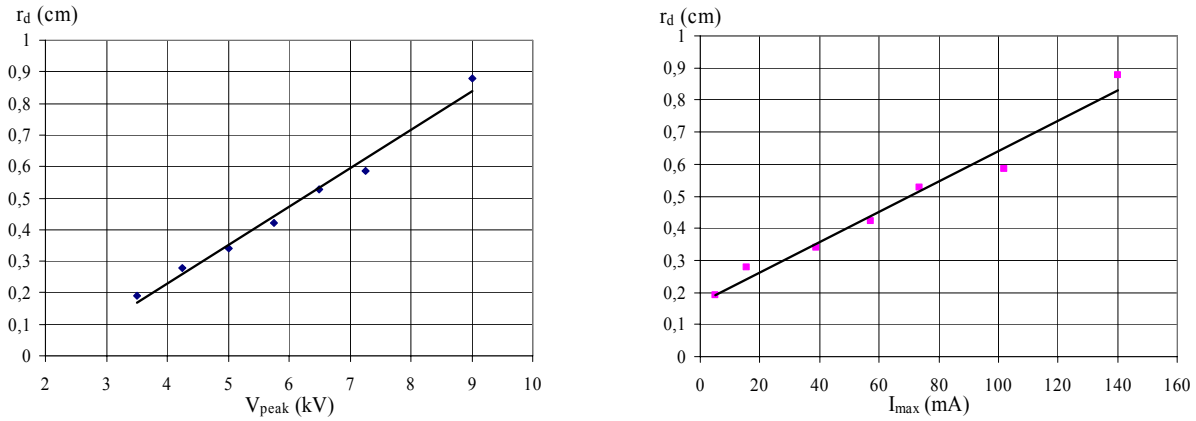


Figure 7. Décharge de surface à tension croissante (2 secondes d'exposition)

négatif) jusqu'à une valeur de tension V_{crit}, et ce indépendamment de la nature du diélectrique sur lequel se propage la décharge, puisque la relation est de la forme : $V - V_{seuil} = k \times r_d$ où V est la tension appliquée, V_{seuil} la tension seuil d'amorçage de la décharge et k une constante homogène à un champ électrique et dépendant uniquement de la polarité de la tension appliquée. Ainsi, dans l'air ambiant on calcule, en pointe positive $k = 5{,}5\,\text{kV/cm}$ et en pointe négative, $k = 11{,}5\,\text{kV/cm}$, traduisant le fait qu'une décharge négative se propage moins loin à niveau de tension donné.

La seconde loi de Toepler concerne la valeur de tension critique V_{crit} à partir de laquelle la décharge se développe de façon unidirectionnelle à partir de la zone d'apparence homogène décrite par la première loi. Cette fois, cette tension critique dépend des caractéristiques diélectriques du matériau puisque la relation est du type : $V_{crit} = k'\sqrt{e\,/\varepsilon_r}$ où e est l'épaisseur du matériau et ε_r sa permittivité relative. L'influence de la polarité de la tension appliquée est moins forte puisque k' prendra respectivement les valeurs 110 et 119 pour la pointe positive et négative.

Une évolution linéaire du rayon de propagation r_d en fonction de la tension appliquée (figure 8(a)) confirme que nous nous trouvions dans le cadre d'une première loi de Toepler. Restait à établir le lien entre rayon de propagation et amplitude des impulsions de courant : la caractéristique correspondante est présentée en figure 8(b). Une relation de proportionnalité a été obtenue, avec toutefois une ordonnée à l'origine non nulle. Ceci a été attribué au fait qu'une image issue d'une accumulation d'événement sur 2 secondes (soit 32 000 périodes compte-tenu de la fréquence du signal de tension) rend compte du rayon maximum de propagation alors que $I_{\max}$ a été moyenné sur 180 µs (soit 3 périodes), en incluant les impulsions de courant de plus faible amplitude. Néanmoins, **le lien a été établi expérimentalement entre la longueur de propagation de la décharge filamentaire en surface de l'isolant et l'amplitude de l'impulsion de courant associée**. Ceci est également confirmé, en accord avec la littérature [19], par le fait qu'avec une alimentation sinusoïdale, l'amplitude des impulsions et le rayon de propagation des décharges de surface étaient moindre que lors de l'utilisation d'une tension pulsée.



(a) **(b)**

Figure 8. Rayon de propagation (rayon du disque lumineux) formé autour du point triple en fonction **(a)** de la tension appliqué (valeur crête V_{peak}) et **(b)** de l'amplitude maximum des impulsions de courant I_{max}. Réacteur pointe-plan, d =0 mm, diélectrique SiO_2/Al_2O_3, air sec D = 100 L/h, signal de tension sinusoïdal 16 kHz.

De l'analogie avec la première loi de Toepler, il peut être déduit un champ de propagation $k = 8\,\text{kV/cm}$ pour les décharges de surface, ce qui suggère un mécanisme de type propagation de streamer dans l'air. Ainsi, les électrons nécessaires en tête de streamer pour la propagation de ce dernier pourraient être issus non plus uniquement de la photo-ionisation de l'air ($\approx$ 12 eV) mais également d'un mécanisme de photo-émission de la surface du diélectrique ($\approx$ 4 eV), leur extraction laissant une charge positive sur cette surface, exerçant alors une action de répulsion avec la tête et la gaine du streamer (chargée positivement). Ce mécanisme est illustré par la figure 9.

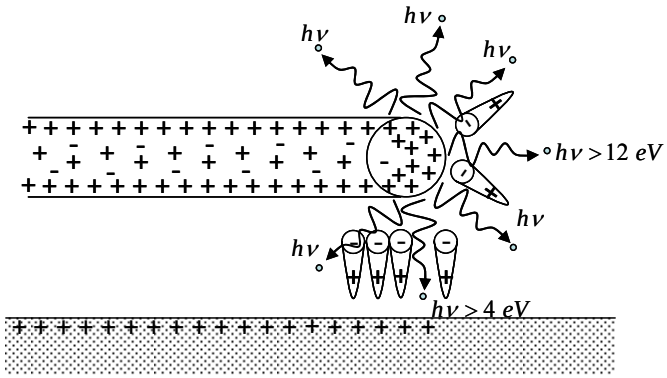


Figure 9. Représentation schématique du mécanisme de propagation d'une décharge filamentaire à l'interface gaz/surface isolant.

De plus, ces résultats permettent une interprétation physique du facteur de qualité. Les décharges de surface obtenues avec une alimentation haute tension « pulsée » :

- se propagent sur de plus longue distance car sont déclenchées pour des valeurs de champ élevées. La propagation sur une longue distance, impliquant donc un volume

d'air plus important est cohérent avec une production accrue d'oxygène atomique. D'un point de vue électrique, ceci correspond à des amplitudes d'impulsion de courant plus élevées.

- Une interface importante canal ionisé/surface isolante conduirait à une efficacité d'attachement électronique supérieure, impliquant non seulement le gaz mais aussi la surface, réduisant alors d'une façon très significative la durée de l'impulsion de courant.

L'association de ces deux mécanismes conduit à l'obtention d'un facteur de qualité de valeur élevée traduisant dans ces expériences une production d'ozone accrue à charge impulsionnelle donnée.

2. Prise en compte des phénomènes thermiques

Le couplage électrique/chimique a été abordé dans le chapitre précédent par l'introduction d'une grandeur électrique, la charge impulsionnelle (ou courant impulsionnel), permettant en géométrie pointe - plan, de lier de façon proportionnelle la production d'ozone à cette grandeur, indépendamment des dimensions de l'intervalle gazeux et du type alimentation électrique. L'introduction du facteur de qualité a par ailleurs permis d'interpréter l'écart à cette règle, dans le cas spécifique d'une décharge « pulsée » se développant en surface d'un isolant. Lors de ces études, l'aspect thermique avait été soigneusement tenu à l'écart par le choix des conditions expérimentales. Ce paramètre a spécifiquement fait l'objet des travaux qui suivent.

Des mesures, résolues dans le temps, de température de plasma réalisées par spectroscopie d'émission couplées à des mesures d'intensité lumineuse émise ont montré, dans le cas du streamer, que deux phases pouvaient être distinguées [20]:

- le passage du streamer (onde d'ionisation) marqué par une augmentation transitoire de la température (de l'ambiante à 380 K) correspondant au « primary streamer », suivie d'un retour rapide (moins de 20 ns) à l'ambiante,
- le développement du canal, phase beaucoup plus longue, correspondant au « secondary streamer » pendant laquelle la température passe par un maximum (400 K) puis décroît plus lentement (au moins 50 ns).

Les auteurs ont alors conclu que le refroidissement local rapide de la zone de propagation du streamer ne pouvait être attribué à un mécanisme de conduction thermique du gaz, mécanisme lent qui dans ce cas nécessiterait environ 1 µs, mais plutôt à un phénomène d'expansion adiabatique résultant du passage du streamer [21]. Malgré ce mécanisme de relaxation rapide, il est évident que la température atteinte transitoirement lors de la propagation du streamer a un impact, même indirect, sur les cinétiques réactionnelles amorcées lors de cet événement. Le problème est de déterminer quel est le volume réactionnel et comment peut se distribuer l'énergie thermique issue du développement de la décharge. Nous avons choisi deux voies d'investigation : (i) l'étude du couplage électrique/thermique, avec notamment la prise en compte de l'influence de la fréquence d'alimentation électrique, et (ii) l'étude du couplage thermique/chimique avec pour critère la cinétique de formation de l'ozone.

2.1 Couplage électrique/thermique

Dans la même géométrie que celle utilisée lors des travaux de Marode *et al.* (pointe-plan), mais en présence d'un isolant solide, c'est-à-dire dans le cas des décharges sur barrière diélectrique, des mesures de température de plasma ont été effectuées par méthode spectroscopique non résolues dans le temps (accumulation sur 10 secondes). Dans ces conditions, les valeurs de température obtenues sont représentatives d'un régime permanent. Lors de mesures effectuées sur ce type de dispositif avec une tension appliquée sinusoïdale moyenne fréquence (63 kHz), des valeurs de température T_{pl} élevées par rapport à l'ambiante ont été observées (jusque 2000 K). La figure 10 illustre l'impact sur la température de plasma (figure 10(a)) de l'apparition d'une impulsion supplémentaire de courant par cycle (impulsion I_2 de la figure 10(b)). Cette impulsion supplémentaire I_2 de forte amplitude à été obtenue à tension appliquée constante par modification de la teneur en vapeur d'eau de l'atmosphère de décharge. L'augmentation de température T_{pl} de 500 K est significative. Bien sûr, cet événement se traduit par une augmentation de la puissance moyenne P dissipée dans le système (dont le courant actif est une image puisque $I_{act} = P/V_{efficace}$). Mais cette puissance moyenne est-elle le bon critère pour décrire le comportement thermique de la décharge ?

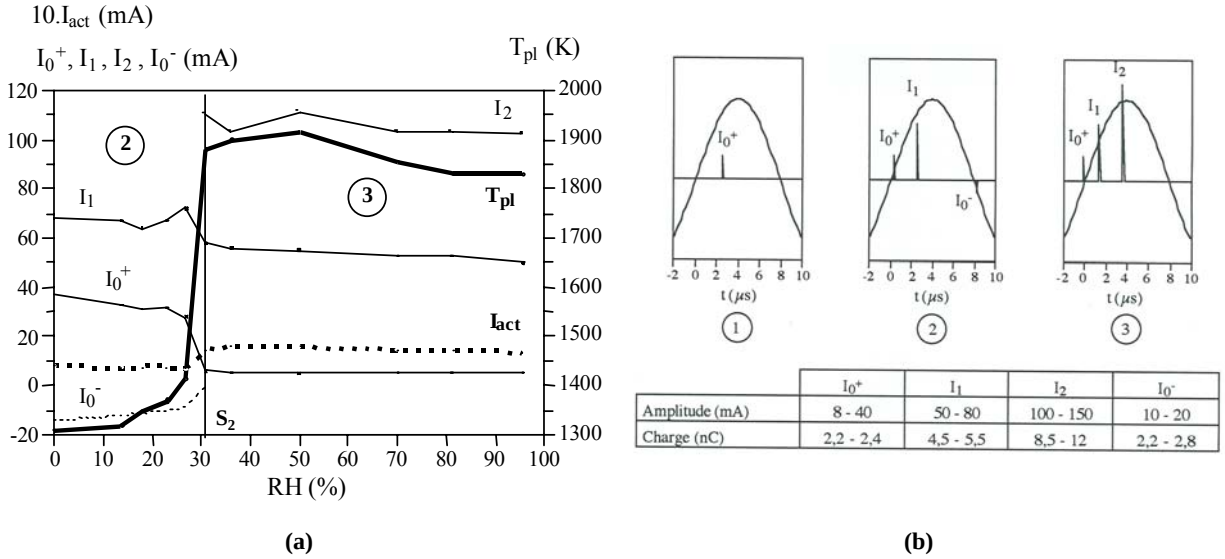


Figure 10. Evolution du courant actif de décharge I_{act} et de ses composantes impulsionnelles ainsi que de la température de plasma T_{pl} en fonction de l'humidité relative. Réacteur pointe-plan, tension appliqué sinusoïdale 63 kHz d'amplitude constante (8,75 kV crête). d =6 mm, diélectrique SiO_2/Al_2O_3, air sec D = 60 L/h. [P-4]

La puissance peut être modulée par la fréquence et l'amplitude du signal de tension appliqué à la pointe. Ainsi, avec un dispositif expérimental identique, une même gamme de puissance peut être explorée pour des signaux de fréquence différente. Dans l'exemple de la figure 11, à

même valeur de puissance dissipée dans la décharge, une température de plasma (mesurée par spectroscopie d'émission au niveau de la pointe) plus élevée est atteinte dans le cas de la fréquence la plus élevée. On observe donc qu'à puissance constante, bien que l'énergie dissipée par cycle à 48 kHz soit trois fois inférieure à celle dissipée à 16 kHz, la température mesurée à 48 kHz est plus élevée. L'effet de récurrence de développement de décharges filamentaires dans le même volume semble donc contribuer fortement au processus de chauffage local du gaz.

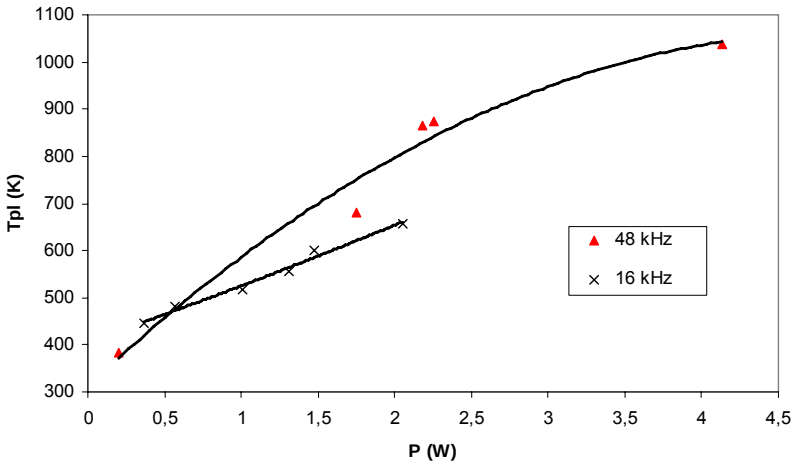


Figure 11. Températures de plasma T_{pl} comparée pour deux fréquence de tension sinusoïdale appliquée à la pointe Réacteur pointe-plan, d =2 mm, diélectrique SiO_2/Al_2O_3, air sec D = 100 L/h.

Par définition, la mesure de température par spectroscopie d'émission ne peut intervenir que lors de la phase émissive maximum, c'est-à-dire lors du « secondary streamer ». C'est uniquement durant cette phase qu'une mesure est possible, phase correspondant également au dépôt d'énergie dans le système (intervalle gazeux et plan diélectrique) : il s'agit donc à la fois d'une source et d'une sonde de mesure. Entre deux décharges filamentaires (impulsions de courant du point de vue de la mesure électrique), l'évolution de la température du système est inconnue, et un retour à la température ambiante (comme décrit par Marode *et al.* dans [20]) n'est pas nécessairement la règle quelles que soient les conditions opératoires. Ainsi, il est raisonnable de considérer qu'un refroidissement de l'intervalle gazeux de décharge jusque l'ambiante ne pourra être obtenu que si le temps de repos entre deux décharges successives le permet. Dans le cas contraire, un processus thermique cumulatif prend place, freiné par les mécanismes dissipatifs jusqu'à l'obtention d'un état quasi stationnaire, qualifié plus haut de régime permanent, et correspondant aux conditions dans lesquelles ont été effectuées les mesures des figures 10 et 11. Cette phase dynamique est illustrée dans la section 2.3.

Soulignons que le temps de repos entre deux décharges successives est dans nos conditions expérimentales gouverné par la fréquence du signal de tension.

2.2 Approche acoustique.

Rappelons que dans cette section, le volume gazeux considéré se limite à la colonne de gaz dans laquelle se développent par intermittence les décharges filamentaires. Ce chauffage intense est suivi par un refroidissement de la colonne de gaz en deux phases successives :

- une phase de relaxation rapide de type expansion adiabatique [21],
- une phase lente de refroidissement faisant essentiellement appel à un mécanisme de conduction thermique du gaz.

Une étude théorique a été publiée en 1984 [22] sur l'émission acoustique des arcs électriques à pression atmosphérique. Parmi les différents mécanismes conduisant à la création d'ondes acoustiques (transfert de quantité de mouvement, transfert d'énergie, transfert de masse), les auteurs ont considéré le transfert d'énergie, et plus particulièrement le transfert d'énergie thermique dans le cas des arcs. L'amplitude des ondes acoustiques émises A_p a par conséquent été corrélée à l'énergie transférée à la décharge selon l'équation :

$$A_p = K \times \frac{M}{k_B T} \times \frac{\partial H}{\partial t}$$

où M est la masse de gaz dans lequel se développe l'arc, T est la température initiale de cette masse de gaz dans laquelle se développe l'arc, k_B est la constante de Boltzmann et K est un coefficient empirique. Au terme $\partial H / \partial t$, a été substitué le terme $\gamma . \partial P / \partial t$ où P est la puissance injectée et γ le ratio de chaleur spécifique ($C_p / C_v = 7/5$ pour les gaz diatomiques) :

$$A_p = K \times \frac{M}{k_B T} \times \gamma \frac{\partial P}{\partial t}$$

Cette nouvelle expression a été expérimentalement validée dans le cas de l'arc. Dans le cas de la décharge couronne, le courant moyen de décharge I est approximativement proportionnel à la puissance sur la gamme de tension correspondant au régime auto-entretenu. Adaptée à ce type de décharge, la relation précédente devient :

$$A_p = K' \times \frac{M}{k_B T} \times \gamma \frac{\partial I}{\partial t}$$

Dans cette équation, T est la température du gaz dans lequel se développe le streamer, c'est-à-dire à l'issue de la phase de refroidissement succédant à la décharge précédente. Sur l'axe pointe-plan sur lequel est centrée la colonne de gaz, deux extrema de température sont donc considérés : la température de plasma T_{pl} notée $(T_{in})_{max}$ et la température du gaz après refroidissement, à l'instant même du déclenchement de la décharge suivante, notée $(T_{in})_{min}$.

Si de plus, on prend en compte le fait que dans nos expériences, les temps de montée et durée d'impulsions de courant étaient similaire, l'expression suivante est obtenue :

$$A_p = K'' \times \frac{M}{k_B (T_{in})_{\min}} \times I_{\max}$$

D'un point de vue physique, l'onde acoustique émise correspond à une surpression locale se propageant de façon *a priori* isotrope, liée au phénomène d'expansion adiabatique proposé par Marode [21], et issue du transitoire de température rapide lors du passage du streamer ainsi qu'à l'établissement du canal. La figure 12 illustre ce phénomène intervenant ici entre deux impulsions de courant successives donnant lieu à deux trains d'ondes acoustiques associées, mesurées à l'aide d'un microphone affleurant à distance au niveau du plan diélectrique. Sur cette figure, seule la première arche du signal acoustique est significative (indiquée par la flèche), les suivantes dans le même train d'ondes sont dues à des réflexions sur les parois du réacteur. En première approximation, un certain lien de proportionnalité semble apparaître entre les amplitudes d'impulsions de courant et d'ondes acoustiques associées.

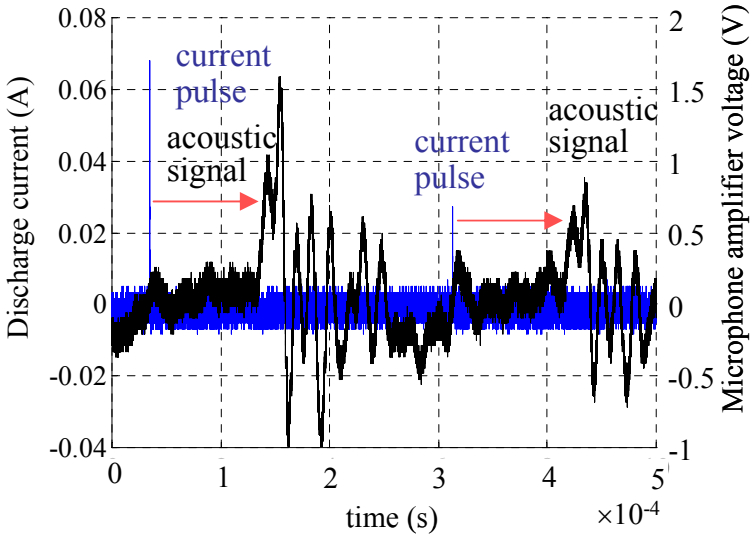


Figure 12. Signal de courant de décharge et signal acoustique associé. Décharge en air ambiant, tension crête 6,4 kV, F = 3,5 kHz. Rapport d'amplification du microphone : A_p (Pa) = 2,61 x microphone voltage amplifier (V)

Cette relation de proportionnalité entre A_p et $I_{\max}$ est expérimentalement vérifiée à 3,5 kHz (figure 13(a)) jusqu'à $I_{\max} = 140mA$. A cette fréquence, le temps de relaxation (inverse de la fréquence *F*) est considéré suffisant (≈ 280 µs) pour un retour à la température ambiante même pour une amplitude $I_{\max} = 225mA$, justifiant ainsi la surpression de 5 Pa correspondant à cette valeur de $I_{\max}$ obtenue par extrapolation linéaire sur la figure 13(a)). Par ailleurs,

l'ordonnée à l'origine non-nulle de la droite caractéristique $A_p = f(I_{\max})$ à 3,5 kHz provient du fait qu'à tension croissante, les impulsions négatives de Trichel surviennent avant les streamers, constituant ainsi une source d'émission acoustique non-comptabilisée dans $I_{\max}$ (ce phénomène est bien moins perceptible à fréquence élevée). Enfin, on observe un fléchissement des caractéristiques $A_p = f(I_{\max})$ obtenues pour des fréquences plus élevées (15, 28 et 48 kHz en figure 13(a)) suggérant que la température $(T_{in})_{\min}$ augmente, le temps de relaxation fixé par la fréquence étant insuffisant pour permettre un refroidissement à l'ambiante de la colonne de gaz entre deux streamers. Par conséquent, la masse de gaz *M* ne peut plus être considérée constante. L'équation précédente est alors modifiée en utilisant la loi de Boyle-Mariotte (approximation des gaz parfaits), $M = \frac{P_a \times M_{mol}}{k_B N_A} V \times \frac{1}{(T_{in})_{\min}}$ avec une masse molaire $\mathrm{M}_{\mathrm{mol}} = 28{,}959\,\mathrm{g/mole}$ pour l'air, donnant ainsi :

$$A_p = K''' \times V \times \frac{1}{(T_{in})_{\min}^{\ 2}} \times I_{\max}$$

Dans cette équation, le terme constant K''' comprend la pression atmosphérique P_a, la masse molaire de l'air $\mathrm{M}_{\mathrm{mol}}$, le nombre d'Avogadro N_A et la constante de Boltzmann k_B.

