



HAL
open science

Elimination de solutés organiques polluants d'effluents liquides par plasma non thermique : comparaison des processus mis en jeu à l'interface liquide-plasma dans les procédés Glidarc et DBD

Iya-Sou Djakaou

► To cite this version:

Iya-Sou Djakaou. Elimination de solutés organiques polluants d'effluents liquides par plasma non thermique : comparaison des processus mis en jeu à l'interface liquide-plasma dans les procédés Glidarc et DBD. Génie des procédés. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. ⟨NNT : 2012PAO66213⟩. ⟨tel-00831334⟩

HAL Id: tel-00831334

<https://theses.hal.science/tel-00831334v1>

Submitted on 6 Jun 2013

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.



HAL Authorization



Département de
Chimie Inorganique



ParisTech

THESE DE DOCTORAT EN CO-TUTELLE

Présentée

À L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

Génie des procédés et hautes technologies

Présentée par :

IYA-SOU Djakaou

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE (FRANCE)

et de

DOCTEUR / Ph.D de L'UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I (CAMEROUN)

Élimination de solutés organiques polluants d'effluents liquides par plasma non thermique : comparaison des processus mis en jeu à l'interface liquide-plasma dans les procédés Glidarc et DBD

À soutenir le 19 juin 2012

Encadrement :

Pr. Siméon CAVADIAS
Dr. Stéphanie OGNIER
Dr. Samuel LAMINSI

Professeur, LGPPTS, UPMC-Sorbonne Universités
Maître de conférences, LGPPTS, UPMC-Sorbonne Universités
Maître de conférences, Université de Yaoundé I

Rapporteurs :

Pr. Dominique WOLBERT
Pr. Daniel NJOPWOUO

Professeur, ENSC-Rennes
Professeur, Université de Yaoundé I

Jury :

Dr. Ahmed KHACEF
Pr. Patrick Da COSTA

Chargé de Recherche CNRS, Université d'Orléans
Professeur, IJLRDA, UPMC-Sorbonne Universités

Invité :

Pr. Daniel MORVAN

Professeur, LGPPTS, ENSCP-Chimie-ParisTech

Dédicaces

A mes parents :

Mr DJAKAOU Bouba et **Mme Djakaou née FOUTCHOU Julienne** en témoignage de ma reconnaissance et ma profonde gratitude;

A mes tendres sœurs :

ADDA-NEH, AWOUMI, ASSIMI, AVIA, IBITA pour leur soutien moral;

À titre posthume à ma grand-mère chérie : **FIDEKE** et **M. Avaly Doubla** que la terre de nos ancêtres vous soit légère

« *mo muñai surde jokata yite* »

Il faut supporter la souffrance afin de gagner sa vie

Remerciements

Ce travail a été réalisé grâce aux soutiens financiers du Service de la Coopération et d'Action Culturelle (SCAC) de l'ambassade de France au Cameroun via EGIDE et du Laboratoire de Génie de Procédés Plasma et de Traitement de Surface (LGPPTS)/Chimie-ParisTech.

Bien qu'un seul nom d'auteur figure sur la couverture d'un mémoire de thèse, je tiens à préciser qu'un tel travail est surtout l'aboutissement d'un effort collectif. C'est la raison pour laquelle je souhaite remercier tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à la concrétisation de ce travail :

Je tiens tout d'abord rendre à grâce à Dieu tout puissant pour ses bénédictions, sa miséricorde et la force qu'il m'a donné tout au long de ces années.

Je voudrais également exprimer du fond de mon cœur ma gratitude au Dr. Stéphanie OGNIER qui est à l'origine de ce projet de thèse. Son voyage dans mon Cameroun natal, ses soutiens dans les moments difficiles et sa confiance témoignent le suivi qu'elle a eu pour mon travail durant ces années de thèse. Merci Stéphanie.

Mes mots de remerciements vont également à un grand monsieur, le Pr Daniel MORVAN qui grâce à sa joie de vivre et son humour m'a aidé à mieux m'intégrer au sein de son laboratoire.

Je souhaite aussi à adresser de sincères remerciements à deux hommes qui ont été plus que des directeurs de thèses pour moi, qui ont été des pères. Merci à Mr CAVADIAS et Mr LAMINSI Samuel. Vos conseils ont non seulement été d'une grande aide pendant ces années de travail, mais ils ont aussi fait de moi un homme meilleur sur le plan social.

Je tiens à remercier à titre posthume Monsieur Avaly DOUBLA, pour m'avoir enseigné et initié aux bases de la recherche scientifique. Qu'il trouve ici toute ma gratitude.

J'exprime ma très grande reconnaissance au Pr AREFI-Khonsari, responsable de l'école doctorale ED 390 pour ses conseils et ses encouragements.

Mes remerciements s'adressent également à Messieurs Daniel NJOPWOUO et Dominique

WOLBERT pour avoir manifesté un grand intérêt pour le sujet en acceptant d'être rapporteurs de cette thèse.

Un merci aux autres membres du jury, MM. Ahmed KHACEF et Patrick Da COSTA qui ont accepté d'évaluer ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude aux enseignants du département de chimie inorganique de l'Université de Yaoundé I et l'Université de N'Gaoundéré (Cameroun). Qu'ils trouvent ici toute ma reconnaissance pour la formation qu'ils m'ont donnée.

Je remercie sincèrement M. Serge NJEPANG, pour ses encouragements et son assistance permanente.

Je tiens à citer le LGPPTS parmi les laboratoires agréables à fréquenter. Bien que ma présence en ces lieux n'ait été que sporadique, je voudrais remercier tous les membres de ce laboratoire (scientifiques ou administratifs) pour leur accueil chaleureux et leur capacité à rendre service (scientifiquement et personnellement).

Je remercie vivement tous les thésards et anciens thésards du LGPPTS et du LCM (Ousman SILL, GUILLAUME, Georges KAMGANG, Cyril, Jeanne, Olivier LESAGE, Diane, Houssam, BEN SALEM Dhia, BENRABBAH Rafik, Rajash, BAH Sudir, DHALATOU Sadou, Charles KIETT, pour tous les bons moments passés ensemble et qui ont été obligés de côtoyer un Camerounais, individu curieux.

Un spécial remerciement à AHMADOU Yaya, mon neveu Sobadjo NANISSOU, Amanda BESSONG, Daouda MBOULA mes ami(e)s : PAPKEN Sarkis, KOUMEB Teclaire, MAKRADA, Diane, Stéphanie KETEP, LAMIA, DOUBOUI, Bachirou NASSOUROU, , AMADJODA, IBANGOLO MAINA Abel, MBAIRAMADJI Gaou Eric (Dynamit), KAINA Aimé, ROUZKINE Rose, ABDOU Diouf, KAMLA Ninja Blanc, Williams AZEBAZE, Jean Aimé MBE, KAMGANG Georges, , OUSOUMAN Phillipe, NGOUEKO, Wilson SMITH, Marie Marcelle et bien d'autres pour leurs conseils et soutiens au quotidien.

Enfin, je ne pourrais terminer sans remercier tous mes frères et sœurs, oncles et tantes, parents, et tous ceux qui d'une manière ou d'une autre ont contribué à l'accomplissement de ce travail.

Merci à vous tous.

Table des matières

Introduction et contexte général	15
Références bibliographiques	18

Chapitre I :

Généralités sur la pollution et les techniques classiques et modernes de dépollution.	19
I.1. Généralités sur la pollution	20
I.1.1. Source et type de pollution	20
I.1.1.1. Pollution chimique par les POPs.....	21
I.1.1.1.1. Propriétés physico-chimiques et distribution des POPs dans l'environnement	22
I.2. Généralités sur les techniques classiques et modernes de dépollution des eaux	23
I.2.1. Procédés classiques de dépollution	23
I.2.2. Procédés modernes de dépollution.....	24
I.2.2.1. Les procédés Hydrothermales Oxydation Option (HOO).....	25
I.2.2.1.1. Le procédé d'oxydation catalytique à l'air humide (oxydation par voie humide)	26
I.2.2.1.2. Oxydation par l'eau supercritique [9,10]	26
I.2.2.2. Les procédés électrochimiques d'oxydation [11-15].....	27
I.2.2.2.1. Oxydation directe.....	27
I.2.2.2.2. Oxydation indirecte (utilisation d'un médiateur chimique électrogénéré)	27
I.2.2.3. Les procédés d'Oxydation Avancée (POA).....	28
I.2.2.3.1. Bombardement électronique [18,19]	29
I.2.2.3.2. Ozonation [20,21]	30
I.2.2.3.3. Procédé fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	31
I.2.2.3.4. Photodissociation directe (UV).....	31
I.2.2.3.5. Photolyse de H_2O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$).....	32
I.2.2.3.6. Photolyse de l'ozone (O_3/UV)	32
I.2.2.3.7. Photo-peroxonation ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$) [35,36]	33
I.2.2.3.8. Peroxonation ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$).....	33

I.2.2.3.9. Photocatalyse hétérogène (UV/TiO ₂ /H ₂ O/O ₂) [35,36,39,40]	34
I.2.2.3.10. Radiolyse.....	34
I.2.2.3.11. Procédés plasmas	35
I.2.3. Avantages et inconvénients des procédés de dépollution	35
Conclusion du chapitre.....	39
Références bibliographiques	40

Chapitre II :

État de l'art sur le traitement des effluents aqueux par décharges électriques à la pression atmosphérique	46
II.1.1. Type de Collisions au sein du plasma (élastiques et inélastiques)	46
II.1.2. Amorçage de la décharge dans le gaz : Loi de Paschen	47
II.1.3. Les grandes familles des plasmas	48
II.1.3.1. Les plasmas thermiques (chauds)	48
II.1.3.1.1. L'arc électrique [9, 10]	49
II.1.3.2. Les plasmas non thermiques	49
II.1.3.2.1. La décharge couronne	49
II.1.3.2.2. La décharge d'arc rampante « Glidarc ».....	50
II.1.3.2.3. La Décharge à Barrière Diélectrique	52
II.2.1.1. Espèces radicalaires et ioniques à courte durées de vie.....	59
II.2.2. Espèces stables à longue durée de vie	61
II.2.2.1. Espèces Oxygénées.....	61
II.2.2.2. Espèces azotées [18,15, 39,40].....	62
II.2.2. Paramètres influençant la formation des espèces en phase gazeuse.....	63
II.2.2.1. L'énergie électrique injectée dans la décharge.....	63
II.2.2.2. Nature du gaz plasmagène	64
II.3. Traitement des effluents aqueux par procédés à décharge directe, Transfert des espèces plasmagènes dans la solution et interactions espèces-solutions (polluants).....	65
II.3.1. État de l'art sur le traitement des liquides par le procédé plasma	65

II.3.1.1. Description des réacteurs	66
II.3.1.1.1. Procédés DBD	66
II.3.1.2. Performances des différents réacteurs	74
II.3.2. Mécanismes réactionnels et de transfert dans les procédés gaz-liquide à décharge directe	75
II.3.2.1. Interaction plasma-liquide	76
II.3.2.2. Oxydation des polluants en phase liquide	80
Conclusion du Chapitre	85

Chapitre III :

Méthodologie et matériels	95
III.2. Mode de fonctionnement des réacteurs utilisés	96
III.2.1. Description du réacteur GLIDARC	96
III.2.1.1. Calcul de la puissance injectée	98
III.2.2. Description du réacteur DBD	99
III.2.2.1. Caractéristique électrique et calcul de la puissance injectée	100
III.3. Choix des polluants modèles	104
III.4. Méthodes d'analyse	105
III.4.1. Mesures en phase liquide	105
III.4.1.1 Quantification des espèces actives oxydantes en phase liquide	105
a) Méthode volumétrique de mesure des oxydants totaux dans la phase liquide	105
b) Méthode de mesure du peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂)	105
c) Mesure des ions nitrites et nitrates en solution par la chromatographie ionique	106
III-3-1-2 Quantification de la charge polluante	106
a) Analyse par HPLC	106
b) Analyse par SPME/GC-FID	107
c) Analyse du GC- MS	108
d) Analyse par COT-mètre	110
III.3.2. Mesure des échantillons gazeux	110

a) Méthode volumétrique de mesure des oxydants totaux dans la phase gazeuse	110
b) Mesure du CO ₂ et des NO _x	111
III.5. Manipulations supplémentaires : Validation des hypothèses.....	112
Conclusion de chapitre	112
III.6. Annexes.....	112
III.6.1. Annexe III-1 : Dispositifs expérimentaux Glidarc et DBD.....	112
III.6.2. Annexe III-2 : Principe et le mode opératoire de la détermination des oxydants totaux par la méthode au KI.	114
III.6.3. Annexe III-3 : Principe et le mode opératoire de la détermination du H ₂ O ₂	115
III.6.4. Annexe III-4 : Protocole de mesures des oxydants totaux en phase gazeuse.....	116
III.6.6. Annexe III-6 : Manipulations supplémentaires	117
Références bibliographiques	118

Chapitre IV :

Étude de la réactivité des espèces gazeuses générées par les décharges Glidarc et DBD : proposition de mécanisme de conversion.....	120
IV.1. Étude des mécanismes de conversion des polluants dans le réacteur GLIDARC	120
IV.1.1. Résultats préliminaires et optimisation des paramètres	120
IV.1.1.2. Transfert de matière dans le GLIDARC	122
IV.1.2. Caractérisation des espèces stables dans la décharge Glidarc et analyse du transfert de ces espèces dans la phase liquide	124
IV.1.2.1. Caractérisation des espèces gazeuses stables produites par la décharge GLIDARC	124
IV.1.2.2. Analyse du transfert des espèces stables de la phase gazeuse vers la phase liquide dans les deux modes de traitement.....	126
IV.1.2.2.1. Efficacité du transfert des espèces stables de la phase gazeuse vers la phase liquide.....	126
IV.1.2.2.3. Détermination des espèces issues du transfert en phase liquide	131
IV.1.3.1. Mode de traitement Décharge Directe (DD).....	134
IV.1.3.2. Mode de traitement Post Décharge (PD)	135

IV.1.3.3. Élimination du Carbone Organique Total (COT)	137
IV.1.3.3.1. Mode de traitement Direct Décharge (DD).....	138
IV.1.3.3.2. Mode de traitement Post Décharge (PD)	142
IV.1.3.3. Étude de l'absorption des espèces à longue durée de vie (O ₃ et NO _x en présence des polluants cibles en solution	145
IV.1.3.3.1. Absorption de l'ozone et des NO _x en mode DD et en mode PD.....	146
IV.1.4. Proposition de mécanismes de conversion.....	152
Conclusion sur le procédé Glidarc	156
IV.2. Étude des mécanismes de conversion des polluants dans le réacteur DBD à film tombant.....	156
IV.2.1. Résultats préliminaires et optimisation des paramètres	156
IV.2.2. Caractérisation des espèces stables dans la décharge DBD et analyse du transfert dans la phase liquide	160
IV.2.3.2. Analyse de la diminution de la concentration des espèces stables gazeuse en présence de la phase liquide dans les deux modes de traitements	161
IV.2.3.2.1. Influence de la présence de l'eau sur la concentration des espèces gazeuses stables.....	161
IV.2.3.2.2. Détermination des espèces issues du transfert en phase liquide	166
IV.2.3. Efficacité d'élimination des polluants modèles dans les deux modes de traitement utilisés.....	169
IV.2.3.3. Élimination du Carbone Organique Total (COT) en mode DD et PD.....	173
IV.2.3.4. Produits d'oxydation formés par le traitement.....	175
IV.2.3.3. Étude de l'absorption des espèces à longue durée de vie (O ₃ et NO _x en présence des polluants cibles en solution	177
IV.2.3.3.1. Absorption des espèces actives en mode DD.....	177
IV.2.3.3.2. Absorption des espèces actives en mode PD	179
IV.2.4. Comparaison des procédés GLIDARC et DBD.....	181
Conclusion du chapitre.....	185
Références bibliographiques	186

Chapitre V :

Étude numérique des phénomènes physiques et chimiques dans le réacteur Glidarc : modélisation	191
V.1. État de l'art sur l'analyse de transfert de matière gaz-liquide	192
V.1.1. Équilibre d'un soluté entre deux phases (Loi de Henry).....	193
V.1.2. Modèle du double film (Lewis et Whitman).....	194
V.1.2.1. Interprétation de la théorie du double film.....	195
V.2. Modélisation du réacteur de décharge Glidarc gaz-liquide.....	198
V.2.1. Description du réacteur Glidarc	198
V.2.2. Modélisation de l'écoulement gazeux en géométrie 3D	199
V.2.2.1. Description de la géométrie et du modèle utilisé	200
V.2.2.2. Résultats obtenus	201
V.2.3. Simulation de la diffusion physique et réactive des espèces en 2D	205
V.2.3.1. Description de la géométrie et du modèle utilisé	205
V.2.5.1. Validation du modèle	209
V.2.4. Simulation de la diffusion physique et réactive des espèces en 1D	214
V.2.4.1. Méthodologies et approches	215
a) Détermination des coefficients globaux de transfert (K_G et K_L).....	215
b) Calcul des épaisseurs des couches limites e_{gaz} et e_{liquide}	216
V.2.4.1.1. Calcul expérimental des coefficients globaux de transfert K_G et K_L	218
V.2.4.1.2. Détermination des coefficients de transfert locaux k_G et k_L	221
V.2.4.2. Modèles cinétiques	223
V.2.4.2.1. Cas de l' Heptanol	223
V.2.4.2.3. Cas du phénol	224
V.2.4.2.4. Cas du PCBA.....	226
V.2.4.3. Résultats obtenus	228
V.1.4.3.1. Mécanisme de conversion du 1-Heptanol : détermination de la concentration en radicaux dans la phase gazeuse	228
V.2.4.3.2. Mécanisme de conversion du Phénol	229

V.2.4.3.3. Mécanisme de conversion du <i>p</i> CBA	233
V.2.5. Étude des profils de concentrations	234
V.2.4.1. Étude du profil du 1-heptanol.....	235
V.2.4.2. Étude du profil du Phénol.....	237
Conclusion du chapitre.....	238
Références Bibliographiques.....	239
Conclusion générale et perspectives.....	242

Introduction et contexte général

Introduction et contexte général

La prolifération des déchets dans les grandes villes est de nos jours un souci universel et permanent dans la mesure où elle ne cesse de s'accroître en raison du boom démographique. La plupart des eaux sont polluées par des composés chimiques organiques [1].

Pour résoudre le problème de la pollution des eaux, plusieurs procédés de traitement ont été développés. D'abord les procédés classiques comme le charbon actif. Dans ce cas, l'inconvénient est le transfert de la pollution de la solution à traiter vers la phase solide (charbon actif) qui doit être régénéré après le traitement. Pour combler les failles observées dans l'utilisation des procédés classiques, les **Procédés d'Oxydation Avancée (POA)** ont vu le jour. Ces Procédés d'Oxydations Avancés (POA) ont été développés pour traiter les effluents liquides réfractaires (non biodégradables). Parmi les P.O.A classiques, on peut citer les procédés basés sur l'utilisation d'ozone, les procédés basés sur l'utilisation de rayons UV, les procédés électrochimiques (Fenton), le plasma et bien d'autres. A chaque fois, l'idée est de créer des espèces fortement oxydantes (les radicaux OH°) [2, 3].

Le plasma non thermique présente l'avantage de regrouper plusieurs POA en un seul (ozonation, utilisation des rayonnements UV, etc). Il permet de produire en fonction de la nature du gaz vecteur choisi, une large gamme des espèces réactives : les espèces à courte durée de vie ayant un pouvoir oxydant élevé (exemple : OH° , O° , $^\circ\text{HO}_2$, $h\nu$, $^\circ\text{NO}_2$, $^\circ\text{NO}$) et des espèces stables à longue durée de vie (O_3 , H_2O_2 , HO_2 , NO_2 , N_2O_5). Les plasmas non thermiques utilisés pour la dépollution des eaux font l'objet d'un nombre d'études croissant. Pour l'optimisation de ce procédé, la compréhension du mécanisme de la conversion de ces polluants est indispensable.

Toutefois, dans les études déjà réalisées sur les plasmas non thermiques, le rôle spécifique des espèces oxydantes dans la conversion des polluants n'est pas toujours bien défini. Cette étude a donc pour objectif de compléter et d'éclaircir les mécanismes de conversion des polluants proposés par ces chercheurs en faisant (i) une caractérisation des espèces oxydantes dans les

procédés Glidarc et DBD, et (ii) étudier les phénomènes de transfert de ces espèces de la phase gazeuse vers la phase liquide, et voir ensuite d'une manière particulière leurs interactions avec les polluants. Le but final est de proposer un mécanisme de conversion dans les réacteurs plasmas à pression atmosphérique de types Gliding arc et Décharge à Barrière Diélectrique (D.B.D) à film tombant. D'une manière générale l'objectif de cette thèse est présenté sur la figure ci-dessous :

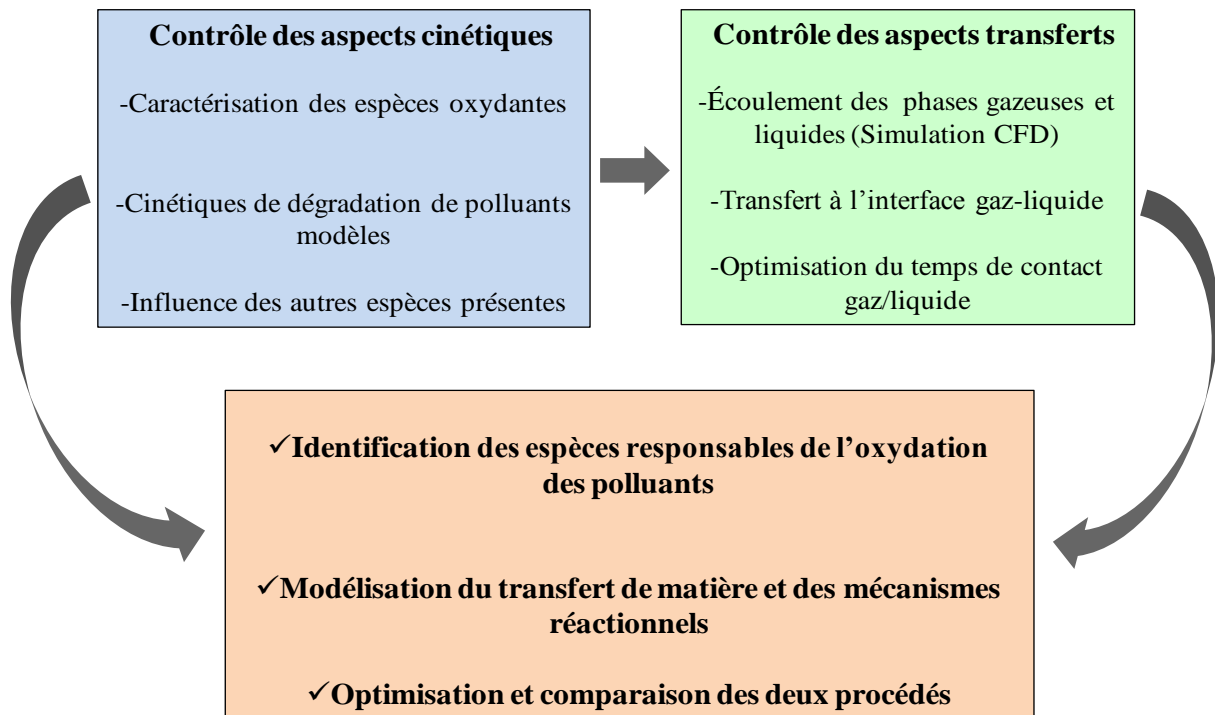


Figure I : Objectif général de la thèse

Pour ce faire, des solutions aqueuses contenant des polluants modèles ont été traitées soit directement en contact de la décharge (mode DD), soit en mode post-décharge spatial de sorte que le rôle des espèces à longue durée de vie soit démontré. Les coefficients de transfert de masse à l'interface plasma-liquide ont été calculés pour les deux réacteurs. Le choix des polluants a été fait en fonction de leurs solubilités, indiquées par la constante de Henry, et de leurs réactivités avec l'ozone [4] : notre choix s'est porté notamment sur un polluant volatil ne réagissant pas avec de l'ozone, le 1-heptanol, un polluant moyennement soluble réagissant avec de l'ozone, le phénol, et enfin un polluant soluble en milieu aqueux réagissant moyennement avec l'ozone, l'acide *para* chlorobenzoïque.

Le document présent est divisé en 5 chapitres : deux chapitres sur la revue de la littérature, un chapitre sur la méthodologie et les matériels utilisés, et enfin deux chapitres sur les résultats obtenus. Ainsi :

Le chapitre I, « Généralités sur la pollution et les techniques modernes et classiques de dépollution », expose les notions de base concernant la pollution, notamment la pollution des eaux par les polluants organiques persistants (difficilement dégradables). Ce chapitre présente également les techniques modernes et classiques utilisées pour palier ce fléau qu'est la pollution des eaux.

Le deuxième chapitre « État de l'art sur le traitement des effluents aqueux par décharges électriques à la pression atmosphérique » fait ressortir dans un premier temps, un bilan sur la littérature concernant les plasmas en général et en toile de fond la décharge Glidarc et la Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) qui sont tous deux des plasmas non thermiques. Dans un second temps, l'état de l'art sur ce type de procédés plasma, leurs performances pour le traitement des eaux et les éléments permettant d'analyser et de comprendre ces procédés ont été présentés.