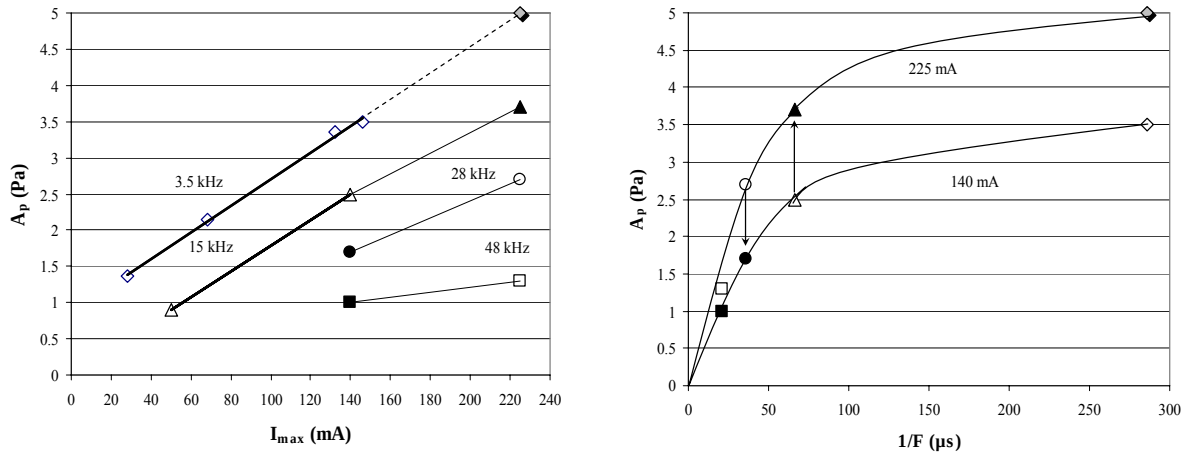
Rappelons que le générateur haute tension « pulsé » délivre en fait une pseudo-sinusoïde de période interne fixe ≈ 20 µs pulsée à fréquence variable. Quelle que soit la fréquence de pulsation, une impulsion unique de courant (cf. tableau 1) est obtenue, parfois accompagnée sous tension élevée de deux impulsions de moindre amplitude. Il a donc été possible d'obtenir des impulsions de courant d'amplitude comparable (marge de 5%) sur la plage de fréquence étudiée. L'évolution de l'amplitude de l'onde acoustique en fonction de la fréquence (inverse du temps de relaxation), pour deux valeurs de $I_{\max}$ fixées, a pu être décrite (bien que sommairement en figure 13(b)), mettant en évidence qu'une valeur voisine d'amplitude d'onde acoustique pouvait être issue d'impulsions de caractéristiques différentes, *e.g.* :

- $A_p = 2{,}5Pa$ pour des impulsions d'amplitude $I_{\max} = 140mA$ séparées par des temps de relaxation de l'ordre de 67 µs,
- $A_p = 2{,}7Pa$ pour des impulsions d'amplitude $I_{\max} = 225mA$ séparées par des temps de relaxation de l'ordre de 36 µs.

Considérant que le temps de relaxation entre deux impulsions successives à 3,5 kHz est suffisant pour obtenir un refroidissement complet de la colonne gazeuse (comme l'atteste la

relation linéaire de la figure 13(a)), l'expression précédente devient dans ce cas de référence : $A_{p0} = K''' \times V_0 \times \frac{1}{((T_{in})_{\min})_0^{\,2}} \times I_{\max}$, où A_{p0} est l'amplitude de l'onde acoustique émise lors du développement de la décharge filamentaire dans une masse de gaz de volume V_0 à température ambiante $((T_{in})_{\min})_0$. Il est alors possible, à $I_{\max}$ constant, d'évaluer la température du gaz dans lequel se propage la décharge par le rapport d'amplitude des ondes acoustiques émises dans le cas étudié et dans le cas de référence :

$$(T_{in})_{\min} = ((T_{in})_{\min})_0 \times \sqrt{\frac{V}{V_0}} \times \sqrt{\frac{A_{p_0}}{A_p}}$$



(a) **(b)**

Figure 13. Amplitude de l'onde acoustique A_p en fonction **(a)** de l'amplitude des impulsions de courant I_{max} et **(b)** du temps de relaxation (1/F) entre deux impulsions successives. Point blancs : des résultats expérimentaux ; points noirs de la figure **(a)** déduits de la figure **(b)**.

Dans nos calculs, le rapport $\frac{V}{V_0}$ a été considéré unitaire, conduisant à une sous-évaluation des valeurs de température ainsi estimées. Entre les deux extrema $(T_{in})_{\min}$ et $(T_{in})_{\max}$ dans la colonne de gaz, le déclin de température a été modélisé en considérant la dissipation de chaleur à partir d'un cylindre homogène en température par une méthode de différences finies de type Crank-Nicholson : $\frac{\partial T_{in}}{\partial t} = \chi\left(\frac{1}{r}\left(\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial T_{in}}{\partial r}\right)\right)\right)$

où χ représente le coefficient de diffusion thermique (valeur comprise entre 4,92 10^{-5} et 1,61 10^{-4} $m^2.s^{-1}$ en fonction de la température initiale, c'est-à-dire la température de plasma $(T_{in})_{\max}$), et r la coordonnée radiale. La figure 14 a ainsi été réalisée, le temps $t = 0$

correspondant au développement du streamer, et la température T_{in} associée, à la valeur mesurée par méthode spectroscopique dans le plasma ; au temps de relaxation $t = 1/F$ est associée T_{in} estimée par méthode acoustique. Le détail de la figure centré sur 15 µs sera exploité dans la section suivante.

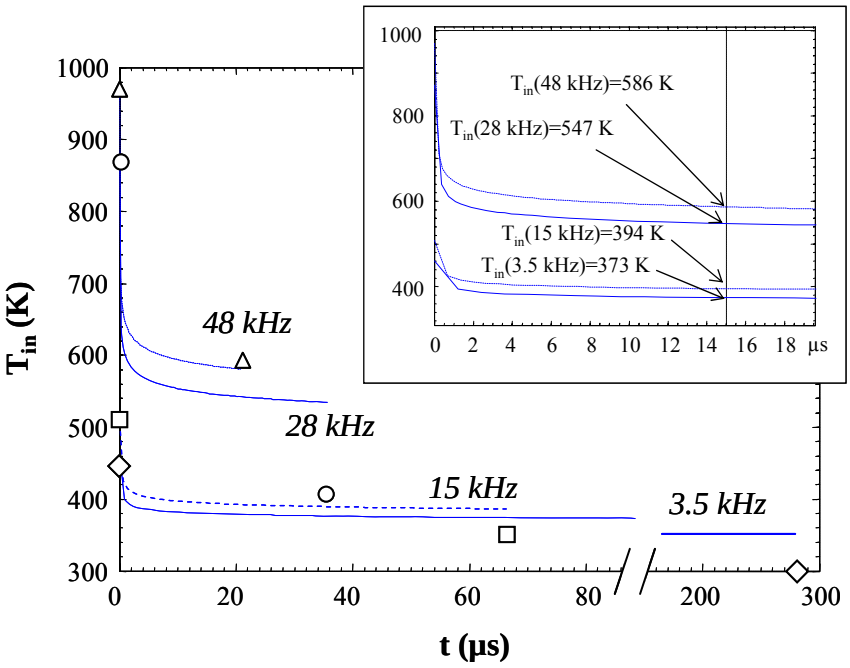


Figure 14. Déclin de température après passage du streamer (t=0) en fonction du temps de relaxation. Points expérimentaux (obtenus pour I_{max}=225 mA) et simulation numérique par méthode de différences finies (lignes).

2.3 Couplage thermique/chimique – notion de volume réactionnel

Ce chauffage aura bien sûr une incidence sur les cinétiques réactionnelles. A titre d'exemple, la figure 15(a) présente l'évolution de la composition de l'effluent de décharge en regard de la température du plasma dans un cas moyenne fréquence (63 kHz). Il est remarquable d'observer sur cette figure que le maximum de production d'ozone est obtenu pour une température de plasma de $(T_{in})_{\max} = 900$ K. En effet, compte-tenu des cinétiques de formation/destruction de l'ozone, une production nette de cette molécule dans un milieu gazeux à 900 K est impossible. Si la température de plasma donne une indication du chauffage local et transitoire de la colonne gazeuse dans laquelle se développe le streamer, la valeur de température à considérer pour les cinétiques réactionnelles n'est pas celle-ci. Dans le cas de figure 15(a), les mesures d'espèces gazeuses ont été réalisées en régime permanent (puissance, température dans le plasma et concentrations des produits gazeux stables dans le temps). Par contre, la figure 15(b) illustre la dynamique de « mise à l'équilibre » du réacteur,

l'instant $t = 0$ correspondant à la mise sous tension du système, cette tension étant maintenue pendant toute la durée de l'expérience. La température de plasma T_{pl} $(=(T_{in})_{max})$ est alors une grandeur rendant compte du comportement électrique et thermique du système. En effet, pendant cette phase, (i) la colonne de gaz et la surface du diélectrique subissent un chauffage, modifiant ainsi leur conductivité, se traduisant par une augmentation du courant actif de décharge (puissance moyenne) et donc par voie de conséquence de la température du plasma, (ii) le chauffage du gaz a également pour conséquence l'évolution des cinétiques chimiques, traduite par l'évolution des concentrations relatives d'ozone et d'oxydes d'azote visible sur la figure 15(b).

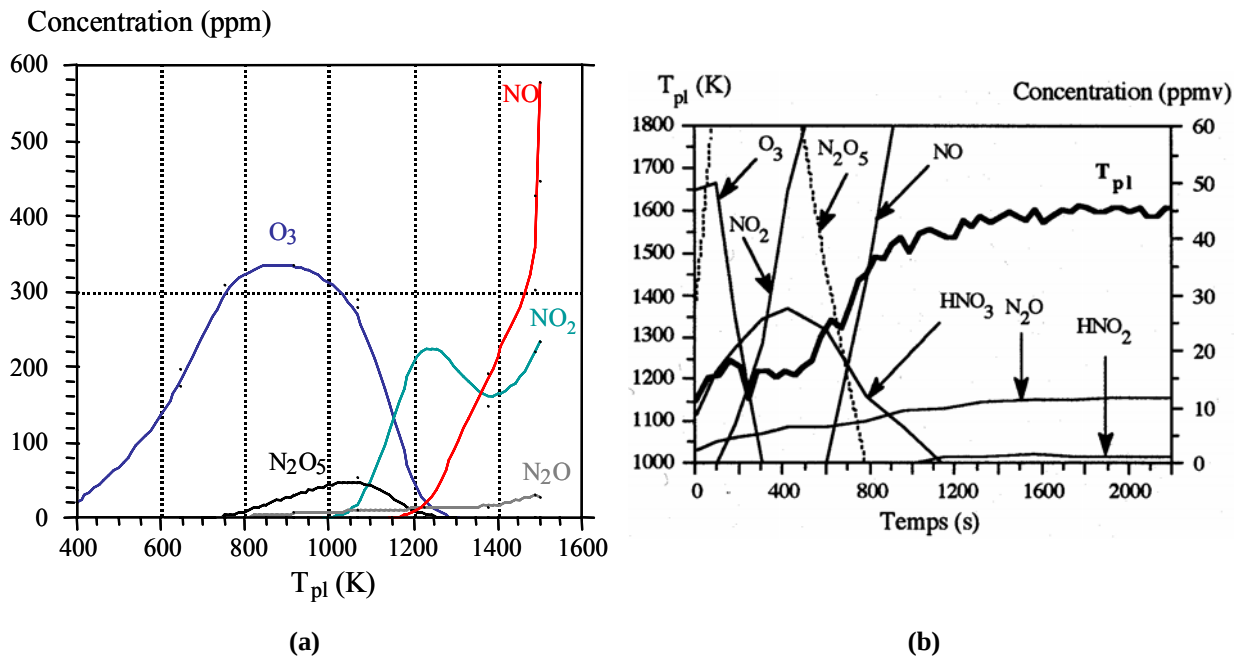
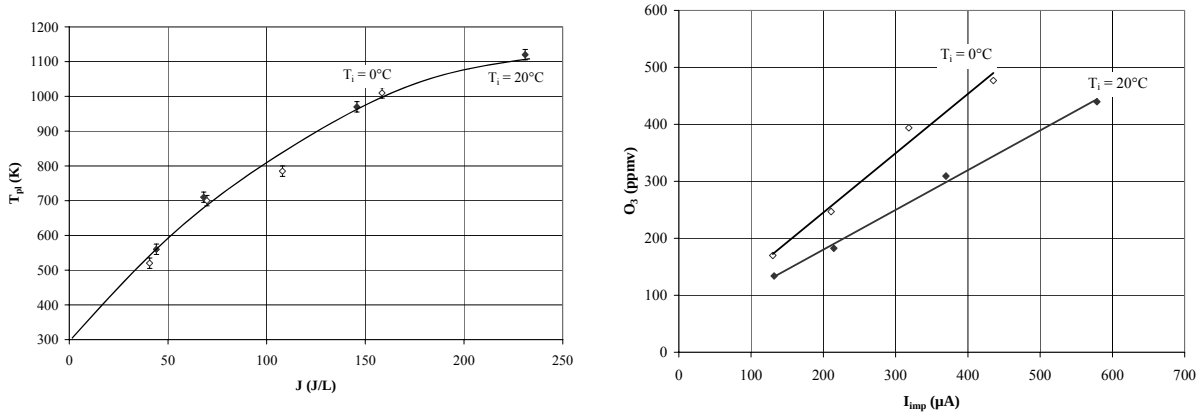


Figure 15. Evolution des espèces générées par la décharge **(a)** en régime permanent en fonction de la température du plasma [P-3] **(b)** en régime transitoire en fonction du temps, la tension appliquée étant maintenue constante [Thèse E. Odic]. Réacteur pointe-plan, diélectrique SiO_2/Al_2O_3,d = 6 mm, air sec, D = 30 L/min, F = 63 kHz sinusoïdal. Mesures de température (T_{pl}) obtenues par spectroscopie d'émission sur le second système positif de N_2 (températures rotationnelles). Espèces gazeuses détectées et quantifiées par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier.

Une autre expérience consiste à modifier la température de l'air reconstitué introduit dans le réacteur. La figure 16 présente les résultats obtenus à température ambiante et à 0°C. Les caractéristiques électriques sont identiques dans les deux cas et à même puissance dissipée dans la décharge, une même température de plasma est observée. En revanche, la caractéristique linéaire liant la concentration en ozone au courant impulsionnel I_{imp} voit sa pente augmenter au refroidissement du gaz plasmagène. La cinétique réactionnelle à donc été modifiée par un facteur thermique autre que la température du plasma. Ces résultats

permettent d'établir que **les réactions de formation de l'ozone n'interviennent majoritairement pas pendant le développement du streamer (phase émissive) dans la colonne gazeuse.** Elles peuvent par contre prendre place dans ce même volume entre deux décharges successives.



(a) **(b)**

Figure 16 : Evolutions comparée entre gaz à température ambiante et gaz à 0°C **(a)** de la température de plasma en fonction de la densité d'énergie, **(b)** de la production d'ozone en fonction du courant impulsionnel. Réacteur pointe-plan, SiO_2/Al_2O_3, d = 2 mm, air sec, D = 100 L/h, F = 48 kHz, signal de tension sinusoïdal.

En utilisant les réactions de formation et destruction de l'ozone présentées ci-dessous (tableau 4), une simulation a été effectuée, présentant l'évolution de la concentration en ozone dans le volume réactionnelle, que l'on peut dénommer « gaine réactionnelle », en fonction de la température (que l'on considère distribuée de façon homogène) dans cette gaine. En accord avec la littérature [23] un temps de résidence de 15 µs a été considéré nécessaire à la formation de l'ozone. La même durée a été allouée à la destruction de l'ozone formé.

Tableau 4. Réactions et constantes cinétiques associées prises en compte pour le modèle.

$O + O_2 + N_2 \rightarrow O_3 + N_2$	$k = 5{,}58.10^{-29}.T^{-2}$ $cm^6.molec^{-2}.s^{-1}$	[9]
$O + O_2 + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$	$k = 8{,}6.10^{-31}.T^{-1.25}$ $cm^6.molec^{-2}.s^{-1}$	[9]
$O_3 + N_2 \rightarrow O + O_2 + N_2$	$k = 2{,}1.10^{-5}.T^{-1.35}$ $\exp(-12300/T)$ $cm^3.molec^{-1}.s^{-1}$ (*)	[24]
$O_3 + O_2 \rightarrow O + O_2 + O_2$	$k = 7{,}3.10^{-10}$ $\exp(-11400/T)$ $cm^3.molec^{-1}.s^{-1}$	[10]
$O + O_3 \rightarrow O_2(a) + O_2$	$k = 10^{-11}.\exp(-2300/T)$ $cm^3.molec^{-1}.s^{-1}$	
$O + O_3 \rightarrow O_2(b) + O_2$	$k = 8.10^{-12}.\exp(-2060/T)$ $cm^3.molec^{-1}.s^{-1}$	

(*) si 1500 < T < 10000 K

La simulation montre que pour une température de 500 K, la concentration en ozone obtenue correspond à 10 % de celle à 300 K. A partir de 580 K, la production nette d'ozone est négligeable. En considérant la valeur minimale de température dans la gaine réactionnelle,

c'est-à-dire $(T_{in})_{\min}$, obtenue par méthode acoustique, on obtient pour une fréquence de fonctionnement de 48 kHz et un $I_{\max}$ de 225 mA : 586 K (cf. figure 14). A cette fréquence, et ce niveau d'amplitude d'impulsion $I_{\max}$, le courant impulsionnel I_{imp} est de 130 µA. La concentration en ozone correspondante, à température ambiante est de 130 ppm (cf. figure 16(b)).

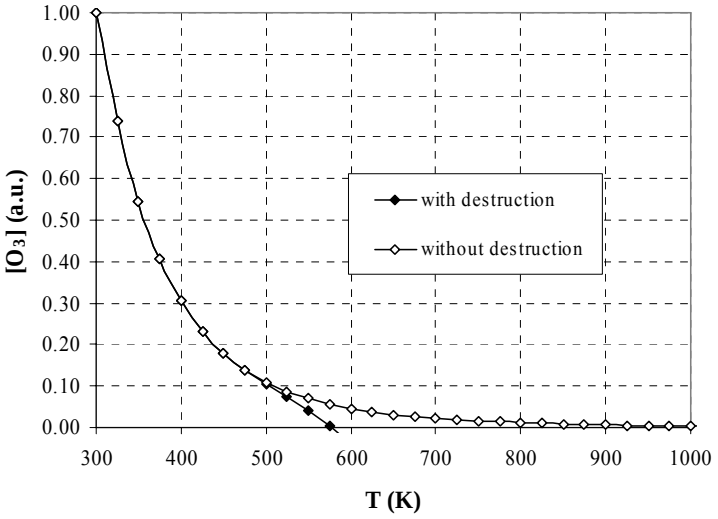


Figure 17. Concentration en ozone normalisée (unités arbitraires a. u.) en fonction de la température de la gaine réactionnelle. Temps de résidence fixé : 15 µs.

La contradictoire entre ces résultats suggère que les **réactions de formation et destruction de l'ozone peuvent prendre place dans un volume réactionnel dont les dimensions excèdent celles de la colonne de gaz ou gaine**. Ce volume réactionnel sera défini par la vitesse de diffusion de l'oxygène atomique et son temps de vie.

3 Conclusion

Ce travail a permis, dans le cadre des décharges sur barrière diélectrique à pression atmosphérique de définir un critère électrique, le courant impulsionnel (ou charge impulsionnelle) décrivant de façon « robuste » la production d'ozone dans l'air. Dans le cas spécifique des décharges de surface obtenues par application d'un signal de tension à front de montée relativement court, il est montré que l'allure des impulsions de courant est modifiée, cette modification étant quantifiée par l'introduction du « facteur de qualité » et reliée à la production d'ozone. Une interprétation physique de ce phénomène est proposée, faisant appel

à la loi de Toepler. Les aspects thermiques ont été abordés par utilisation de méthodes spectroscopique pendant le développement de la décharge, et acoustique en fin de relaxation de la gaine gazeuse. L'émission d'ondes acoustique a été étudiée et interprétée au regard des travaux antérieurs effectués sur l'arc électrique. La confrontation des résultats expérimentaux avec les cinétiques chimiques de production nette d'ozone a permis de démontrer que ces réactions prenaient majoritairement place dans un volume réactionnel plus large que la gaine gazeuse « traversée » transitoirement par la décharge.

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre d'une thèse, et ont donné lieu à :

- trois publications dans des revues internationales avec comité de lecture,
- une publication dans une revue nationale avec comité de lecture,
- quatre publications dans des congrès internationaux avec comité de lecture.

L'ensemble des résultats obtenus a été utilisé pour les autres thèmes de recherche, notamment en ce qui concerne la réactivité en phase hétérogène lors de l'interaction directe ou indirecte plasma / surface.

Enfin, une valorisation industrielle des résultats a été effectuée, via des contrats de recherche portant sur l'optimisation d'ozoneurs industriels, et la détection de décharges partielles sur matériels moyenne tension dans un but de maintenance prédictive par identification des espèces gazeuses.