Le chapitre III de ce manuscrit décrit la méthodologie à suivre pour la résolution du problème posé. Il fait également ressortir les critères des choix des molécules modèles utilisées dans ce travail. Une présentation des méthodes expérimentales ainsi que le matériel utilisé a été réalisée.

Les chapitres IV et V ont pour substance l'interprétation des résultats obtenus : résultats expérimentaux et résultats issus de la modélisation. Ainsi, dans le chapitre IV, nous avons présenté les résultats sur l'étude de réactivité des espèces réactives dans la décharge GLIDARC et DBD. Ceci en faisant une étude comparative du mécanisme de conversion des polluants dans les deux procédés. Le mécanisme proposé a été validé dans le chapitre V par le biais d'une étude numérique des phénomènes physiques et chimiques : les phénomènes étudiés (échange entre la phase liquide à traiter et la phase plasmagène) dans les deux procédés étant similaire, seule l'étude dans le réacteur Glidarc a été réalisée.

Enfin, la conclusion générale de ce document donnera des pistes pour l'optimisation future des deux procédés DBD et Glidarc.

Références bibliographiques

- [1] J.B. LE ROY, " Les déchets et leurs traitements", *p.u.f*, (1986).
- [2] R.B. Kidman, K.S. Tsuji, «Preliminary cost comparison of advanced oxidation processes», LA-12221-MS, DE92-015975, 1992
- [3] S. HAMMAMI « Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée : Application à la dépollution des rejets industriels » thèse de doctorat en co-tutelle université de Paris-Est (France) 2008.
- [4] J.L. Brisset, B. Benstaali, D. Moussa, J. Fanmoe and E. Njoyim-Tamungang, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **2011**, 20 034021, 12pp.
- [5] R. Sander (1999) Compilation of Henry's law constant for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry (Version 3). <http://www.henrys-law.org>. Accessed Nov 2008.

Chapitre I

Généralités sur la pollution et les techniques classiques et modernes de dépollution

Généralités sur la pollution et les techniques classiques et modernes de dépollution

L'objet de ce premier chapitre est d'effectuer une brève synthèse bibliographique sur la pollution et les techniques modernes et classiques de dépollution.

Ce chapitre est composé de deux parties, nous commencerons dans un premier temps, par une revue de la littérature sur la pollution en faisant ressortir les différents types de pollutions et en toile de fond la pollution des eaux par les Polluants Organiques Persistants (POPs).

Dans un second temps, nous allons présenter les différentes techniques modernes et classiques de dépollution.

I.1. Généralités sur la pollution

Dans les sociétés modernes où les progrès technologiques et les évolutions sociologiques ont profondément modifié le mode de vie de l'homme et des espaces qui l'entourent, le respect de l'environnement est devenu l'une des préoccupations majeures, voire un problème mondial dans la mesure où sa dégradation, sa pollution et ses modifications ont atteint des proportions importantes dans la plus part des grandes villes, à l'instar de la crise de déchets à Naples (Italie, 2008) et Pékin (Chine) [1].

Cette prise de conscience sur la pollution se traduit sur le terrain par l'organisation de nombreux forums, séminaires et conférences sur la thématique très sensible de la sauvegarde du patrimoine naturel.

Avant donc d'aborder ce problème sérieux qui est d'actualité, nous avons jugé utile de définir d'abord le terme **pollution** : qui est l'introduction de substances (substances chimique, substances biologiques et microbiologiques ou énergie sous forme de bruit, de chaleur ou de lumière) dans l'environnement à un point que ses effets deviennent nuisibles à la santé humaine, à celle d'autres organismes vivants et à l'environnement ou au climat [2].

I.1.1. Source et type de pollution

Les principales sources de pollution de la biosphère, dues aux activités humaines sont les suivantes :

- La production d'énergie, notamment de l'énergie électrique ;
- Le transport routier, mais aussi ferroviaire ou aérien ;
- L'industrie et surtout l'industrie chimique ;
- L'agriculture intensive et la déforestation ;
- Les agglomérations urbaines (ce dernier point englobe les établissements sanitaires, les logements communs et individuels etc.).

De même, il existe une très grande diversité de polluants (les insecticides, les colorants, les bactéries, le bruit, les POPs et bien d'autres) mais il est très difficile de donner une classification exhaustive car aucun des nombreux critères possibles n'est entièrement satisfaisant. On peut considérer néanmoins les agents polluants selon leurs natures (physiques, chimiques, microbiologiques etc.) ou de façon écologique en tenant compte du milieu dans lequel il est émis où ils exercent leurs méfaits (atmosphère, eaux et sols) [3]. Ainsi, d'une manière générale, la pollution peut être physique, microbiologique et chimique. Le dernier type de pollution (pollution chimique) est le plus répandu de nos jours. Ceci à cause de l'accroissement fulgurant des industries chimiques. Parmi les molécules chimiques polluantes, on peut avoir entre autres, les Polluants Organiques Persistants (POPs) qui sont difficiles à être oxydés et lourds de conséquences sur l'environnement.

I.1.1.1. Pollution chimique par les POPs

Les polluants organiques persistants sont des molécules qui, contrairement aux autres polluants, ne sont pas définies à partir de leurs natures chimiques mais à partir de 4 propriétés qui sont les suivantes :

- Toxicité : elles présentent un ou plusieurs impacts prouvés sur la santé humaine
- Persistance : les substances qui se dégradent très lentement
- Bioaccumulation : ce sont des molécules qui s'accumulent au sein des êtres vivants
- Transport longue distance : mesure de concentrations élevées loin des points de rejet.

Plusieurs dizaines de familles de molécules organiques sont susceptibles de répondre à ces critères. Cependant, les POPs les plus répandus sont ceux qui sont halogénés, le plus souvent chlorés. Ces molécules ont des propriétés chimiques très particulières, à l'instar de la liaison carbone-chlore qui est très stable et résiste à l'hydrolyse. En outre, plus la molécule comporte d'atomes de chlore et d'autres groupements fonctionnels, plus elle est résistante à la dégradation biologique et photolytique. Le chlore fixé à un noyau aromatique (benzène) est

plus difficile à hydrolyser que le chlore fixé à une chaîne aliphatique. Ainsi, les POPs chlorés ont habituellement des structures cycliques comportant des chaînes ramifiées ou non. L'exemple type est le polychlorobiphényle (PCB) et ses dérivés.

Les propriétés physico-chimiques des POPs conditionnent la dispersion (transfert) dans les trois compartiments de l'environnement (air-sol-eau).

1.1.1.1.1. Propriétés physico-chimiques et distribution des POPs dans l'environnement

Les propriétés physiques les plus importantes sont la solubilité dans l'eau qui est liée à la pression de vapeur, la constante de Henry (H_e), la masse moléculaire (\dot{A}), la température de fusion ($^{\circ}\text{C}$) et le point éclair ($^{\circ}\text{C}$).

La pression de vapeur (mm Hg ou Pa) : elle est la pression partielle de la vapeur d'un corps présent également sous forme liquide ou solide. Plus cette valeur est grande, plus le composé aura tendance à s'évaporer (exemple : $P_{\text{Biphényles décachloré}} = 3 \times 10^{-5}$ Pa). La plage de pression de vapeur déterminant la sensibilité d'un composé à s'évaporer est :

- Faible : 10^{-7} à 10^{-6} mm Hg
- Moyenne : 10^{-6} à 10^{-5} mm Hg
- Élevée : 10^{-5} à 10^{-4} mm Hg
- Très élevée : 10^{-4} à 10^{-3} mm Hg

La constante de Henry : en fonction du coefficient de Henry, les POPs peuvent être classés en 3 familles : les polluants volatiles, les polluants solubles dans l'eau et les polluants intermédiaires entre les deux premières familles. La solubilité des polluants est donnée par le coefficient de partage gaz / liquide de Henry, défini par la relation suivante :

$$H_e = \frac{C_{\text{liquide}}}{P_{\text{gaz}}}$$

Avec C_{liquide} la concentration du soluté dans la phase aqueuse et P_{gaz} la pression partielle du soluté dans la phase gazeuse. Plus la constante de Henry d'un composé est faible, plus sa solubilité est aussi faible et vice versa [4]. Dans le cas général, les POPs sont très peu solubles dans l'eau et très solubles dans les lipides (exemple : le 4, 4'- PCB avec pour constante de Henry égale à $0,05 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{Pa}$).

Au terme de ce survol de la revue de littérature sur la pollution, on pourrait tout d'abord conclure que : la gestion de la pollution est fort complexe, notamment celle des eaux qui constituée à 75 % d'eau de la planète terre. Ces eaux peuvent être polluées par des polluants divers tels que : les POPs, les polluants réfractaires et bien d'autres. Ainsi, le traitement des déchets tant industriels que ménagers est maintenant une nécessité qui ne souffre aujourd'hui d'aucune contestation.

I.2. Généralités sur les techniques classiques et modernes de dépollution des eaux

Les techniques d'élimination des déchets sont très anciennes. On a trouvé des égouts d'évacuation des eaux sanitaires dans les sites antiques d'Assyrie [5], mais c'est à partir du XX^e siècle que les techniques de traitement proprement dites ont pris un essor remarquable. De nos jours, avec la modernisation et l'avancée de la technologie, nous possédons un nombre important de techniques de traitement des eaux usées dont nous allons faire un bref survol.

I.2.1. Procédés classiques de dépollution

Les procédés classiques sont utilisés dans les installations municipales de traitement des eaux usées [6]. Les techniques couramment utilisées sont : l'adsorption sur charbon actif, les résines échangeuses d'ions ou encore un traitement par membrane.

S'agissant du traitement par adsorption, le mécanisme d'élimination se résume par l'introduisant d'un adsorbant (charbon actif, argile activée...) dans une solution polluée comme le présente la figure I.1.

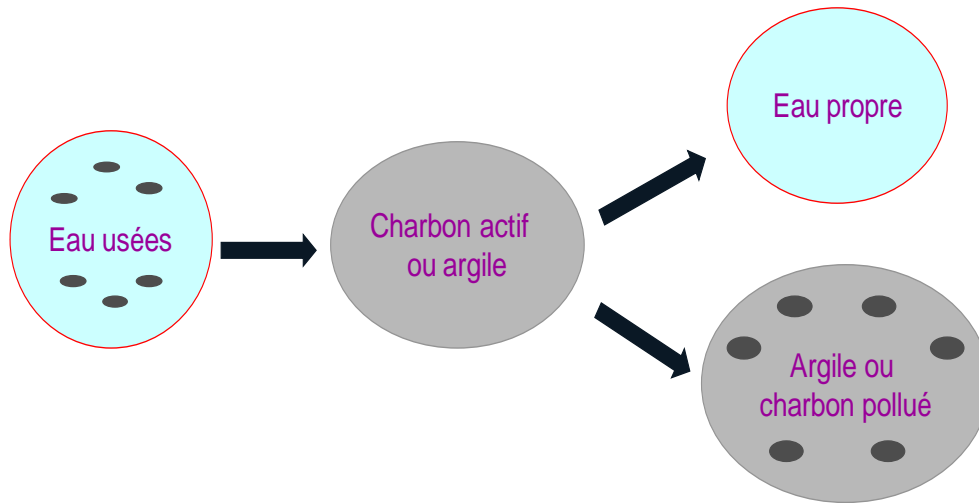


Figure I-1 : Mécanisme de traitement par adsorption des eaux usées

L'adsorption par charbon actif permet d'avoir un bon rendement de traitement des eaux contaminées par des colorants, des métaux lourds etc. Cependant l'inconvénient de l'adsorption en général, est que les molécules polluantes ne sont pas oxydées mais plutôt transférées de la phase liquide polluée vers la phase solide des adsorbants (figure I-1). Un traitement supplémentaire de la phase solide est donc préconisé.

Ces techniques « classique » de dépollution ont beaucoup contribué à l'amélioration de la qualité de l'environnement. Mais le développement industriel et l'évolution des normes sur l'environnement demandent encore plus d'investissements : d'où l'intervention des techniques modernes de dépollution.

I.2.2. Procédés modernes de dépollution

L'exigence croissante de la protection de l'environnement (nouvelles réglementations plus strictes) et les coûts élevés de certaines techniques de traitement, nécessitent une attention toute particulière à la gestion des effluents. Dans un premiers temps, il s'agit de minimiser ces effluents à la source grâce au bon choix de procédés et à l'optimisation de la gestion des différents flux générés par le procédé : l'emploi des technologies propres est l'une des solutions. **La technologie propre** est une opération d'intégration antipollution au sein du processus industriel afin de produire moins de déchets plus faciles à détruire ou à valoriser et moins toxiques [3]. La plupart des « technologies propres » reposent sur l'utilisation des d'agents oxydants forts ayant des potentiels oxydants très élevés (Tableau I-1) [7].

Tableau I-1 : Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux.

Oxydants	OH°	O ₃	H ₂ O ₂	°HO ₂	O°	MnO ₄ ⁻	ClO ₂	Cl ₂	O ₂
Potentiel d'oxydation (V/ESH)	2,80	2,07	1,77	1,70	2,42	1,67	1,50	1,36	1,23

Ces valeurs montrent que le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le pouvoir d'oxydation le plus élevé des oxydants chimiques utilisés en milieu aqueux. Il est d'ailleurs l'espèce chimique la plus oxydante, après le fluor (E° = 3,03 V/ESH à 25 °C). Aux oxydants présentés sur le tableau ci-dessus, viennent se rajouter la température et les phénomènes électriques. En fonction donc des principes et des réactifs mis en jeu nous pouvons classer les technologies propres en trois familles : la famille des procédés Hydrothermales Oxydation Option (HOO), les Procédés Electrochimiques d'Oxydation (P.E.O) et les Procédés d'Oxydation Avancée (POA).

1.2.2.1. Les procédés Hydrothermales Oxydation Option (HOO)

Les procédés Hydrothermales Oxydation Option, consistent en une minéralisation à basse température de la matière organique (généralement les eaux usées, pesticides, huiles et solvants usagés, déchets complexes et/ou toxiques et réfractaires, boues biologiques issues du traitement de l'eau, etc.). Cette technique met en jeu deux paramètres : la pression pour obtenir une solubilité totale de l'oxygène et la température pour activer les réactions. On parle d'oxydation sous-critique (oxydation voie humide) ou supercritique selon la pression et la température critique de l'eau (218,3atm et 374,1°C). Le principe de l'oxydation hydrothermale (OHT) ou oxydation dans l'eau supercritique consiste à « brûler sans flamme » des déchets organiques aqueux dans une enceinte confinée qui permet le contrôle des effluents. Ce procédé est une solution écologiquement satisfaisante car il permet d'obtenir des produits finaux non toxiques (dioxyde de carbone, eau, azote). Les émissions gazeuses de dioxine, d'oxydes d'azote ou de soufre et de poussières acides sont inexistantes [8].



Mais malheureusement, la mise en œuvre de ce procédé exige une installation relativement coûteuse.

I.2.2.1.1. Le procédé d'oxydation catalytique à l'air humide (oxydation par voie humide)

L'avantage de ce procédé (« catalytic wet air oxydation ») est qu'il est efficace tant pour les composés organiques que pour les composés inorganiques. Ce procédé utilise l'air comme élément oxydant. L'air est mélangé avec l'effluent à traiter et passe dans un catalyseur, sous haute pression (15-60 bars) et haute température (120-310°C). Les composés organiques (et certains produits inorganiques) sont oxydés dans la phase liquide lors du contact avec l'air sous pression largement supérieure à la pression de saturation de l'eau. Cela permet au mécanisme d'oxydation d'avoir lieu à des températures inférieures à celles nécessaires dans un incinérateur [8].

I.2.2.1.2. Oxydation par l'eau supercritique [9,10]

Le mode opératoire de ce procédé est relativement simple. Il consiste à ajouter les déchets dans l'eau à l'état supercritique ($P > 218$ atm et $T > 374$ °C). Le procédé utilise des températures de 400-600 °C sous une pression de l'ordre de 250 atm. Dans ces conditions la diffusivité moléculaire est fortement augmentée, l'eau solvate d'avantage tout substrat organique et les transferts de masse sont très rapides. Seules les vitesses des réactions contrôlent la cinétique d'oxydation. Enfin l'eau supercritique est miscible avec les gaz tel que le O_2 . Le processus est effectué en une seule étape, et autoentretenu par addition de substrat. Les réactions d'initialisation sont :



Ce procédé permet de traiter un grand nombre de déchets, et le fait d'opérer en système clos est avantageux pour des déchets hautement toxiques. La température ne permet pas la formation de NO_x . De plus l'oxydation est très rapide en raison de la présence d'une seule phase de très faible viscosité. Cependant, ce procédé nécessite des techniques à haute pression.

I.2.2.2. Les procédés électrochimiques d'oxydation [11-15]

Dans les procédés électrochimiques, l'oxydation des molécules polluantes a lieu dans le compartiment anodique d'une cellule divisée où la solution contaminée est traitée en utilisant des anodes de Pt, PbO₂ ou SnO₂ à forte surtension pour O₂. Cette oxydation est soit directe soit assistée par un médiateur chimique oxydant électrogénéré.

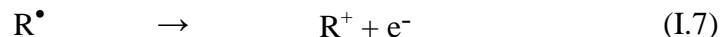
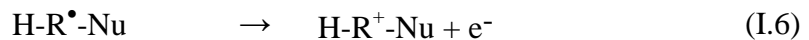
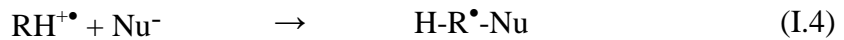
I.2.2.2.1. Oxydation directe

L'oxydation anodique s'effectue en présence d'un électrolyte support. Elle se déroule en deux étapes :

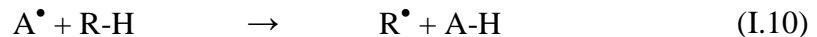
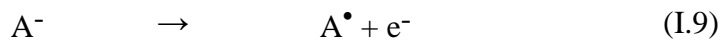
La première étape est la perte d'un électron qui donne un radical-cation RH^{•+}



Le radical-cation très réactif réagit avec un nucléophile Nu⁻ (réaction I.4) ou une base B⁻ (réaction I.5) du milieu. Le radical formé cède un deuxième électron à l'anode (réaction I.7).



L'oxydation de l'anion de l'électrolyte support A⁻ (I.9) peut aussi conduire à la formation du radical A[•] très réactif susceptible d'attaquer directement les liaisons C-H du substrat (I.10).



La matière organique oxydée en R[•], R⁺, RO[•] et ROO[•] subit ensuite des dégradations ultérieures en présence d'oxygène et le processus se reproduit jusqu'à la minéralisation. Leur combustion en CO₂, N₂, sulfate, etc. s'accompagne le plus souvent d'esters, des amines, des aromatiques et bien d'autres composés plus ou moins toxiques.

I.2.2.2.2. Oxydation indirecte (utilisation d'un médiateur chimique électrogénéré)

Ce procédé consiste à générer une espèce très oxydante (Ox) par oxydation anodique de sa forme réduite stable (Red) présente dans l'anolyte. Le principe général est présenté sur la figure I-2.

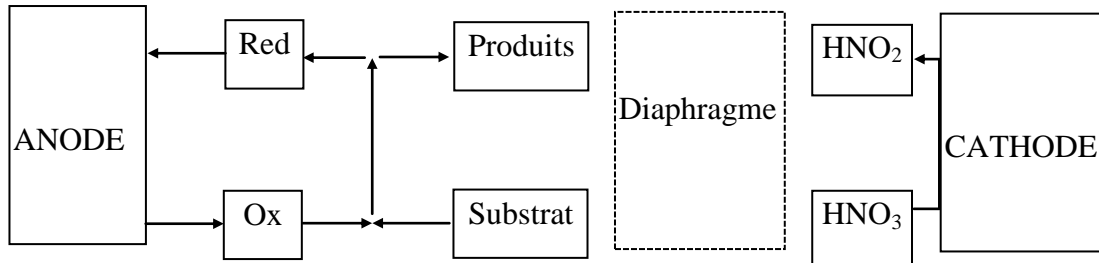


Figure I-2 : Principe de l'oxydation anodique indirecte avec médiateur chimique

Ce processus se poursuit jusqu'à la minéralisation totale du substrat. Les systèmes les plus étudiés sont les couples $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$, $E^\circ = 1,98\text{V}/\text{ENH}$ [12] et $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, $E^\circ = 1,83\text{V}/\text{ENH}$ [16]. L'électrolyte utilisé est l'acide nitrique concentré (3 à 6 mol.L⁻¹). L'anode est le plus souvent en platine.

Ce procédé permet d'avoir une bonne efficacité de destruction de la charge organique polluante, mais génère en même temps une grande quantité de boue résiduaire qui nécessitera après coagulation des polluants organiques un traitement supplémentaire.

Le procédé électrochimique utilise des potentiels d'oxydation élevés fortement consommateurs d'énergie électrique. Il est donc nécessaire d'utiliser des procédés qui intègrent des espèces oxydantes nécessitant un coût énergétique moindre, tels que les radicaux hydroxyles (OH°), l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène etc.

I.2.2.3. Les procédés d'Oxydation Avancée (POA)

On désigne par Procédés d'Oxydations Avancées (POA) tous procédés capables de produire le radical hydroxyle (OH°). La figure I-3 présente quelques-uns de ces procédés [7].

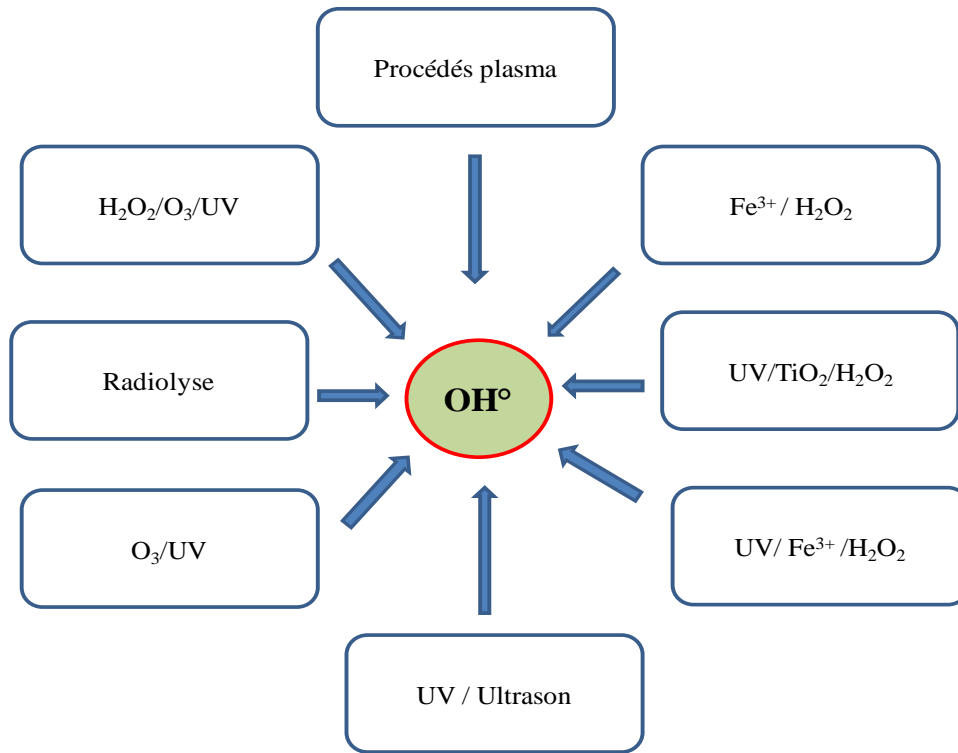


Figure I-3 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles.

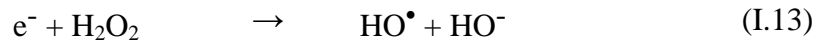
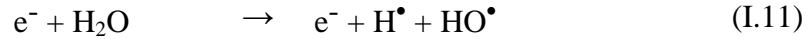
Le radical hydroxyle (OH°) est une espèce très réactive et relativement non sélective, Il présente un caractère électrophile marqué. Son absorption maximale est à 225 nm et son coefficient d'extinction molaire est de $540 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 188 nm [17]. Les radicaux hydroxyles sont donc des entités qui diffusent peu (longueur de diffusion environ 0,2nm), le coefficient de diffusion dans le liquide étant de l'ordre de $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [8]. Ils réagissent quasiment sur le lieu de leur production. Les radicaux hydroxyles réagissent rapidement avec la plupart des composés organiques (constantes de vitesse de l'ordre de 10^7 à $10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$). Son pouvoir oxydant augmente en milieu acide car en milieu alcalin, il se converti en sa base conjuguée (O°).

Les POA peuvent être regroupés selon la nature de la phase (homogène ou hétérogène) ou selon la méthode employée pour produire les radicaux hydroxyles : chimique, photochimique, électrochimique, sonochimique etc.

1.2.2.3.1. Bombardement électronique [18,19]

Le bombardement électronique des molécules polluantes consiste à bombarder l'effluent à traiter par un faisceau d'électrons dont l'énergie est comprise entre 1 et 3 MeV, et une

intensité de 2 kA.cm^{-2} . L'impact électronique sur la molécule d'eau permet de produire des espèces oxydantes tels que le OH° et bien d'autres.