B. Réactivité chimique en phase homogène – cas spécifique des mélanges humides

Ce travail s'inscrit dans une approche « procédé » des réacteurs à décharges électriques produisant un plasma froid, c'est-à-dire un plasma hors équilibre thermodynamique. Il est bien connu que, dans le cas de l'air, la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère de décharge induit des modifications au niveau des cinétiques réactionnelles en phase homogène. L'impact de l'introduction de vapeur d'eau a également des conséquences sur les caractéristiques électriques de la décharge, induites par une chute de mobilité des ions gazeux (formation de « clusters ») et une augmentation de la conductivité de surface des matériaux isolants mis en œuvre dans le réacteur plasma DBD [P-4]. Au niveau réactionnel, la perturbation liée à la présence d'eau a pour origine la formation des radicaux H et OH par dissociation de la vapeur d'eau. Le radical OH présente un intérêt majeur pour les applications nécessitant une action d'oxydation avancée de composés, qu'il s'agisse :

- de composés organiques volatils (COV) dans le cas d'une application de dépollution en phase gazeuse (cf. figure 18 où l'on constate l'augmentation du taux de conversion du polluant initial lors des essais en présence de vapeur d'eau),
- de substrats solides dans le cas du traitement de surface, et notamment de la décontamination de surface.

En effet, comme l'illustre le tableau 5, le potentiel d'oxydation de OH est particulièrement élevé.

Tableau 5. Potentiel d'oxydation de différentes espèces

Espèces	***Potentiel d'oxydation (V)***
F_2	3,06
OH	**2,8**
O	2,42
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
HOO	1,70
HClO	1,49
Cl	1,36

Le rôle du radical OH est également revendiqué pour l'action oxydante des procédés à décharges électriques impulsionnelles en solution aqueuse, étudiés dans un but de dépollution ou de décontamination biologique d'effluents liquides [7].

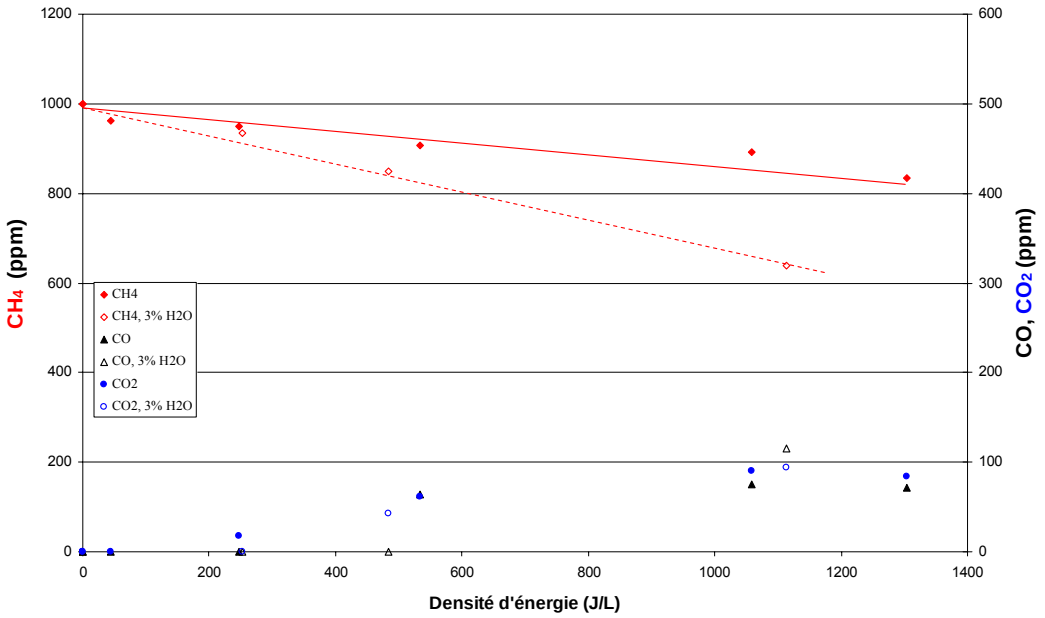


Figure 18. Oxydation du méthane par procédé plasma froid à pression atmosphérique en présence ou absence de vapeur d'eau (3% Vol.). Réacteur DBD, D = 2 L/min, P : 0-70 W [Thèse A. Mfopara].

C'est pour ces raisons que nous avons orienté nos recherches sur les décharges en milieu humide. Deux indicateurs ont été choisis : l'émission du radical OH dans la décharge, et la production nette de peroxyde d'hydrogène. Deux types de mélanges gazeux ont été étudiés : (i) mélange azote / oxygène / vapeur d'eau et (ii) mélange argon / vapeur d'eau.

1. Etude des produits gazeux stables de décharge électrique en air humide

Les produits stables de décharge électrique dans l'air sec sont l'ozone et les oxydes d'azote. En considérant également les espèces métastables, une autre espèce oxydante produite par la décharge dans l'air est l'oxygène moléculaire singulet. L'état excité le plus stable est l'oxygène O_2 ($^1\Delta g$) dont la durée de vie est de 5 ms à pression atmosphérique [25]. La molécule O_2 ($^1\Sigma g^+$) est moins stable (durée de vie ≈ 2 ns). Ozone et oxydes d'azote sont produits en proportions différentes suivant le régime de décharge (arc, décharge pré-disruptive), et au sein d'un même régime de décharge suivant le conditionnement thermique du volume réactionnel (cf. chapitre A figure 15). La présence de vapeur d'eau conduit non

seulement à une modification des cinétiques réactionnelles concernant ces espèces gazeuses, mais donne également lieu à la formation de nouveaux produits.

1.1 Produits majeurs de décharge

En première approximation, la dissociation de la molécule d'eau par impact électronique peut être décrite par :

$H_2O + e \rightarrow OH + H + e$ $\sigma_{max} = 6{,}6.10^{-18}$ cm^2 (1)

Mais la réaction avec l'oxygène atomique et l'azote moléculaire dans leur état excité est également possible dans l'air :

$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$ $k = 2{,}19.10^{-10}$ cm^3.molecule^{-1}.s^{-1} (2)

$N_2(A^3\Sigma_u^+) + H_2O \rightarrow N_2 + OH + H$ (3)

Dans tous les mécanismes considérés, le radical OH est produit.

Ainsi, la production nette d'ozone est réduite, par destruction de l'ozone formé, d'une part, via un mécanisme catalytique impliquant OH [26] :

$O_3 + OH \rightarrow HO_2 + O_2$ $k = 1{,}9.10^{-12}\exp(-1000/T)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (4)

$O_3 + HO_2 \rightarrow OH + 2O_2$ $k = 1{,}4.10^{-14}\exp(-600/T)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (5)

conduisant à la réaction bilan : $2O_3 \rightarrow 3\ O_2$, et, d'autre part, via un mécanisme mettant en jeu le radical H :

$O_3 + H \rightarrow OH + O_2$ $k = 11.10^{-11}.\exp(-480/T)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (6)

$O_3 + H \rightarrow HO_2 + O$ $k = 10^{-11}.\exp(-480/T)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (7)

La consommation du radical oxygène impliqué dans la réaction de formation de l'ozone contribue également à la réduction de sa production par la réaction (2) et [NIST "chemical kinetics database " http://kinetics.nist.gov/index.php] :

$O + OH \rightarrow H + O_2$ $k = 2{,}4.10^{-11}.\exp(110/T)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (8)

$O + HO_2 \rightarrow OH + O_2$ $k = 2{,}7.10^{-11}.\exp(224/T)$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} (9)

La formation d'oxydes d'azote (NO et NO_2) est également perturbée et conduit à la formation d'acides nitreux (HNO_2) et nitrique (HNO_3) [26] :

$OH + NO_2 + M \rightarrow HNO_3 + M$ $k = 2{,}6.10^{-30}(T/300)^{-2,9}$ cm^6.molécule^{-2}.s^{-1} (10)

$OH + NO + M \rightarrow HNO_2 + M$ $k = 7{,}4.10^{-31}(T/300)^{-2,4}$ cm^6.molécule^{-2}.s^{-1} (11)

Où M est un troisième corps (N_2 ou O_2).

Dans le cas de N_2O_5, le même type de réaction est observé [11] :

$N_2O_5 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_3$ $\quad$ $k = 5.10^{-21}$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} pour 300 K<T<800 K (12)

Avec en plus une réduction de son taux de formation par consommation de son intermédiaire réactionnel. En effet, le mécanisme majoritaire de formation de N_2O_5 est la réaction à trois corps [11] :

$NO_3 + NO_2 + M \rightarrow N_2O_5 + M$ $\quad$ k = 5,3.10-20T-4,1 cm^6.molécule^{-2}.s^{-1} (13)

Et NO_3 réagit avec les produits issus directement ou indirectement de dissociation de la vapeur d'eau et conduit à la formation de NO_2 et d'acide nitrique [27] :

$NO_3 + H \rightarrow NO_2 + OH$ $\quad$ $k = 1,1.10^{-11}$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} à T = 350 K [28] (14)

$NO_3 + OH \rightarrow NO_2 + HO_2$ $\quad$ $k = 2,3.10^{-11}$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} à T = 298 K (15)

$NO_3 + HO_2 \rightarrow NO_2 + O_2 + OH$ $\quad$ $k = 4,3.10^{-12}$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} à T = 298 K (16)

$NO_3 + HO_2 \rightarrow O_2 + HNO_3$ $\quad$ $k = 4,3.10^{-12}$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} à T = 298 K (17)

Il convient d'observer que la nature des acides formés est conditionnée par la nature des oxydes d'azote majoritaires dans le milieu, elle-même dépendante de la température du plasma (chapitre A couplages thermiques/chimiques).

La formation d'oxydes d'azote et d'acides associés peut être caractérisée en phase gazeuse par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). La figure 19 présente un spectre d'absorption obtenu dans l'effluent de sortie d'un réacteur DBD à pression atmosphérique, ce réacteur étant alimenté en « air sec » (HR ≤ 5%) ou en air saturé d'humidité (HR ≥ 95%). Cet exemple illustre qualitativement les tendances décrites plus haut par la présentation des principales cinétiques réactionnelles, à savoir :

- la chute de la production nette d'ozone,
- la chute de la production de N_2O_5,
- la favorisation de la formation de NO_2,
- l'apparition d'acide nitrique.

Une autre méthode consiste à collecter les espèces produites par la décharge par contact entre l'effluent de sortie du réacteur et une phase dispersée aqueuse (gouttes de 10 µl déposées sur une surface). Cette méthode, décrite en détails en section 1.2 de ce chapitre, permet de constater l'acidification de la phase aqueuse par mesures (i) de pH-métrie (utilisation d'une

microsonde) et (ii) de dosage des anions dissous (nitrite NO_2^- et nitrate NO_3^-) par électrophorèse capillaire et identification des concentrations en anions à celle des protons.

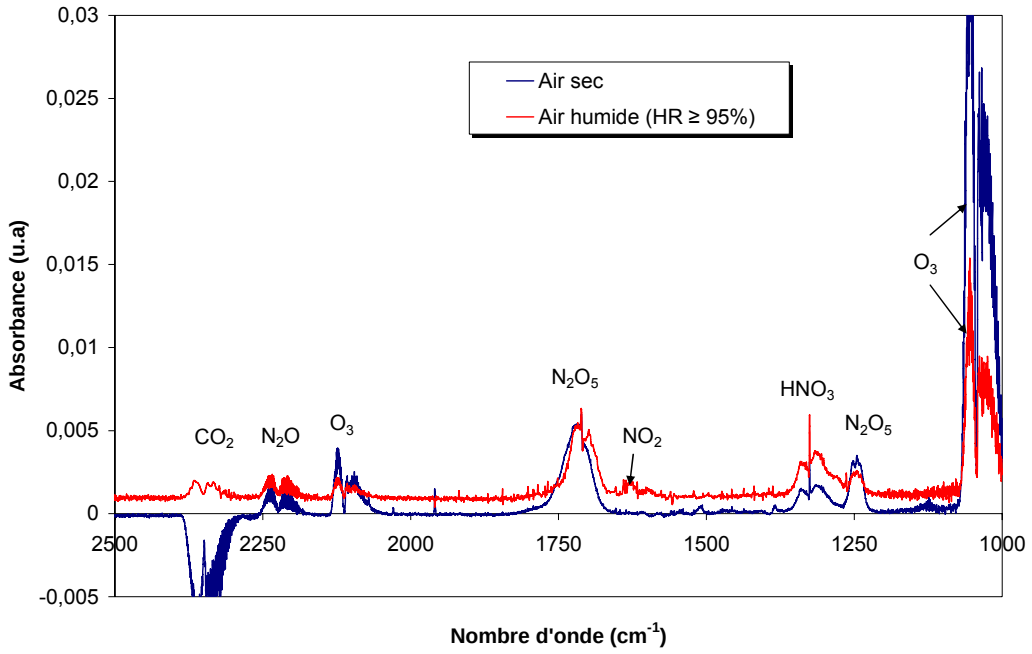


Figure 19. Spectre FTIR d'effluent de décharge en « air sec » (HR ≤ 5%) et air humide (HR ≥ 95%). Réacteur DBD pointe-plan ; d=2 mm, D=0,5 L/min, $V_{crête}$=6,5 kV, F=48 kHz.
« Air sec » : [O3]=400 ppm ; air humide : [O3]=120 ppm. [C-8].

Trois remarques doivent être faites concernant cette méthode :

- l'estimation de la concentration des espèces en phase gazeuse nécessite la prise en compte des constantes de Henry (tableau 6) et de la température de la phase aqueuse,
- la méthode est intégrative, les concentrations mesurées correspondant à l'accumulation des espèces dissoutes pendant la durée d'exposition de la phase aqueuse à l'effluent de décharge (le contact entre phase gaz et phase aqueuse devant être contrôlé),
- l'évaporation de la phase aqueuse durant l'exposition doit être mesurée et prise en compte.

La production d'oxydes d'azote et acides associés est illustrée par la figure 20 montrant que le pH de la phase de collection aqueuse passe de 6,2 à 1,8 en 15 minutes d'exposition à l'effluent de décharge. Dans ces conditions, la zone de collecte était à distance de la zone de décharge, toutes deux étant contenues dans une même enceinte ; l'atmosphère de décharge n'était alors pas exempte de vapeur d'eau. Cet exemple n'est donc que qualitatif, les contributions respectives de la dissolution de NO_2 et HNO_3 à l'acidification de la phase aqueuse n'ayant pu être distinguées.

Tableau 6. Constantes de Henry de quelques espèces gazeuses dans l'eau à 298K [29]

Espèces	***Constante de Henry (M.atm^{-1}) à 298K***
O_2	$1{,}3.10^{-3}$
NO	$1{,}9.10^{-3}$
O_3	$9{,}4.10^{-3}$
NO_2	1.10^{-2}
N_2O	$2{,}5.10^{-2}$
HNO_2	49
HNO_3	$2{,}1.10^{5}$
H_2O_2	$7{,}1.10^{4}$

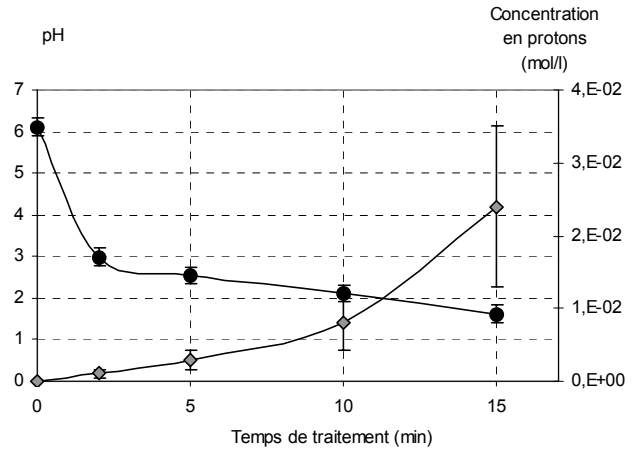


Figure 20. Acidification de gouttes d'eau au contact des effluents d'une décharge couronne dans un mélange gazeux O_2/N_2 – 20/80 pour différentes durées de traitement [Thèse S. Delaveau]

La production d'une autre espèce stable est conditionnée par la dissociation de la vapeur d'eau[2] : l'hydrogène moléculaire. En effet, le radical H peut réagir sur une molécule d'eau :

$$H + H_2O \rightarrow H_2 + OH \qquad k = 6{,}82.10^{-12}(T/298)^{1,6}\exp(-9721/T)\ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} \qquad (18)$$

$$2H + H_2O \rightarrow H_2 + H_2O \qquad k = 9{,}26.10^{-32}(T/298)^{-1}\ cm^6.molécule^{-2}.s^{-1} \qquad (19)$$

les produits directs et indirects de dissociation de l'eau se recombiner :

$$H + OH \rightarrow H_2 + O \qquad k = 6{,}86.10^{-14}(T/298)^{2,8}\exp(-1952/T)\ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} \qquad (20)$$

$$H + HO_2 \rightarrow O_2 + H_2 \qquad k = 7{,}11.10^{-11}\exp(-710/T)\ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} \qquad (21)$$

L'hydrogène moléculaire est effectivement produit par décharge électrique dans l'air humide, comme en atteste l'exemple de la figure 21, où est présentée l'évolution comparée de la concentration en ozone et hydrogène de l'effluent de sortie d'un réacteur DBD pour différents

[2] Constantes cinétiques : NIST "chemical kinetics database " http://kinetics.nist.gov/index.php

niveaux de tension appliquée. La concentration en ozone a été mesurée par FTIR et celle en hydrogène par chromatographie en phase gazeuse avec détecteur catharométrique (GC/TCD).

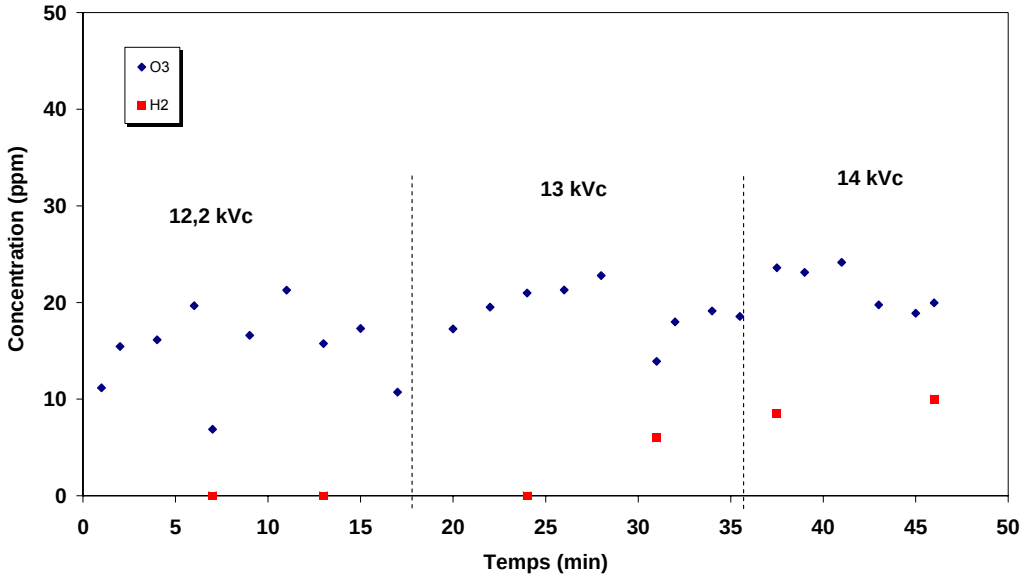


Figure 21. Production d'ozone et d'hydrogène par une décharge pointe-plan DBD en air humide (HR ≥ 95%). d=2 mm, D=0,5 L/min, F=50 Hz. [C-8].

Enfin, l'hydrogène peut être formé à partir de la dégradation d'un produit stable de la décharge en atmosphère humide : le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 :

$$H + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2 \qquad k = 2{,}81.10^{-12}\exp(-1892/T)\ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} \qquad (22)$$

C'est principalement sur l'étude des conditions et des mécanismes de formation de cette molécule par décharge électrique qu'a porté ce travail.

1.2 Production de peroxyde d'hydrogène

Le dosage du peroxyde d'hydrogène produit par la décharge procède de la même méthode de collecte en phase aqueuse des espèces gazeuses que celle évoquée plus haut. En effet, compte-tenu de la valeur élevée de la constante de Henry pour le H_2O_2 (cf. tableau 6), une dissolution totale peut être attendue, et une estimation correcte de la concentration de cette espèce en phase gazeuse peut être effectuée, à condition de forcer le contact entre l'effluent de décharge et la phase aqueuse de collecte. La dissolution totale a été expérimentalement vérifiée par dosages de H_2O_2 dans deux volumes de collecte montés en série sur la sortie du réacteur. Le dosage proprement-dit du peroxyde d'hydrogène a été effectué par mesure de densité optique dans une solution acide d'ion vanadate VO_2^+. En milieu acide, l'ion vanadate forme en présence de peroxyde d'hydrogène un complexe $[VO_2]^{3+}$ jaune-orangé absorbant 430 nm :

$$VO_2^+ + 2\ H^+ + H_2O_2 \rightarrow [VO_2]^{3+} + 2\ H_2O$$

Un étalonnage avec des solutions aqueuses de titre connu en H_2O_2 (entre 0 et 300 mg/L soit 300 ppm) permet l'obtention d'une relation de proportionnalité directe (linéaire) entre concentration en H_2O_2 et absorbance à 430 nm.

Seules des traces de peroxyde d'hydrogène ont pu être détectées dans le cas de décharges déclenchées dans un air reconstitué saturé d'humidité. En azote saturé d'humidité le même résultat a été obtenu. Dans l'hypothèse d'un mécanisme impliquant la dissociation de la vapeur d'eau, l'argon a été substitué à l'azote. En effet, l'azote est connu pour conduire à un « pompage » d'une fraction importante des électrons dont l'énergie est inférieure à son potentiel d'ionisation (15,6 eV), par des processus collisionnels inélastiques conduisant à une multiplicité d'états excité (électroniques et vibrationnels) ainsi qu'à sa dissociation. Dans le cas de l'argon, les impacts électroniques conduisent à l'ionisation (15,75 eV), ou au peuplement des premiers niveaux excités (11-12 eV) ; en deçà de ce niveau d'énergie, les électrons subissent des chocs élastiques, et sont donc « disponibles » (et peuvent même acquérir de l'énergie) pour dissocier la vapeur d'eau.

2. Mécanismes de production de peroxyde d'hydrogène par décharge électrique dans un mélange gazeux argon/vapeur d'eau

L'étude des mécanismes de production de peroxyde d'hydrogène a été effectuée avec les dispositifs expérimentaux présentés en figure 22.