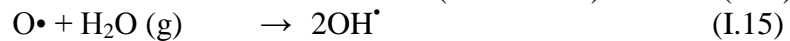


Les électrons peuvent également exciter directement certains polluants, ce qui accélère leur dégradation. Cependant, le procédé d'oxydation par bombardement électronique nécessite un appareillage très onéreux.

1.2.2.3.2. Ozonation [20,21]

L'ozone est un oxydant puissant, son potentiel d'oxydation est de 2,07 V/ENH. En phase gazeuse, il se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique (par une irradiation de longueur d'onde $\lambda \leq 310 \text{ nm}$) (I.14).

Sous atmosphère humide, l'atome d'oxygène réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles (I.15). En phase aqueuse, l'oxygène se recombine pour produire du peroxyde d'hydrogène (I.16).



La stabilité de l'ozone dissous dans l'eau dépend fortement du pH, de la température, des rayonnements UV, de la concentration en ozone et de la présence d'inhibiteurs, de propagateurs ou d'initiateurs de radicaux libres en solution.

En phase liquide, le mécanisme de l'ozonation se déroule de deux façons :

- 1) Voie indirecte ou radicalaire : l'ozone se dissocie dans l'eau en libérant des radicaux hydroxyles (OH°) qui oxydent par la suite les molécules cibles. Le rendement de la dissociation de l'ozone en radicaux OH° en solution peut s'améliorer par la présence des rayonnements UV (O_3/UV) par la présence d'autres oxydants tels que le H_2O_2 , ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) et/ou simultanément en présence des $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$.

- 2) Voie directe : L'ozone réagit sous forme moléculaire pour oxyder les composés présents dans la solution. L'ozone dissous réagit sur les composés organiques par une attaque électrophile très sélective sur des liaisons insaturées des alcènes et des composés aromatiques [22,23]

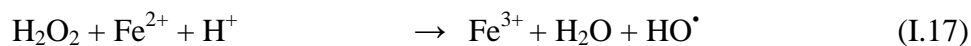
Ces deux voies se déroulent de façon simultanée dans une solution aqueuse. Cela complique les études menées sur l'action de l'ozone dans l'eau puisqu'il est difficile de juger de l'importance d'une voie par rapport à l'autre. L'efficacité de l'ozonation en solution est limitée par sa faible absorption, le pH de la solution à traiter et certains paramètres comme la température.

1.2.2.3.3. Procédé fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

À la fin du 19^e siècle, Fenton décrit que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide. Des travaux ultérieurs ont montré que la combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} nommée "réactif de Fenton", était un performant oxydant pour une grande variété de substrat organique notamment des alcools, des éthers, des colorants, des phénols, des pesticides et des aromatiques polycycliques [24-27]. Le procédé Fenton est un procédé efficace pour le traitement des polluants en solution [26, 28].

Le mécanisme probable de l'oxydation de la matière organique par le procédé Fenton est le suivant :

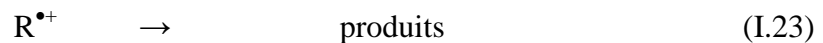
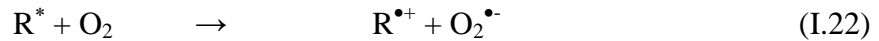
Les radicaux HO^\bullet en raison de leur pouvoir oxydant élevé, amorcent la dégradation du substrat organique par arrachement de l'hydrogène. Le processus d'oxydation se poursuit jusqu'à la minéralisation du substrat organique. Le mécanisme réactionnel suggéré est le suivant :



Cependant, ce procédé est limité par le manque de régénération du catalyseur (Fe^{2+}) et nécessite un apport constant en réactif, ce qui contraint à approvisionner en continu le milieu en peroxyde d'hydrogène et peut alourdir les coûts de traitement.

1.2.2.3.4. Photodissociation directe (UV)

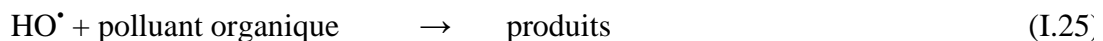
Dans certains cas, la dégradation des polluants organiques peut être faite par excitation UV directe ($\lambda < 250$ nm). Pour ce faire, les polluants doivent avoir une forte absorption pour la lumière d'excitation et un rendement quantique suffisant. Le composé oxydé par la photo excitation initiale (I.21) réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits (réaction I.22 et I.23) [29].



L'inconvénient de ce procédé est qu'il ne peut concerner qu'un nombre limité de substances polluantes et qu'il nécessite un coût très élevé de fonctionnement.

I.2.2.3.5. Photolyse de H₂O₂ (H₂O₂/UV)

La photo décomposition du peroxyde d'hydrogène génère des radicaux hydroxyles par simple irradiation UV ≤ 300 nm (I.24). La photolyse de H₂O₂ est plus avantageuse que l'ozonation et son application moins complexe d'autant plus qu'elle n'est pas limitée par l'absorption du H₂O₂ comme dans le cas de l'ozone ($\epsilon(\text{Ozone}) = 10^{-4} \ll \epsilon(\text{H}_2\text{O}_2) = 1382$) [4]. Par ailleurs, la production des radicaux est affectée par les conditions du milieu telles que la température, le pH, la concentration en H₂O₂ et la présence de consommateurs de radicaux (H₂O₂ lui-même en forte concentration) [29, 30].



I.2.2.3.6. Photolyse de l'ozone (O₃/UV)

Le mécanisme de production des radicaux OH° sous l'action des UV sur l'ozone est fort complexe. Deux voies réactionnelles sont possibles

Sous atmosphère humide (ou en milieu aqueux), l'atome d'oxygène (O¹D) obtenu par irradiation de la molécule d'ozone (I-26), réagit avec la molécule d'eau pour former des radicaux hydroxyles suivant la réaction I-27 [31,32] :





D'autre part, la photolyse de l'ozone en solution aqueuse génère le H_2O_2 qui initialise sa décomposition en radicaux hydroxyles.



L'irradiation UV de l'ozone en présence de la molécule d'eau accroît la dégradation des polluants par formation des radicaux HO^{\bullet} . Cependant, l'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée, des longueurs d'onde d'irradiation appliquées et par la turbidité de la solution qui limiterait l'irradiation [33, 34].

1.2.2.3.7. Photo-peroxonation (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$) [35,36]

Ce processus est la compilation de trois des procédés précédents. Il couple la photodissociation de H_2O_2 et de l'ozone. En effet, dans le système $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, l'ozone absorbe les radiations UV et produit du peroxyde d'hydrogène qui forme des radicaux hydroxyles par photolyse de H_2O_2 . L'ajout du peroxyde d'hydrogène accélère la décomposition de O_3 en radicaux HO^{\bullet} .



Par conséquent, la réaction globale d'oxydation est le résultat d'un effet synergique dû à l'ensemble des réactions : ozonation, photo décomposition directe et décomposition radicalaire. Ce dernier aspect est d'autant plus prononcé que la concentration de H_2O_2 est grande, mais ce procédé est lui aussi limité par la faible solubilité de O_3 et de sa réactivité lente sur H_2O_2 .

1.2.2.3.8. Peroxonation ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$)

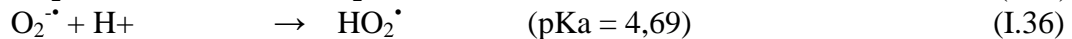
En présence du H_2O_2 et de l'ozone, on forme les radicaux hydroxyles à partir de la réaction suivante [33,38].



L'efficacité du procédé est limitée par la vitesse (lente) de la réaction entre O_3 et H_2O_2 . Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation à savoir la faible solubilité de O_3 et la forte consommation énergétique et dépend de nombreux paramètres tels que le pH, la température, les réactions parasites consommant les HO° [34].

1.2.2.3.9. Photocatalyse hétérogène (UV/TiO₂/H₂O/O₂) [35,36,39,40]

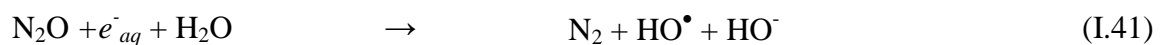
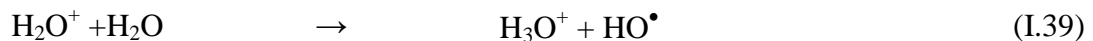
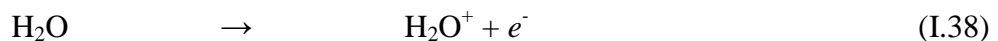
L'efficacité de la dégradation par photochimie est considérablement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs homogènes ou hétérogènes. Parmi les photo-catalyseurs les plus communément rencontrés, on peut citer : TiO_2 , ZnO , et bien d'autres. Le TiO_2 présente une stabilité photochimique et une activité photo catalytique favorable au traitement des composés organiques. Le mécanisme de production d'espèces réactives par ce procédé est le suivant :



Ce procédé nécessite l'emploi d'agents externes (catalyseur) dans la phase aqueuse avec pour inconvénient le manque de connaissance des sous produits d'oxydation générés qui pourraient être plus toxiques que les molécules initialement traitées [41].

1.2.2.3.10. Radiolyse

L'irradiation de l'eau pure en présence des électrons ou des photons hautement énergétiques, dissocie les molécules d'eau en radicaux hydroxyles, en atomes d'hydrogène ou en molécules d'eau ionisées suivant les équations I.37 et I.38. Celles-ci réagissent avec l'eau pour produire les radicaux hydroxyles (I.39). La saturation de l'eau par l'oxyde nitreux provoque également la conversion des électrons solvatés en radicaux hydroxyles (I.39) [42-44].



Ainsi, on s’aperçoit que le procédé radiolytique conduit à la formation à la fois d’entités oxydantes et réductrices pouvant dégrader la matière organique. L’efficacité de ce procédé dépend largement de la quantité des photons ou d’électrons disponibles.

I.2.2.3.11. Procédés plasmas

Le plasma se définit comme un milieu ionisé qui s’obtient en faisant circuler un gaz (neutre) entre au moins deux électrodes reliées à une source haute tension [45]. Ce procédé permet de générer en fonction du gaz vecteur, une large gamme d’oxydants très réactifs : pour un plasma d’air humide, les espèces majoritairement rencontrées sont les radicaux (OH° , O° , $^\circ\text{HO}_2$, NO°) et les espèces réactives stables (O_3 , H_2O_2 et les NO_x) [46].

L’oxydation des molécules polluantes par plasma peut s’opérer en phase gazeuse, en phase liquide, en phase solide ou en milieu diphasique. Cette souplesse permet donc de traiter des cibles variées (air, liquide et sol). En ce qui concerne le traitement des liquides par le procédé plasma, sa non sélectivité vis à vis des polluants, fait qu’on l’utilise pour des polluants organiques de natures variées (polluants solubles dans l’eau, les polluants volatiles et des polluants intermédiaires) [45-48]. Cependant, pour arriver à une minéralisation complète des nos polluants, le procédé plasma nécessite un apport en énergie conséquent. De plus, son utilisation à l’échelle industrielle demeure toujours un challenge.

Ce procédé sera décrit plus en détail au chapitre II,

I.2.3. Avantages et inconvénients des procédés de dépollution

Les procédés de dépollution présentés dans le paragraphe I .2, s’optimisent et s’adaptent aux besoins actuels. Cependant, il est difficile de faire le choix d’un procédé à un autre puisque les avantages et inconvénients de ces procédés diffèrent d’un procédé à l’autre. Ces avantages et inconvénients sont répertoriés dans le tableau I- 3 ci-dessous [10,18].

Tableau I-3 : Comparaison des technologies de dépollution des eaux résiduaires industrielles et urbaines en fonction des avantages et des inconvénients.

Procédés	Exemples	Avantages	Inconvénients
----------	----------	-----------	---------------

<ul style="list-style-type: none"> • Coagulation/ Floculation 	<ul style="list-style-type: none"> • Alun • Chaux • FeCl₃ • Polyélectrolytes 	<ul style="list-style-type: none"> • Équipement simple • Décoloration relativement rapide • Réduction significative de la DCO 	<ul style="list-style-type: none"> • Formation de boues • Adjonction de produits chimiques nécessaire • Fonctionnement onéreux • Coagulants non réutilisables • Réduction spécifique de la couleur
<ul style="list-style-type: none"> • Filtration sur membranes 	<ul style="list-style-type: none"> • Osmose inverse • Nanofiltration • Microfiltration • Ultrafiltration 	<ul style="list-style-type: none"> • Utilisation simple et rapide • Pas d'addition de produits chimiques • Faible consommation énergétique • Réduction de la couleur • Grands volumes traités 	<ul style="list-style-type: none"> • Investissement important • Sélectif • Encrassement rapide des membranes • Pré et post traitements nécessaires
<ul style="list-style-type: none"> • Adsorption 	<ul style="list-style-type: none"> • Carbone activé • Silice 	<ul style="list-style-type: none"> • Réduction efficace de la couleur • Technologie simple • Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants 	<ul style="list-style-type: none"> • Investissement et coûts de fonctionnement élevés • Lent et limité en volume • Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible • Sélectif • Formation de boues
<ul style="list-style-type: none"> • Réduction chimique 	<ul style="list-style-type: none"> • Chlorure d'étain • Hydrosulphite 	<ul style="list-style-type: none"> • Décoloration efficace des azoïques 	<ul style="list-style-type: none"> • Formation d'amines aromatiques • Dégradation incomplète

• Procédés Biologiques	• Aérobie	• Approprié pour les colorants insolubles	<ul style="list-style-type: none"> • Spécifique à certains colorants • Décoloration variable • Grandes quantités de boue générées • Besoins énergétiques importants
	• Anaérobie	<ul style="list-style-type: none"> • Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction • Réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur le site 	<ul style="list-style-type: none"> • Produits de dégradation inconnus • Beaucoup de produits toxiques non dégradés • Nécessite des grands réservoirs d'aération
• POA	• Ozone	<ul style="list-style-type: none"> • Traitement de gros volumes • Diminution nette de la coloration 	<ul style="list-style-type: none"> • Investissements et coûts de fonctionnement très élevés • Efficacité limitée pour certains colorants • Produits d'oxydation inconnus • Réactions limitées par le transfert de masse d'O₃
	• O ₃ /UV	<ul style="list-style-type: none"> • Oxydant puissant • Formation relativement simple 	<ul style="list-style-type: none"> • Traitement très onéreux • Réactions limitées par le transfert de masse d'O₃ • Dégradation plus lente que les radicaux OH° • Faible pénétration des rayonnements UV dans des eaux troubles

	<ul style="list-style-type: none"> • Réactif de Fenton 	<ul style="list-style-type: none"> • Dégradation rapide et efficace • Opération simple • Oxydant puissant 	<ul style="list-style-type: none"> • Coûts élevé • Produits d'oxydation Inconnus • Nécessité apport constant en H₂O₂ • Régénération du catalyseur limité
	<ul style="list-style-type: none"> • Photolyse 	<ul style="list-style-type: none"> • Traitement de gros volume 	<ul style="list-style-type: none"> • Coût de traitement élevé • Formation de sous produits • Temps de traitement long • Limitation du transfert de masse • Colmatage des filtres • Efficacité et durée de vie de la lampe limitée
	<ul style="list-style-type: none"> • H₂O₂ / catalyseur 	<ul style="list-style-type: none"> • Taux de minéralisation élevé • Pas de production de NO_x, ni d'aérosol 	<ul style="list-style-type: none"> • Coût de H₂O₂ • Vieillessement du catalyseur

	<ul style="list-style-type: none"> • Plasma 	<ul style="list-style-type: none"> • Dégradation rapide et efficace • Opération simple et moins encombrant • Production <i>in situ</i> d'oxydants puissants (OH°) • Peu coûteux, aucun produit chimique n'est nécessaire • Procédé non sélectif • Optimisation des procédés relativement simple • Simple d'utilisation • Regroupement de plusieurs procédés (ozonation, UV ozonation, H₂O₂/UV etc) en un seul 	<ul style="list-style-type: none"> • Limité par des effluents faiblement concentrés en cible • Risque de corrosion pour les électrodes
--	--	---	--

Conclusion du chapitre

Dans cette partie, nous avons présenté de manière bibliographique la pollution, en faisant ressortir les différents types de pollution et particulièrement la pollution des eaux par les Polluants Organiques Persistants (POPs) qui sont difficiles à être traités. En outre, nous avons aussi présenté les procédés classiques et modernes utilisés pour pallier à ce fléau.

Tout de même, le choix d'un procédé à un autre devient très difficile puisque les avantages et inconvénients de ces procédés diffèrent d'un procédé à l'autre. Comparés aux procédés classiques de dépollution qui se caractérise par un transfert de polluant de la phase liquide vers la phase solide des adsorbants, les procédés modernes sont nettement meilleurs puisqu'ils oxydent le polluant : on évite de ce fait le transfert de pollution. Toutefois, parmi les procédés modernes, les POA ont l'avantage de produire des oxydants plus intéressants et non sélectif

comme le radical OH°. Certains POA nécessitent (i) une consommation d'énergie accrue pour leurs fonctionnements, (ii) une utilisation des réactifs très coûteux (catalyseurs) nécessitant une régénération (iii) et d'autres consomment moins d'énergie et n'utilisent pas de catalyseurs comme le plasma.

Le plasma présente de nombreux avantages tels que le regroupement de plusieurs procédés (ozonation, UV ozonation, H₂O₂/UV etc) favorisant une dégradation rapide et efficace des polluants. Le plasma ne nécessite aucun produit chimique. Il est non sélectif et possède une grande souplesse permettant son utilisation sur plusieurs cibles (liquide, air et solide).

S'agissant du traitement des liquides par plasma, le fait d'utiliser un milieu diphasique nous permet de traiter plusieurs polluants organiques de nature différente et d'étudier leurs mécanismes de conversion. De ce fait, cette stratégie de dépollution des composés organiques s'offre à nous comme la plus prometteuse, même si elle n'est pas une panacée aux problèmes environnementaux.

Nous allons pour la suite (chapitre 2), faire une revue de la littérature sur les plasmas : en toile de fond, la décharge Glidarc et la Décharge à Barrière Diélectrique.

Références bibliographiques

[1] <http://www.france24.org>

[2] LE ROY J. B, " Les déchets et leurs traitements", *p.u.f.* (1986).

[3] TSAGOU. SOBZE.E.B "Application de décharges électrique à pression atmosphérique dans l'air humide à la destruction de composés de haute toxicité et mise au point d'un dispositif de traitement pour des composés organiques volatils " thèse de doctorat en co-tutelle, université de ROUEN (France) 2006.

[4] R. Sander (1999) Compilation of Henry's law constant for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry (Version 3). <http://www.henrys-law.org>. Accessed Nov 2008.

[5] D. MOUSSA, J. L .BRISSET, *J. Haz.Mat*, **B102**, 189-200, (2003).

[6] S. Lambert et Col, " Manuel environnement à l'usage des industriels", Ouvrage collectif (Rhône-Poulenc S.A) *AFNOR, CNPP*, (1994).

- [7] S. HAMMAMI « Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée : Application à la dépollution des rejets industriels » thèse de doctorat en co-tutelle université de Paris-Est (France) 2008.
- [8] J. FANMOE « Interactions plasma d'arc Glissant/ solution aqueuse : application a la décomposition de composés organiques » “ thèse de doctorat en co-tutelle, université de ROUEN (France) 2005.
- [9] L.T. Boock, M.T. Klein, Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993), p.2464-2473.
- [10] R.B. Kidman, K.S. Tsuji, «Preliminary cost comparison of advanced oxidation processes», LA-12221-MS, DE92-015975, 1992
- [11] B.J. Piersma, E Gileadi dans «Modern Aspects of electrochemistry», (J.M. O’Bockris), 4, Plenum, New York, 1966, Chap2
- [12] A.C. Almon, B.R. Buchanan, «Electrochemical oxidation of organic waste», WSRC-MS-90-263, CONF-9011146-7
- [13] C. Comminellis, A. Nerini “Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment”. J. Appl. Electrochem. 25, (1995), 23-28.
- [14] X. Fang, X. Pam, A. Rahmann, et al. “Reversibility in the reaction of cyclohexadienyl radicals with oxygen in aqueous solution”. Chem Euro J. 1, 7, (1995), 423-429.
- [15] K. Jüttner, U. Galla, H. Schmieder “Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry”. Electrochem. Act. 45, (2000), 2575-2594.
- [16] A. Paire, Note technique SPHA/94-10, Juin 1994
- [17] S. Chiron, A. Fernandez-Alba, A. Rodriguez, E. Garcia-Calvo “Pesticide chemical oxidation : state-of-the-art”. Wat. Res.34,2, (2000),366-377.
- [18] F. Damerval, «Essais de destruction électrolytique du TBP et du n-dodécane, Synthèse résines-solvants», S.T.M.I., Ref DEP/FD/ST/NT93052, 20/08/1993

- [19] L.A. Rosocha, G.R. Allen, G.K. Anderson, L.A. Bechtold, J.J. Loogan, H.G. Heck, M. Kang, W.H. Mc Culla, D.A. Secker, J.D. Smith, R.A. Tennant, P.U. Wantuck, «Innovative technologies for removing toxic compounds from groundwater and air», LA-UR 92-2425, 13-15/09/1992.
- [20] J. Hoigné. Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutant by ozonation and advanced oxidation processes. In : J. Hubrec, editor. The handbook of environmental chemistry quality and treatment of drinking water. Berlin : Springer, 1998
- [21] E. HNTIUC. "Procédés électriques de mesure et de traitement des polluants", Tec&Doc, Paris (2002), pp.159-203.
- [22] S. Chiron, A. Fernandez-Alba, A. Rodriguez, E. Garcia-Calvo "Pesticide chemical oxidation : state-of-the-art". Wat. Res., 34,2, (2000),366-377.
- [23] Y. M. Slokar & A. Majcen Le Marechal "Methods of decoloration of textile wastewaters Dyes and Pigments" Vol. 37 No.4(1998), 335-356
- [24] J.T. Spadaro, L. Isabelle, V. Renganathan "Hydroxyl radical mediated degradation of azo dyes : evidence for benzene generation". Envir. Sci. Techn., 26, (1994), 1389-1383.
- [25] J. Bandara, C. Morrison, J. Kiwi, et al. "Degradation/decoloration of concentrated solutions of orange II. Kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via Fenton type reagents". J. Photochem. Photobiol. A : chem., 99, (1996), 57-66.
- [26] F.J Benitez., J.L. Acero, F.J. Real, et al. "The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions". Wat. Res., 35, 5, (2001), 1338-1343.
- [27] J.B. De Heredia, J. Torregrosa, J.R. Dominguez, J.A. Peres Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent. Chemosphere, 45, (2001), 85-90.
- [28] S.H. Lin, C.C. Lo "Fenton process for treatment of desizing wastewater". Wat. Res., 31, 8, (1997), 2050-2056.

- [29] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun “Photochemical processes for water treatment”. *Chem. Rev.*, 93 (1993) 671-698
- [30] R. Atkinson, W.P.L. Carter, «Kinetics and mechanisms of the gas-phase reaction of ozone with organic compounds under atmospheric conditions», *Chem. Rev*, 84 (1984) 437-470.
- [31] H. William, J.W Kang Glaze and H. Douglas Chapin : The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation, Ozone : Science & Engineering : *The Journal of the International Ozone Association*, 9 (1987) 335-352
- [32] O. Legrini, E. Oliveros, and A. M. Braun : Photochemical Processes for Water Treatment, *Chem. Rev.* **93** (1993) 671-698.
- [33] J. Staehelin, J. Hoigne *Environ. Sci. Techn.*, 16, 1982, 676-681.
- [34] R. Hernandez, M. Zappi, J. Colucci, R. Jones “Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water”. *J. Hazard. Mat.*, 92, (2002), 33-50.
- [35] J. Golimowsky, K. Golimowsky “UV-photooxidation as pretreatment step in inorganic analysis of environmental samples”. *Analytica Chimica Acta*, 325 (1996) 111-133
- [36] S. Guittoneau, J. De Laat, M. Doré et al. “Kinetic model of parachloronitrobenzene degradation by H₂O₂ photolysis in dilute aqueous media and in continuous flow–rate reactor”. *Environmental Technology*, 11 (1990(a)), 57-70.
- [38] J.P. Duguet, C. Anselme, J. Mallevalle “New advances in oxidation processes : some examples of application of ozone/hydrogen peroxide combination for the removal of micropollutants for drinking water, Water Nagoya”, ASPAC IWSA, 1989.
- [39] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev*, 95 (1995), p69-96

- [40] Y. Bessekhoud, D. Robert, and J.V. Weber "Synthesis of photocatalytic TiO₂ nanoparticles : optimization of the preparation conditions". J. Photochem. Photobiol. A : chemistry, 157, (2003), 47-53.
- [41] S. Barclay, C. Buckley "Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production", the pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, for the South African". Water Research Commission, Vol 1, January 2000.
- [42] X.-N. Pan, M.N. Schuchmann, C. Von Sonntag, «Oxidation of benzene by the HO[•] radical. A product and pulse radiolysis study in oxygenated aqueous solution» J. Chem. Soc. Perkin Tran 2 (1993) 289-297
- [43] C. Bouquet-Somrani, A. Finiels, P. Graffin, J.-L. Olivé, «Photocatalytic degradation of hydroxylated biphenyl compound», Appl. Cat. B : Environ., 8 (1996) 101-106.
- [44] H.A. Schwarz, «Free Radicals Generated by Radiolysis of Aqueous Solutions», J. Chem. Ed, 58, N°2, (1981) 101-105.
- [45] J. LARBRE « Décontamination de surface par un procédé plasma froid à pression atmosphérique » Thèse de Doctorat, Université de Paris sud-XI, (2006), 128p
- [46] J.L. Brisset, B. Benstaali, D. Moussa, A. Doubla, J.Fanmoe and E. Djoyim-Tamungang, *Plasma Source Sci.Technol* .20 (2011) 034021. 12pp.
- [47]. E.M. Van Veldeldhuizen «Electrical discharges for environmental purposes» Nova Science Publishers, Inc. New York, (2000), p.6
- [48] A. Fridman, Plasma Chemistry, United States of America, Cambridge University Press, 2008, 978p, ISBN-13 978-0-521-84735-3.