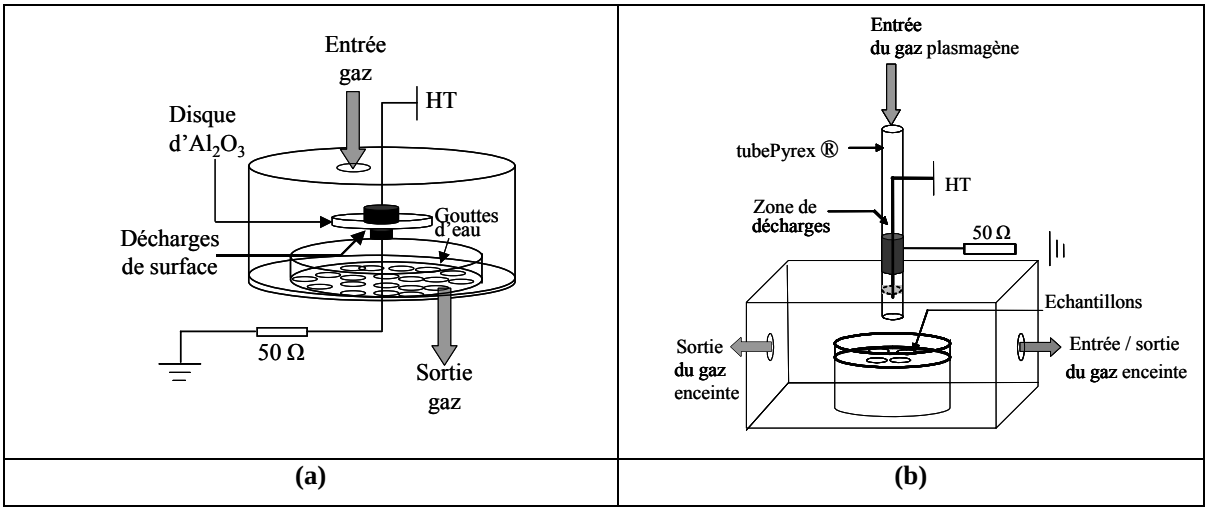


Figure 22. **(a)** Réacteur 1 à décharge de surface avec dispositif de collecte du peroxyde d'hydrogène produit, **(b)** réacteur 2 tubulaire DBD avec dispositif de collecte du peroxyde d'hydrogène produit [Thèse B. Dodet] [P-10].

Le réacteur 1 est constitué de deux électrodes circulaires planes de diamètres différents (30 mm et 26 mm) en contact avec un disque diélectrique (alumine Al_2O_3) d'1 mm d'épaisseur. L'électrode de plus faible diamètre est située sous le diélectrique. A partir de la « ligne triple » métal/ isolant/ gaz, se développent des décharge de surface sur l'isolant. Les produits de décharge sont en partie collectés par les gouttes déposées en fond de réacteur, en regard de la zone de décharge (figure 22(a)).

Le réacteur 2 est constitué d'un tube Pyrex d'épaisseur 1,5 mm et de diamètre interne 3 mm. La face externe du tube est partiellement recouverte d'un film de cuivre de 24 mm (délimitant ainsi le volume de décharge et le temps de résidence du gaz dans ce volume) constituant la contre électrode connectée à la terre. A l'intérieur du tube Pyrex, est centrée une tige inox de 2 mm de diamètre, constituant l'électrode haute tension. Une extrémité du tube est alimentée par le mélange gazeux à un débit variant entre 0,2 et 2 L/min. L'autre extrémité est ouverte et débouche sur la surface sur laquelle reposent les gouttes collectrices.

Les deux réacteurs sont alimentés électriquement par le générateur « pulsé » dont le signal délivré décrit dans le chapitre A est pulsé à 30 kHz.

2.1 Rôle spécifique de l'argon

Des mesures de peroxyde d'hydrogène ont été réalisées en utilisant le réacteur 1. A la simple reconstitution du rapport 80/20-Ar/O_2 issu des expériences précédentes menées dans l'air, il a été préféré une étude paramétrique fondée sur la teneur en oxygène, à saturation d'humidité (HR ≥ 95%). Les résultats sont présentés en figure 22 où l'on observe l'évolution comparée de l'ozone en phase gazeuse et du peroxyde d'hydrogène en phase aqueuse. Il apparaît que les évolutions sont contraires : en mélange oxygène « pur »/vapeur d'eau, le peroxyde d'hydrogène n'est pas détecté alors que la concentration en ozone est maximale (4000 ppm).

En mélange argon « pur »/vapeur d'eau, la concentration en peroxyde d'hydrogène atteint sa valeur maximale (110 ppm). Il semblerait donc que le mécanisme généralement admis de formation de peroxyde d'hydrogène en phase aqueuse par dissolution de l'ozone soit marginal dans ces conditions. Ce mécanisme est le suivant [30] :

$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2 + O_2^-$ $\quad k = 70\ L.mol^{-1}.s^{-1}$

$O_3 + HO_2^- \rightarrow OH + O_2^-$ $\quad k = 2{,}2.10^6\ L.mol^{-1}.s^{-1}$

$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$ $\quad k = 2.10^6\ L.mol^{-1}.s^{-1}$

Ce mécanisme est influencé par le pH de solution, qui dans notre cas était de 5,6.

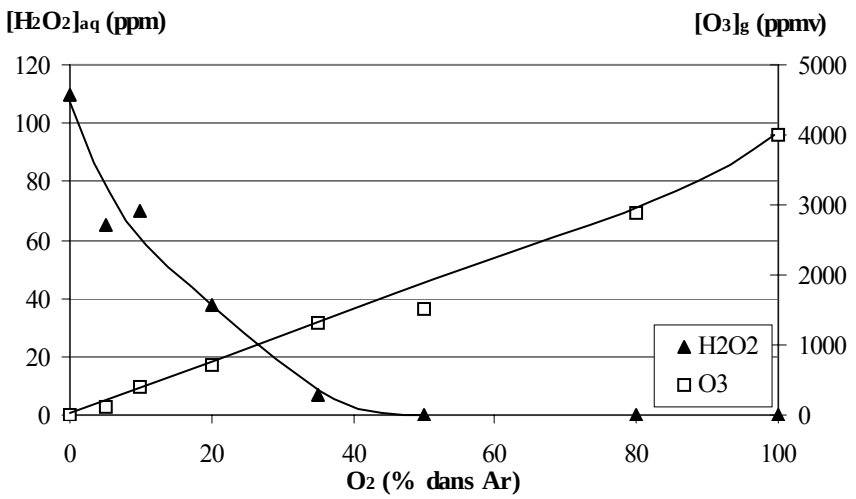


Figure 22. Concentrations de peroxyde d'hydrogène mesurée en phase aqueuse (dans des gouttes de 10 µl) et d'ozone mesurée en phase gazeuse en fonction de la composition du gaz contenant un mélange Ar / O_2 / H_2O, à [H_2O]g constante ; réacteur 1 à décharges de surface, débit = 0,2 l / min, P = 1,7 W, 20 minutes exposition.

Une expérience de mise en contact d'un effluent de décharge dont le gaz plasmagène est de l'oxygène sec a été menée pour confirmer cette hypothèse. Le temps de transfert entre le réacteur et la zone de contact a été fixé à 8 secondes, et pour chaque expérience, le temps d'exposition à 20 minutes. Le mécanisme de formation de peroxyde d'hydrogène en phase aqueuse par dissolution de l'ozone a bien été observé, mais au vu des concentrations obtenues (figure 23), il est confirmé que ce processus est bien ici fortement minoritaire. **Le mécanisme de dissociation de la vapeur d'eau est donc établi**.

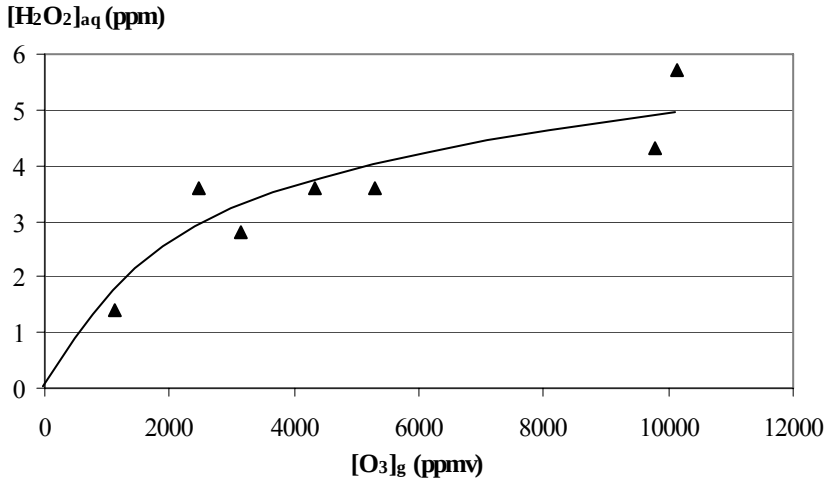


Figure 23. Concentration de H_2O_2 obtenue dans la phase aqueuse collectrice en fonction de la concentration en ozone dans le gaz, durée de l'exposition : 20 minutes

Toutefois, la différence de production de peroxyde d'hydrogène observée à puissance et teneur en vapeur d'eau constantes avec l'azote et l'argon comme gaz plasmagène

(respectivement traces et 110 ppm H_2O_2) semble difficilement attribuable au seul effet de « pompage » des électrons de moyenne énergie. Par contre, les états métastables « 4s » de l'argon d'énergie 11,55 et 11,71 eV produits par impact électronique dans la décharge permettraient d'interpréter ce résultat. La réaction suivante est alors envisagée [31] :

$$H_2O + Ar^* \rightarrow OH + H + Ar \qquad k = 2{,}1.10^{-10}\ molecule^{-1}.cm^3.s^{-1} \qquad (23)$$

Cette réaction de consommation des états métastables de l'argon pour la dissociation de l'eau est admise à pression atmosphérique [32]. La première étape de la chaîne réactionnelle menant à la formation de peroxyde d'hydrogène est la formation de **radicaux OH**. La mesure de la concentration en **H_2O_2 formé permet alors d'évaluer qualitativement la production des radicaux OH**. Compte tenu de l'importante augmentation de la production de H_2O_2 lorsque la proportion d'argon dans le gaz augmente, la formation de radicaux issus de la **dissociation de la vapeur d'eau par collision avec les métastables de l'argon (réaction 23) est le mécanisme majeur à l'origine de la formation de H_2O_2 dans les conditions**.

Les réactions de formation du peroxyde d'hydrogène sont [26] :

$$OH + OH + M \rightarrow H_2O_2 + M \qquad \begin{array}{l} k = 6{,}9.10^{-31}.(T/300)^{0,8}\ molecule^{-2}.cm^6.s^{-1} \\ k = 9{,}7.10^{-31}\ molecule^{-2}.cm^6.s^{-}1\ pour\ M=Ar^1 \end{array} \qquad (24)$$

$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad k = 2{,}3.10^{-13}.exp(600/T)\ molecule^{-1}.cm^3.s^{-1} \qquad (25)$$

$$HO_2 + HO_2 + Ar \rightarrow H_2O_2 + O_2 + Ar \qquad k = 3{,}69.10^{-32}\ molecule^{-2}.cm^6.s^{-1}\ pour\ M=Ar^1 \qquad (26)$$

En plus de la réaction (22) produisant de l'hydrogène, les réactions de dégradation du H_2O_2 formé sont :

$$OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O \qquad [26] \qquad k = 2{,}9.10^{-12}.exp(-160/T) molecule^{-1}.cm^3.s^{-1} \qquad (27)$$

$$H + H_2O_2 \rightarrow OH + H_2O \qquad [33] \qquad k = 1{,}69.10^{-11}.exp(-1780/T)\ molecule^{-1}.cm^3.s^{-1} \qquad (28)$$

$$O + H_2O_2 \rightarrow OH + HO_2 \qquad [26] \qquad k = 1{,}4.10^{-12}.exp(-2000/T)\ molecule^{-2}.cm^6.s^{-1} \qquad (29)$$

Un modèle 0D proposé par Kirkpatrick et al., incluant les réactions (18) à (29) plus 16 réactions supplémentaires de transfert de radicaux et de terminaison peut être trouvé dans [P-14].

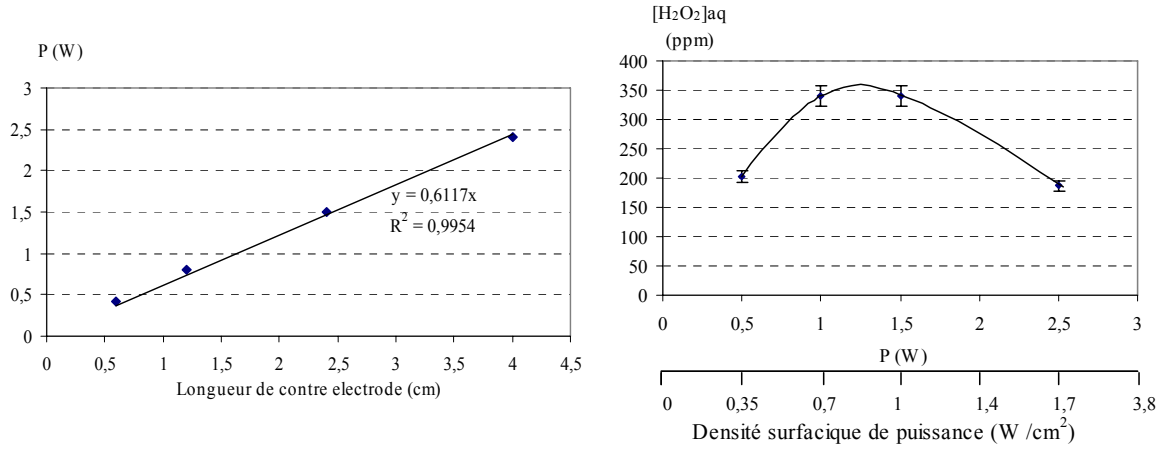
2.2 Etude paramétrique

Le réacteur 2 a été choisi pour cette étude car il permet (i) de séparer l'atmosphère de décharge de l'atmosphère présente au dessus de la phase collectrice (en d'autres termes, la teneur en vapeur d'eau du gaz plasmagène est contrôlée), (ii) de maîtriser le temps de résidence du gaz dans la zone de décharge, (iii) de maîtriser dans une certaine mesure le

temps de transfert entre sortie de la zone plasma et surface collectrice, et enfin (iv) d'optimiser le contact entre l'effluent de décharge et la phase collectrice.

Puissance et comportement thermique

A fréquence du signal de tension constante (30 kHz), la puissance dissipée dans la décharge peut être modulée par la valeur de la tension appliquée et par la longueur de contre-électrode. A débit constant, il est alors possible de dé-corréler la densité d'énergie (ratio de la puissance par le débit en J/L) et la densité surfacique de puissance (W/cm^2). Ainsi, la figure 24(a) montre que la puissance dissipée par unité de longueur de la zone active est constante. Par contre, une densité surfacique de puissance importante induit un chauffage du milieu réactionnel, et une chute de production de peroxyde d'hydrogène est constatée (figure 24(b)). Cette chute est attribuée à une dégradation thermique du peroxyde d'hydrogène formé. En effet, une expérience de chauffage d'un mélange gazeux contenant des vapeurs de H_2O_2 a conduit, dès 80°C, à une réduction de 20 % de la concentration initiale. En vue de s'affranchir des phénomènes thermiques, une densité de 1 W/cm^2 a constitué la valeur maximum admissible dans le cadre de l'étude paramétrique.



(a) **(b)**

Figure 24. **(a)** Puissance en fonction de la longueur de contre-électrode pour une même tension crête appliquée Vc = 2,75 kV, **(b)** concentration de H_2O_2 en fonction de la puissance et de la densité surfacique de puissance, exposition 10 minutes, réacteur 2 mélange Ar / H_2O ; D=0,7 L /min.

Dans ces conditions, la température de surface du diélectrique a été mesurée lors d'expériences de durées variables. Une élévation maximum de température de 35°C a été observé, sans modification de la production de peroxyde d'hydrogène comme l'illustre la figure 25. Concernant cette figure, il convient de rappeler que la concentration indiquée est une concentration en phase aqueuse cumulée sur la durée de l'expérience. De plus, l'écart à la

linéarité de l'augmentation de production de H_2O_2 avec le temps visible sur la figure 25 n'est qu'une conséquence de l'évaporation de la phase de collecte (quasi exclusivement d'eau car le point d'ébullition du peroxyde d'hydrogène est de 150°C) conduisant à une augmentation des concentrations mesurées. Des expériences complémentaires ont montré que la production de H_2O_2 est constante dans la durée (correspondant alors à une croissance linéaire de la concentration avec le temps dans la représentation de la figure 25).

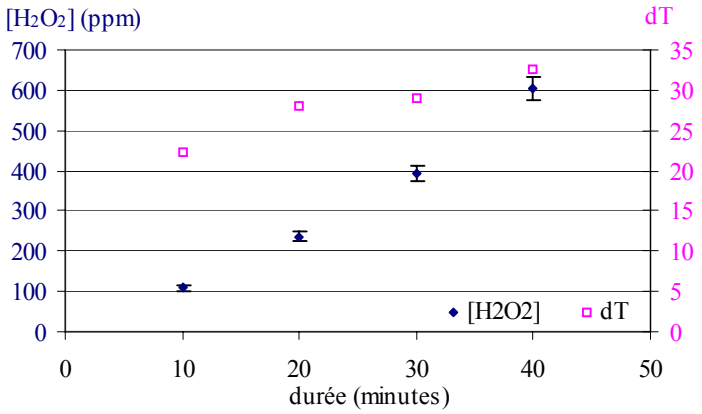


Figure 25. Concentration de H_2O_2 obtenue dans un film d'eau de 4 ml et variation de la température dT de la contre électrode en fonction de la durée de l'expérience. Réacteur 2, mélange Ar / H_2O, P = 2,6 W (longueur de contre électrode : 4cm), débit = 2 l /min.

Teneur en vapeur d'eau

Plusieurs études paramétriques ont été effectuées faisant croître les débits d'argon et les concentrations en vapeur d'eau dans l'argon. La figure 26 présente des résultats obtenus dans ce cadre.

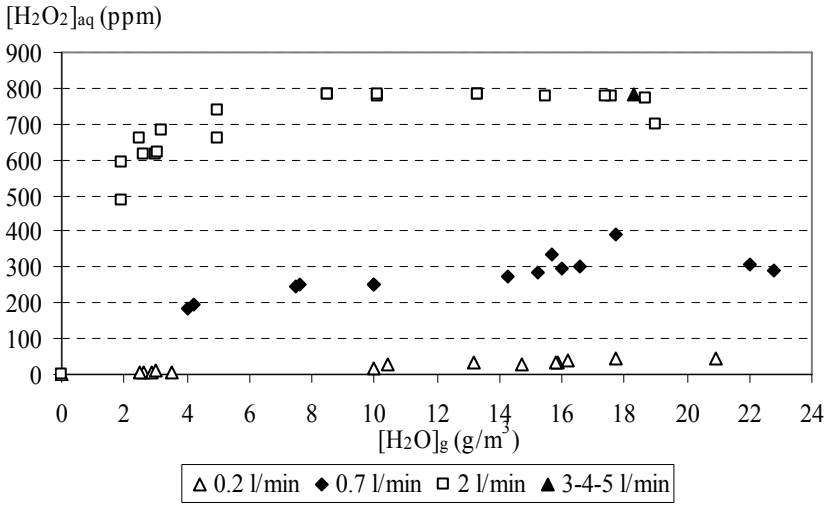


Figure 26. Concentrations de H_2O_2 mesurées en phase aqueuse en fonction de la concentration en vapeur d'eau dans l'argon, à différentes débits (0,2 – 0,7 – 2 – 3 – 4 – 5 L /min). Réacteur 2, P = 1,5 W, 10 minutes d'exposition.

Il apparaît que quel que soit le débit, une saturation de la production de peroxyde d'hydrogène (à des valeurs de concentration variables suivant le débit total, la méthode étant, rappelons-le encore, cumulative) est observée pour une concentration comparable en vapeur d'eau. Cette observation a conduit à considérer la notion de taux de dissociation de la vapeur d'eau dans le dispositif. Ce taux a été évalué par dosage en phase gazeuse des produits majoritaires de dissociation de la vapeur d'eau, l'oxygène et l'hydrogène, le peroxyde d'hydrogène étant très minoritaire (figures 27 et 28). La concentration en phase gazeuse du peroxyde d'hydrogène présentée en figure 28 est déduite des concentrations mesurées en phase aqueuse.

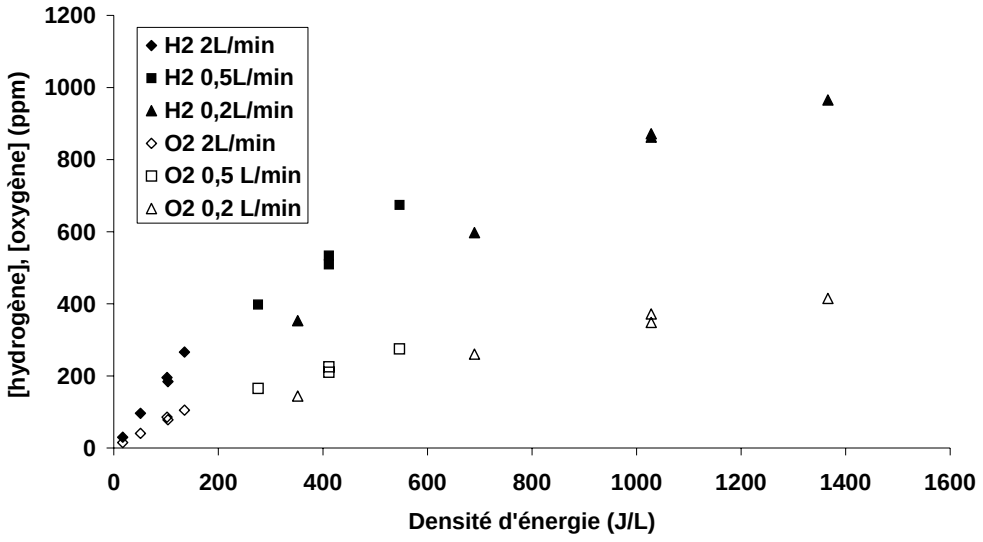


Figure 27. Concentrations d'oxygène et d'hydrogène mesurées en phase gazeuse (GC/TCD) en fonction de la densité d'énergie pour différentes débits. Réacteur 2, 10 minutes d'exposition.