État de l'art sur le traitement des effluents aqueux par décharges électriques à la pression atmosphérique

État de l'art sur le traitement des effluents aqueux par décharges électriques à la pression atmosphérique

Nous allons présenter dans ce chapitre ce qui caractérise le procédé plasma en décrivant succinctement dans un premier temps, les deux types de décharges électriques mises en œuvre dans la suite : le plasma d'arc glissant (Glidarc) et la Décharge à Barrière Diélectrique (DBD). Un état de l'art sur les espèces réactives créées dans la décharge, le transfert de ces espèces dans la solution et leurs interactions avec les polluants (espèces-polluants) viendront étoffer cette partie.

II.1. Généralités sur les plasmas

Les plasmas sont désignés comme étant le quatrième état de la matière, faisant suite dans l'ordre de l'échelle des températures aux trois états classiques : solide – liquide – gaz. Le terme « plasma » du grec matière informe, a été introduit la première fois en 1923 par les physiciens américains I. LANGMUIR et L. TUCKER pour désigner dans les tubes à décharge certaines régions équipotentielles contenant un gaz ionisé électroniquement neutre [1, 2]. Cet état de la matière peut être généré en fournissant de l'énergie à un gaz, en appliquant par exemple un champ électrique intense conduisant à l'ionisation du gaz [3]. Ainsi, un plasma est défini comme étant un gaz, contenant des particules neutres et chargées (ions et électrons), telles que cet ensemble soit globalement électriquement neutre [3,4]. La formation d'un gaz ionisé est due à un transfert d'énergie cinétique par collision entre un électron accéléré par un champ électrique et les molécules neutres du gaz.

II.1.1. Type de Collisions au sein du plasma (élastiques et inélastiques)

Au sein du plasma, on distingue deux types de collisions : les collisions élastiques et les collisions inélastiques [5]. Dans **les collisions élastiques**, les atomes conservent la même structure interne, seule leur vitesse est accrue. Ces collisions ne participent pas directement à l'activation du gaz, mais sont responsables de la conduction et de la diffusion de la chaleur.

Par contre, dans **les collisions inélastiques**, l'énergie interne des particules change. L'énergie de la particule incidente, dans ce cas, est suffisante pour que la particule heurtée passe à un niveau excité plus haut ou soit ionisée. Les chocs inélastiques sont donc la source d'un nombre important de réactions physico-chimiques qui vont alors modifier les propriétés macroscopiques du gaz.

II.1.2. Amorçage de la décharge dans le gaz : Loi de Paschen

La tension de claquage définie par la tension minimale pour déclencher une décharge, la pression du gaz et la distance inter-électrode jouent un rôle déterminant sur l'amorçage de la décharge. La relation qui lie ces trois grandeurs est appelée : **la loi de Paschen**. Cette loi qui dépend de la nature du gaz plasmagène est représentée par la courbe caractéristique (figure II-3) $U_c = f(p,d)$, où p est la pression du gaz en pascal et d la distance inter-électrode en m [6].

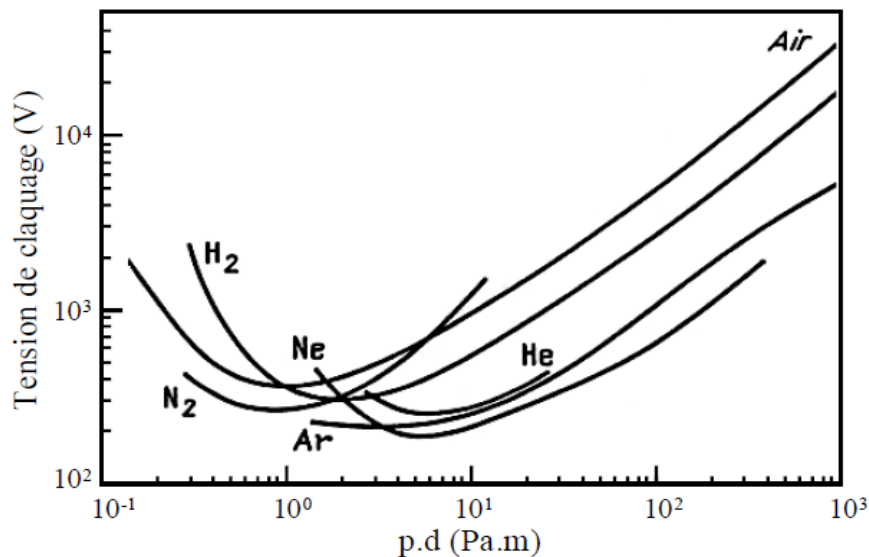


Figure II-3 : Tension de claquage obtenue pour différents gaz en fonction du produit $p.d$

L'enseignement qui peut ressortir de la figure II-3 est qu'à pression atmosphérique ($p = 1,013 \times 10^5$ Pa), les courbes qui représentent les différents gaz passent par un minimum pour une distance inter-électrode d'environ 10 μm ($p.d = 0,5$ à 5 environ). Ceci nous indique que la production de décharges à pression atmosphérique dans des conditions usuelles ($d \geq 1$ mm), la tension de claquage est une fonction croissante de la distance inter-électrode.

II.1.3. Les grandes familles des plasmas

On distingue macroscopiquement deux catégories de plasmas (figure II-1) :

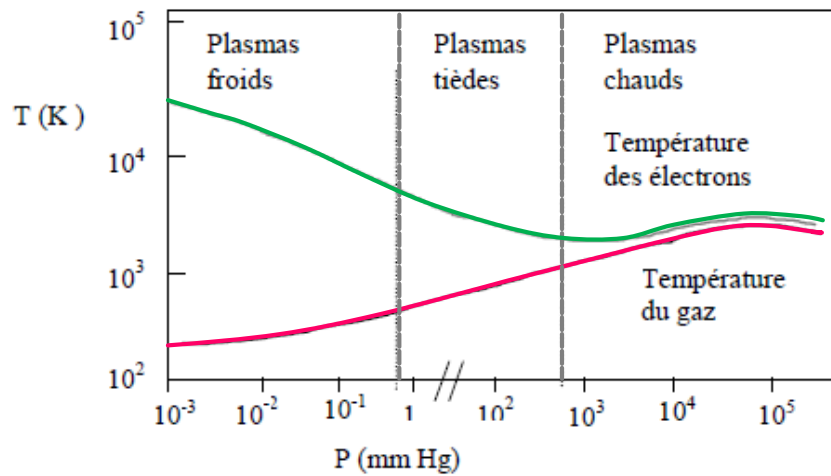


Figure II-1 : Températures des électrons T_e et des espèces lourdes T_g dans un plasma en fonction de la pression

Les plasmas « chauds » ou thermiques présentent une température électronique qui est proche de celle des gaz, de 5000 à 50 000K. Ces plasmas sont dits à l'équilibre thermodynamique. Les énergies mises en jeu sont importantes.

A l'inverse, les plasmas non thermique sont caractérisés par leur état hors équilibre thermodynamique. La température du gaz est dans ce cas proche de la température ambiante, alors que celle des électrons (jusqu'à 10^4 K) est suffisante pour permettre un taux élevé de collision inélastiques. La majeure partie de l'énergie injectée est alors convertie en réactivité chimique, et non en énergie thermique.

Entre ces deux types de plasmas, existe un autre milieu appelé parfois plasma « tiède » obtenu à température modérée et à pression proche de la pression atmosphérique et dont les propriétés présentent des analogies avec les deux autres cas limites.

II.1.3.1. Les plasmas thermiques (chauds)

Riche en ions et électrons très énergétiques, les plasmas thermiques sont ordinairement réalisés sous pression élevée. L'énergie mise en jeu peut être considérables et exige des puissances allant jusqu'à 50MW [7,8]. Ils sont caractérisés par un pseudo équilibre thermodynamique local réalisé entre les électrons et les espèces lourdes. La température

caractéristique du gaz peut être du même ordre pour toutes les particules et peut atteindre les valeurs très élevées ($T_e = T_{ion} = T_g = 10^4 K$). Dans ce cas, c'est l'enthalpie du gaz qui est mise à profit dans les applications. Des exemples de ce type de plasma sont l'arc électrique et les torches à plasma.

II.1.3.1.1. L'arc électrique [9, 10]

Le régime d'arc électrique est une décharge dite avec rupture. L'arc électrique est généré à pression atmosphérique entre deux électrodes suffisamment rapprochées et alimentées par un générateur pouvant délivrer de fortes intensités de courant et des tensions élevées. Cette décharge est caractérisée par une densité de courant élevée ($> 10A$), une tension allant de 10 à 20 Volt.

Les plasmas thermiques présentent certains inconvénients comme les coûts des installations, l'usure rapide des électrodes et la formation des dérivés toxiques [11], dans le cas du traitement des déchets. De plus l'énergie de fonctionnement est élevée [12].

II.1.3.2. Les plasmas non thermiques

Générés aussi par un champ électrique, les plasmas non thermiques sont établis à basse pression c'est à dire à une pression réduite ($P < 10^{-1}$ atm). L'énergie (ou la température) des électrons y est largement supérieure à celle des espèces lourdes ($T_e = 10^5 - 10^6$, $T_g = 10^2 - 10^3$ °k). La température très élevée des électrons leur permet d'interagir avec les autres particules du plasma en leur conférant une grande réactivité. Ces plasmas faiblement ionisés ($0 < \alpha < 10^{-4}$), sont plus faciles à obtenir et plus stables à pression atmosphérique [3, 2,4]. Les électrons accélérés par le champ électrique entre en collision non élastique avec les espèces lourdes et leur transfèrent une partie de leur énergie cinétique pour donner des espèces réactives tels que : les espèces métastables, radicaux et ions. Grâce aux espèces réactives créées, ils sont très utilisés et peuvent être adaptés à plusieurs applications (dépollution des liquides et des sols par exemple) [13].

Parmi les décharges électriques à pression atmosphérique (Schütze et al, 1998) on trouve la décharge couronne, la Décharge à Barrière Diélectrique et la décharge Glidarc etc [14].

II.1.3.2.1. La décharge couronne [15]

La décharge couronne étudiée depuis fort longtemps, s'obtient en appliquant une différence de potentielle (ddp) convenable entre deux électrodes dont les rayons de courbure respectifs sont très différentes : pointe/plan, pointe cône, fil- tube coaxiaux. Les phénomènes qui interviennent dans cette décharge dépendent de la polarité de l'électrode de plus faible rayon de courbure. La décharge couronne comprend deux zones distinctes : la zone d'ionisation lumineuse localisée autour de l'électrode de plus faible rayon de courbure et la zone de diffusion où les ions se déplacent le long des lignes de champ. Cette décharge présente un champ d'applications variées. Une description exhaustive des phénomènes peut être trouvé dans le HDR de D. Avaly (2002) [15].

II.1.3.2.2. La décharge d'arc rampante « Glidarc »

Développé par Czertnichwski [16,17] et Lessueur et al [18], le Glidarc s'obtient en appliquant une ddp alternative ou continue, généralement élevée, entre deux ou plusieurs électrodes de profils continûment divergents et disposées systématiquement autour d'un jet de gaz (Figure II-6 et II-7).

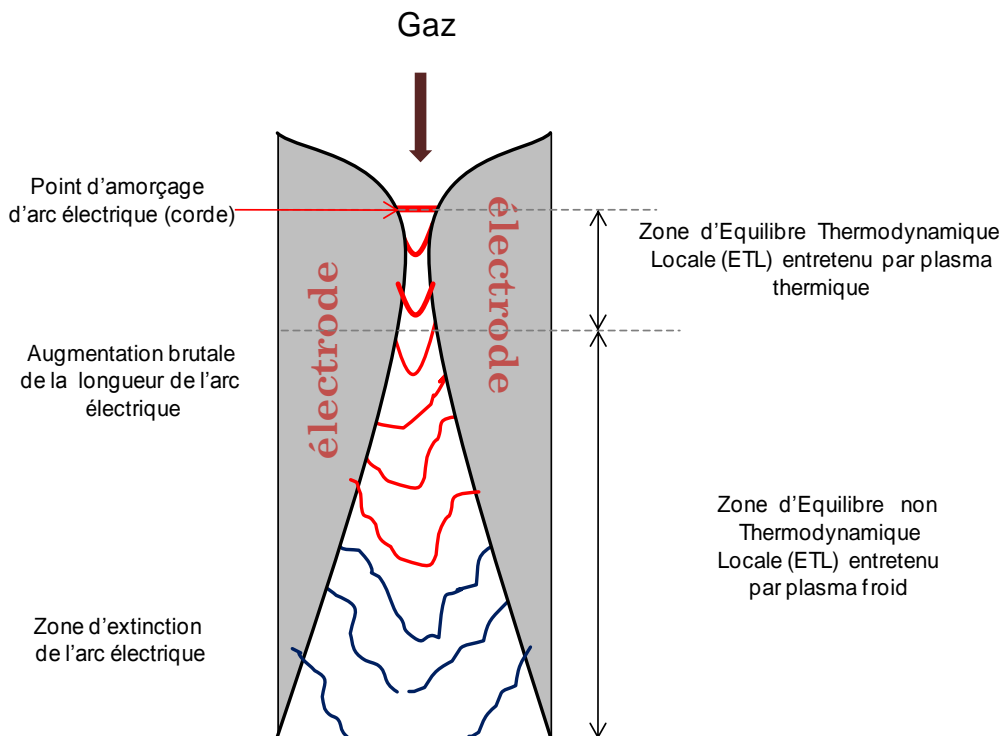


Figure II-6 : Profil des électrodes et évolution de l'arc glissant

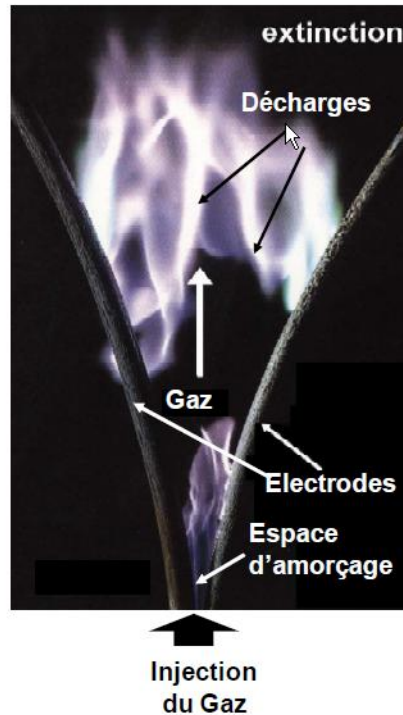


Figure II-7 : Photographie de l'évolution de l'arc glissant

Un arc électrique prend naissance au minimum d'écartement des électrodes et glisse le long de ces dernières, générant ainsi un panache de plasma « trempé ». En effet, au point d'écartement minimal des électrodes (corde), naît un arc électrique qui est un plasma thermique en équilibre thermodynamique. Sous l'effet de la pression du gaz soufflé, l'arc électrique est poussé vers le bas et s'allonge jusqu'à la rupture. L'équilibre thermodynamique est rompu et la température du plasma chute brusquement pour donner un plasma froid ou « trempé » (figure II-6).

Les caractéristiques de ces plasmas sont comparables à celle du plasma généré par la décharge couronne en régime streamers, à la seule différence que cette technique permet d'utiliser de forte puissance (plusieurs KW) [19], et que la décharge couronne et la DBD utilisent des faibles puissances [8].

Le bilan énergétique montre que 80% de l'énergie totale mise en jeu dans la décharge est dissipée pendant la phase hors équilibre, et procure à ce type de plasma des espèces ayant des propriétés chimiques hautement réactives [20].

➤ Caractéristiques électriques du Glidarc [3, 8]

La compréhension des différents régimes de fonctionnement des décharges plasmas obtenues

par Glidarc, passe en supposant le circuit électrique utilisé équivalent à un système électrique contenant une résistance et l'arc électrique tel que représenté sur la figure II-8.

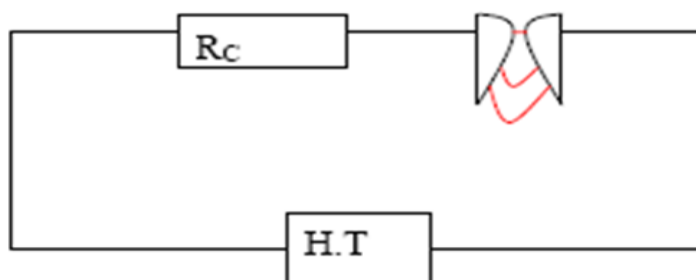


Figure II-8 : Équivalent électrique du GLIDARC

La résistance R_c représente la résistance interne du générateur. L'arc électrique s'établit entre les électrodes à l'écartement minimal, ce qui provoque un passage de courant électrique et par conséquent une résistance relativement faible de plasma de gaz formé. Les transferts d'énergie électrique en énergie thermique fournie aux molécules de gaz sont compensés par les générateurs à haute tension. Au fur et à mesure que l'arc électrique s'étale le long des électrodes, sa résistance augmente ainsi que sa tension aux bornes des électrodes. Le comportement de l'arc est similaire à une résistance qui augmente avec sa longueur. On a constaté qu'au delà de 4 cm, l'arc électrique ne s'amorce plus et la résistance est alors élevée. En outre, ces décharges s'obtiennent à partir des tensions d'alimentations faibles de 5 à 10 kV, par rapport aux décharges à barrière diélectrique et couronne qui demandent des valeurs de tension très hautes (< 10 kV).

II.1.3.2.3. La Décharge à Barrière Diélectrique

Les décharges dites à barrière diélectrique se caractérisent par la présence d'un composant diélectrique (matériaux semi-conducteur ou isolant) sur au moins une des deux électrodes. Les configurations possibles sont présentées sur la figure II-9 [21].

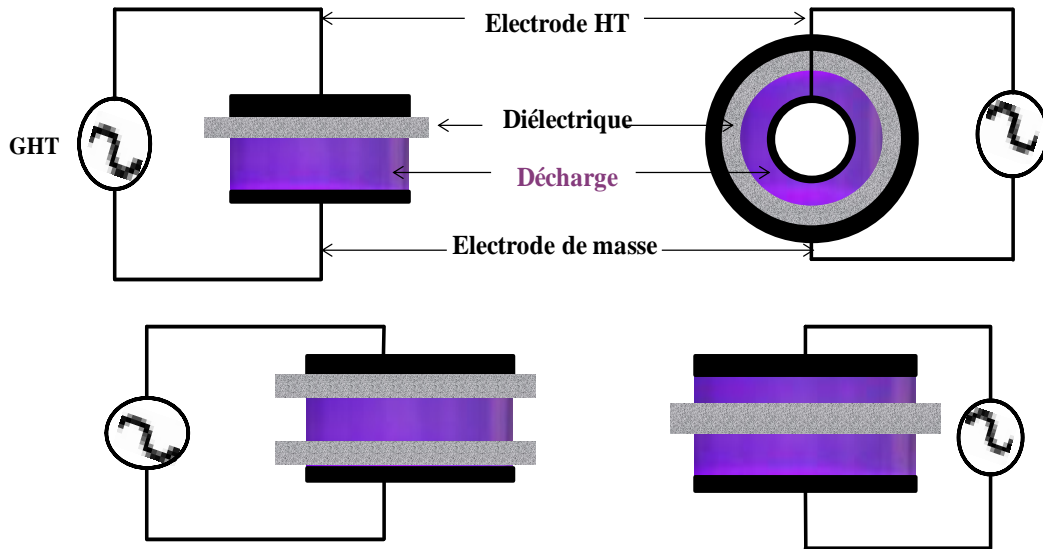


Figure II-9 : Différentes configurations (planes et cylindriques possibles d'une décharge à barrière diélectrique)

La présence du diélectrique permet d'éviter le passage à l'arc lors de l'établissement de la décharge. Ceci résulte de l'accumulation de charges sur le matériau isolant. Ces charges, de même polarité que l'électrode opposée provoquent une chute du champ et une extinction de la décharge. C'est la raison pour laquelle, lorsque l'on travaille avec de telles décharges, il est impératif qu'elles soient alimentées par une tension alternative. Dans ce cas, la présence des charges va accélérer la formation des streamers par augmentation du champ dans l'alternance suivante. Les décharges fonctionnant en présence d'un diélectrique s'allument lorsque le potentiel appliqué est supérieur à la tension de claquage du gaz, le courant qui traverse l'espace inter-électrode n'est plus uniquement que du courant capacitif et la décharge se propage à travers l'espace inter-électrode sous la forme de micro décharges ou filaments .

➤ **Mécanisme de formation d'une décharge filamentaire [18, 5]**

Suite à la présence d'un électron germe et d'un fort champ réduit (le champ réduit est égal au champ électrique divisé par la densité d'espèces neutres ; il s'exprime en Townsend), une avalanche électronique s'initie et se dirige vers l'anode. En tête de l'avalanche sont logés les électrons alors que les ions positifs restent en queue. La différence de mobilité entre les ions et les électrons, entraîne la formation d'un front d'électrons se propageant vers l'anode, suivi d'une « trainée » d'ions quasi immobiles (figure II-10 a).

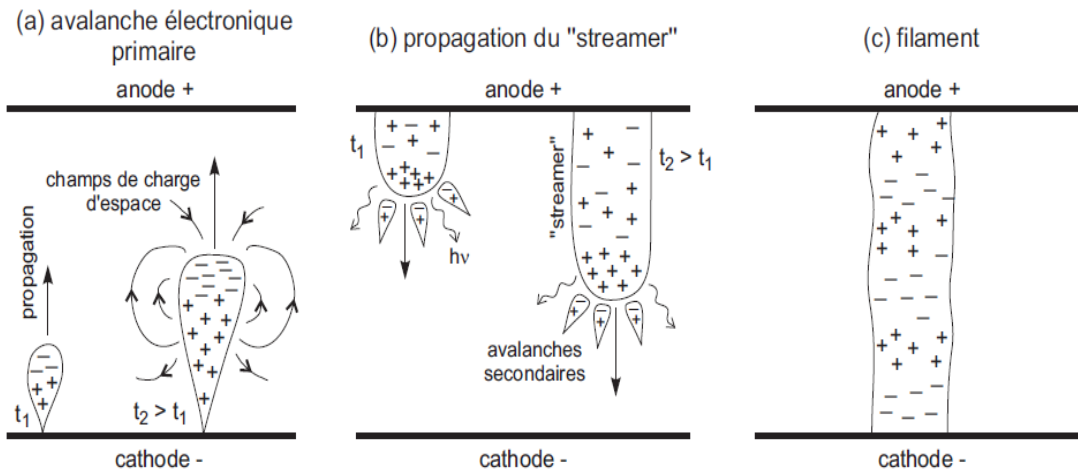


Figure II-10 (a, b et c) : Mécanisme de formation d'une décharge filamentaire

Lorsque l'avalanche atteint l'anode, il ne reste plus que les charges d'espèces positives de la queue de l'avalanche dans l'espace inter-électrodes. Le champ est formé par ces charges ioniques et leur image à l'anode. Pour que l'avalanche primaire se transforme en streamer, il faut qu'elle atteigne un niveau d'amplification très élevé. Le champ de charge d'espace doit atteindre la valeur du champ appliqué, sinon il n'y aurait aucune raison que l'évolution normale de l'avalanche soit perturbée. C'est ce point particulier qui permet de distinguer la transition de l'avalanche primaire vers le streamer et le claquage de type streamer (figure II-10 (b)) de la multiplication des avalanches et du claquage de type Townsend.

Lorsque l'avalanche primaire rejoint l'anode, au moment où son amplification est maximale et où la zone faiblement ionisée se crée, le streamer va se former. Il va ensuite se propager et croître de l'anode vers la cathode. Cette croissance est causée par des avalanches secondaires qui se créent au voisinage de la tête du streamer. Elles sont initiées par des électrons émis par photo-ionisation. Ces électrons sont rapidement attirés dans le streamer et se mélangent aux ions issus de l'avalanche primaire pour former un plasma quasi-neutre. Les ions de l'avalanche secondaire, se déplaçant bien plus lentement que les électrons, sont à leur tour intégrés à la tête du streamer. Ils forment la nouvelle tête, chargée positivement, du streamer qui s'étend de cette manière. Ces charges attirent à leur tour les électrons issus d'une deuxième génération d'avalanche secondaire et ainsi de suite jusqu'à rejoindre la cathode. Cette description correspond à la propagation d'un streamer positif, comme on peut l'observer avec une distance inter-électrode faible et une surtension peu élevée, ce qui est le cas pour les DBD. Lorsque la

distance inter-électrodes est grande et que la surtension appliquée est importante, un streamer négatif peut se propager. Dans ce cas, le champ de charge d'espace de l'avalanche primaire peut être suffisamment grand pour initier un streamer avant d'atteindre l'anode et la transition avalanche – streamer a lieu dans l'espace inter-électrodes.

Une fois que le streamer a rejoint l'anode, la phase de claquage est terminée et un *filament* mince canal de décharge partiellement ionisé, se forme (figure II-10 (c)). Dans une DBD, la présence du diélectrique empêche la transition du filament à l'arc (canal hautement ionisé), et limite sa durée de vie à une dizaine de nanosecondes. La durée de vie du filament formé est fonction de la nature du gaz utilisé gaz; elle est d'environ 40 ns pour l'air (30ns pour l'azote). L'amplitude du courant peut atteindre 100mA, le diamètre du canal de la micro décharge est typiquement de 100 μ m, ce qui conduit à des densités de courant pouvant atteindre 1000A.cm⁻².

Au final, une DBD filamentaire est formée d'un ensemble de micro-décharges se développant indépendamment les unes des autres et se répartissant aléatoirement sur l'espace inter-électrodes pour ce qui est d'une décharge volumique (figure II-11).

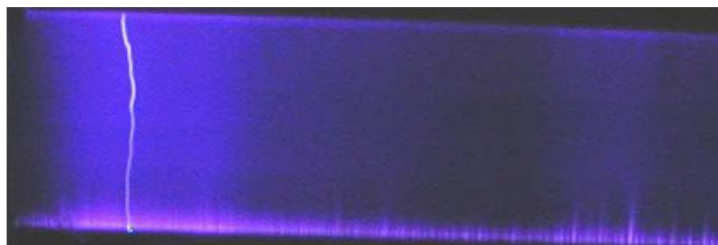


Figure II-11 : Photographie de la décharge filamentaire

Dans des conditions très particulières, la décharge s'établit parfois de façon homogène dite "Glow discharge". L'utilisation d'un diélectrique permet également de générer des décharges soit en volume soit de surface.

Bien que les deux types de décharges Glidarc et DBD soient localisées entre les plasmas chauds et les plasmas froids (plasma tiède) et qu'elles s'opèrent à la pression atmosphérique, il existe néanmoins des différences entre elles. Dans le Glidarc, on a un arc électrique tandis que dans la DBD on assiste à une décharge filamentaire. En outre, les tensions d'alimentation

et la puissance créées dans ces deux décharges ne sont pas les mêmes : 5 à 10kV pour le Glidarc avec une forte puissance, contre 10 à 20kV pour le DBD avec une faible puissance.

II.2. Production des espèces réactives en phase plasma

Sous l'effet donc d'un champ électrique généré entre au moins deux électrodes, on parvient à produire des électrons qui sont des vecteurs des plusieurs réactions d'amorçage et de la formation des espèces au sein d'une décharge plasma. Ceci tant pour les plasmas thermiques que pour les plasmas non thermiques [22].

Les différents types de réactions qui se produisent au sein du plasma peuvent donc se regrouper en termes de réactions d'excitation, d'ionisation, de dissociation, de recombinaison et d'autres. Ces réactions se regroupent en deux grands processus : le **processus primaire** étroitement lié à la physique de la décharge et le **processus secondaire** (figure II-12) [22-25].

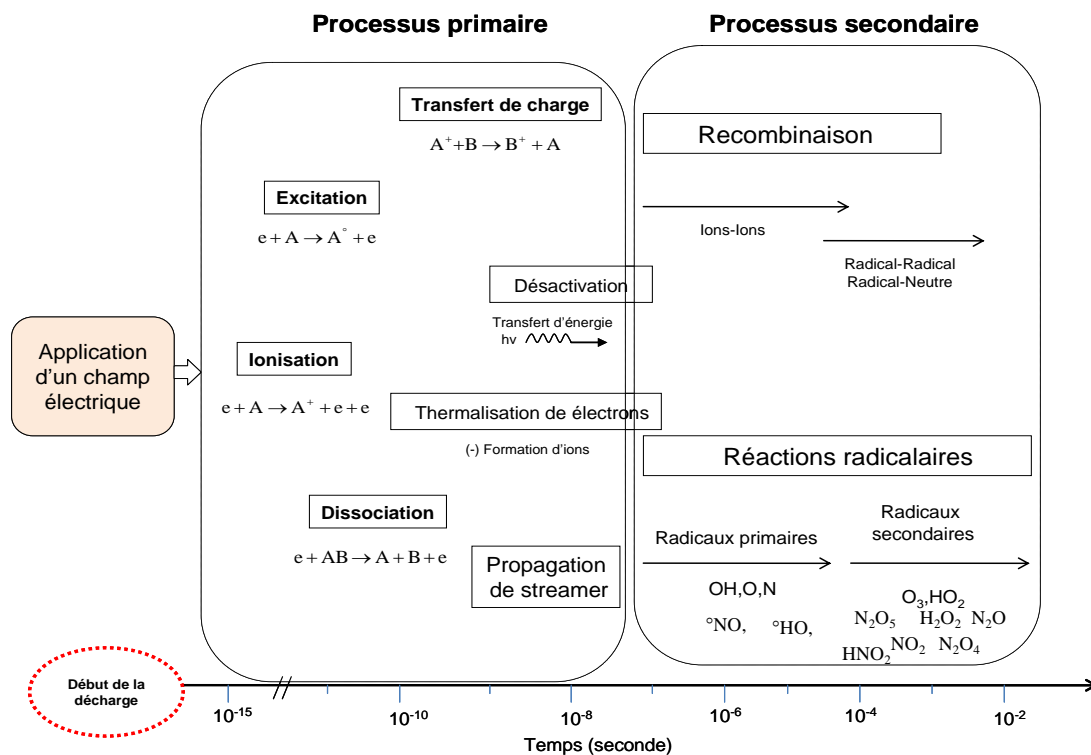


Figure II-12 : Mécanisme de formation des espèces en phase plasma

Le processus primaire regroupe des réactions d'ionisations et d'excitation initiées par les électrons produits en appliquant une différence de potentiel appropriée, suivie des réactions de

transfert de charge et la propagation du streamer. Le temps de durée des phénomènes qui gouvernent le processus primaire est de l'ordre de la nanoseconde (ns). L'efficacité de ce processus est fonction de la nature de la décharge, du type du courant utilisé, des formes et de la nature des électrodes [3, 25, 26]. Les principales espèces résultantes du premier processus en ce qui concerne les plasmas atmosphériques sont les électrons, des radicaux atomiques, et des espèces ioniques ayant des charges positives et négatives.

Le second processus qui est la partie chimique du plasma est la suite logique des espèces produites dans le premier processus. C'est dans ce processus que les importantes réactions de formation des espèces actives et oxydantes ont lieu, Ces espèces peuvent se former par recombinaison des espèces et par des réactions radicalaires. Le temps maximum nécessaire de la création de ces espèces avoisine la milliseconde (ms).

Une fois, les espèces actives et réactives formées en phase gazeuse, elles peuvent soit se transférer en phase liquide pour former d'autres espèces réactives nouvelles et/ou accroître la concentration de certaine espèces : on peut rassembler ces interactions avec le liquide par un **troisième processus** (processus tertiaire). Voir figure II-13.

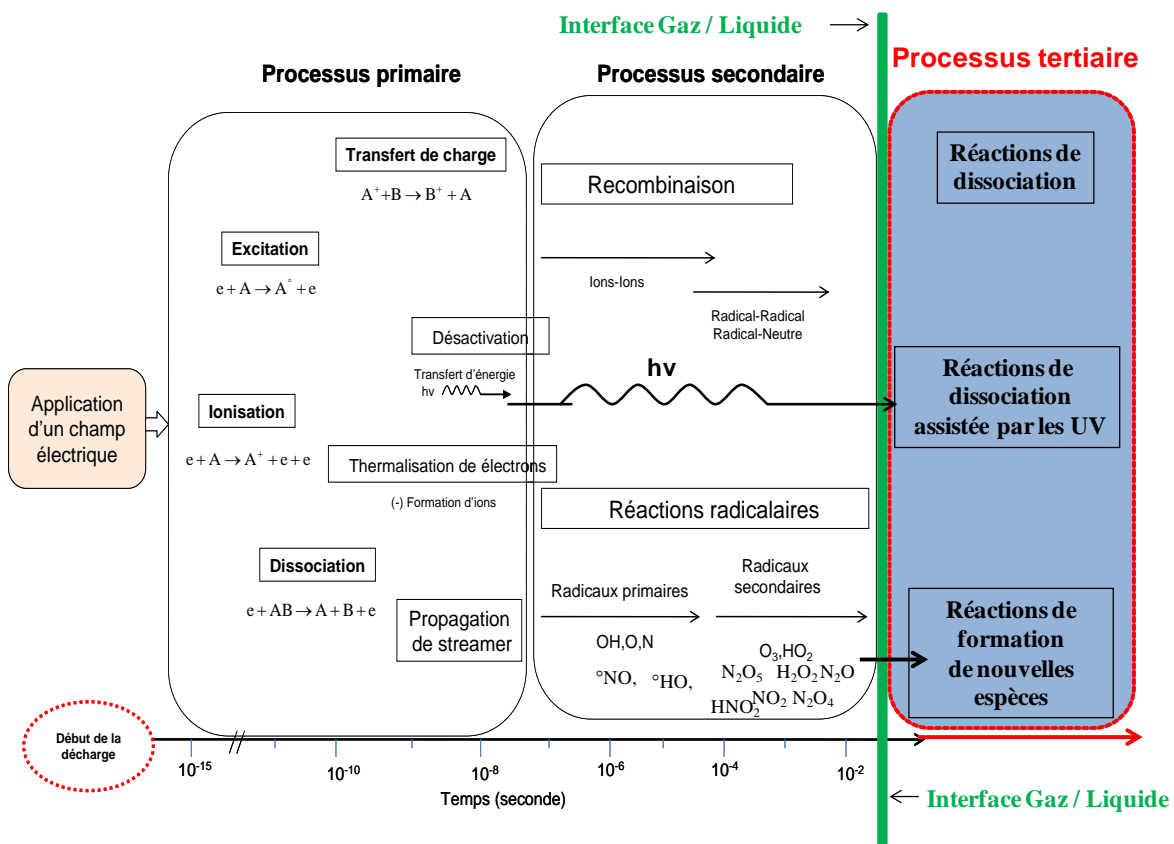


Figure II-13 : mécanisme de formation des espèces en phase plasma et liquide

D'une manière générale, les espèces créées en phase gazeuse de la décharge peuvent se regrouper en deux grandes familles en fonction de leurs durées de vie. La figure II-14 nous montre les zones probables de ces deux familles

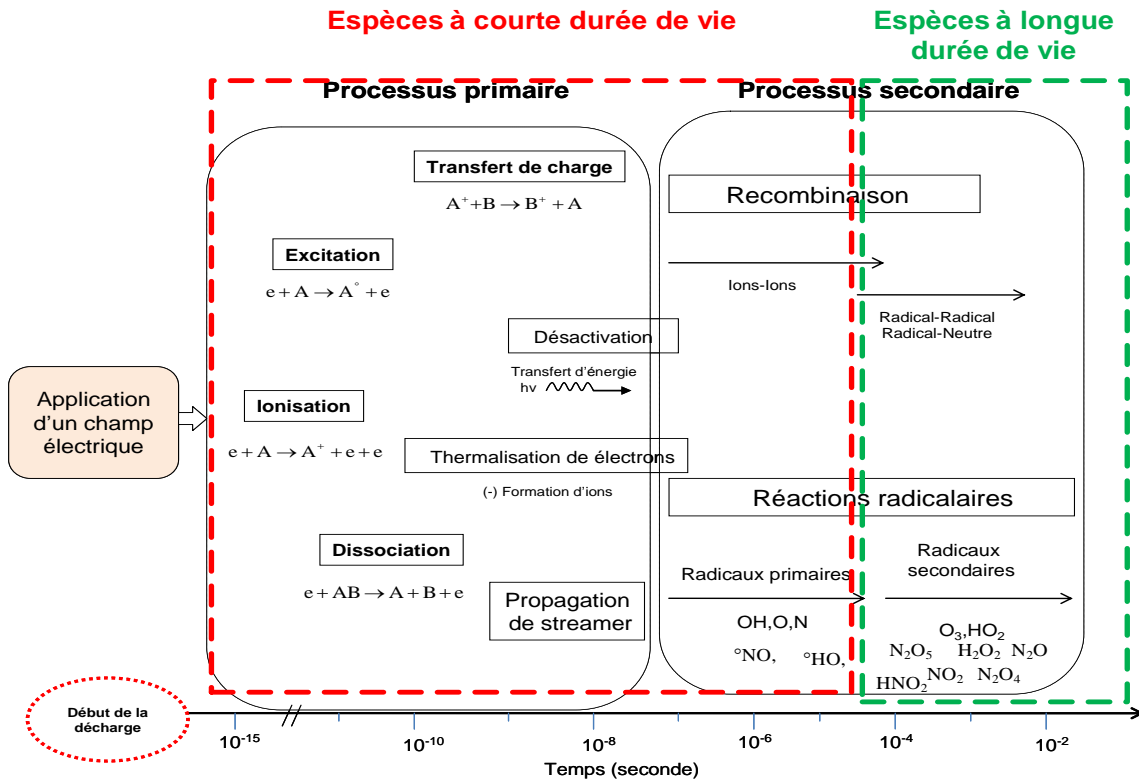


Figure II-14 : Répartitions des espèces en deux grandes familles en fonction de leurs durées de vie

- La famille des espèces très réactives à courte durée de vie et instable : Dans cette famille on peut avoir des radicaux atomiques et poly atomiques (exemple dans un plasma d'air humide, on peut avoir les OH° , O° etc).
- La famille des espèces à longue durée de vie. Ces espèces sont plus stables que les espèces à courte durée de vie (dans un plasma d'air sec, l' O_3 et les NO_x sont des exemples typiques).

Les espèces formées en phase gazeuse dépendent fortement de la nature du gaz plasmagène. Pour la suite de cette partie, nous nous intéresseront essentiellement aux espèces créées par les plasmas non thermiques d'air sec ou humide. L'air étant est un gaz plasmagène très complexe compte tenu de sa composition (oxygène, azote et/ou H_2O , etc.), chaque molécule du milieu produira des réactions d'excitation, d'ionisation, de dissociation, d'attachement par des chocs avec des électrons fortement accélérés.

II.2.1. Nature des radicaux et des espèces stables formés dans la phase plasmagène

La spectroscopie d'émission effectuée sur les décharges plasmas non thermiques révèle la présence de radicaux monoatomiques (O° , H° pour de l'air humidifié, etc), de radicaux et d'ions poly atomiques comme NO^+ , H° , OH° , $^\circ HO_2$, et d'espèces stables comme le NO , O_3 , NO_2 , NO_3 , N_2O_5 , etc [17,26-28].

II.2.1.1. Espèces radicalaires et ioniques à courte durées de vie

Par définition, les radicaux sont des espèces suffisamment instables (courte durée de vie) possédant au moins un électron célibataire [15]. De prime abord, les molécules présentes dans l'air sec (N_2 , O_2) peuvent se dissocier immédiatement après avoir subi une excitation par les électrons énergétiques produits par le plasma selon les mécanismes suivants [15, 26, 29-31] :



Les molécules monoatomiques (neutres, chargées ou radicaux) formées, peuvent initier la formation d'autres espèces à courte durées de vie comme les ions O^+ , O_2^- , NO^+ suivant les réactions :



Si la décharge est établie dans l'air humidifié qui comporte une certaine teneur en eau, certaines réactions supplémentaires peuvent se produire favorisant la formation des radicaux (H° , OH° , $^\circ OH_2$).

Le radical H° peut se former suivant les réactions :



La formation des radicaux hydroxyles (OH°), est attribuée à trois processus essentiels qui impliquent la molécule d'eau [3, 8, 32] :

-Attachement électronique :



-Dissociation par impact électronique :



-Dissociation de la molécule d'eau par $O(^1D)$:



En outre, les espèces obtenues par dissociation directe des molécules N_2 et O_2 peuvent réagir directement avec la molécule d'eau pour former le radical OH° en phase gazeuse suivant les réactions [30,33, 34] :



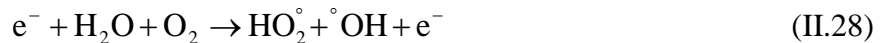
En plus des radicaux NO et ${}^\circ OH$, les radicaux HO_2° sont susceptibles d'être formés en plasma atmosphérique (air humide). Ce radical se forme par recombinaison du radical H° et de la molécule d'oxygène.



Le radical HO_2° peut également se former par la recombinaison de l'ozone avec OH° selon la réaction :



Les radicaux OH° peuvent aussi se former par des réactions radicalaires (II.27) et par des réactions de dissociation par impact électronique de la molécule d'eau en présence de l'oxygène (II.28) :



II.2.2. Espèces stables à longue durée de vie

Les espèces à longue durée de vie pouvant se former en phase plasma non thermique d'air (air sec ou air humide) peuvent être regroupées en deux catégories :

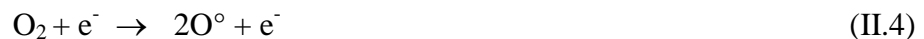
- les espèces oxygénées
- les espèces azotées

II.2.2.1. Espèces Oxygénées

L'ozone et le H_2O_2 sont les espèces oxygénées réactives à longue durée de vie les plus prépondérantes en phase plasma non thermique dans de l'air sec et humide.

- Formation de l'ozone [18, 35-38]

Généralement les plasmas non thermiques conduisent à la production de l'ozone à travers la présence de l'oxygène atomique libre issu de l'ionisation de la molécule de dioxygène (II.4). Le radical libéré va se recombiner avec le dioxygène (O_2) pour former l'ozone selon l'équation (II.29) :

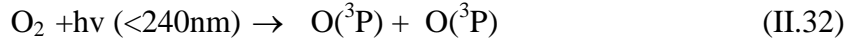


L'ozone peut aussi se former par transfert de charge suivant les réactions :



La présence des rayonnements UV dans la décharge peuvent également favoriser la formation de l'ozone. Le mécanisme est le suivant :

- Dissociation de la molécule de dioxygène (O_2) sous l'action des rayonnements UV suivant la réaction :



- L'oxygène formé ($O(^3P)$) se recombine avec le dioxygène pour former la molécule de l'ozone



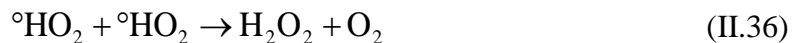
- Formation du H_2O_2 [3, 14, 34]

Plusieurs mécanismes conduisent à la formation du H_2O_2 (peroxyde d'hydrogène) communément appelé eau oxygénée. On peut avoir entre autres :

- Par impact électronique de la molécule d'eau suivant la réaction



- Par recombinaison des radicaux OH° et des radicaux $^\circ HO_2$ (radu article 10)



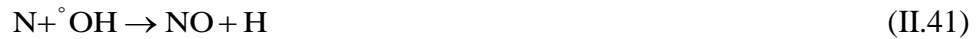
- Par recombinaison du radical $^\circ HO_2$ avec le H_2



II.2.2.2. Espèces azotées [18,15, 39,40]

Les atomes N qui résultent de la dissociation de la molécule d'azote vont déclencher une chaîne de création des divers oxydes d'azotes. Parmi ces oxydes, on peut citer le NO qui peut être considéré comme un radical stable. Les mécanismes de formation du monoxyde d'azote sont variés, on peut néanmoins énumérer quelques uns :

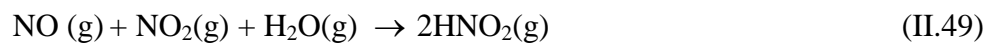




Le NO formé, peut se recombinaison ou réagir avec certaines espèces oxygénées pour former d'autres espèces azotées dérivées tels que : le NO₂, N₂O₄, N₂O₅, N₂O₃, NO₃ etc. Les équations présentées sont les synthèses des réactions communes à tous les modèles élaborés pour décrire la cinétique de décomposition de l'azote. Ces équations sont



La présence de la vapeur d'eau dans la zone de décharge, peut également favoriser la formation du HNO₂ dans la phase gazeuse suivant la réaction :



II.2.2. Paramètres influençant la formation des espèces en phase gazeuse

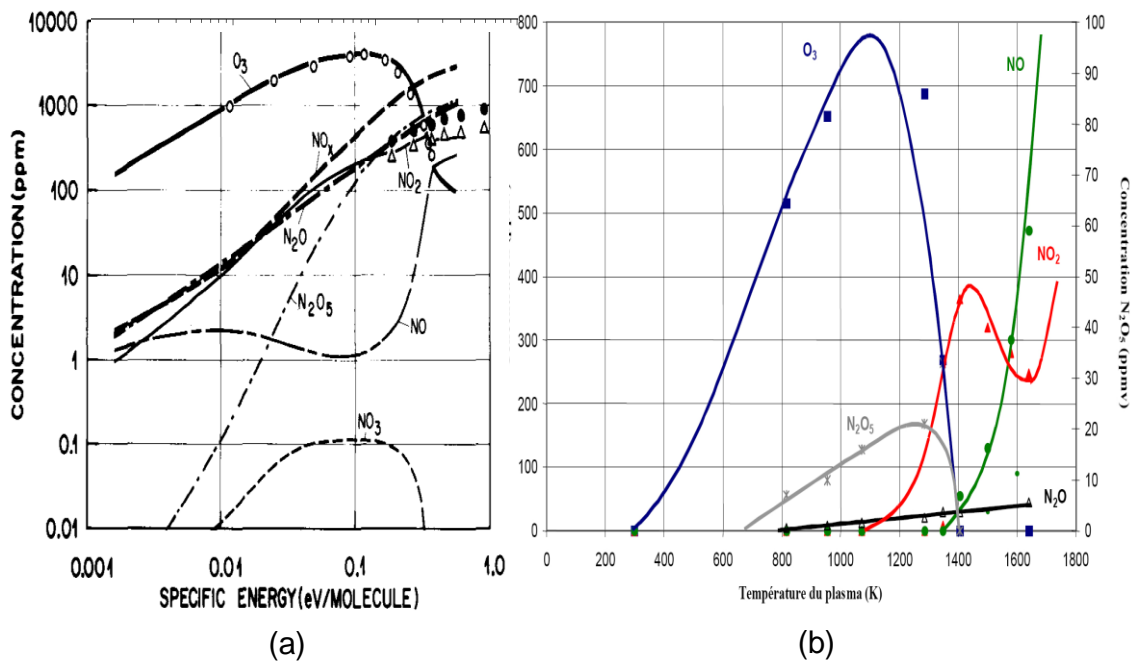
La production des espèces réactives dans un plasma dépend de deux principaux paramètres :

- De la puissance injectée dans la décharge
- De la nature des gaz plasmagènes

II.2.2.1. L'énergie électrique injectée dans la décharge

La caractéristique première d'un procédé plasma est la puissance injectée aux bornes des électrodes. Certaines décharges nécessitent donc un apport élevé en puissance et le contraire pour d'autres avec pour conséquence, la variation de la thermique de la décharge. La

température influence drastiquement la nature, la réactivité et la stabilité de certaines espèces. Dans cette optique, les travaux de B. Eliasson et al (1991) concernant l'influence de la densité d'énergie sur la production des espèces dans une décharge silencieuse à barrière diélectrique dans l'air sec et de Odic (1998) concernant une étude réalisée sur décharge moyenne fréquence avec barrière diélectrique en présence d'un diélectrique dans l'air à pression atmosphérique [22,41], ont permis de montrer l'évolution des espèces oxygénées (O_3) et azotées formées dans la décharge en fonction de la densité d'énergie et de la température du plasma (température moyenne des neutres dans le dard), figure II-15.



Fig

ure II-15 : Évolution des espèces gazeuses stables en fonction (a) de la densité d'énergie [22], (b) de la température en phase plasma [41] (air sec)

Les figures II-15 (a) et (b) présentent des allures similaires : pour une densité d'énergie faible correspondant à des températures faibles, on produirait majoritairement l'ozone au dépend des oxydes d'azotes. Quand la densité d'énergie augmente (température élevée), la production d'ozone dans la décharge diminue : à forte énergie la production des oxydes d'azotes est donc favorisée.

II.2.2.2. Nature du gaz plasmagène

La nature des espèces produites par la décharge est fonction de la composition initiale du gaz vecteur. En fonction de ce qu'on recherche comme espèces réactive, la composition du gaz vecteur en amont doit être choisit convenablement [15, 23, 26]

Pour une décharge effectuée en présence d'oxygène comme gaz vecteur, on produirait essentiellement les espèces oxygénées telles que le radical O° , l'ozone (O_3) etc.

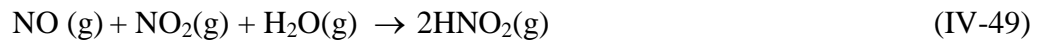
Par contre, si on utilise de l'air sec (N_2+O_2) comme gaz plasmagènes il y aurait une interaction entre les molécules de l'azote et de l'oxygène pour former des espèces tels que : O° , O_3 , NO_x , N° , NO° etc. Si la décharge est établie dans l'air humidifié qui comporte une certaine teneur en eau, d'autres interactions supplémentaires entre l' O_2 le N_2 et le H_2O peuvent exister et favoriser par la suite la formation de nouvelles espèces très réactives telles que : les radicaux OH° et $^\circ OH_2$.



De même, la présence d'humidité défavorise la formation de l'ozone au dépend des radicaux OH° ou du H_2O_2 au sein de la décharge.