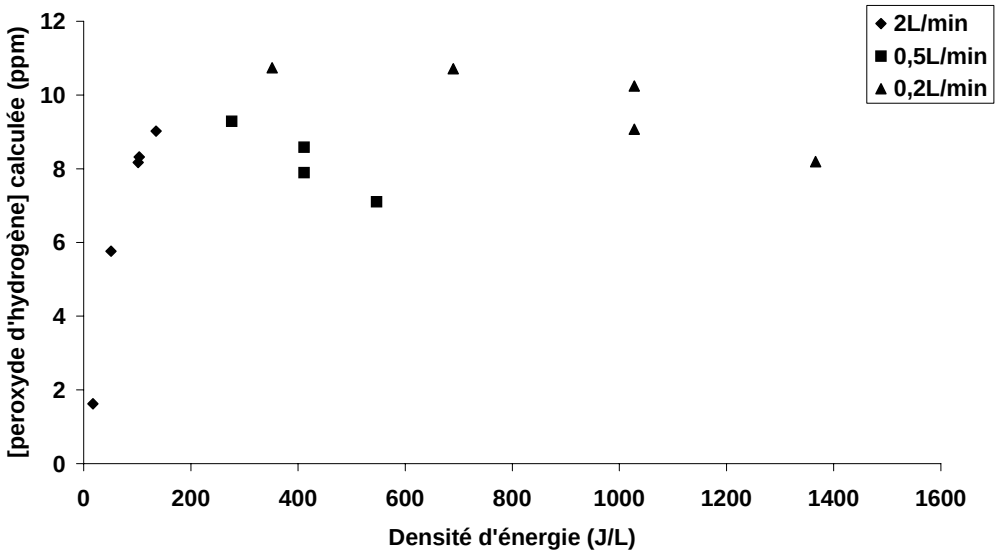


Figure 28. Concentrations de H_2O_2 dans l'effluent gazeux de décharge calculées à partir des mesures en phase aqueuse, en fonction de la densité d'énergie, pour différents débits. Réacteur 2, 10 minutes d'exposition.

Le taux de dissociation a donc été évalué en fonction de la teneur en vapeur d'eau de l'argon. Le débit de gaz a été fixé à 2 L/min et la puissance à 3 W. Parallèlement, des mesures d'émission des radicaux OH*($A^2\Sigma^+$) à 308 nm ont été effectuées, la contre-électrode couvrant la face externe du tube de Pyrex ayant été remplacée par une fine grille inox de 45 mm (figure 29) permettant de collecter la lumière émise au moyen d'une fibre optique.

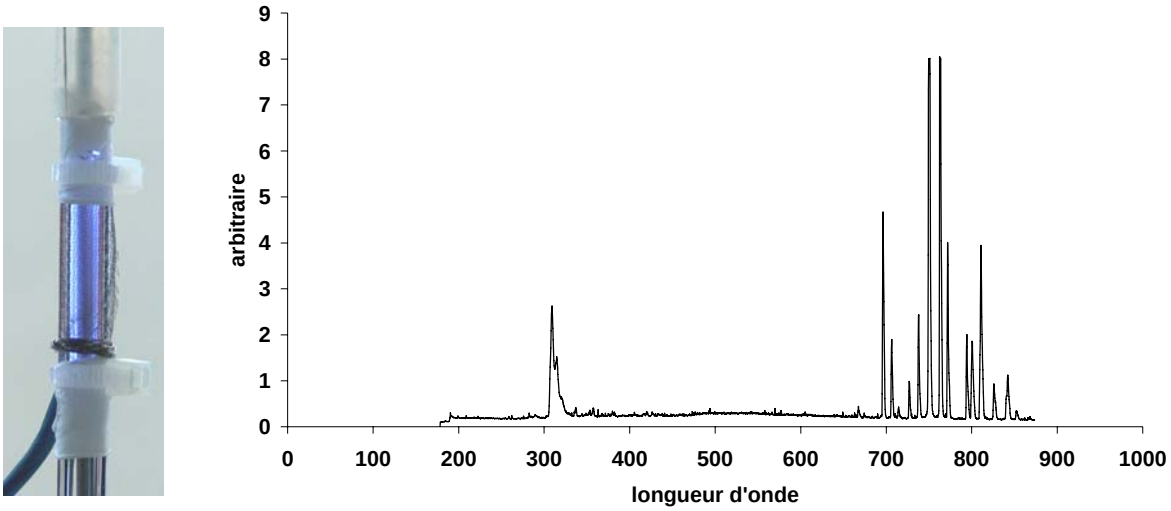


Figure 29. Réacteur 2 modifié et spectre d'émission (u.a. vs. longueur d'onde – nm) de la décharge d'argon humide (HR 50%).Débit total de 2 L/min, P=3 W.

Deux types d'effets cinétiques peuvent être invoqués pour interpréter les allures des courbes de concentration en oxygène et hydrogène de la figure 30(a).

- A faible humidité, le taux de dissociation des molécules d'eau est proportionnel à leur concentration, ce qui signifie que sur cette gamme de concentration (60-2500 ppm) l'eau est en défaut dans la réaction (23) : $H_2O + Ar^* \rightarrow OH + H + Ar$
- Ce taux de dissociation chute avec l'humidité au-delà de 2500 ppm en raison d'une chute de l'énergie moyenne des électrons. Cette chute d'énergie des électrons dans une décharge d'argon à pression atmosphérique lors de l'introduction de gaz moléculaire est connue [34].

La figure 30(b) décrivant la dépendance du taux de conversion de la vapeur d'eau en O_2 et H_2 illustre clairement la dégradation de la réactivité chimique du plasma d'argon lors de l'augmentation de la teneur en vapeur d'eau. De plus, une évolution identique (figure 30(a)) est observée pour l'émission des radicaux OH*($A^2\Sigma^+$) issus de la réaction :

$$Ar^* + H_2O \rightarrow Ar + OH^*(A^2\Sigma^+) + H \qquad (23bis)$$

Un maximum d'émission est observé dans la gamme d'humidité 150-800 ppm, ce qui est en accord avec les résultats de travaux antérieurs [35] rapportant un maximum d'émission de OH*($A^2\Sigma^+$) pour 200 ppm de vapeur d'eau.

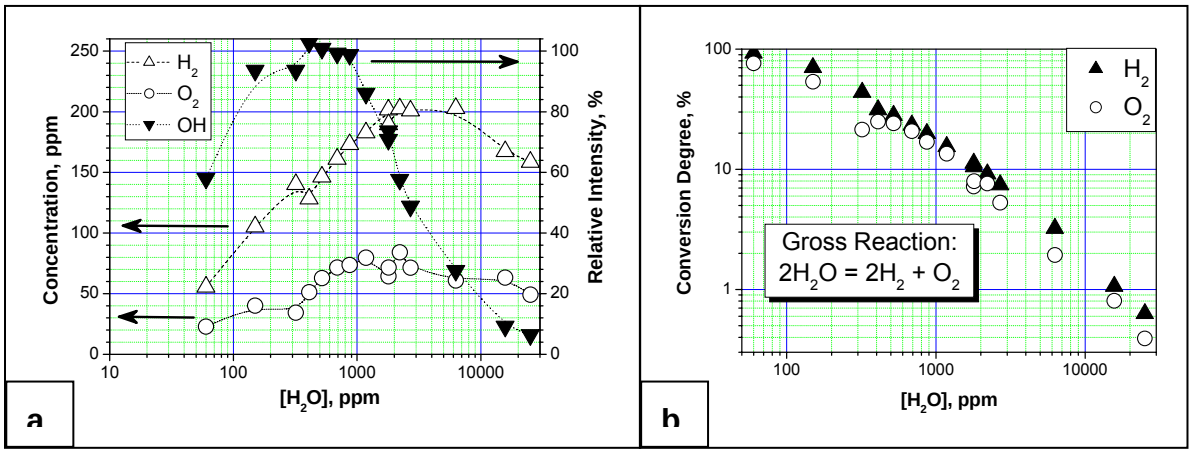


Figure 30. Influence de la concentration en vapeur d'eau de l'argon sur **(a)** l'émission du radical OH*($A^2\Sigma^+$) et la production d'hydrogène et d'oxygène et **(b)** le taux de conversion de la vapeur d'eau en ces espèces stables. Réacteur 2 modifié, débit total de 2 L/min, P=3 W [P-38].

Un décalage entre les maxima d'émission (150-800 ppm) et de concentration de produits de dissociation de la vapeur d'eau (1800-2500 ppm) est observé. Ce décalage peut être attribué à un phénomène de "quenching" (ou désexcitation collisionnelle) de OH*($A^2\Sigma^+$) par les molécules d'eau [35] :

$$OH^*(A^2\Sigma^+) + H_2O \rightarrow OH\ (X^2\Pi) + H_2O \qquad (30)$$

Le maximum de production de radicaux OH correspond donc bien au maximum de production d'hydrogène et d'oxygène, c'est-à-dire dans la gamme de concentration de vapeur d'eau : 1800-2500 ppm.

3. Conclusion

La production d'espèces oxydantes en gaz humide par décharge DBD a été étudiée dans le cas de l'air et de l'argon. Du point de vue de la cinétique chimique en phase homogène, l'introduction de vapeur d'eau dans le gaz plasmagène entraîne la production de radicaux H et OH.

Dans le cas de l'air, hormis la chute bien connue de la production d'ozone, la promotion de la formation de NO_2, ainsi que d'acides nitreux et nitrique a été démontrée. La dissociation de la vapeur d'eau a également été expérimentalement confirmée par la production d'hydrogène et de traces de peroxyde d'hydrogène.

La production de cette dernière espèce dans l'argon humide (de même que l'hydrogène et l'oxygène) a constitué l'objet d'une étude paramétrique complétée par un diagnostic faisant appel à la spectroscopie d'émission pour la détection de radicaux OH. Il a été montré, dans ces conditions, que (i) le mécanisme majeur de dissociation de la vapeur d'eau implique l'argon dans un état métastable excité, (ii) l'introduction de vapeur d'eau dans l'argon induit une chute de l'énergie moyenne des électrons, (iii) un optimum de dissociation de vapeur d'eau, à puissance dissipée dans la décharge constante, peut être obtenu en contrôlant l'humidité du gaz.

La majeure partie de ces résultats ont été obtenus dans le cadre d'une thèse et ont donné lieu à:

- deux publications dans des revues internationales avec comité de lecture,
- trois publications des dans congrès internationaux avec comité de lecture.

Ces travaux ont été exploités pour les recherches ayant trait à la décontamination biologique de surface qui seront décrites dans la chapitre suivant.

C. Décontamination biologique de surface

La décontamination biologique de surface, dont la stérilisation est un aspect particulier, recouvre l'ensemble des opérations conduisant à l'élimination, partielle ou avancée, de microorganismes et/ou substances biologiques (macromolécules type acides nucléiques et protéines) d'une surface. La stérilisation de surface représente un enjeu sanitaire majeur dans la mesure où le défaut de stérilité en surface d'objets et matériels médicaux est à l'origine des affections nosocomiales. L'état de stérilité d'une surface correspond en théorie à l'absence totale de tout microorganisme vivant. En pratique, l'état de stérilité d'une surface est défini par la probabilité de $1/10^6$ de rencontrer un microorganisme vivant. Cette définition se base sur la validation des procédés de stérilisation effectuée par établissement d'une courbe de survie, représentant le nombre de microorganismes revivifiables sur une surface en fonction de la durée d'exposition de cette surface au procédé testé (figure 31). Par cette méthode, on définit également le facteur D, durée nécessaire à la réduction de population microbienne d'un ordre de grandeur (1 log).

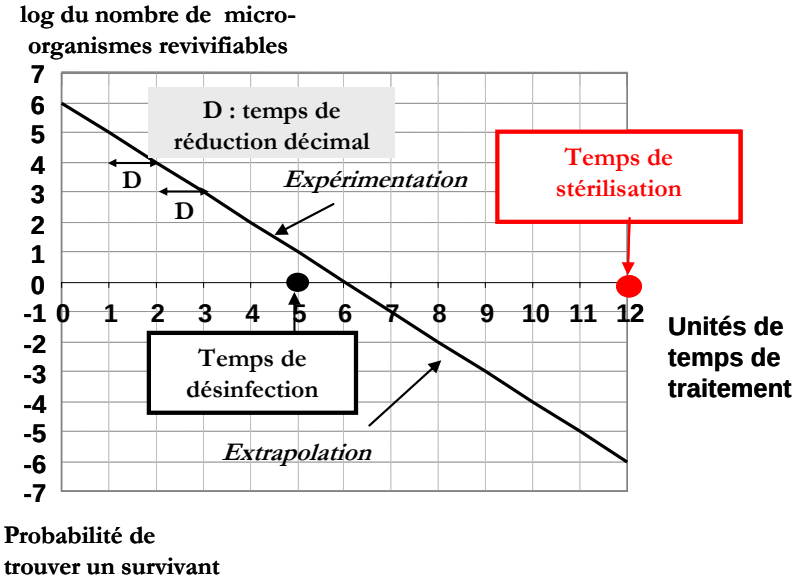


Figure 31. Courbe de survie

Les méthodes classiques de stérilisation sont classées en trois catégories :

- la stérilisation par la chaleur (humide - autoclave et sèche –Poupinel)
- la stérilisation par les gaz (oxyde d'éthylène, aldéhydes, peroxyde d'hydrogène)
- la stérilisation par les radiations (gamma, X, microondes et UV).

Les rayonnements ionisants, particulièrement efficaces, sont utilisés dans l'industrie (pharmaceutique et agroalimentaire), mais peu, voire pas du tout, en milieu hospitalier. Hormis les rayonnements ionisants, les procédés de stérilisation actuellement mis en œuvre montrent certaines limites concernant le traitement des matériels thermosensibles et l'élimination des agents transmissibles non conventionnels (prions). Dans ce contexte, les procédés plasma froid (température proche de l'ambiante) peuvent représenter une alternative aux méthodes qui viennent d'être citées.

Deux approches sont actuellement envisagées : les procédés plasma basse pression et à pression atmosphérique. Pour chaque approche, existent plusieurs combinaisons de type de plasma, de mélange de gaz plasmagène et de mode d'exposition des surfaces au traitement.

Dans le cas basse pression, le mélange azote/oxygène est utilisé avec un plasma microonde en exposition indirecte (1-10 Torr) [36], ou en exposition directe avec une décharge corona DC (0,05-0,25 Torr) [37], l'oxygène est utilisé en exposition directe avec un plasma radiofréquence (45 mTorr) [38], l'argon est utilisé en exposition indirecte avec un plasma microonde (0,4 Torr) [39] et la vapeur d'eau est utilisée en exposition directe avec une corona DC (0,1-,0,3 Torr) [40].

Dans le cas de la pression atmosphérique, l'air est utilisé en exposition directe avec un plasma radiofréquence et une décharge luminescente (glow) [41], en exposition directe avec une décharge DBD [42], en exposition indirecte avec une décharge DBD [43], [44], [45]. Le mélange hélium/oxygène est utilisé en exposition indirecte avec un plasma jet [46]. Un spray de gouttelettes de peroxyde d'hydrogène dans l'argon est utilisé en exposition indirecte avec une décharge couronne pulsée [47]. Une source d'azote atomique à pression atmosphérique (décharge pulsée) avec adjonction d'oxygène et contact post décharge est actuellement développé [P-12]. Enfin, l'exposition directe à une décharge homogène est également étudiée [48].

Les travaux présentés ici s'inscrivent dans l'approche "exposition indirecte à pression atmosphérique". La décharge utilisée est une décharge couronne ou une décharge DBD. L'ensemble de ces recherche ont été menées en étroite collaboration avec l'Institut de Génétique et de Microbiologie d'Orsay (UMR 8621).

La figure 32 décrit la démarche scientifique qui a été suivie. Les travaux menés sur les propriétés électriques et physicochimiques des décharges DBD présentés dans les parties A et B de ce manuscrit ont été exploités en vue de sélectionner l'activité chimique de l'effluent de

décharge transféré vers la surface portant les microorganismes. Dans un objectif de compréhension des mécanismes d'inactivation de bactéries sporulées ou végétatives par ce procédé, l'interaction des produits de décharge avec des protéines (modélisant dans une certaine mesure la coque protéique des spores bactériennes) et des acides nucléiques (modélisant le matériel génétique au cœur des bactéries) a été étudiée. Le travail portant sur les protéines a conduit à s'intéresser au prion. Le modèle des microorganismes planctoniques s'étant avéré trop éloigné des conditions réelles de contamination de surfaces, les recherches évoluent actuellement vers le traitement de structures plus complexe développant des mécanismes de résistance spécifiques : les biofilms.

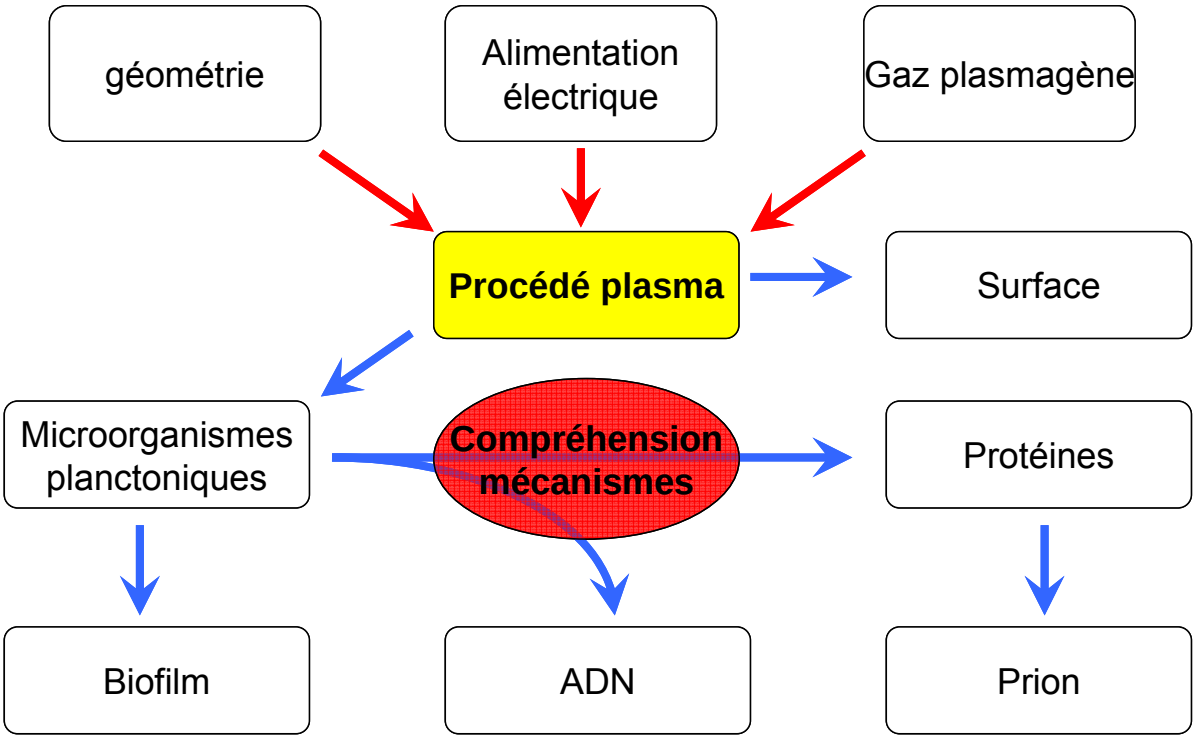


Figure 32. Démarche scientifique suivie par les équipes de Supélec et de l'IGM

1. Action sur les microorganismes

1.1 Réactivité en phase liquide

Ces travaux ont débuté avec la thèse de S. DELAVEAU au cours laquelle il a été montré qu'un mélange air/vapeur d'eau activé par une décharge couronne avait une action sporicide à distance. Cette action n'est possible que si un film d'eau est présent sur la surface traitée, provenant soit de la condensation de vapeur d'eau, soit déposé avant traitement. L'acidification de cette phase aqueuse est également nécessaire comme le montrent les

résultats obtenus en utilisant une décharge couronne en air sec, avec soit un film d'une solution tamponnée à pH7, soit un film d'eau distillée, préalablement déposés sur la surface à décontaminer (figure 33). Cette acidification du film d'eau procède des mécanismes exposés dans la partie B. Le remplacement de l'azote par l'argon dans le mélange gazeux prévient la formation d'oxydes d'azote, et donc d'acide nitrique. Dans ces conditions, la présence d'un film d'une solution d'acide nitrique (pH 1,8) permet d'obtenir une efficacité sporicide comparable (figure 34). Ces résultats mettent en évidence une **réactivité en phase aqueuse** menant à l'inactivation des spores bactériennes. Il convient de mentionner que le contact prolongé (incubation de plusieurs heures) des spores bactériennes avec la solution d'acide nitrique (pH 1,8) ne conduit pas à une réduction de population microbienne.

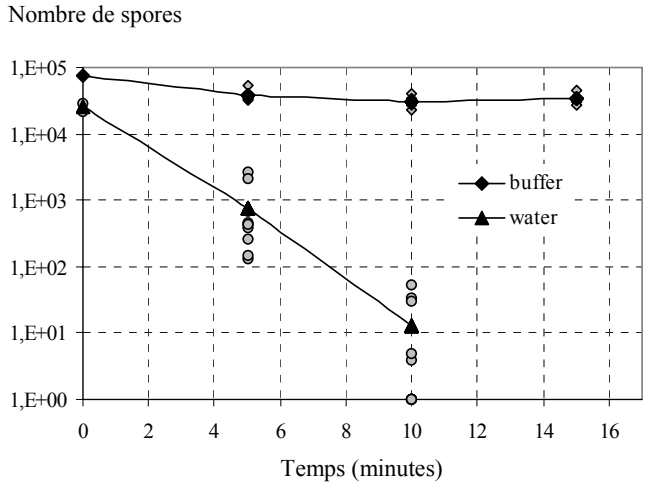


Figure 33. Efficacité sporicide comparée lors du traitement par les effluents d'une décharge couronne en air sec en présence d'un film d'eau et de solution tampon (pH7) ;
B. Stearothermophilus [Thèse S. Delaveau]

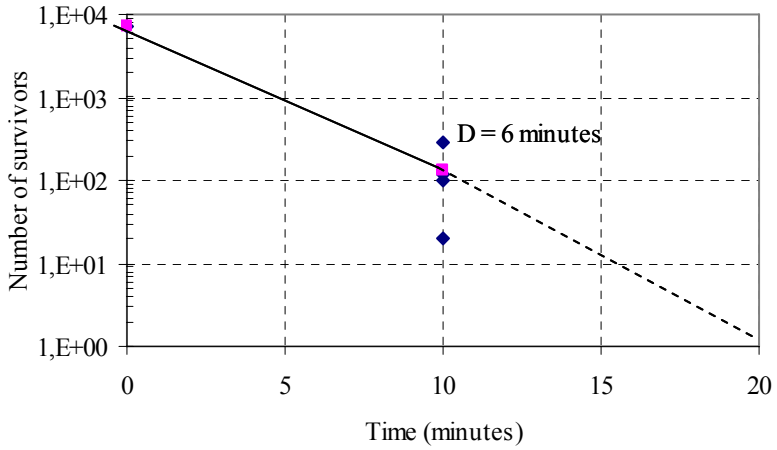


Figure 34. Efficacité sporicide du traitement par les effluents d'une décharge dans un mélange Ar / O_2 (80 / 20), avec acidification du film aqueux par ajout de HNO_3 (pH = 1,8) avant le traitement. Réacteur 2. Le segment pointillé n'a pas de signification réelle, aucune colonie n'ayant poussé sur la boîte de Pétri après 20 minutes de traitement. *B. Stearothermophilus* [Thèse B. Dodet].