La présence d'eau dans la décharge permet aussi d'accroître l'acidité de la décharge en favorisant la formation de l'acide nitreux dans la phase plasmagène.



Une fois les espèces créées dans la décharge, elles peuvent se transférer de la phase gazeuse vers la phase liquide et entretenir par la suite des réactions d'oxydation des polluants.

II.3. Traitement des effluents aqueux par procédés à décharge directe, Transfert des espèces plasmagènes dans la solution et interactions espèces-solutions (polluants)

II.3.1. État de l'art sur le traitement des liquides par le procédé plasma

Nous présentons dans cette partie une brève bibliographie sur les procédés plasmas de dépollution des liquides existants et les résultats obtenus par les auteurs sur le phénol et ces dérivés. Seuls les procédés DBD (couronnes) et le Glidarc seront présentés.

II.3.1.1. Description des réacteurs

II.3.1.1.1. Procédés DBD

L'utilisation de la DBD pour la dépollution a eu un essor fulgurant cette dernière décennie. La souplesse d'utilisation, la stabilité et l'homogénéité de la décharge à pression atmosphérique permettent son utilisation pour oxyder les polluants organiques en phase liquide. Parmi les configurations des réacteurs DBD développés, on peut citer :

Réacteur à Film tombant

Le réacteur présenté sur la figure II.16 a été développé par D. Manojlovic et al (2007), [42]. Il comprend deux tubes concentriques : le tube intérieur en métal qui sert d'électrode de masse et celui de l'extérieur en verre joue le rôle de diélectrique. Le liquide à traiter (phénol et chlorophénol) circule par l'intérieur du tube central par l'entremise d'une pompe péristaltique jusqu'à débordement afin d'avoir un film liquide sur les parois extérieures du tube. La distance entre le diélectrique et le film liquide est de 4 mm. Le traitement est réalisé en recirculation pour un volume initial égal à 5L.

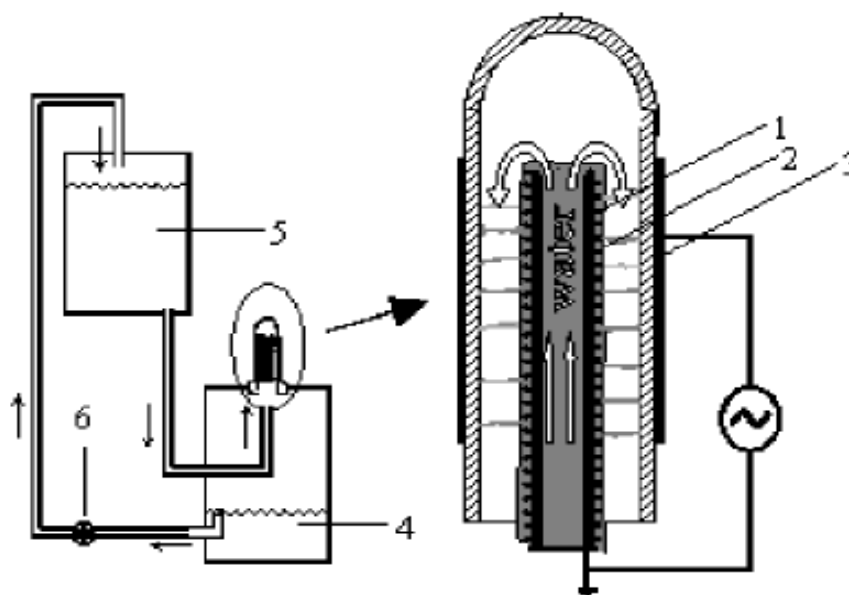


Figure II.16 : Réacteur à film tombant : (1) électrode de masse, (2) film liquide, (3) électrode haute tension, (4) solution traitée, (5) solution initiale, (6) pompe péristaltique

L'alimentation utilisée est un courant alternatif, la tension est de 20 kV avec une puissance égale à 10W. La fréquence est de 50Hz.

Réacteur a décharge pulsée (avec le tube céramique percé)

Le montage expérimental développé par L. Jie et al (2007) est présenté sur la figure II.17 [43]. L'électrode de haute tension et l'électrode de masse sont placées dans un cylindre de Plexiglass (diamètre intérieur de 62mm, diamètre extérieur de 70mm et longueur externes de 56mm). Une grille d'acier inoxydable rectangulaire (longueur de 30mm, largeur de 15mm, et diamètre de 0,15mm) a été disposée dans un tube en céramique (diamètre intérieur de 12mm, diamètre extérieur de 18mm et l'épaisseur de 3mm) comme électrode de décharge. Le diamètre moyen des trous sur le tube en céramique poreux est de 15 μ m. La figure II-18 montre la coupe de l'électrode de décharge. Cette électrode de décharge a été placée sous le réacteur et l'électrode de masse, une plaque inoxydable (diamètre de 50mm) a été placée dans le réacteur. La distance entre la surface du tube en céramique et l'électrode de masse est 20mm. L'air a été transmis à l'intérieur du tube en céramique par le tube de silicone et dans la solution par les trous minuscules sur le tube en céramique. Les bulles d'air formées ont un diamètre environ de 2mm. Une pompe permet de faire recirculer le liquide à traiter dans le système.

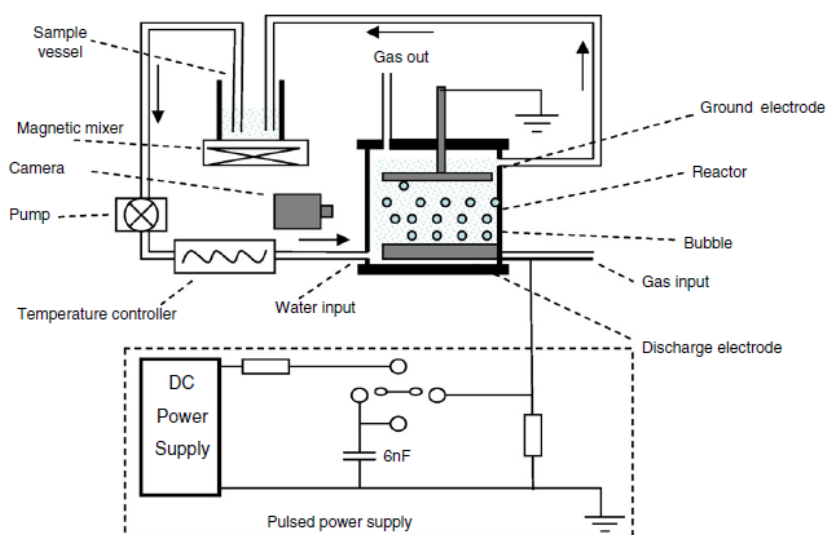


Figure II-17 : Montage expérimental

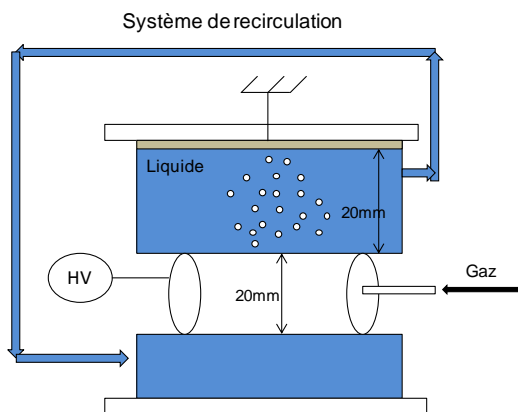


Figure II-18 : Coupe électrode de la décharge

L'alimentation est pulsée délivrant une tension allant de 0 à 30 kV, avec une fréquence de 25Hz

Réacteur DBD semi batch

Le réacteur DBD semi batch mis au point par J. Zhang et al (2008) est présenté sur la figure II.19 [44]. Le dispositif expérimental est constitué d'une cuve de 84 mm de diamètre intérieur, 88 mm de diamètre extérieur et 6 mm de hauteur contenant 33mL d'une solution à traiter (immobile). L'entrée et la sortie du gaz plasmagène sont fixées du côté supérieure de la cuve. Cette cuve est placée entre l'électrode haute tension et l'électrode de masse. Le diélectrique de ce réacteur est constitué de quartz.

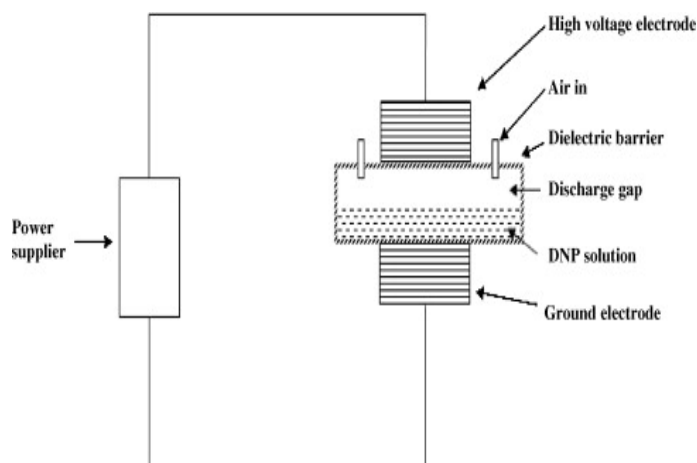


Figure II-19 : Réacteur DBD semi batch

Le réacteur DBD semi batch utilise une alimentation alternative de 100V, avec une puissance allant de 90 à 150W.

Réacteur décharge pulsée (1)

Le réacteur développé par Y.S.Chen et al (2004) comporte un cylindre de plexiglas de 50 mm de diamètre intérieur et 120 mm de hauteur [45]. L'électrode haute tension utilisée est une aiguille d'acier qui dépasse de 1 cm du fond du réacteur. L'électrode de masse est une plaque cylindrique en acier de 46 mm de diamètre, elle est placée en haut du réacteur à l'opposé de l'aiguille. La distance inter-électrodes est de 3 cm. L'alimentation pulsée utilisée fournit une tension égale à 36kV, la répétition de pulse est de 100 pps avec une durée de pulse de 500 ns.

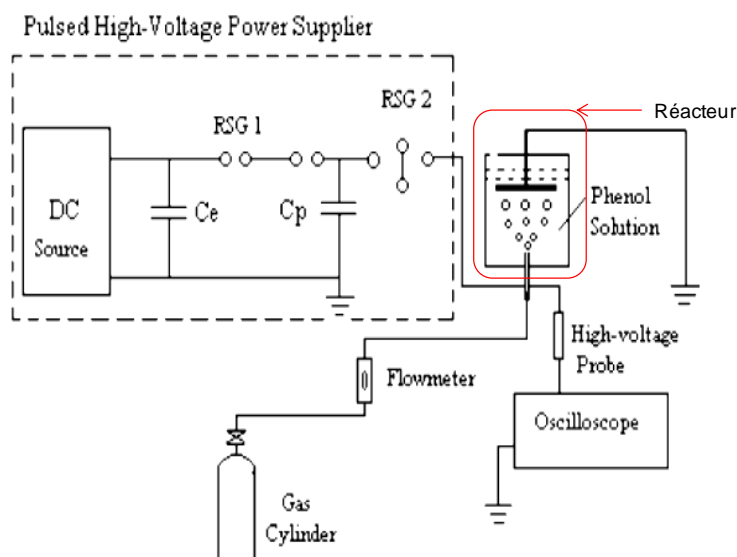


Figure II-30 : Réacteur décharge pulsée

Réacteur décharge pulsée (2)

Le réacteur développé par Hao X.L et al (2006) [46] est quasiment similaire à celui de Y.S.Chen et al (2004) présenté plus haut (Réacteur décharge pulsée 1). Ce réacteur comporte un cylindre ($\Phi 60\text{mm} \times 130\text{mm}$) à double parois permettant le refroidissement de la solution. L'électrode haute tension utilisée est constituée de 5 aiguilles d'acier ($\Phi 0,30 \text{ mm} \times 75\text{mm}$). L'électrode de masse est une plaque cylindrique en acier de 45 mm d'épaisseur, elle est placée en haut du réacteur à l'opposé de l'aiguille. La distance inter-électrodes est variable.

Sur le même support où est fixée l'électrode haute tension, on a également deux aiguilles en acier ($\Phi 1\text{mm} \times 4\text{mm}$) servant d'entrée de gaz dans le réacteur. L'alimentation pulsée utilisée fournit une tension égale à 14kV, avec une fréquence égale à 150Hz.

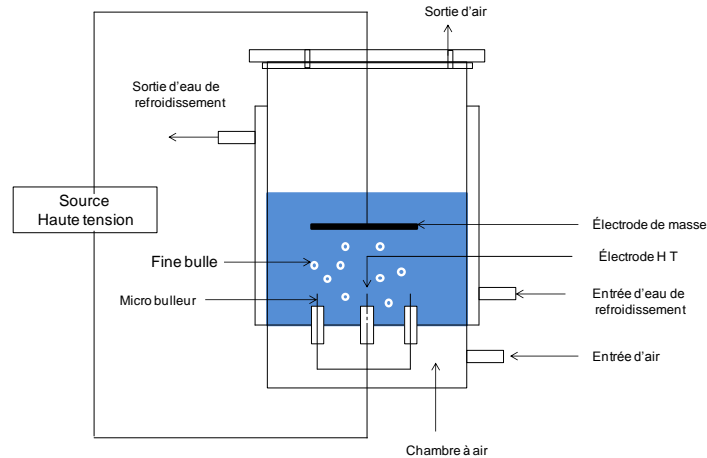


Figure II-31 : Réacteur décharge pulsée (2)

Réacteur aérosol

Le réacteur du type aérosol a été décrit par A. Pokryvailo et al (2003) [47]. Le système d'injection de liquide et d'air est situé en bas du réacteur avec un compresseur pour recycler l'air contenant de l'ozone. Le temps de séjour du liquide dans le réacteur est d'environ $\sim 1\text{min}$ (voir figure II-32). Le débit de liquide est 15L/h. L'énergie de la décharge est de 0,5J. L'alimentation est pulsée avec une fréquence pouvant aller jusqu'à 1kHz avec une puissance de 500W.

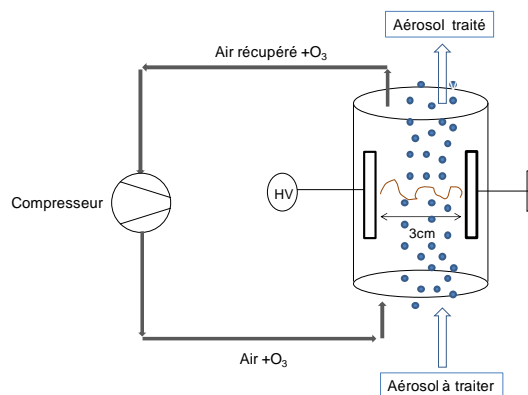


Figure II-32 : Réacteur aérosol

II.3.1.1.2. Procédés Glidarc

L'utilisation du procédé Glidarc pour la dépollution a pris un essor important après les travaux de Czernichowsky sur le traitement des gaz [48]. Dès lors, plusieurs configurations appliquée pour le traitement des liquides ont vu le jour.

Réacteur Glidarc semi batch à deux électrodes

Le réacteur Glidarc semi batch est utilisé dans les travaux de F. Abdelmalek et al (2008) [49]. Il comporte deux électrodes métalliques (en Aluminium). Ces électrodes (courbure divergente) sont, reliées à un Générateur Haute Tension (GHT, 40 kHz, 10kV) pouvant délivrer une puissance maximale égale à 1,5kW et placées dans une enveloppe isolante en pyrex équipé d'un système de refroidissement et d'une agitation magnétique. Un gaz humidifié généré par un compresseur ($Q=800\text{L/h}$) est soufflé le long de l'axe du réacteur par une buse de diamètre \varnothing égal à 1mm (voir figure II-33). La décharge prend naissance là où l'écartement entre les électrodes est le plus faible (3mm). La distance qui sépare les électrodes et la solution à traiter (300mL) est de 2cm.

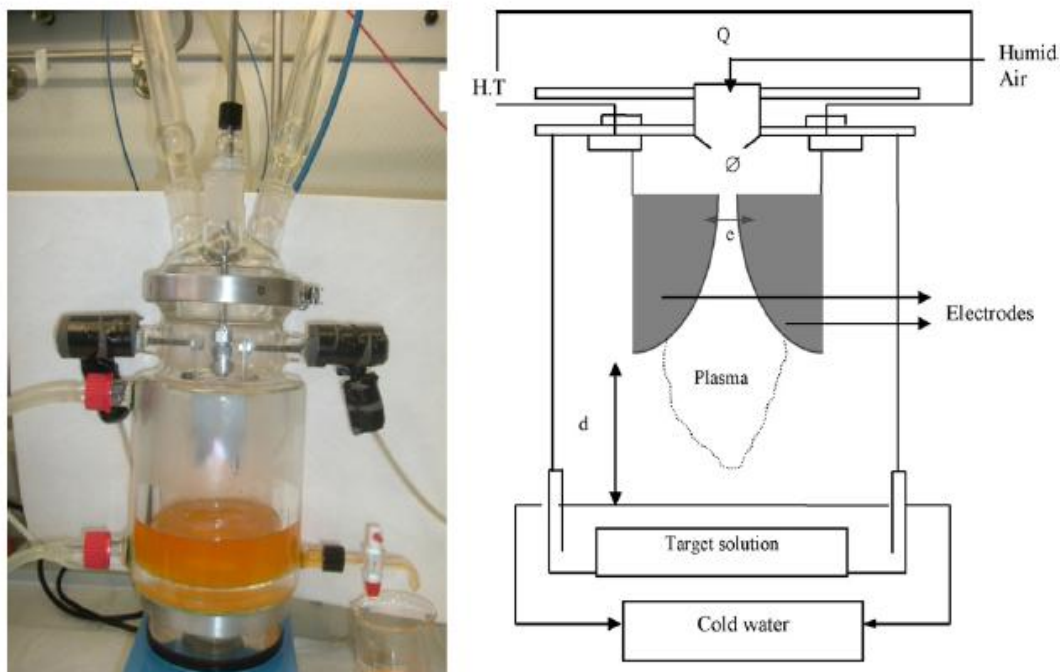


Figure II-33 : Réacteur Glidarc semi bach à deux électrodes

Réacteur Glidarc « spray » à deux électrodes

Le réacteur « spray » est développé dans les travaux de Ch. M. Du et al (2006) [50]. Le principe de montage de ce réacteur est similaire au réacteur Bach à deux électrodes. Cependant, l'enveloppe (réacteur) est un cylindre de 105 mm de diamètre et d'une capacité de 2,5 L (figure II-34). La distance inter-électrodes est de 3mm. La solution à traiter est introduit dans la décharge sous forme de « spray » par l'entremise d'un atomiseur ayant un diamètre de 0,33 mm.

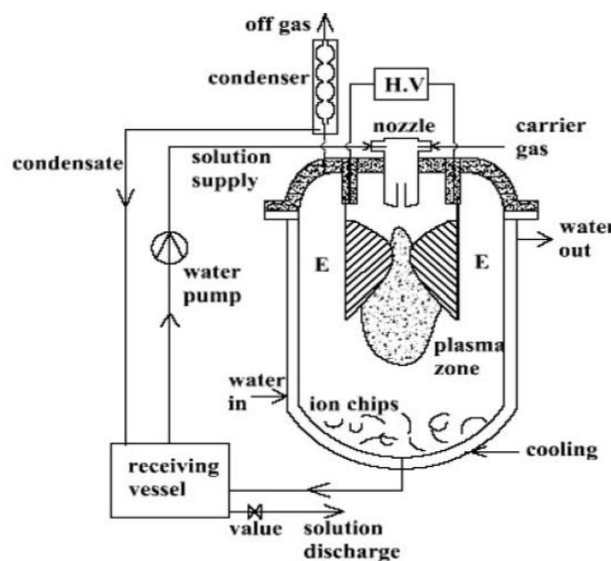


Figure II-34 : Réacteur Glidarc « spray » à deux électrodes

La configuration du réacteur Glidarc « spray » a été également développée dans l'équipe du Professeur Brisset (Figure II.35) [48].

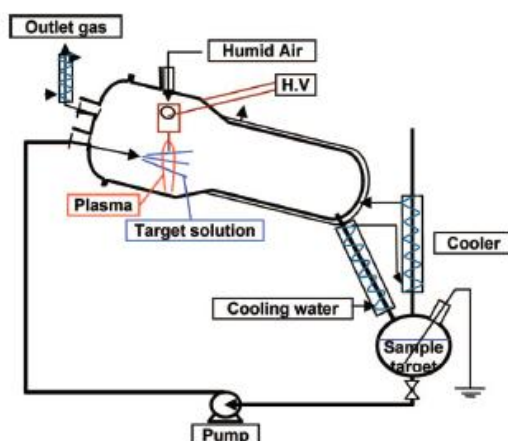


Figure II.35 : Réacteur Glidarc « spray » à deux électrodes utilisé dans le laboratoire de Brisset

Ce réacteur comprend une enveloppe en pyrex (1,5 L de volume) avec une forme permettant la collecte de la solution traitée tout en facilitant la recirculation de la solution à traiter. Les électrodes utilisées sont en aluminium. Une tension alternative (9-10kV) est utilisée avec une fréquence égale à 40 kHz. L'atomiseur utilisé a un diamètre égal à 0,33 mm.

Réacteur Glidarc « spray » à trois électrodes

Le réacteur du type « spray » à trois électrodes a été décrit dans les travaux de R. Burlica et al (2004) [51]. Il comporte trois électrodes en acier fixées symétriquement par rapport à l'axe de l'atomiseur. Le réacteur est un cylindre en verre ayant un volume d'un (1) litre. La puissance électrique utilisée est d'environ 500W. Le débit d'air fourni à l'aide d'un compresseur à air est de 28L/min. Le schéma détaillé du réacteur « spray » à trois électrodes est indiqué sur la figure II-36.

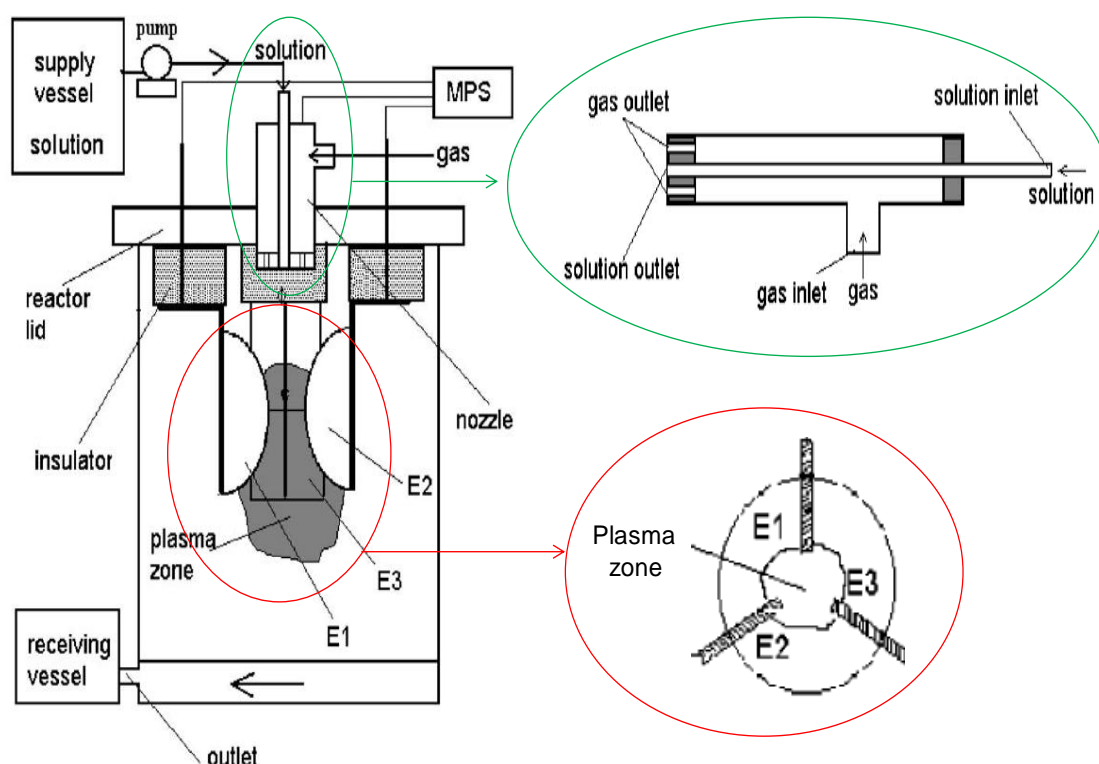


Figure II-36 : Réacteur « spray » à trois électrodes

Les réacteurs présentés ci-dessus ont été utilisés pour traiter, soit le phénol, soit une molécule dérivée du phénol comme le chlorophénol et le nitrophénol. Nous allons donc présenter par la

suite une étude comparative des efficacités de conversions obtenues pour ce polluant modèle utilisé (phénol et ses dérivés).

II.3.1.2. Performances des différents réacteurs

Nous présentons les résultats de la dégradation du phénol et ces dérivés (chlorophénol et nitro phénol) par certains des réacteurs présentés ci-dessus.

Le tableau II-2 et II-3 récapitule les taux de conversion obtenus et l'efficacité des procédés utilisés (mole/joules).