Par ailleurs, ces expériences ont également montré que la présence d'une espèce potentiellement oxydante (puisque qu'activée par la décharge) était requise, en l'occurrence l'oxygène moléculaire. L'espèce active majoritaire est l'ozone. En revanche, la présence de vapeur d'eau dans la décharge (source de radicaux H et OH) ne s'est pas avérée indispensable (mélange gazeux "sec" pour les expériences des figures 33 et 34).

1.2 Identification des espèces actives

Mélange azote/oxygène

Les conditions thermiques imposées au volume réactionnel par le jeu du régime de décharge (température de plasma) et des mécanismes dissipatifs (densité surfacique de puissance) permettent de contrôler la nature des produits de décharge susceptibles d'atteindre le film d'eau (cf. partie A). Il est ainsi possible d'obtenir des conditions de décharge ne menant pas à la production nette d'ozone. En utilisant le réacteur 2, deux points de fonctionnement ont été utilisés, caractérisés par l'identification et la quantification (spectrophotométrie d'absorption UV) des produits gazeux majoritaires stables dans l'effluent de décharge (O_3, NO, NO_2). L'impact sur l'efficacité des traitements (inactivation de *B. Stearothermophilus*) de l'acidification du film, issue des variations de production d'oxydes d'azote selon le point de fonctionnement, a été supprimé par dépôt préalable d'une solution aqueuse d'acide nitrique à pH 1,8.

- Pour une puissance de 3,4 W, ni ozone ni les oxydes d'azote NO_2 et NO n'ont été détectés dans l'effluent de décharge. Un facteur D (durée nécessaire à la réduction d'1 log de la population bactérienne) de 6,6 minutes est pourtant obtenu.
- Pour une puissance de 6 W, s'il n'a pas été détecté d'ozone, NO_2 et NO sont clairement présents dans l'effluent de décharge. Un facteur D de 8 minutes est obtenu.

Ces résultats montrent que les effluents d'une décharge ne produisant pas d'ozone ont une action sporicide. L'efficacité est au moins égale à celle obtenue avec des effluents contenant de l'ozone. Ces effluents contiennent donc une espèce sporicide, autre que l'ozone, permettant d'obtenir cette efficacité de traitement. D'autre part, l'augmentation de la puissance conduisant la formation de NO et NO_2 entraîne une diminution de l'efficacité sporicide. Une augmentation de puissance dans cette gamme d'énergie s'accompagne donc d'une diminution de la production de l'espèce réactive responsable de l'inactivation des spores en l'absence d'ozone. La gamme d'énergie pour laquelle l'ozone, NO et NO_2 ne sont pas formés semble correspondre au maximum de production de cette espèce à activité sporicide. On peut alors

formuler l'hypothèse que cette espèce est l'oxygène moléculaire singulet $O_2(^1\Delta_g)$. En effet, dans nos conditions opératoires, il s'agit de la seule espèce présentant un temps de vie suffisamment long pour être transférée au niveau de la surface à traiter.

Mélange argon/vapeur d'eau

Les résultats des études présentées dans la partie B ont conduit à tester l'effluent d'une décharge argon/vapeur d'eau (réacteur 2) sur une surface contaminée par des bactéries végétatives (*E. Coli*). Les bactéries ont donc été déposées sous la forme de gouttelettes de suspension (10 µL) sur une surface soumise à l'effluent de sortie du tube (cf. figure 22(b)). 50% de ces gouttelettes étaient disposées sur l'axe de sortie du tube, et 50% à distance (environ 1 cm) de l'axe de sortie du tube. La distance séparant la sortie du tube de la surface a été fixée à 3 cm. Les résultats des comptages présentés en figure 35 montrent que :

- une réduction de population de 5 log est obtenue en 20 minutes,
- la dynamique de réduction de population est différente suivant l'emplacement des gouttelettes de suspension par rapport à l'axe de sortie du tube.

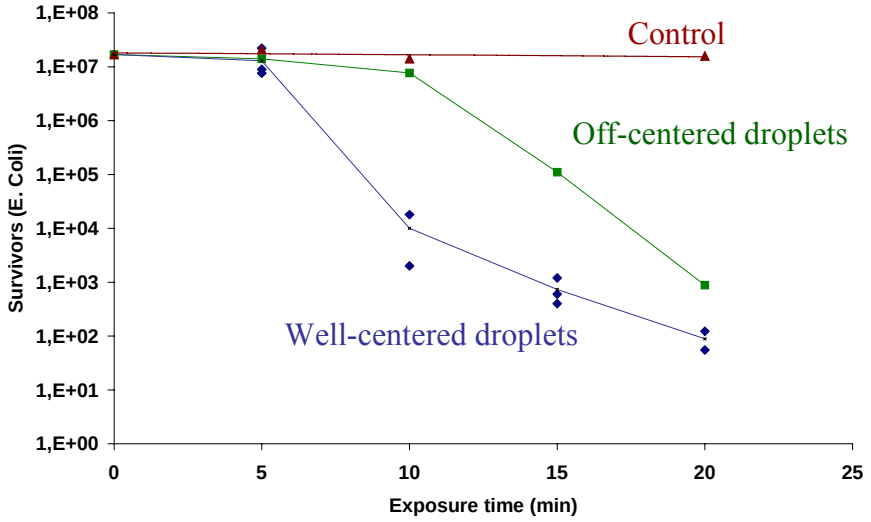
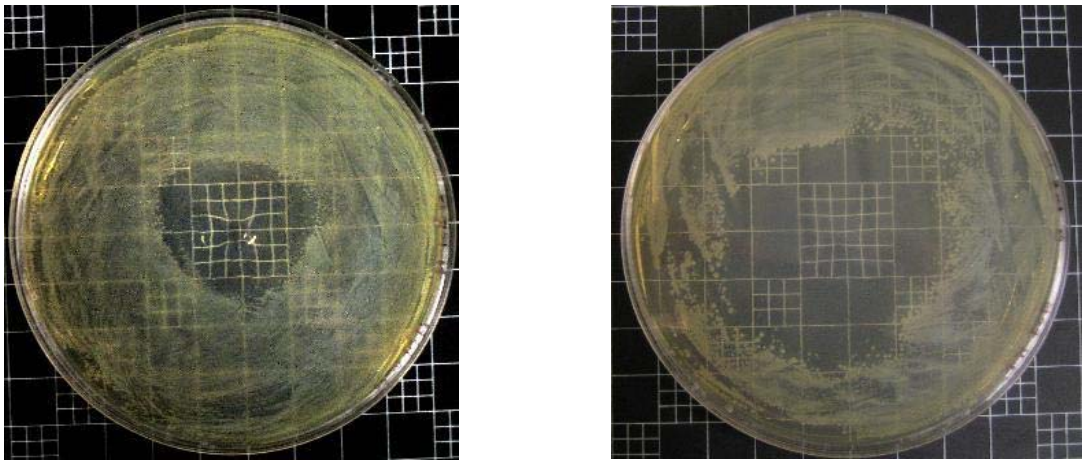


Figure 35. Efficacité bactéricide du traitement par les effluents d'une décharge dans un mélange argon/vapeur d'eau. Réacteur 2, D=0,7 L/min, P=2,2 W. *E. Coli* [P-14].

Précisons que dans le cas de bactéries végétatives, aucune acidification du film aqueux n'est requise. La réduction de population montre clairement que les produits de dissociation de vapeur d'eau ont une action bactéricide. Les produits stables sont l'oxygène, l'hydrogène et le peroxyde d'hydrogène (partie B). Dans ces conditions, la concentration en peroxyde d'hydrogène obtenue dans gouttelettes de 10 µL est de l'ordre de 250 ppm. Une expérience

d'incubation des bactéries dans une solution de peroxyde d'hydrogène à 300 ppm pendant une durée de 30 minutes n'a conduit à aucune réduction de population. Aucune de ces espèces stables n'est donc responsable de l'effet bactéricide observé. Restent donc les espèces radicalaires type OH et HO_2 à faible durée de vie comme le suggère la différence de dynamique de réduction de population observée suivant l'emplacement des gouttelettes de suspension par rapport à l'axe de sortie du tube.

Un second type d'expérience a alors été mené. Il s'agit d'exposer des bactéries directement étalées sur un milieu nutritif contenu dans une boîte de Pétri (100 µL d'une suspension titrée à 10^8/mL, soit 10^7 bactéries étalées). Cette méthode ne permet pas de comptage précis, mais révèle l'"empreinte" du flux d'espèces actives sur la surface. En effet, après traitement, les boîtes sont mises en étuve à 37°C pendant 24H ; les bactéries revivifiables se multiplient et forment des colonies apparaissant sous la forme d'un voile blanc ; ce voile est absent des zones où les bactéries ont été inactivées (clichés de la figure 36). Cette expérience a donc été réalisée dans les mêmes conditions que celles de la figure 35. La surface traitée apparaît sur le cliché (a) de la figure 36. Le débit a alors été doublé (de 0,7 à 1,4 L/min) en conservant des caractéristiques de décharge identiques (amplitude et fréquence des impulsions) et donc une puissance constante (2,2 W). La surface traitée apparaissant sur le cliché (b) de la figure 36 a environ doublé, ce qui démontre un transfert à plus longue distance (par rapport à l'axe de sortie du tube) des espèces actives et suggère que ces dernières ont une durée de vie limitée, confirmant ainsi l'hypothèse de projection hors du tube des radicaux OH et HO_2.



(a) **(b)**

Figure 36. Empreinte du flux actif bactéricide sur surface ensemencée. Traitement par les effluents d'une décharge dans un mélange argon/vapeur d'eau. Réacteur 2, P=2,2 W **(a)** D=0,7 L/min, **(b)** D=1,4 L/min. *E. Coli* [P-14].

2. Action sur les acides nucléiques

La non-revivification d'un microorganisme peut résulter de modifications partielles et dans certains cas subtiles de son métabolisme. Toutefois, si le procédé conduit à une dégradation avancée de son ADN, il est certain que le microorganisme sera tué. C'est la raison pour laquelle la dégradation d'acides nucléiques par contact avec l'effluent de décharge a été étudiée. Les mêmes conditions opératoires ont été utilisées que pour les tests d'inactivation de bactéries : mélanges gazeux, décharge DBD, contact en post-décharge.

La dégradation de l'ADN a été observée par migration de bandes en électrophorèse sur gel d'agarose. Deux types d'acides nucléiques (1 µg) ont été testés :

- l'ADN plasmidique PET9SnI, ADN bi-caténaire circulaire de 4285 paires de bases ; ce plasmide présente trois formes topologiques : surenroulée, relâchée, concatémère (association linéaire de plusieurs monomères),
- l'ADN de sperme de saumon, ADN génomique de haut poids moléculaire.

2.1 Identification des dégradations subies par l'ADN

En premier lieu, la question de l'acidité du milieu réactionnel a été écartée, puisque l'incubation de 1 µg du plasmide PET9SnI à pH 1,8 a uniquement donné lieu à une modification du profil de migration sans dégradation significative.

Le réacteur 1 (à décharges de surface) a été utilisé avec pour gaz plasmagène le mélange argon/oxygène pour les tests de dégradation du plasmide PET9SnI. Dans cette configuration, l'influence de l'eau a été investiguée. La figure 37 montre le gel d'agarose sur lequel ont migré les échantillons traités (colonnes "ADN") et les témoins (colonnes "T_{ADN}"). La colonne 1 ("M") correspond à la migration d'un mélange de marqueurs permettant d'évaluer le poids moléculaire des espèces correspondant aux bandes de migration. Les bandes de migration apparaissent sur le gel grâce au bromure d'éthidium, agent s'intercalant entre les base de la molécule d'ADN et fluorescent en lumière UV. A l'étude de ce gel, il apparaît :

- qu'en absence d'eau (dépôt solution ou vapeur d'eau introduite dans le gaz plasmagène), une modification des profils de migration est obtenue, mais sans dégradation importante,
- qu'en présence d'eau (échantillon sous forme liquide ou condensation de vapeur d'eau sur l'échantillon sec), les bandes de migration disparaissent dès 2 minutes de traitement.

Une fois encore, la présence d'eau est nécessaire au processus (inactivation de bactéries dans ce qui a précédé, dégradation d'acides nucléiques dans le cas présent). La technique de d'amplification par Polymerase Chain Reaction (PCR : amplication de fragments d'ADN) a été utilisée afin de déterminer le degré de dégradation de la chaîne polynucléotidique. Une non-amplification par PCR indique une fragmentation totale de la chaîne polynucléotidique. Celle-ci est atteinte pour 10 minutes de traitement. De plus, une chute d'absorbance à 260 nm de la solution d'ADN traité a été constatée. L'absorbance à 260 nm est due aux bases (cycles purine AG et pyrimidine CT). Cette chute est proportionnelle à la durée d'exposition et le pic disparaît pour 10 minutes de traitement, attestant ainsi de la dégradation des bases de l'ADN.

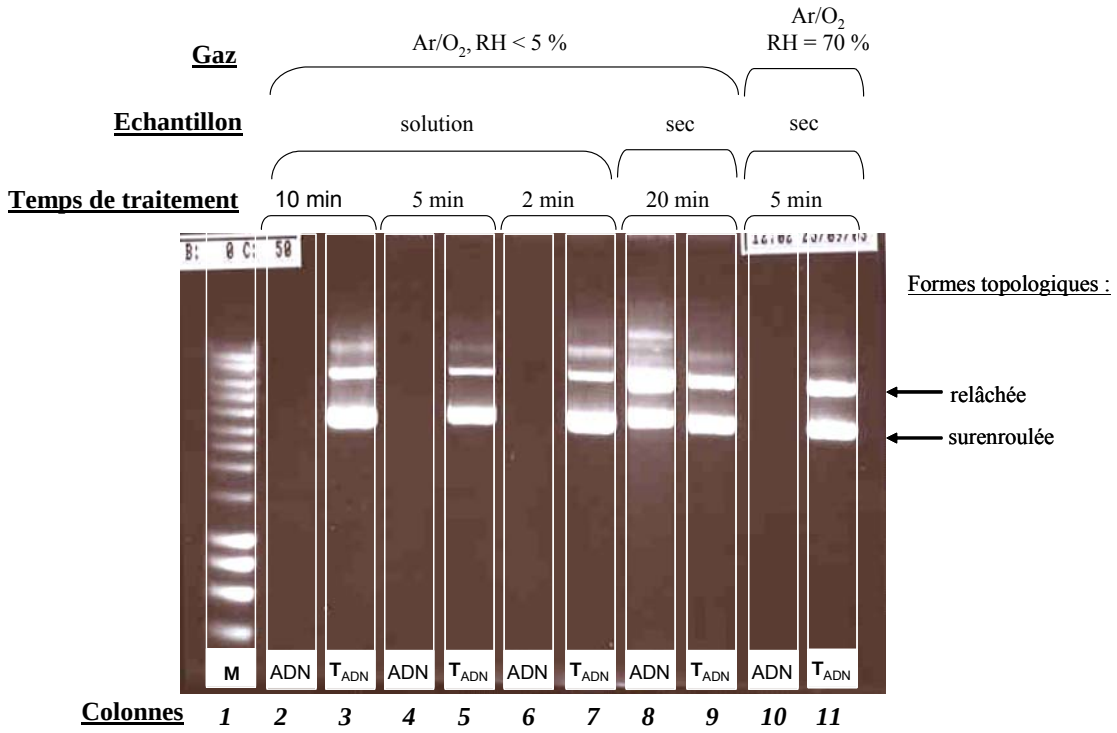


Figure 37. Cliché du gel d'agarose après migration par électrophorèse du plasmide PET9SnI avec et sans traitement. Réacteur 1, P=2,5 W, D=0,2 l / min [P-17].

2.2 Identification des espèces actives gazeuses

Dans l'exemple précédent, l'espèce oxydante majoritaire est l'ozone. La recherche d'une action possible de l'oxygène moléculaire singulet $O_2(^1\Delta_g)$ a motivé des essais dans le mélange azote/oxygène dans un régime de décharge ne produisant pas d'ozone (mais des oxydes d'azote, leur impact ayant été estimé négligeable par ailleurs). Ces essais ont été réalisés avec le réacteur 2 (tube) en présence de vapeur d'eau. L'impact de la vapeur d'eau dans ce type de mélange pour la formation d'espèces oxydantes type OH HO_2 et H_2O_2 a été discuté dans la

partie B et jugé faible. Dans ces conditions, la dégradation du plasmide visible sur la colonne 6 du cliché de gel d'agarose (figure 38) est alors attribuable au métastable $O_2(^1\Delta_g)$.

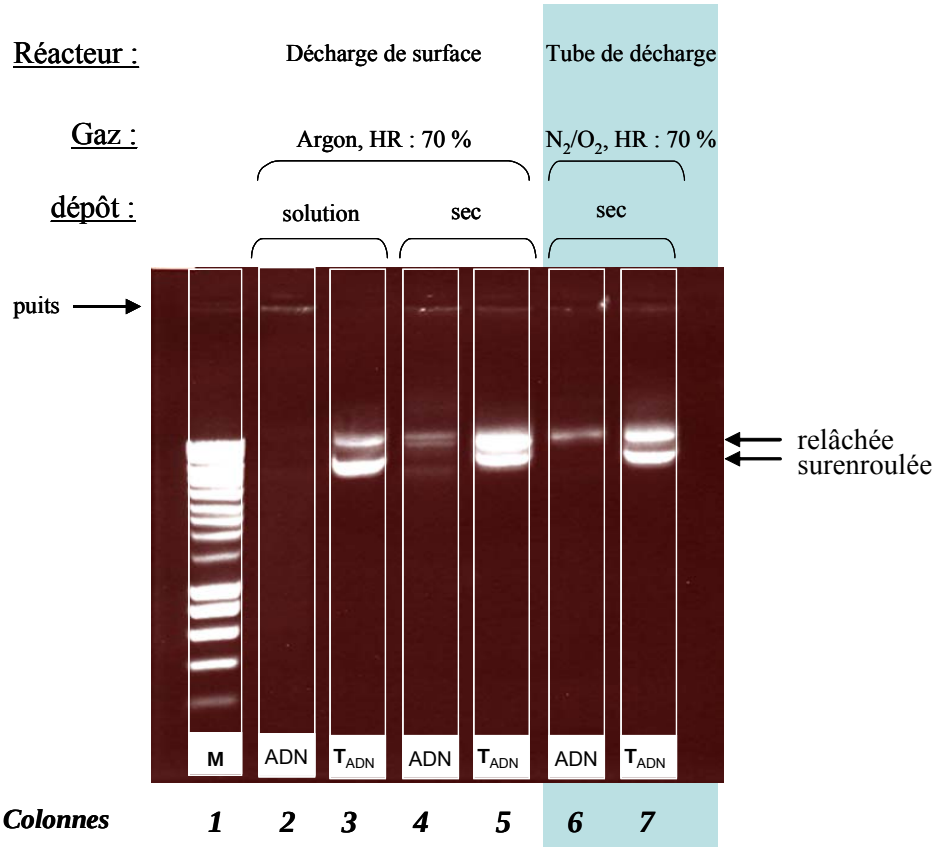


Figure 38. Cliché d'un gel d'agarose après migration par électrophorèse du plasmide PET9SnI avec et sans traitement plasma, 10 minutes de traitement. Réacteurs 1 et 2, D=0,2 L/min. [thèse B. Dodet]

Dans le cas du mélange argon/vapeur d'eau, on observe une bonne efficacité de dégradation des acides nucléiques, que ce soit avec le plasmide PET9SnI (figure 38 colonne 2) ou l'ADN génomique (figure 39 colonnes 1,2,4,5,7,8), à condition que de l'eau liquide soit présente au niveau du substrat (HR importante dans le gaz ou ADN en solution). A noter la fragmentation vers les poids moléculaires les plus faibles de l'ADN génomique lorsque la puissance dissipée dans la décharge augmente (figure 39). Avant d'invoquer l'action à distances des radicaux OH et HO_2, il convient d'éliminer l'action possible de deux espèces : l'argon métastable et le peroxyde d'hydrogène. Les expériences menées en gaz plasmagène argon "pur" et substrat liquide (solution PET9SnI) montrent une dégradation faible voire nulle de l'ADN. L'action du peroxyde d'hydrogène est illustrée par le gel de la figure 39 (colonnes 10 à 17) où l'on observe que la mise en contact de l'ADN génomique avec une solution de H_2O_2 dont la concentration augmente jusqu'a 250 ppm n'a pas d'effet visible sur la bande de migration de l'ADN.

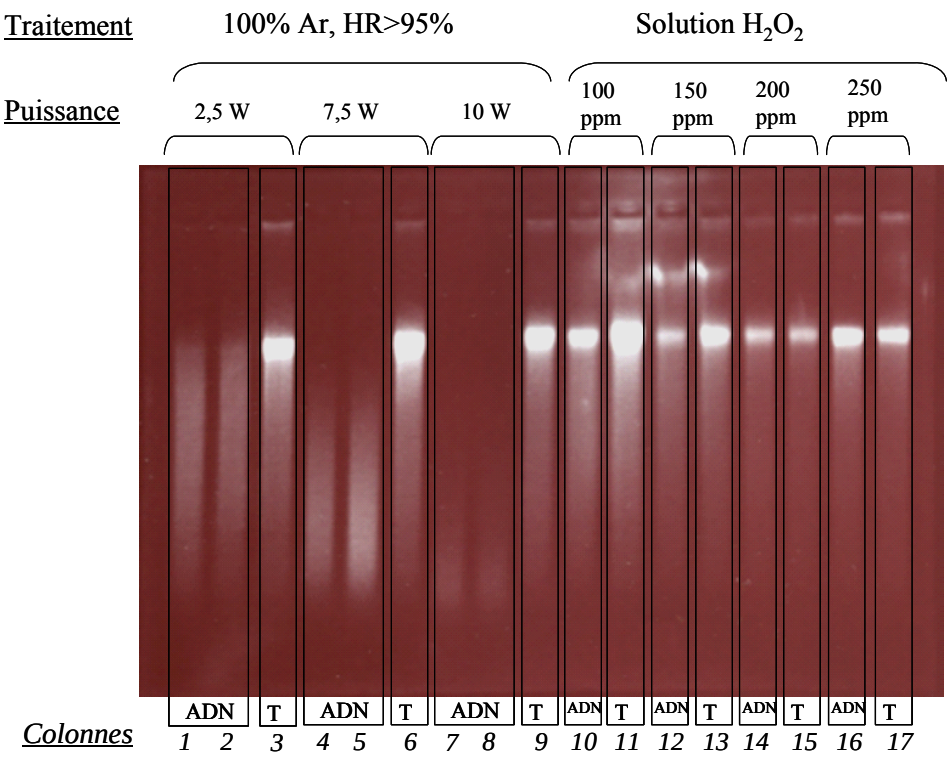


Figure 39. Cliché du gel d'agarose après migration par électrophorèse (i) de l'ADN génomique avec et sans traitement plasma (réacteur 1, 10 minutes de traitement, puissances variables) (ii) de l'ADN génomique au contact de solution H_2O_2 à concentrations variables pendant 10 minutes. [thèse B. Dodet]

3. Action sur les protéines

Si la dégradation avancée de l'ADN des microorganismes est une cause probable de non-revivification, elle nécessite l'intrusion d'espèces actives au cœur des bactéries (organismes procaryotes). Cela suppose que ces espèces actives franchissent la barrière de protection que constitue la coque protéique dans le cas de bactéries sporulées (« coats » dans la figure 40). C'est ce raisonnement qui a en premier lieu motivé l'étude de l'interaction des effluents de décharge avec les protéines, et ce, en milieu aqueux puisque cette phase liquide était apparue indispensable au processus d'inactivation bactérienne et de dégradation des acides nucléiques. La dégradation éventuelle des protéines a d'abord été étudiée du point de vue de la dégradation de leur structure primaire, grâce à la technique d'électrophorèse sur gel de polyacrylamide.