Tableau II-2 : Comparaison des performances des différents modèles des réacteurs DBD

DBD					
Types de réacteurs	Nature du polluant traité et concentration initiale	Taux d'élimination (%)	Densité d'énergie utilisée (J/L _{liquide à traiter})	Efficacité du réacteur (mole/joules)	Réf
Réacteur à film tombant	Phénol, C ₀ =6,38x10 ⁻² mM	89,5	4,32x10 ⁵	1,32x10 ⁻¹⁰	[42]
	Chlorophénol, C ₀ =4,67x10 ⁻² mM	99,4	4,32x10 ⁵	1,07x10 ⁻¹⁰	[42]
Réacteur décharge pulsée-1 (tube céramique percé)	Phénol, C ₀ =0,53mM	90	1,4 x10 ⁵	3,4x10 ⁻¹⁰	[43]
Aérosol	Phénol, C ₀ =1mM	60	9,5x10 ³	6,31x10 ⁻⁸	[47]
DBD semi bach	Dinitrophénol, C ₀ =0,025mM	83,6	2,72x10 ⁵	7,68x10 ⁻¹¹	[44]
Réacteur pulsé-2	4-Chlorophénol, C ₀ =0,8mM	45	1,4x10 ⁵	2,57x10 ⁻⁹	[52]

Rappel : 1KWh=3,6 10⁶ J

En comparant l'efficacité des réacteurs DBD utilisés, on s'aperçoit que la meilleure efficacité est obtenue dans le cas du traitement par le réacteur Aérosol avec 6,31x10⁻⁸ moles/joule, suivi du réacteur pulsé (2), 2,57x10⁻⁹ moles/Joule . Par contre la faible efficacité est obtenue dans le cas du traitement par un réacteur DBD Bach où le liquide à traiter est immobile. Cette différence d'efficacité pourrait se résider au niveau du temps de contact gaz - liquide qui est très élevé dans les réacteurs aérosols et pulsés à cause de la présence des bulles fines de gaz qui augmenteraient la surface d'échange gaz - liquide, et par conséquent le transfert de

matière. Par contre dans le réacteur bach, on a une surface plane qui limite le transfert de matière.

Dans le procédé Glidarc, le tableau II-3 nous montre que la meilleure efficacité est obtenue quand le polluant est traité dans le réacteur « spray » à deux électrodes : pour une estimation moins rigoureuse de la densité d'énergie dans les deux cas, on obtient une efficacité égale à 3×10^{-9} moles /Joule pour le réacteur « spray », soit 45 fois supérieures à celle obtenue dans le cas du réacteur Glidarc semi bach ($6,66 \times 10^{-11}$ moles/Joule).

Tableau II-3 : Comparaison des performances des différents modèles des réacteurs Glidarc

Glidarc					
Types de réacteurs	Nature du polluant traité et concentration initiale	Taux d'élimination (%)	Temps de traitement (min) ou Densité d'énergie utilisée (J/L)	Efficacité du réacteur (mole/joules)	Réf
Glidarc semi bach	Bisphénol, $C_0 = 0,120\text{mM}$	33	30 minutes, DE $\approx 6 \times 10^5 \text{J/L}$	$6,66 \times 10^{-11}$	[49]
Glidarc « spray » à deux électrodes	Phénol, $C_0 = 2,12\text{mM}$	85	U=10kV, DE $\approx 6 \times 10^5 \text{J/L}$	3×10^{-9}	[50]

La différence d'efficacité qui existe entre ces deux réacteurs s'explique également par la nature de l'aire interfaciale : dans le cas d'un réacteur Glidarc « spray », le fait d'utiliser un atomiseur pour injecter directement la solution à traiter dans la décharge augmente l'aire interfaciale gaz-liquide et le temps de séjour du polluant dans la décharge.

Pour bien analyser et comprendre les procédés plasmas utilisés pour la dépollution (DBD et Glidarc), il est nécessaire de traiter certains éléments comme le transfert de matières et l'interaction espèces-polluants.

II.3.2. Mécanismes réactionnels et de transfert dans les procédés gaz-liquide à décharge directe

En contact avec la solution, les espèces actives, les photons et les électrons produites en phase plasma peuvent entretenir des réactions de surface avec la solution, ou se transférés dans la solution. Ces réactions pourraient conduire soit à la formation des nouvelles espèces et/ou

accroître la concentration des espèces existantes. Si la solution en contact avec le plasma contient des molécules polluantes, des réactions d'oxydations de la matière organique peuvent avoir lieu.

II.3.2.1. Interaction plasma-liquide

a) réactions directe en surface de la solution

Quand le plasma (gaz plasmagène O₂ ou air) est directement en contact avec le liquide à traiter, les espèces à courte durée de vie produites dans la décharge (radicaux, molécules excitées, électrons, radiations UV) entretiennent une réaction directe en surface de la solution pour former des espèces nouvelles (Figure II-37) [30, 32-34].

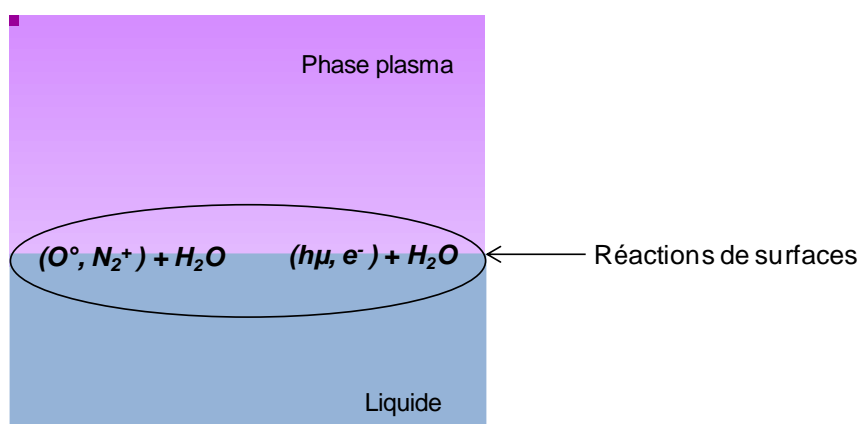
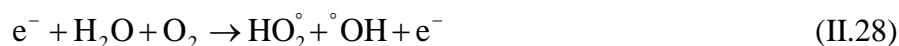


Figure II-37 : Mécanisme de réactions de surfaces

Parmi ces réactions, il y a la dissociation de la molécule d'eau par impact électronique pour former les radicaux OH° et °HO₂ et des espèces stables comme le H₂O₂ suivant les réactions :



Les radicaux (°HO₂) formés peuvent réagir également avec la molécule d'eau pour former des espèces stables comme le H₂O₂.



La présence des rayonnements UV dans la décharge contribuent aussi à la formation des

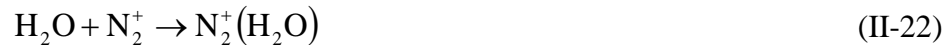
radicaux OH° et H° par dissociation de la molécule d'eau :



D'autre part, la dissociation de la molécules d'eau par le radical O° conduit à la formation des radicaux OH° et à la formation du H_2O_2 suivant les réactions :



Les espèce azotées excitées à courte durée de vie (N_2^+) réagissent également avec les molécules d'eau pour accroître la concentration des radicaux OH° :



Dans la phase plasma non thermique (O_2 ou air), les espèces à courte durée de vie peuvent aussi conduire à la formation des espèces stables à longue durée de vie comme présenté dans le paragraphe II.2.2.

b) Transfert des espèces à longue durée de vie en mode décharge directe et en post décharge spatiale

Les espèces stables formées peuvent se transférer de la phase gazeuse vers la phase liquide et par la suite, réagir avec les molécules d'eau. Ce processus se déroule soit, quand la décharge est directement en contact avec le liquide, soit en post décharge spatiale où la décharge n'est pas en contact directe avec la solution.

Dans le cas de l'ozone, où sa production est nettement supérieure quand le gaz plasmagène est de l'oxygène (au détriment de l'air), une fois absorbé, les réactions se produisant en phase

liquide sont sa décomposition en présence de l'ion OH^- et des radiations UV dans le cas où la décharge est directement en contact avec la solution (a) et uniquement en post décharge spatiale (b) pour sa décomposition en présence de l'ion OH^- [53, 54].

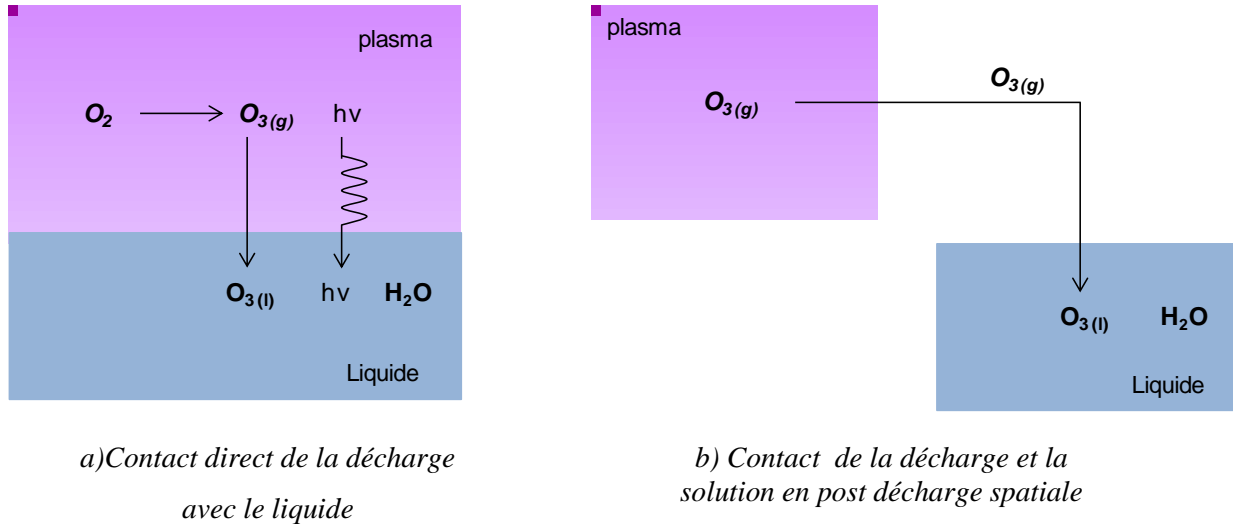


Figure II-38 : Mécanisme d'absorption de l'ozone

Les réactions dans les deux cas sont les suivantes :



Le H_2O_2 formé en phase gazeuse (dans les conditions où il y a la présence des molécules d'eau dans la phase gazeuse) peut également s'absorber à cause de sa constante de Henry élevée. Cependant il peut être décomposé rapidement en présence des radiations UV suivant la réaction [55] :



Si le gaz plasmagène est de l'air ($\text{N}_2 + \text{O}_2$), les espèces azotées stables créées dans la phase gazeuse peuvent s'absorber comme dans le cas de l'ozone (figure II-3).

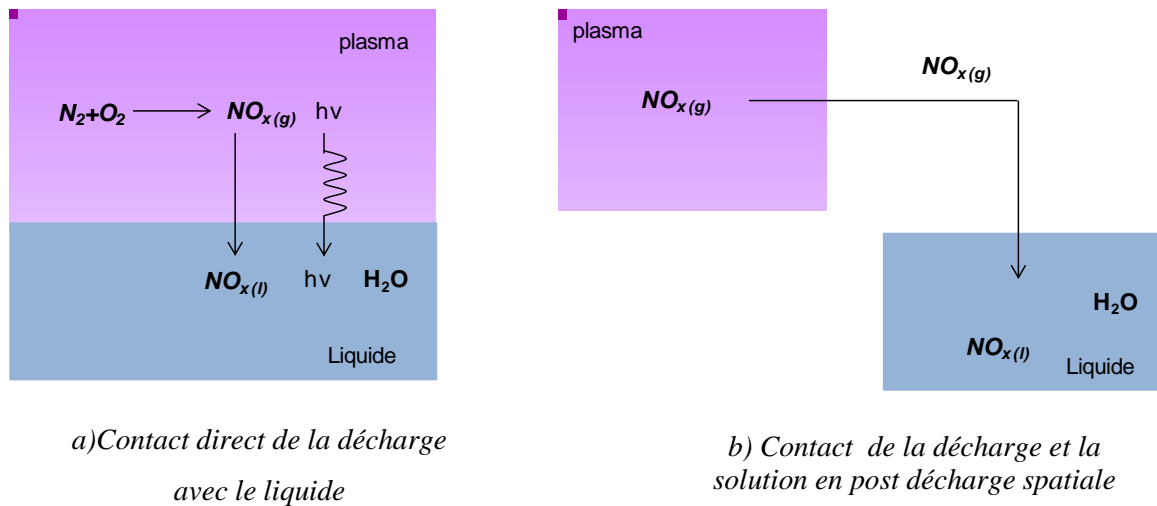
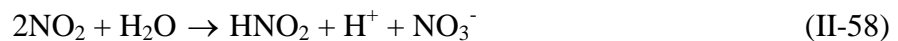


Figure II-39 : Mécanisme d'absorption des NOx

Parmi ces NOx, le dioxyde d'azote (NO₂) et sa forme dimère, le N₂O₄ absorbés réagissent avec les molécules d'eaux suivant les réactions suivantes [55,56] :

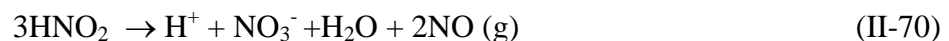


Pour ce qui est du NO, son absorption est généralement négligeable en raison de sa faible valeur de la constante de partition de Henry ($H_e = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^3 \cdot \text{Pa}$). Néanmoins, il peut réagir en phase gazeuse avec le NO₂ pour former le N₂O₃ qui s'absorbe nettement mieux ($H_e = 0,26 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{Pa}$). Le N₂O₃ dissout peut réagir avec de l'eau pour former le HNO₂.



L'acide nitreux absorbé, formé préalablement en phase gazeuse suivant la réaction II-33 :

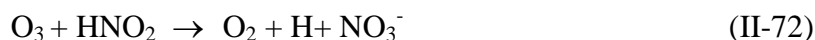
$\text{NO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{HNO}_2(\text{g})$, et celui formé en phase liquide par les réactions II-58 à II-60, est instable et se décompose rapidement en acide nitrique et NO suivant la réaction [57,58] :



En présence des radiations UV, mécanisme probable quand la décharge est directement en contact avec la solution, la réaction ci-dessous peut également se produire :



Enfin, il peut exister dans la phase liquide, des réactions entre les espèces oxygénées et des espèces azotées, ou des espèces oxygénées entre elles :



Si le liquide à traiter contient des molécules polluantes, les espèces oxydantes produites dans la décharge et/ou dans la phase liquide, peuvent entretenir des réactions d'oxydation avec ces polluants. Les espèces oxydantes susceptibles d'éliminer la charge polluante sont : le radical OH° très réactif et non sélectif, le radical O° , l'ozone, les espèces azotées (NO_x) etc. On peut également rajouter à ces espèces, les radiations UV et les électrons.

II.3.2.2. Oxydation des polluants en phase liquide

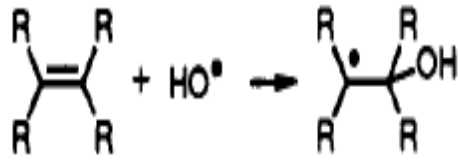
Le plasma étant un milieu très complexe comportant des espèces réactives différentes, il est difficile d'identifier le rôle spécifique de chaque espèce réactive dans l'oxydation des polluants. Pour plusieurs auteurs, le radical OH° est le principal précurseur de l'oxydation des polluants dans la phase plasma [17,44, 59-63]. La valeur de la constante de la réaction du radical OH° avec les composés organiques sont de l'ordre de $10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ comme indiqué sur le tableau ci-dessous [64]

Tableau II-4 : Constantes de vitesse de réaction entre le OH° et les molécules organiques en phase liquide

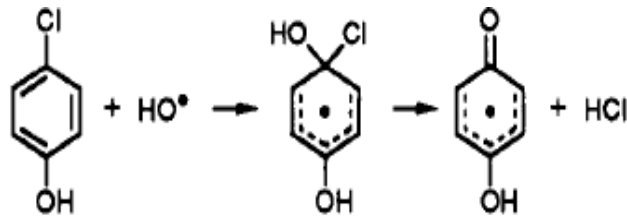
Composés organiques	$k_{(\text{OH}^\circ)}$, $\text{mol}^{-1}\text{Ls}^{-1}$
Benzène	$7,8 \times 10^9$
Chlorobenzène	$5,5 \times 10^9$
Phénols	$1,4 \times 10^9$
Acide formique	$1,3 \times 10^8$
Acide benzoïque	$4,3 \times 10^9$
Nitrobenzène	$3,9 \times 10^9$

Le radical OH° réagit sur les molécules organiques suivant trois mécanismes réactionnels [65,66] :

-Par addition électrophile :



-Par abstraction d'atome d'hydrogène : $\text{R} + \text{HO}^\circ \rightarrow \text{R}^\circ + \text{H}_2\text{O}$



- Par transfert électronique : $\text{RX} + \text{HO}^\circ \rightarrow \text{RX}^{\circ+} + \text{HO}^\circ$

Une fois les réactions radicalaires initiées, elles s'enchainent jusqu'à minéralisation complète de la molécule organique polluante. L'exemple du mécanisme complet de l'oxydation du phénol par le radical OH° est présenté sur le schéma ci-dessous :

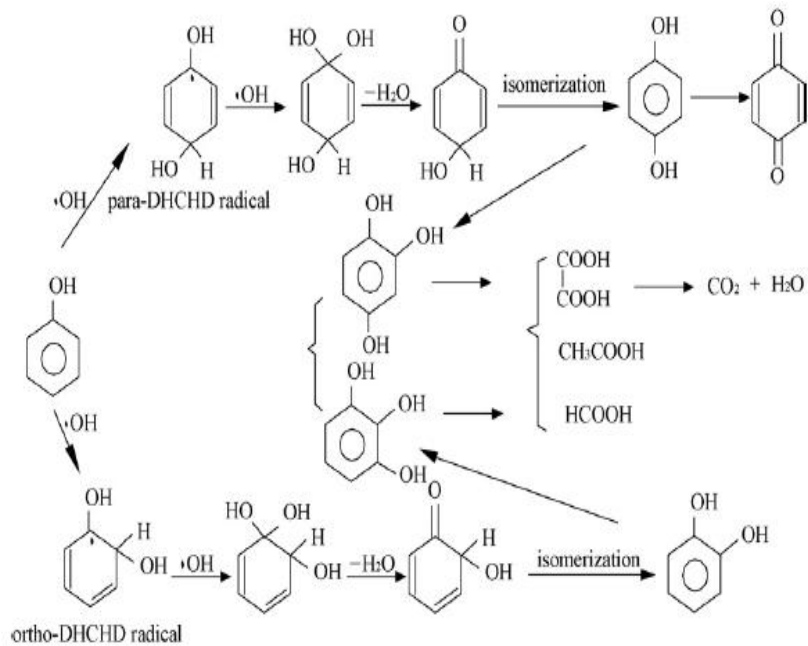


Figure II-40 : Mécanisme de dégradation du phénol par le radical OH° [67]

Les radical OH° peuvent se transférer de la phase gazeuse vers la phase liquide ou être produit en solution. Cependant, le coefficient de diffusion dans le liquide étant de l'ordre de $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Ils réagissent quasiment sur le lieu de leur production [65].

D'une manière générale, la figure II-41 récapitule les différents mécanismes pouvant être à l'origine de l'oxydation des polluants présents initialement en phase liquide :

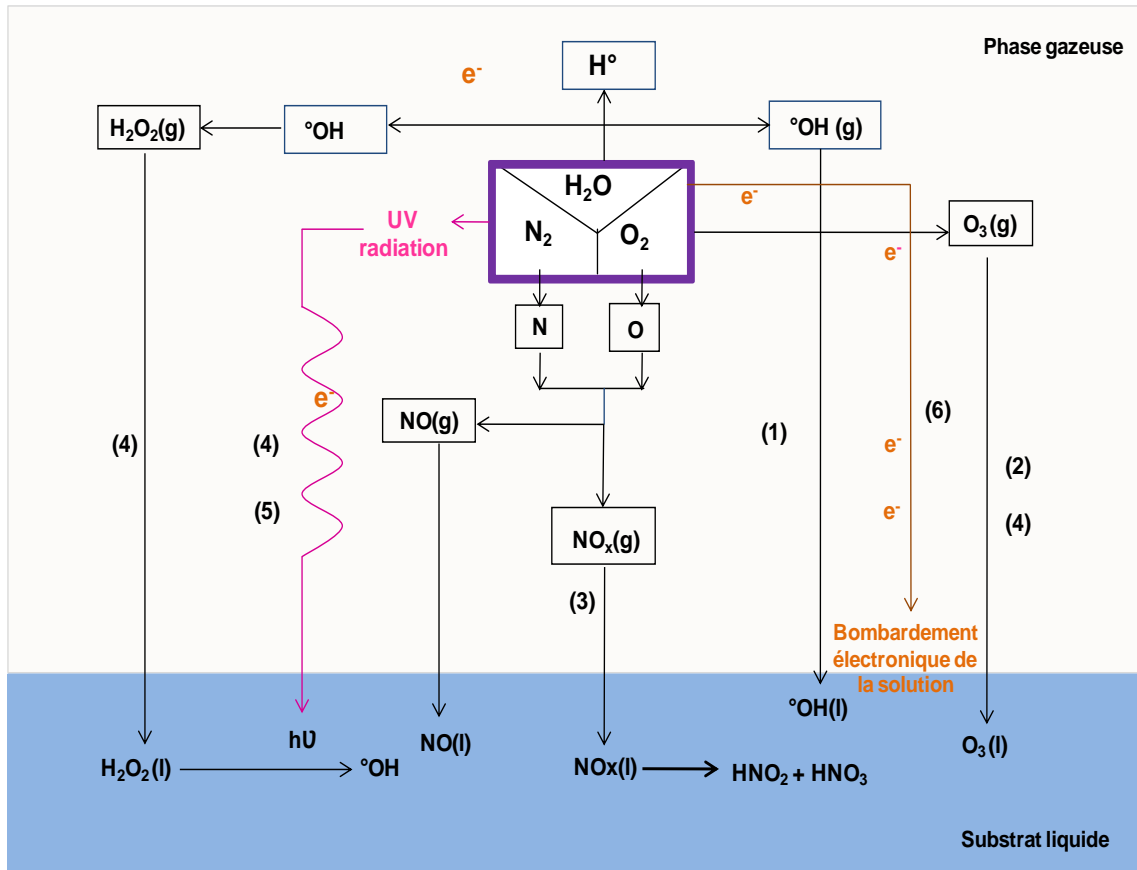


Figure II-41 : Mécanismes de conversions des polluants en phase plasma gaz –liquide

Ces mécanismes peuvent être regroupés en deux grands groupes :



Mécanismes par voie directe :

- L'ozone moléculaire se transfère de la phase gazeuse vers la phase liquide et réagit avec les molécules polluantes en phase liquide. Ce mécanisme est très sélectif, l'ozone ne réagissant

pas avec toutes les molécules, seules les composés possédant des doubles liaisons C=C et les sites riches en électrons sont concernés [35, 68,69]. L'exemple de mécanisme de dégradation du phénol par l'ozone moléculaire est présenté sur la figure ci-dessous :