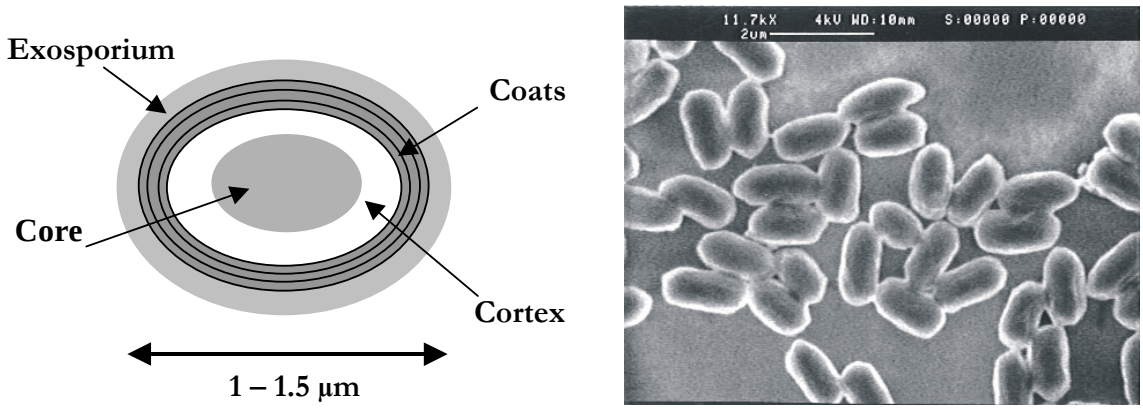


Figure 40. Représentation schématique d'une spore bactérienne et cliché MEB de spores de *B. Subtilis [P-7]*

Dans un second temps, c'est la perte de la structure tertiaire (i.e. agencement tridimensionnel des protéines), impliquée dans l'activité biologique qui a été appréciée. Les protéines sur lesquelles ont porté les travaux sont :

- la désoxyribonucléase DNAse I, enzyme de digestion de l'ADN composée de 282 acides aminés et d'un poids moléculaire de 32 kDa,
- la ribonucléase RNAse A, enzyme de digestion de l'ARN, thermorésistante et extrêmement active, composée de 124 acides aminés et son poids moléculaire est de 13,7 kDa,
- le lysozyme, enzyme attaquant la membrane protectrice des bactéries, protéine de 129 acides aminés d'un poids moléculaire de 14 kDa.

Ces protéines ont été exposées aux effluents de décharge électrique sous forme de solutions (gouttelettes de 10 µL) à 1 mg/mL, soit 10 µg.

3.1 Dégradation de la structure primaire

Dans le cas de gaz plasmagènes « secs » contenant de l'oxygène, 10 minutes de traitement dans le cas de l'ADNase I et 20 minutes pour l'ARNase A (figure 41 colonnes 2, 4, 7 et 8) ont conduit à une dégradation importante de la structure primaire de ces protéines. De la même façon que pour les spores bactériennes et les acides nucléiques, une incubation (30 minutes) dans une solution d'acide nitrique (pH 1,8) n'a pas produit de dégradation significative (figure 41 colonnes 5 et 6).

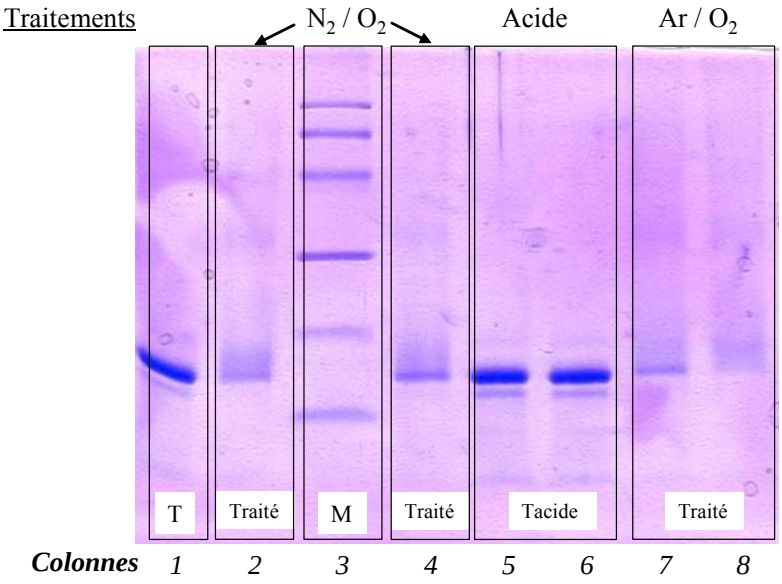


Figure 41. Cliché du gel de polyacrylamide après migration par électrophorèse de l'ARNase A (10 µg) sans (témoin « T » dans eau distillée et témoin « Tacide » dans solution d'acide HNO_3 pH 1,8) et avec traitement plasma dans N_2/O_2 – 80/20 et Ar/O_2 – 80/20. Réacteur 2, traitement de 20 minutes, D= 1 l /min. [P-17]

Dans le cas du traitement mettant en jeu une décharge dans l'argon humide, un début de dégradation est bien visible, en particulier à 2,5 W (figure 42). La perte d'efficacité du procédé pour le niveaux de densité d'énergie le plus élevé (1020 J/L dans la figure 42) n'est actuellement pas expliquée. Par ailleurs, la concentration de peroxyde d'hydrogène mesurée dans les gouttes de 10 µl avec ces conditions (débit de 0,2 L /min, exposition de 20 minutes puissance dissipée de 2,5 W) est en dessous des limites de détection. Le peroxyde d'hydrogène n'est donc pas impliqué dans les mécanismes de dégradation de l'ARNase.

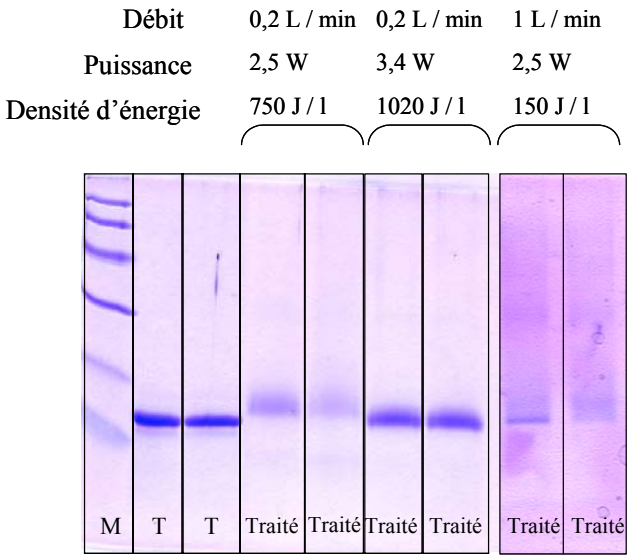


Figure 42. Cliché du gel de polyacrylamide après migration par électrophorèse de l'ARNase A (10 µg) avec et sans traitement plasma. Réacteur 2, mélange Ar / H_2O, exposition de 20 minutes au traitement. [thèse B. Dodet]

Le lysozyme a également été traité dans des conditions comparables. Le gel de la figure 43 présente les résultats obtenus avec le réacteur 2 pour différents mélanges gazeux et différentes conditions de pH, la durée d'exposition étant fixée à 20 minutes, et la puissance à 2,2 W.

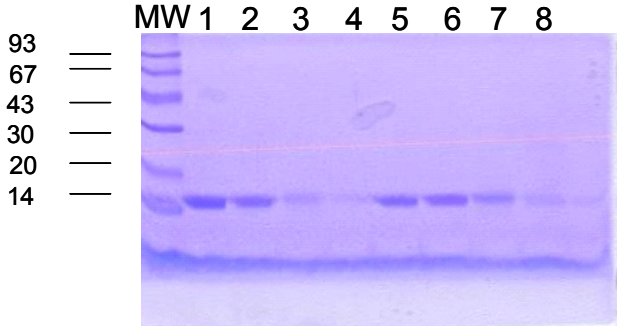


Figure 43. Cliché du gel de polyacrylamide après migration par électrophorèse du lysozyme (10 µg) avec et sans traitement plasma dans N_2/O_2 – 80/20 et Ar/O_2 – 80/20. Réacteur 2, traitement de 20 minutes, D= variable. [Post-doc B. Dodet]

Le gel de la figure 43 correspond à :

- Colonne 1 : Témoin pH 7
- Colonne 2 : pH 8, traitement Ar/H_2O
- Colonnes 3 et 4 : pH 8, traitement Ar/O_2 (80/20) /H_2O
- Colonne 5 : Témoin pH 9
- Colonne 6 : pH 9, traitement Ar/H_2O
- Colonne 7 : pH 9, traitement Ar/O_2 (80/20) /H_2O
- Colonne 8 : pH 7, traitement Ar/O_2 (80/20) /H_2O

Il apparaît que le seul traitement efficace est l'utilisation du mélange gazeux Ar/O_2 (80/20) / H_2O indépendamment du pH dans la gamme 7-9.

3.2 Perte de l'activité enzymatique

Parallèlement à ces mesures sur gel de dégradation de la structure primaire du lysozyme, la modification de la structure tridimensionnelle de cette protéine a été évaluée par mesure de son activité enzymatique (hydrolyse des membranes des bactéries). La méthode utilisée est le suivi de l'évolution de la densité optique d'une suspension de bactéries (*micrococcus lysodeikticus*) mise au contact d'une solution de lysozyme traité. En effet, il est connu que la décroissance du logarithme de l'absorbance est linéaire avec le temps et l'activité enzymatique correspond à la pente de cette droite sur les 90 premières secondes. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 7.

Tableau 7. Perte d'activité de l'activité enzymatique du lysozyme après traitement [Post-doc B. Dodet].

Mélange Ar / H_2O

Débit (L/min)	P (W)	Echantillon	Perte d'activité
0,7	2,2	Goutte pH 7	0-20 %
1,5	2,2	Goutte pH 7	20 %
2	2,2	Goutte pH 7	50 %
2	2,2	Goutte pH 8	40 %
2	2,2	Goutte pH 9	40 %
2	2,2	sec	0 %

Mélange Ar / O_2 (80/20)

Débit (L/min)	P (W)	Echantillon	Perte d'activité
1	2,5	Goutte pH 7	80 %
2	2,2	Goutte pH 7	10 %

Mélange Ar / O_2 (dans différentes proportions)/ H_2O

Débit (L/min)	P (W)	Ar /O2	Echantillon	Perte d'activité
2	2,2	80/20	Goutte pH 7	100 %
2	2,2	90/10	Goutte pH 7	100 %
2	2,2	95/5	Goutte pH 7	100 %
2	2,2	80/20	Goutte pH 8	100 %
2	2,2	80/20	Goutte pH 9	90 %

La présence de la nécessité d'eau liquide au niveau du substrat est à nouveau confirmée. Les pertes d'activité élevées ne sont obtenues que lorsque de l'oxygène moléculaire est introduit dans le gaz plasmagène. Dans le cas du mélange argon/vapeur d'eau, la perte d'activité augmente avec le débit, suggérant l'action d'espèces à faible durée de vie. A contrario, dans le cas du mélange argon/oxygène, la perte d'activité chute avec l'augmentation du débit, en raison de l'obtention d'une concentration en ozone plus faible.

Dans la gamme 7-9, le rôle du pH n'a pas été clairement mis en évidence.

3.3 Dégradation du prion du hamster

Dans le cadre d'une collaboration avec le Groupe d'Innovation Diagnostique et Thérapeutique sur les infections à Prions du CEA, des essais sur le prion du hamster ont été réalisés en Laboratoire P3 (site CEA de Fontenay-aux-Roses). Cette équipe a développé un protocole de contamination de surface en utilisant la forme résistante de la protéine (prion) de la souche 263K de la tremblante du hamster ainsi qu'une méthode biochimique d'évaluation de la dégradation de cette protéine résistante par tout procédé de traitement de surface [49]. Les essais sont réalisés sur les homogénats de broyats de cerveau de hamsters (en phase terminale de la maladie) suspendus à 2 et 10% (rapport masse/volume) dans une solution de PBS (Phosphate Buffered Saline). L'homogénat a été déposé sur une lamelle de verre et représente

une surface de 1 cm^2 (1 cm x 1 cm). Seul le mélange Argon/oxygène 80/20 saturé en vapeur d'eau a été mis en oeuvre. Les conditions testées sont décrites dans le tableau 8.

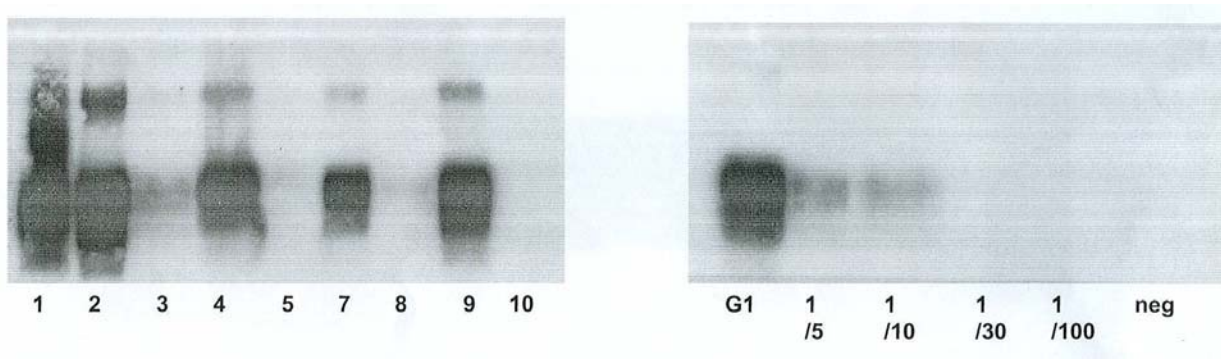
Le gel de dilution présenté en figure 44(b) permet d'estimer le taux de dégradation de la protéine. En effet, la colonne 1 correspond à la protéine extraite de l'homogénat 10%. Ainsi, l'efficacité de dégradation (figure 44(a)) se déduit de l'intensité des bandes de migration comparées à celles de la figure 44(b). Une fois encore, la nécessité de la présence d'un film d'eau sur le substrat est confirmée (expériences / colonnes 2 et 3). L'efficacité du procédé n'est appréciable que sur les homogénats 2% pour lesquels une dégradation d'environ 90% est obtenue (expériences / colonnes 5 et 8). L'expérience 1 a permis de visualiser la zone d'impact du flux sortant du tube sur la surface de lame. Cette surface est matérialisée par un disque inscrit dans le « carré » ($\approx$ 1 cm^2) du dépôt homogénat. Il s'agirait de la condensation de vapeurs d'eau. Cette surface représenterait environ 78% de la surface de dépôt.

Par ailleurs, l'empreinte du tube (cf. section 1.2), observée lors des traitements, correspondrait plutôt à une zone de dégradation du biofilm par action des espèces réactives produites par le plasma (OH°, HO2°, $O_2(^1\Delta_g)$). Cette surface couvre au maximum un disque de 4 mm de diamètre, soit environ 12,5% de la surface de dépôt. Il s'agirait donc des conditions limites en termes de surface directement exposée.

Tableau 8. Conditions de traitement du prion de hamster.

# essai	Path +/-	Dil. (%)	réhydratation	Ar/O_2	Débit total (L/min)	Vc (kV)	Durée (min)
1	+	10	non	80/20	2,05	0	40
2	+	10	non	80/20	2,05	3	40
3	+	2	non	80/20	2,05	3	40
4	+	10	Oui – 50 µL	80/20	2,05	3	40
5	+	2	Oui – 50 µL	80/20	2,05	3	40
7	+	10	Oui – tremp	80/20	2,05	3	40
8	+	2	Oui – tremp	80/20	2,05	3	40
9	+	10	non	80/20	2,05	0	10
10	+	2	Oui – 50 µL	Air	statique	0	-

Les espèces actives ont des durées de vie courtes, et leur maximum de densité doit apparaître pour un temps de transfert minimum (environ 5 ms) et donc une vitesse de transfert maximum (environs 4,7 m/s). Ce maximum se trouve au centre (empreinte) et devrait donc correspondre au maximum d'une distribution Gaussienne des vitesses de transfert. Les limites de cette distribution Gaussienne sont le périmètre du disque de condensation. L'expérience 10 correspond à un lavage de la surface ; l'eau de lavage est alors analysée. L'absence de bande de migration (colonne 10) montre que la protéine est hydrofuge et ne peut être solubilisée dans l'eau.



(a) **(b)**

Figure 44. Clichés de gel de polyacrylamide après migration par électrophorèse des protéines résistantes de l'homogénat **(a)** après traitement (les chiffres correspondent aux expériences) **(b)** sans traitement à différents niveaux de dilution.

Ces résultats prometteurs mais non encore valorisables ont conduit à la poursuite des études et de la collaboration Supélec/IGM/CEA.

4. Conclusion

Ces travaux sur la décontamination de surface ont constitué une mise en application des résultats concernant les cinétiques réactionnelles en phase homogène intervenant dans les décharges électriques à pression atmosphérique et présentées dans les parties A et B du document. La décontamination biologique de surface a été étudiée sur des microorganismes vivants, puis sur des macromolécules de type acides nucléiques et protéines, ceci dans un but de compréhension des mécanismes intervenant dans les processus d'inactivation de bactéries. Les travaux sur les protéines ont également été menés dans un objectif de dégradation du prion (agent transmissible non conventionnel).

En premier lieu, il a été démontré que dans le cadre d'un traitement de matériels biologiques par interaction avec un effluent de décharge à pression atmosphérique, la présence d'eau liquide au contact de ces matériels biologiques était indispensable. Ceci s'est révélé vrai pour l'inactivation de bactéries (aussi bien sous forme sporulée que végétative) ainsi que pour la dégradation avancée d'acides nucléiques et de protéines. Les mécanismes chimiques ont donc lieu en phase aqueuse et passent alors par une étape de changement de phase, c'est-à-dire de dissolution dans la phase liquide des espèces gazeuses produites par le plasma et transférées vers les échantillons à traités. Que ces espèces dissoutes atteignent en tant que telles les « éléments cible » (macromolécules en solution ou organisées en structures complexes dans le cas des microorganismes), ou soient à l'origine de la production d'espèces réactives en phase aqueuse, cette étape est obligatoire au processus.

Dans le cas unique et spécifique des spores bactériennes, il a également été démontré que l'acidification de cette phase aqueuse (obtenue par dissolution des oxydes d'azote produits par la décharge) était indispensable. Dans ces conditions, une réduction de 4 log de la population bactérienne (*B. Stearothermophilus*) a été obtenue en 20 minutes d'exposition. Dans le cas de bactéries végétatives (*E. Coli*), l'utilisation d'une décharge d'argon humide a permis d'obtenir une réduction de 5 log de la population bactérienne pour une même durée d'exposition ; ces conditions plus « douces », c'est-à-dire sans production d'ozone ni d'oxydes d'azote, ont un intérêt applicatif de faible dégradation des surfaces traitées.

Ces travaux portant sur l'inactivation de bactéries ont permis de mettre en évidence la production par la décharge d'espèces actives à faible durée de vie, i.e. $O_2(^1\Delta_g)$ (hypothèse formulée) dans le cas du mélange azote/oxygène et les radicaux OH (détecté) et HO_2 (hypothèse formulée) dans le cas du mélange argon/vapeur d'eau. L'ensemble de ces résultats

a été confirmé lors de l'étude de la dégradation des acides nucléiques et des protéines. Une fragmentation totale de la chaîne polynucléotidique (validée par une non-amplification par PCR) a été atteinte pour 10 minutes de traitement d'un ADN plasmidique. Cette fragmentation s'est accompagnée d'une dégradation des bases puriques et pyrimidiques (disparition de la bande d'absorption à 260 nm). La non-revivification par dégradation avancée de l'ADN des bactéries est donc plausible dans le cadre des traitements de décontamination étudiés. Les traitements effectués sur les protéines ont conduit soit à une dégradation de leur structure primaire (cas ARNase A et ADNase I), soit à une dégradation de leur structure tertiaire (structure tridimensionnelle) observée via la perte d'activité enzymatique dans le cas de du lysozyme.

La fragmentation de l'ADN et la dégradation, au minimum de la structure tridimensionnelle, des protéines, permet de proposer un mécanisme d'inactivation des spores bactériennes, basé sur (i) le franchissement de la coque protéique (ouverture de canaux ou de pores par évolution des contraintes conformationnelles des protéines) par les espèces actives et (ii) accès direct de ces espèces actives à l'ADN avec fragmentation de celui-ci et dégradation (même partielle) des protéines stabilisant les acides nucléiques.

Le lysozyme s'est révélé plus difficile à dégrader (alors que l'ARNase A est réputée résistante). Il a alors constitué au niveau du Laboratoire un modèle du prion permettant l'optimisation du procédé. A l'issue, des expériences ont été menées dans ce sens grâce à une collaboration avec le CEA sur des biofilms complexes comprenant la protéine PrPres du prion de hamster. Des résultats encourageants ont été obtenus.

L'ensemble de ces travaux a été réalisé dans le cadre de deux thèses et d'un stage postdoctoral. Ils ont donné lieu à :

- quatre publications dans des revues internationales avec comité de lecture,
- deux conférences invitées,
- trois publications dans des congrès internationaux avec comité de lecture
- deux communications orales
- trois dépôts de demande de brevet.

D. Perspectives

Rappelons ici que l'activité de recherche que j'anime, portant sur les décharges électriques à pression atmosphérique, est menée au sein d'un département de génie électrique, le département Energie de Supélec. A ce titre, des actions de recherche sont en cours, portant d'une part sur la fiabilité des systèmes d'énergie électrique et d'autre part sur le stockage d'énergie. Ces aspects ne sont pas décrits dans le document, mais il convient de les citer dans les perspectives car ils constituent une part importante tu travail effectué et à venir. Ainsi, une méthode originale de détection et de caractérisation de décharges partielles est en cours de développement avec pour partenaire Schneider Electric. Cette collaboration a déjà donné lieu à deux publications, et le partenariat doit se pérenniser dans les années à venir, avec un élargissement des thèmes de recherche. Par ailleurs, le stockage d'énergie est abordé sous deux aspects : (i) le stockage électrochimique, avec comme objectif le diagnostic de l'état de charge et de santé d'accumulateurs au plomb, (ii) le stockage d'hydrogène dans des structures poreuses effectué à pression atmosphérique par un procédé mettant en œuvre un plasma froid.
Les perspectives détaillées dans ce qui suit concernent des projets déjà engagés ou sur le point de débuter, ayant trait aux aspects développés dans le document ou spécifiquement centrés sur des aspects fondamentaux de physique des décharges.

Caractérisation de production de radicaux

La caractérisation de la production de radicaux, et notamment OH, dans les réacteurs plasma constitue un enjeu majeur pour la compréhension des mécanismes élémentaires et l'optimisation de ces procédés. Un projet interne SEEDS (Systèmes d'Energie Electrique dans leur Dimension Sociétale) impliquant Supélec, le GREMI et le Laboratoire LAPLACE a été accepté. Il s'agit du « diagnostic d'un fluide en écoulement activé par décharge électrique à pression atmosphérique ».

L'objectif de caractérisation de la production de radicaux OH pourrait être approché voire atteint, par l'utilisation d'un nouvel outil de diagnostic sur des réacteurs à décharges impulsionnelles hors équilibres à la pression atmosphérique. Cet outil a été développé au GREMI. Il s'agit d'une source de rayonnement continu large bande consistant en une décharge électrique de type Z-pinch. Son rayonnement large bande permet d'effectuer des mesures d'absorption spectroscopique des milieux transitoires. Récemment, cette technique a

pu être utilisée avec succès sur un arc de coupure pour déterminer la concentration des atomes métalliques dans l'arc. La gamme spectrale de ce dispositif permettrait d'effectuer, *in-situ* dans l'écoulement activé par décharge, une mesure absolue de la concentration en radicaux OH (308 nm), durant les phases de décharge et de post-décharge dans un réacteur plasma froid.

Cette technique doit permettre une résolution sur l'échelle de temps caractéristique de la phase de décharge (100ns) et de la phase de proche post –décharge non émissive (1µs) ; cette dernière phase n'a pu être caractérisée que par des techniques de fluorescence induite par laser (LIF) ne permettant pas une mesure absolue des concentrations en radicaux.

Les résultats obtenus permettraient de progresser dans la modélisation des phénomènes, par (i) la confrontation des résultats expérimentaux avec ceux issus de la simulation et (ii) l'introduction dans les modèles de termes sources validés par l'expérience.

Il convient toutefois de noter que le projet proposé correspond à une faisabilité. Des verrous technologiques sont à lever, tels que :

- la prise en compte du seuil de détection (concentration limite en radicaux) de l'appareil de diagnostic,
- la maîtrise du réacteur à décharges impulsionnelles (déclenchement simultané de plusieurs décharges en géométrie multi-pointes/plan par exemple en vue d'augmenter la production de radicaux),
- la synchronisation entre l'outil de diagnostic et les décharges impulsionnelles.

Ce projet est limité à une durée de 1 an. En cas de succès, le groupe ainsi créé souhaite déposer, sur cette base, une demande ANR. Par ailleurs, à cette demande pourraient être intégré l'équipe de K. Kozlov de l'Université d'état de Moscou, qui travaille depuis plusieurs années sur un dispositif de spectroscopie d'émission résolue dans le temps et l'espace, et avec lequel j'ai déjà collaboré [P-38]. Cette recherche constituerait une suite logique aux travaux décrits dans la partie B de « synthèse des travaux de recherche » exposée dans ce document.

Décontamination de surface

Cet axe de recherche se décompose en deux projets. D'une part le PPF « Décontamination de Surface par Décharge Electrique : Action sur les Biofilms et sur le Prion » engagé sur la période 2006-2009, et d'autre part la poursuite de la collaboration avec le CEA portant spécifiquement sur le prion de hamster. Ce dernier projet doit suivre son cours et bénéficiera

des avancées obtenues notamment dans le cadre du PPF. Une jonction entre ces deux projets est souhaitable. Du point de vue de l'organisation de la recherche, une collaboration plus soutenue doit être établie avec le LPGP, déjà partenaire du PPF. En effet, une action est actuellement menée au LPGP sur la production d'oxygène moléculaire singulet, dont l'activité bactéricide a été démontrée au cours des travaux ici présentés.

Du point de vue scientifique, une voie possible de recherche est l'utilisation d'une décharge homogène d'argon en contact direct avec les microorganismes ou les protéines. Pour obtenir une efficacité significative, de la vapeur d'eau doit être introduite dans le gaz plasmagène et une partie de l'enjeu sera de stabiliser la décharge, c'est-à-dire d'éviter la formation de décharges filamentaires. Des travaux antérieurs [C-6] ont montré que cela pouvait être obtenu par application d'un signal haute tension à front de montée rapide.

Dépollution d'effluents gazeux chargés en composés organiques volatils.

Supélec est impliqué dans le projet STREP du 6ème PCRD « Post- treAtment for the next Generation of Diesel Engines ». A l'occasion de ce projet, un consortium regroupant des industriels tels que PSA et FIAT et des Laboratoires tels que l'IFP, Johnson Matthey, Chalmers University et le « Aerosol & Particle Technology Laboratory » CERTH/CPERI a été constitué. Ce projet doit trouver sa conclusion fin 2009. L'objectif est le traitement de composés organiques volatils légers tels que le méthane et HAP tel le naphtalène par un dispositif couplant un réacteur plasma froid et un dispositif catalytique. Une attention particulière est portée d'une part aux bilans matière (carbone) et d'autre part à l'identification des sous-produits de dégradation des molécules cible.

Transition glow/arc électrique

Ce projet fait l'objet d'une proposition de thèse dans le cadre d'une collaboration entre le département Energie de Supélec (E. Odic) et le LGEP (P. Testé). Le projet concerne l'étude de la transition de la décharge luminescente (forte tension/faible intensité) vers l'arc électrique (forte intensité/faible tension). Il s'agira de contribuer à la compréhension (et au contrôle) du phénomène régissant la transition à l'arc, d'une part via une approche expérimentale et d'autre part à l'aide de la modélisation numérique. Le gaz choisi sera un gaz rare avec ou sans impuretés (vapeur d'eau) ou un mélange de gaz du type CO_2/ He (mélange typique utilisé pour l'alimentation des lasers de puissance). Les paramètres d'étude seront la pression de fonctionnement, la distance inter-électrodes (notion de champ réduit), la

géométrie des électrodes (effets de pointe) et leur polarité (émission électronique à la cathode), ainsi que les états de surface (sites émissifs privilégiés, impact de la présence d'impuretés isolantes – graisse, condensation). La modélisation contribuera à l'identification des phénomènes physiques susceptibles d'être à l'origine et/ou de participer à la transition spontanée d'une décharge pré-disruptive (forte tension/faible intensité) vers un arc électrique.

Le sujet présente un intérêt académique important tant du point de la physique des décharges (incluant l'arc électrique) que du point de vue de l'interaction plasma/surface. Dans le cas de la décharge couronne, la transition à l'arc, mettant en jeu des décharges filamentaires et impulsionnelles de type « streamers », est correctement décrite aujourd'hui. Dans le cas d'une décharge luminescente homogène (« glow ») donnant lieu à un courant continu de faible intensité, la transition reste à l'heure actuelle mal comprise. La contribution de mécanismes thermiques et/ou impliquant fortement les surfaces (émission de champ, émission d'électrons secondaires, etc.) reste à évaluer.

Du point de vue de la valorisation industrielle, ces travaux peuvent conduire à de nombreuses applications dans le domaine des interactions plasma/surface. Parmi celles-ci on peut en citer deux originales :

- l'alimentation de lasers de puissance (découpe de tôles, soudure par laser),
- les moteurs ioniques (repositionnement de satellites).

En effet, si les principes physiques à l'origine de ces technologies sont bien connus, une limite importante à leur utilisation/développement est leur durée de vie réduite et leur fiabilité relative. Ainsi, des incidents liés au passage à l'arc dans ces systèmes conduisent dans un cas (laser de puissance) à un vieillissement prématuré, à une pollution des optiques et donc à une maintenance coûteuse, et dans l'autre cas (moteur ionique) à une perte d'efficacité et donc à une perte d'autonomie du système ; dans les deux cas, la compréhension de la transition vers l'arc conduirait à sa prévention, et donc à une amélioration de l'efficacité énergétique de ces dispositifs. L'objectif principal de cette étude est d'apporter une meilleure compréhension et une meilleure description du phénomène multi-physique (pression champ électrique, interface gaz/solide) de transition vers l'arc électrique afin d'en déterminer les causes, et les paramètres influents. Cette avancée dans la compréhension des mécanismes physiques doit conduire à la proposition de solutions pour améliorer la fiabilité des dispositifs plasma cités plus haut. Dans cet objectif, l'association de la modélisation et de l'expérience est indispensable.

E Références bibliographiques

[1] Goldman M., Sigmond R.S., " Corona and Insulation " , IEEE Trans. Elec. Insul., EI.12/2, p 90, 1982.

[2] Goldman M., Goldman A., Sigmond R.S., "The corona discharge, its properties and specific uses", Pure and Appl. Chem., 57, n°9, p 1353, 1985.

[3] Sigmond R.S., Lagstad I.H., "Mass and Species Transport in Corona Discharges", High Temp. Processes, Vol 2, N° 4-5, 1993, pp 221-229

[4] Marode E., "The mechanism of spark breakdown in air at atmospheric pressure between a positive point and a plane: I-Experiments, II-Theoritical", J. Appl. Phys., Vol 46, 1975, pp 2005-2020.

[5] Massines F., Gherardi N., Fornelli A., Martin S., "Atmospheric pressure plasma deposition of thin films by Townsend dielectric barrier discharge Surface Coating Technology", 200 (2005) 1855-1861.

[6] Veldhuizen E.V. "Electrical Discharges for Environmental purposes : background and applications", E.V. Veldhuizen ed., Nova Science Publisher, New York, 2000.

[7] Locke B.R., Sato M., Sunka P., Hoffmann M.R., Chang J.S., "Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment" INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH 45 (3): 882-905 FEB 1 2006

[8] Hosselet L.M.L.F., "Increased Efficiency of Ozone-Production by Electric Discharges", Electrochimica Acta, Vol 18, 1973, pp 1033-1041.

[9] Kossyi I.A., Kostinsky A.Yu, Matveyev A.A., Silakov V.P., "Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixture", Plasma Sources Technol., **1**, 1992 pp 207-220.

[10] Pignolet P., Hadj-Ziane S., Held B., Peyrous R., Benas J.M. and Coste C., "Ozone generation by point to plane corona discharge", J. Phys. D : Appl. Phys., Vol 23, N°8, 1990, pp 1069-1072.

[11] Peyrous R., "The effect of relative humidity on ozone production by corona discharge in oxygen or air- A numerical simulation- Part II : Air", Ozone Science and Engineering., Vol 12, 1990, pp 41-63.

[12] Lécuiller M. and Goldman M., "Analyse des régimes et des zones de la décharge couronne en terme de productions d'ozone" ("analysis of regimes and zones of corona discharge from the point of view of ozone production"), J. Phys. D : Appl. Phys. , Vol 21, 1988, pp 51-56.

[13] Lécuiller M., " Synthèses de l'ozone et des oxydes d'azote par décharges de type couronne", Les plasmas dans l'industrie, 1991, pp 581-587.

[14] Veis P., Goldman M., Goldman A., Haug R., Parissi L. and Petit L., "Ozone production in oxygen and dry air barrier silent discharges : the role of the applied voltage frequency", Proc. 5th Intern. Symp. On High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry, HAKONE V, Czech Republic, 1996, pp 320-323.

[15] de Souza A.R., Touzeau M., Marode E., and Deschamps N., "Spatiotemporal evolution of gas temperature in a corona discharge" XXIII Intern. Conf. On Ionized Gases, 1997, Vol IV, pp 46-47.

[16] Lichtenberg G. C., Novi Comment. Soc, Göttingen, **8** (1778) 168.

[17] Toepler M., Ann.Physik, **21** (1906) 193.

[18] Toepler M., Archiv. für Elektrotechnik, **10** (1921) 157.

[19] Gibalov V.I. and Pietsch G. J., "The development of dielectric barrier discharges in gas gaps and on surfaces",J. Phys. D. : Appl. Phys., Vol 33, 2000, pp 2618-2636.

[20] Marode E., Samson S., Djermoune D., Deschamps N. and Touzeau M., and De Souza R., "Time resolved Temperature Measurements and Computation of Streamer Air Discharge and Diffusion Controled Chemistry", J. Adv. Oxid. Technol., Vol 4, N°3, 1999, pp 001-007.

[21] Marode E., Samson S., Djermoune D., Deschamps N. Touzeau M. et De Souza A.R., "Influence of temperature, hydrodynamic and diffusion process on the chemical activity in transient filamentary discharge", 2nd Intern. Symp. On Non-Thermal Plasma Technology for Pollution Control, Salvador, Brazil, 1997, pp 130-135

[22] Fitaire M., "Bruits acoustiques des arcs électriques", dans "L'arc électrique et ses applications", Club EDF-Arc électrique Tome1, Ed. du CNRS, 1984, pp 229-253.

[23] Eliasson B., Kogelschatz U. and Baessler P., "Dissociation of O2 in N2/O2 mixtures", J. Phys. B : At. Mol. Phys., Vol 17, 1984, pp L797-L801.

[24] Baulch D.L., Drysdale D.D., Horne D.G., "Evaluated kinetic data for high temperature reactions", Vol.2 : homogeneous gas phase reactions of the H_2-N_2-O_2 system", London Butterworths, 1973.

[25] Bastien F., Lecuiller M. "Lifetime of the 1∑g+ Oxygen State Produced in a Corona Discharge", J. Phys. B. : Atom. Molec. Phys., vol. 8, n°11, 1975.

[26] Atkinson R., Baulch D. L., Cox R. A., Hampson R. F., Kerr J. A., Rossi M. J., Troe J. "Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry", J. Phys. Chem. Data. Ref., vol. 26, pp. 512-1011, 1997.

[27] Atkinson R. "Kinetics and Mechanisms of the Gas Phase Reactions of the Hydroxyl Radical with Organic Compounds under Atmospheric Conditions", Chem. Rev., vol. 85, pp. 69-201, 1985.

[28] Mätzing H. "Chemical Kinetics of Flue Gas Cleaning by Irradiation with Electrons", Advances in Chem. Physics, vol. 80, Ed. by I. Prigogine and S. A. Rice (John Wiley & sons, New York), pp. 315-402, 1992.

[29] Seinfeld J. H. "Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution", John Weiley & Sons, 1986.

[30] Staehelin J., Hoigne J. "Decomposition of Ozone in Water: Rate of Initiation by Hydroxide Ion an Hydrogen Peroxide", Environmental Science and Technology, vol. 16, pp. 676-680, 1982.

[31] Rosocha L. A., "Plasma Chemistry and Power Consumption in Non-thermal De-NOx", NATO ASI Series G34 (part B), pp. 289, 1993.

[32] Su Z-Z., Ito K., Takashima K., Katsura S., Onda K., Mizuno A. "OH Radical Generation by Atmospheric Pressure Pulsed Discharge Plasma and its Quantitative Analysis by Monitoring CO Oxidation", J. Phys. D.: Appl. Phys, vol. 35, pp. 3192-3198, 2002.

[33] Baulch D. L., Cobos C. J., Cox R. A., Esser C., Frank P., Just T., Kerr J. A., Troe M. J., Walker R. W., Warnatz J. "Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling", Journal of Physical and Chemical Data, vol. 21, n° 21, pp. 411-734, 1992.

[34] Kozlov K.V., Tatarenko P.A., Samoilovich V.G. "Some peculiarities of the barrier discharge in pure argon", in proc. 10th Intren. Symp. On High Pres. Low Temp. Plasma Chemistry (HAKONE 10) Saga, Japan (september 4-8 2006).

[35] Hibert C., Gaurand I, Motret O., Pouvesle J.M., "[OH(X)] measurements by resonant absorption spectroscopy in a pulsed dielectric barrier discharge", Journal of Applied Physics, 85(10) 7070, 1999.

[36] Moisan M., Barbeau J., Moreau S., Pelletier J., Tabrizian M., Yahia LH., "Low Temperature Sterilization Using Gas Plasmas : a Review of the Experiments and an Analysis of the Inactivation Mechanisms", International Journal of Pharmaceutics, 226, pp. 1-21, 2001.

[37] Soloshenko I.A, Tsiolko V.V., Khomich V.A., Schedrin A.I., Ryabtsev A.V., Bazhenov V.Y., Mikhno I.L., "Sterilization of Medical Products in Low Pressure Glow Discharge", Plasma Physics Reports, vol. 26, n°9, pp. 792-800, 2000.

[38] Soloshenko I.A, Tsiolko V.V., Khomich V.A., Bazhenov V.Y., Ryabtsev A.V., Schedrin A.I., Mikhno I.L., "Features of Sterilization Using Low Pressure DC Discharge Hydrogen Peroxide Plasma", IEEE Transactions on Plasma Scsience, vol. 30, n° 4, pp. 1440-1444, 2002.

[39] Bol'Shakov A.A., Cruden B.A, Mogul R., Rao M.V.V.S., Sharma S P., Khare B.N. K, Meyappan M., "Radio-Frequancy Oxygen Plasma as a Sterilization Source", AIAA Journal, vol. 42, n° 4, pp. 823-831, 2004.

[40] Purevdorj D., Igura N., Hayakawa I., Ariyada O.," Inactivation of Escherichia Coli by Microwave Induced Low Temperature Argon Plasma Treatments", Journal of Food Engineering, vol. 53, pp. 341-346, 2002.

[41] Kelly-Winterberg K., Hodge A., Montie T. C., Deleanu L., Sherman D., Roth J.R., Tsai P., Wadsworth L., "Use of a One Atmosphere Uniform Glow Discharge Plasma to Kill a Broad Spectrum of Microorganisms", J. Vac. Technol., A 17 (4), 1999.

[42] Birmingham J. G., "Mechanisms of Bacterial Spore Deactivation Using Ambient Pressure Nonthermal Discharges", IEEE Transaction on Plasma Science, vol. 32, n°4, pp. 1526-1531, 2004.

[43] Laroussi M., Leipold F., "Evaluation of Reactive Species, Heat, and UV Radiation in the Inactivation of bacterial cells by Air Plasmas at Atmospheric Pressure", International Journal of Mass Spectrometry, 233, pp. 81-86, 2004.

[44] Bazhenov V.Y., Kuzmichev A. I., Mihno I. L., Ryabtsev A.V., Soloshenko I.A, Khomich V.A., Tsiolko V.V, Schedrin A.I, "Investigation of the Sterilization of Medical Instruments by Atmospheric Pressure Discharges", Proceedings of the 15th International Symposisium on Plasma Chemistry, Orléans, France, vol. VII, pp. 3005-3010, July 9-14, 2001.

[45] Bazhenov V.Y., Ryabtsev A.V., Soloshenko I.A, Khomich V.A., Tsiolko V.V, Schedrin A.I, Kuzmichev A. I., Kryzhanovsky V.I., Mihno I. L., "Kinetic Processes in a Plasma of Barrier Discharge on Atmospheric Air : Influence of Water Vapor on Biological Activity of Generated Medium", Ukrain Journal of Physics, vol. 48, n°1, pp. 27-31, 2003.

[46] Herrmann H. W., Henins I. A., Park J., Selwyn G. S., "Decontamination of Biological Warfare Agents Using an Atmospheric Pressure Plasma Jet (APPJ)", Physics of Plasmas, vol. 6, n°5, pp. 2284-2289, 1999.

[47] Yamamoto M., Nishioka M., Sadakata M., "Sterilization by H2O2 Droplets under Corona Discharge", Journal of Electrostatics, vol. 56, pp. 173-187, 2002.

[48] Boudam K.M., Moisan M., Saoudi B., Popovici C., Gherardi N. and Massines F. "Bacterial spore inactivation by atmospheric pressure plasmas in the presence or absence of UV photons as obtained with the same gas mixtures" Journal of Physics D : Applied Physics, 39 (2006) 3494-3507

[49] Fichet G., Comoy E., Duvall C., Antgola K., Dehen C., Charbonnier A., McDonnell G., Brown P., Ida Lasmezas C., Deslys J-P., "Novel method for disinfection of prion-contaminated medical devices", Lancet, 364, (2004) pp. 521-526.

III. ANNEXES

***[P-14]** Kirkpatrick M.J., Dodet B., Odic E. "Atmospheric Pressure Humid Argon DBD Plasma for the Application of Sterilization - Measurement and Simulation of Hydrogen, Oxygen, and Hydrogen Peroxide Formation" in Intern. J. of Plasma Environnemental Science & Technol. Vol.1, N°1, march 2007, pp. 96-101.

***[P-13]** Odic E., Goldman A., Goldman M., Dhainaut M. and Dussart R.: "Current distribution of ac surface discharges and associated chemistry" in Journal of Electrostatics, Volume 64, Issues 7-9, July 2006, pp. 477-484.

***[P-11]** Odic E., Dhainaut M., Goldman A., Goldman M., Dessante Ph. "Study in space and time of the gas temperature variations in dielectric barrier discharge reactors" in J. Adv. Oxid. Technol., Vol. 8, N°2, 2005, Science & Technology Network, Inc., pp. 133-141.

***[P-10]** Dodet B., Odic E., Goldman A., Goldman M., Renard D.: "Hydrogen Peroxide Formation by Discharges in Argon/Water Vapor Mixtures at Atmospheric Pressure" in J. Adv. Oxid. Technol., Vol. 8, N°1, 2005, Science & Technology Network, Inc., pp. 91-97.

***[P-8]** Odic E., Dhainaut M., Petit M., Goldman A., Goldman M., Karimi C: "Approach of the Physical and Chemical Specific Properties of Pulsed Surface Dielectric Barrier Discharges in Air at Atmospheric Pressure", J. Adv. Oxid. Technol., Vol. 6, N°1, 2003, Science & Technology Network, Inc., pp. 41-47.

***[P-4]** Parissi L., Odic E., Goldman A., Goldman M., Borra J-P.: "Temperature effects on plasma chemical reaction. Application to VOC removal ", contribution for a chapter 11 to "Electrical Discharges for Environmental purposes : background and applications", E.V. Veldhuizen ed., Nova Science Publisher, New York, 2000, pp. 279-313.