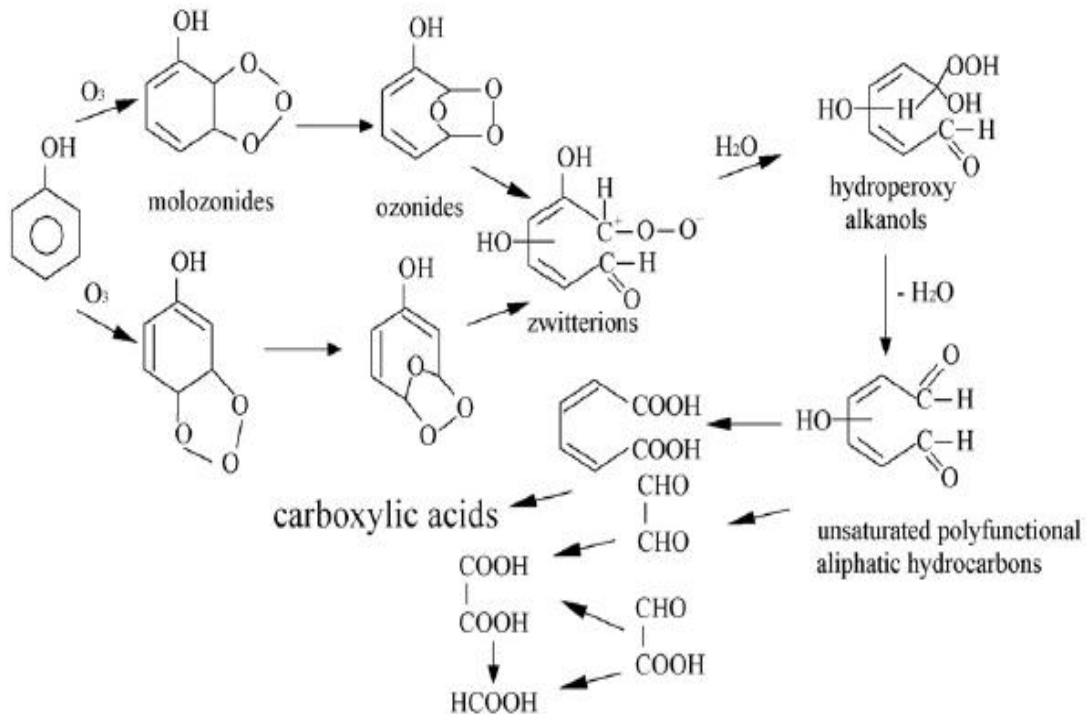
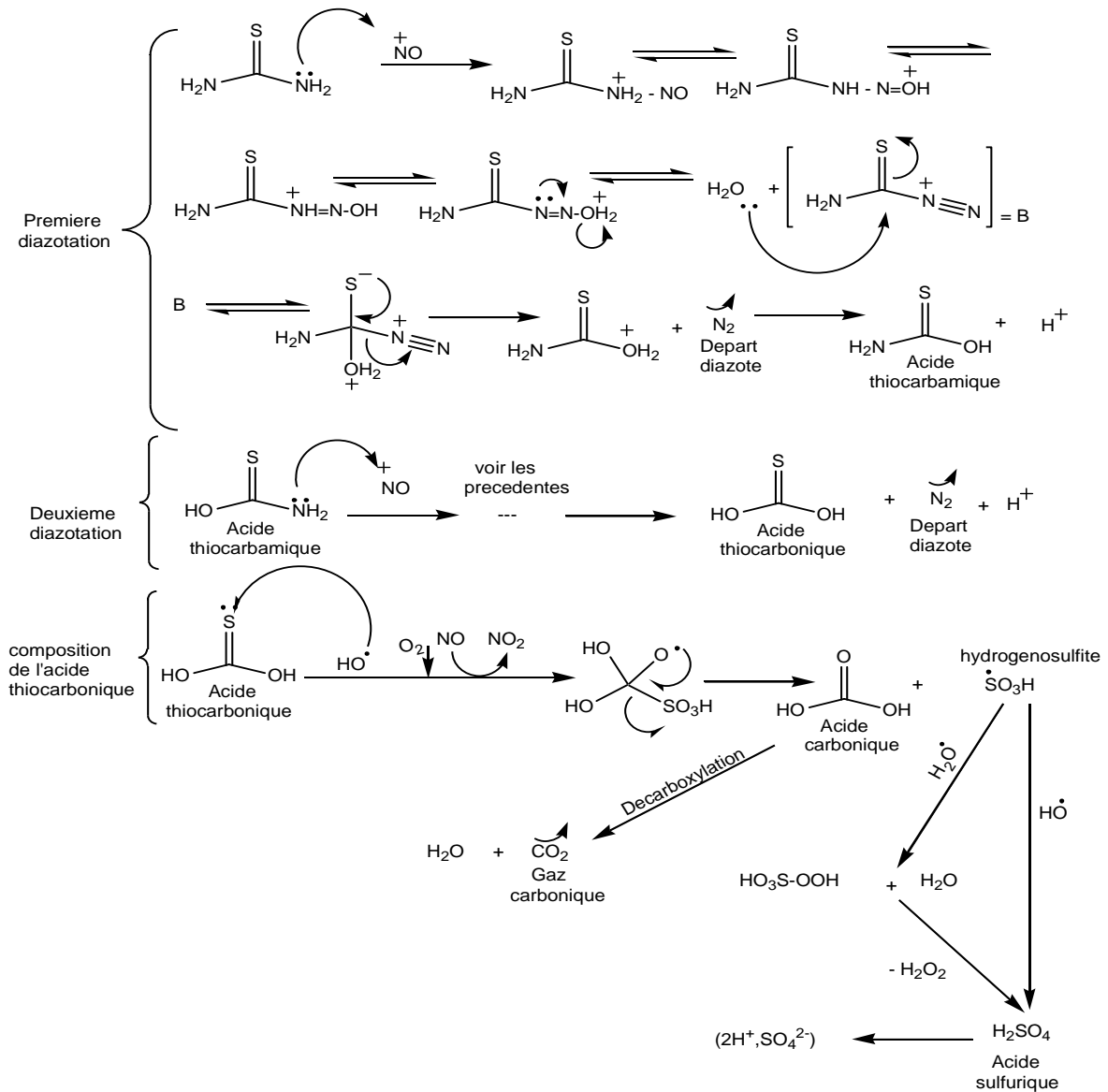


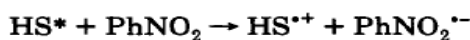
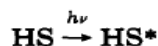
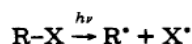
Figure II-42 : Mécanisme de dégradation du phénol par l'ozone moléculaire [67]

- Les espèces azotées absorbées et/ou produite en solution pourraient jouer aussi un rôle sur la conversion des polluants. Dans ses travaux, J.L Brisset et al (2008) [48], a émis l'idée que, l'ion peroxonitrite ($ONOO^-$) pourrait oxyder la molécule organique en post décharge. En outre, T.S.E. Bertrand (2006) a également proposé dans ces travaux de thèse un mécanisme de dégradation de la Thiourée en phase plasma faisant intervenir l'ion NO^+ (figure II-43).



Cependant, le mécanisme de dégradation des polluants par les espèces azotées n'est pas bien connu.

Le O° et le $^\circ\text{HO}_2$ peuvent aussi contribuer à l'oxydation des polluants dans la phase liquide. Le mécanisme pourrait être similaire à celui des radicaux OH° [71]. Le bombardement électronique (6) de l'eau en surface peut également initier des réactions radicalaires en chaîne par transfert de charge, au même titre que l'irradiation directe des molécules polluantes à la surface du liquide par les UV (5) selon le mécanisme [68,71] :



Une fois les radicaux formés, on peut assister à des réactions en chaîne jusqu'à minéralisation totale des molécules polluantes.

Le mécanisme par voie directe est efficace car, il fait intervenir des espèces à courte durée de vie très réactives et non sélective. Toutefois, ce mécanisme est limité par la stabilité de ces espèces et le temps de contact espèces –polluants.



Mécanismes par voies indirects :

Le mécanisme par voie indirecte représente les mécanismes qui nécessitent une étape intermédiaire avant que le processus d'oxydation ne se déroule :

- Les rayonnements UV peuvent pénétrer dans le liquide et décomposer certaines espèces à longue durée de vie absorbées ou formées en phase liquide (comme l'O₃ et le H₂O₂) afin de produire des espèces radicalaires très réactives (comme le OH°) [54, 55, 66]. Les radicaux formés oxydent par la suite les molécules polluantes en solution.

Au regard des mécanismes de conversions proposés, il faut rajouter que la réactivité et la nature différentes des molécules polluantes qu'on peut rencontrer font en sorte qu'on ne peut pas avoir un mécanisme standard. Néanmoins, seul le radical OH° pourrait être un oxydant universel (non sélectif).

Conclusion du Chapitre

Après avoir décrit le mécanisme de formation des plasmas, les caractéristiques des plasmas atmosphériques (DBD et Glidarc), nous avons étudié le mode de formation des espèces susceptibles d'être présentes en phase plasma gaz-liquide. Certains réacteurs DBD et Glidarc

existants ont été décrit, ainsi que la comparaison de leurs efficacités sur un polluant modèle (phénol et ses dérivés) et les mécanismes probables de conversion des polluants.

Les plasmas atmosphériques ont cette particularité d'avoir une énergie (ou la température) des électrons y est largement supérieure à celle des espèces lourdes leur permettant d'interagir avec les autres particules du plasma en leur conférant une grande réactivité. Ces plasmas sont plus faciles à obtenir et plus stable à pression atmosphérique. Le DBD et le Glidarc sont des exemples de cette famille de plasma. Ces deux procédés peuvent facilement être adaptés aux traitements des solutions (création d'un volume de plasma important). Autrement, la nature différente du plasma généré par ces deux procédés, leurs conditions opératoires (puissance injectée dans la décharge), font en sorte que leurs comparaisons pourraient être très intéressantes.

Une fois les espèces réactives transférées de la phase gazeuse vers la phase liquide, elles peuvent entretenir des réactions d'oxydations avec des polluants. Les mécanismes de conversion de ces polluants sont controversés et leur compréhension devient difficile. Pour certains, le radical OH° est le principal agent de l'oxydation des polluants en plasma gaz-liquide : ce radical peut soit (i) se transférer de la phase gazeuse vers la phase liquide et oxyder le polluant en phase liquide, soit (ii) être produit en solution par photodissociation de certaines espèces stables absorbées. Ce deuxième mécanisme de production des radicaux OH° se déroule quand la décharge est directement en contact avec la solution.

Un autre mécanisme d'oxydation des polluants est l'ozonation directe de molécules polluantes en phase liquide.

S'agissant du rôle des espèces azotées, il n'est pas encore bien connu.

L'un des objectifs de cette thèse est donc, de simplifier les mécanismes de conversion figurant sur la figure II-20 et d'étudier le rôle spécifique des espèces créées en phase plasma DBD et Glidarc afin de proposer des mécanismes de conversions de polluants plus rigoureux. Dans un autre angle, nous allons également déterminer la contribution de la solubilité des polluants sur le mécanisme d'oxydation en phase plasma gaz-liquide. Pour le faire, deux modes de traitement des polluants modèles (3 polluants) de nature et de réactivités différentes ont été effectués : un traitement en mode décharge directe, où la décharge est en contact direct avec la solution et un traitement en Post Décharge spatiale (mode PD), où le gaz plasmagène en

sortie du réacteur constitué essentiellement d'espèces à longue durée de vie est piégé dans un bulleur contenant la solution polluante. La méthodologie à suivre est bien détaillée sur le chapitre suivant (chapitre III).

Références bibliographiques

[1] I. Langmuir « Electrical discharges in gases at low pressures » z. Physik, vol. 46 (1927), p271-299

[2] B. Held. *Physique des plasmas froids*, Ed. Masson, Paris (1994).

[3] E. HNTIUC. "Procédés électriques de mesure et de traitement des polluants", Tec&Doc, Paris (2002), pp.159-203.

[4] A. Doubla, « Étude des propriétés acido-basiques et radicalaires en phase plasma : application à la réactivité chimique du monoxyde de carbone activé par un plasma froid type décharge couronne à la pression atmosphérique », Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, France, 1989.

[5] A. Labergue « Etude de décharges électriques dans l'air pour le développement d'actionneurs plasmas – Application au contrôle de décollements d'écoulements » 218P. Thèse : Génie Électrique : Université de Poitiers, Poitier (France), 2002.

[6] M. Redolfi, « Étude de l'oxydation de différents types d'hydrocarbures par des procédés utilisant des techniques de décharges électriques non-thermiques à pression atmosphérique : Application à la problématique du démarrage à froid ». Thèse : Génie des procédés : Paris XIII (2007), 240 p.

[7] B. Benstaali « Étude des propriétés chimiques des espèces HO[•] et NO[•] créées par un plasma non thermique d'air humide de type Glidarc. Application au traitement d'aciers inoxydables », Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Sidi Bel Abbes, (2001).

- [8] F.J.Depenyou « Étude du plasma d'arc électrique glissant à pression atmosphérique dans l'air humide : application à l'amélioration des propriétés anticorrosives d'un acier doux » thèse de doctorat en co-tutelle, université de ROUEN (France), 2007.
- [9] A.Von Engel, "Ionized Gases", Chap9 : "Arc discharge", American Vacuum Society Classics, American Institutes of Physics, (1994).
- [10] E. Badareu, I. Popescu, «Gaz ionisés & décharges électriques dans les gaz», Ed. Dunod, (1965).
- [11] T. Honda, W.W. Brandt, J. Electrochem. Soc., Solid-state Sci. Technol., 131(11), (1984), p2667-2670.
- [12] R. d'Agostino, D. L. Flamm, J. Appl. Phys., 52, (1981), p162
- [13] M. A.Malik, Plasma Chem Plasma Process. 30, (2010), P21-31
- [14] A. Schütze, J.Y.Jeong, S.E. Babayan, P. Jaeyoung G.S, Selwyn, R.F Hicks, "The atmospheric-pressure jet : a review and comparison to other plasma sources", *IEEE Trans. Plasma Sc*, 26, (1998), pp. 1685-1694.
- [15] A.Doubla « Propriétés oxydo-réductrice des plasmas non thermiques d'air humide : application à la dépollution des eaux et à la corrosion de matériaux métalliques. HDR, Université de Rouen, Rouen (France), 2002
- [16] A. Czernichowsky, *Gliding arc. Application to engineering and environment control*, Pure.appl. chem , 66(6), (1994), 1301-1310.
- [17] R. Peyrous, Simulation de l'évolution temporelle de diverses espèces gazeuses créées par l'impact d'une impulsion électronique dans de l'oxygène ou de l'air sec ou humide, Thèse de Docteur- Ingénieur, Université de Pau (1986), France.
- [18] A. Fridman, Plasma Chemistry, United States of America, Cambridge University Press, 2008, 978p, ISBN-13 978-0-521-84735-3.

- [19] A. Fridman, A. Petrousov, J. Chapelle, J.M. Cormier, A. Czernichowski, H. Lesueur, J. Stevefelt, *J. Phys. III France* **4**, (1994), p1449-1465
- [20] K. Meguernes, J. Chapelle, A. Czernichowski, 11th Int. Symp. Plasma Chem., (Loughborough, Grande Bretagne), Ed. J. Harry, **2**, (1993), p710-715.
- [21] J.Larbre «Décontamination de surface par procédé plasma froid à pression atmosphérique » Thèse. Université Paris Sud - XI, Paris (France), 2006.
- [22] B.Eliasson , U. Kogelschatz, *IEEE Trans. Plasma Sc*, **19**, (1991).
- [23] I. A Soloshenko, V.V.Tsiolko, S.S.Pogulay, A.G.Terent'yeva, V.Yu Bazhenov, A.I. Shchdrin, *Plasma Source Sci. Technol.*, **2007**, **16** :56-66.
- [24] U. Kogelschatz, B. Eliason and W. Elgi, *Pure Appl.Chem*, **1999**, **71** (10) : 1819-1828.
- [25] H. H. Kim, G. Prieto, K. Takashima, S. Katsura, A. Mizuno, *Journal of Electrostatics*, **55** (2002) : 25-41.
- [26] J.L. Brisset, B. Benstaali, D. Moussa, J. Fanmoe and E. Njoyim-Tamungang, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **2011**, **20** 034021, 12pp.
- [27] Z. He, J. Liu, W.Cai. *Journal of Electrostatics*, **63** (2005) : 371-386
- [28] X.Tu, L.Yu, J.H.Yan, K.F.Cen, B.G.Chéron, *Physics of plasmas* **16**, 113506 (2009)
- [29] C.M.Du, Y.W.Sun,X.F.Zhuang, *Plasma Chem Plasma Process* **28** (2008) :523-533
- [30] I.A Soloshenko, V.V Tsiolko, S.S Pogulay, A.G Terent'yeva, V.Yu Bazhenov ,A.I Schchedrin, A.V Ryabtev and A.I Kuzmichev *Plasma Sources Sci.Techno.***16**, (**2007**) :56-66
- [31] I.A Soloshenko, V.V Tsiolko, S.S Pogulay, A.G Kalyuzhnaya, V.Yu Bazhenov and A.I Schchedrin, *Plasma Sources Sci.Techno.*, 2009, **18** :045019 (15pp).

- [32] J.Feng, Z. Zheng, Y.Sun, J.Luan, Z.Wang, L. Wang, J.Feng, Journal of hazardous materials 154 (2008) :1081-1089
- [33] C.M.Du, T.H.Shi, Y.W.Sun, X.F.Zhuang, Journal of hazardous materials 154 (2008) :1092-1997
- [34] M.A.Malik, A.Ghaffar, S.A.Malik, Plasma Sources Sci.Technol , 10 (2001) 82-91
- [35] J. Hoigné. Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutant by ozonation and advanced oxidation processes. In : J. Hubrec, editor. The handbook of environmental chemistry quality and treatment of drinking water. Berlin : Springer,1998
- [36] B.Eliasson, M. Hirth, U.Kogelschatz,J.Phys.D :Appl.Phys.20 (1987) :1421-1437
- [37] C.J. Bennett, R.I Kaise, The Astrophysical journal, 635 (2005)1362-1369
- [38] J.G.Patil, T.Vijayan, Journal of Physics : Conference Series 208 (2010) 012141
- [39] J. Andrew, Sweeney, Y.A.Liu, Ind .Eng.Chem.Res .(2001), (40) 2618-2627
- [40] R. Atkinson, D.L.Baulch, R.A.Cox, J.N.Crowley, R.F.Hampson, R.G.Hynes, M.E.Jenkin, M.J.Rossi. J.Troe, Atmos.Chem.Phys. 4 (2004), 1461-1738
- [41] E. Odic : Étude d'une décharge moyenne fréquence avec barrière diélectrique, ainsi que la réactivité chimique du plasma généré. Application au traitement d'effluents gazeux chargés en composés organiques volatils. Thèse de doctorat, Université Paris XI, Paris, 1998.
- [42] D. Manojlovic, D.R. Ostojic, B.M. Obradovic, M.M. Kuraica, V.D. Krsmanovic, J. Puric; Desalination 213 (2007) :116–122
- [43] J.Li, M.Sato, T. Ohshim, Thin Solid Films 515 (2007) 4283-4288.
- [44] J.Zhang, Z. Zheng, Y. Zhang, J.Feng, J. Li : Journal of Hazardous Materials 154 (2008) 506–512

- [45] Y.S.Chen, X.S. Zhang, Y.C.Dai, W.K. Yuan, *Separation and Purification Technology* 34 (2004) 5–12
- [46] Hao XL, Zhou MH, Lei LC (2007) *J Haz Mat* 141(3) :475–482
- [47] A. Pokryvailo, Y. Yankelevich, M. Wolf, E. Abramzon, E. Shviro, S. Wald, A. Welleman, *IEEE Pulsed Power Conf.* 2003.
- [48] J.L. Brisset, D. Moussa, A. Doubla, E. Hniatuc, B. Hniatuc, G. K. Youbi, JM Herry, M. Naïtali, and M.N.B Fontaine, *Ind. Eng.Chem.Res.*, **2008**, 47 :5761-5781.
- [49] F.Abdelmalek, R.A.Torres, E.Combet, C.Petrier, C.Pulgarin, A.Addou, *Séparation and Purification Technology* 63 (2008) :30-37
- [50] J.H.Yan, C.M.Du, X.D.Li, B.G.Cheron, M.J.Ni and K.F.Cen, *plasma Chemistry and Plasma Processing*, 26, (2006) : 1090-005-8723-6
- [51] R. Burlica, M.J. Kirkpatrick, W. C. Finney, R. J. Clark, B. R. Locke, *Journal of Electrostatics* 62, (2004) :309–321
- [52] Hao X.L, Zhou MH, Lei LC. *Journal Hazardous Materials* 141, (2007) :475–482
- [53] U.von Gunten, *Water Research*, **2003**, 37 :1443-1467.
- [54] G. R Peyton, W.H.Glaze, *Environ. Sci. Technol.*, **1988**, 22 (7) : 761–767.
- [55] J. Mack, R. James, R. Bolton, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, **1999**, 128 : 1-13.
- [56] A.J. Sweeney and Y.A. Liu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40 :2618-2627.
- [57] J. Dzengel, J. Theurich, DW Bahnemann, *Environ.Sci.Technol.*, **1999**, 33 (2) :294-300.
- [58] D. Vione, V. Maurino, C.Minero, E.Pelizzeti, *Chemosphere*, **2001**, 45 : 903-910.

- [59] K.Stemmler, U.V.Gunten, *Atmosphéric Environment*, 34 (2000) :4241- 4252
- [60] A.D.Visscher, J.Dewulf, J.V.Durme, C.Leys, R;Morent, H.V.Langenhove, *Plasma Sources Sci.Technol*, 17 (2008) 015004, 11pp
- [61] C.M.Du, J.H.Yan, B.G.Cheron, *Plasma Chem Plasma Process*, 27, (2007) :635-646
- [62] J. Van Durme , J. Dewulf , W. Sysmans, C. Leys, H. Van Langenhove, *Chemosphere*, 68 (2007) :1821–1829
- [63] L. Wang, X. Jiang, Y. Liu, *Journal of Hazardous Materials*, 154 (2008) :1106–1114
- [64] S. HAMMAMI « Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée : Application à la dépollution des rejets industriels » thèse de doctorat en co-tutelle université de Paris-Est (France) 2008.
- [65] M.A.Oturan, J.Pinson, J. Bizot, D. Deprez, B.Terlain. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 334, (1992) :103-109
- [66] O.Legrini, E.Oliveros, A.M.Braun, *Chem .Rev*, 93, (1993), 671-698
- [67] Y. Shen, L. Lei, X. Zhang, M. Zhou, Y.Zhang, *Journal of Hazardous Materials* ,150 : (2008) 713–722
- [68] S. Chiron, A. Fernandez-Alba, A. Rodriguez, E. Garcia-Calvo “Pesticide chemical oxidation : state-of-the-art”. *Wat. Res.*, 34,2, (2000),366-377.
- [69] Y. M. Slokar & A. Majcen Le Marechal “Methods of decolouration of textile wastewaters Dyes and Pigments” Vol. 37 No.4(1998), 335-356
- [70] T.S.E. Bertrand « Application de décharges électrique à pression atmosphérique dans l’air humide à la destruction de composés de haute toxicité et mise au point d’un dispositif de

traitement pour des composés organiques volatils» thèse de doctorat en co-tutelle, université de ROUEN (France) 2006.

[71] Narengerilea, M.H. Yuan, T Watanabe, Chemical Engineering Journal, 168 (2011) : 985–993

Chapitre III

Méthodologie et matériels

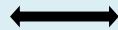
Méthodologie et matériels

La méthodologie à suivre pour résoudre le problème posé dans cette thèse est similaire dans les deux procédés utilisés (Glidarc et DBD). Elle se regroupe en deux parties :

- Une partie expérimentale
- Une partie simulation

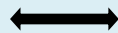
(1) Partie expérimentale

Caractérisation et quantification
des espèces oxydantes gazeuses

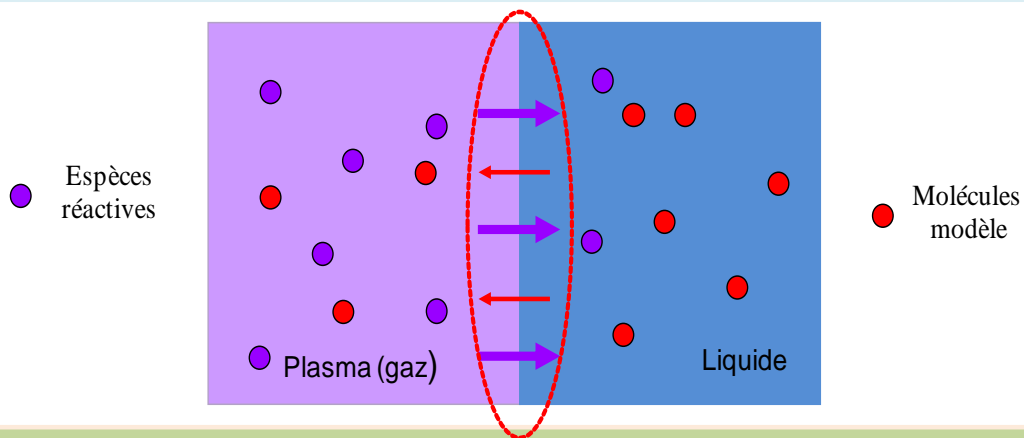


Caractérisation et quantification
des espèces oxydantes dissoutes

CO₂



- Concentration en polluant
- Concentration en COT
- Caractérisation des produits
d'oxydation



(2) Partie modélisation

Modèles cinétiques
en phase gazeuse

Modèle de transfert
de matière à l'interface
gaz-liquide

Modèles cinétiques
en phase liquide

Figure III-1 : Méthodologie à suivre

La première étape de ce travail consiste à caractériser et à quantifier les espèces oxydantes gazeuses (phase gazeuse) et dissoutes (phase liquide). Dans un deuxième temps, nous avons évalué les performances des deux procédés en termes de polluants et de carbone organique

total (COT) éliminés. L'analyse de la concentration en CO₂ dans la phase gazeuse a été également effectuée.

La deuxième partie de l'étude (modélisation) consiste à valider le mécanisme de conversion proposé dans la partie expérimentale du travail. Cette partie comprend un modèle cinétique dans chacune des phases mises en jeux. Au niveau de l'interface, un modèle de transfert de matière gaz-liquide décrivant les phénomènes de transfert à été réalisé.

Ce chapitre décrit les différents montages des réacteurs plasmas utilisés dans cette étude. Seront présentés ensuite les critères de choix des molécules modèles utilisées et un bilan de toutes les techniques d'analyses des paramètres utilisées pour mener à bien la méthodologie mise en place pour les deux procédés.

III.2. Mode de fonctionnement des réacteurs utilisés

Pour mettre en évidence les rôles respectifs des espèces à courte et à longue durée de vie, deux modes de traitements ont été effectués. Un traitement en mode de décharge directe où la décharge créée est en contact direct avec la solution à traiter. L'autre mode de traitement s'opère en post décharge : ici, le gaz plasmagène en sortie du réacteur est piégé dans un bulleur contenant la solution à traiter (mode PD). Dans le mode PD, le rôle des espèces à longue durée de vie est étudié.

III.2.1. Description du réacteur GLIDARC

Le réacteur de la décharge Glidarc du Laboratoire de Chimie Minérale de Yaoundé (LCM-Cameroun) comporte deux électrodes métalliques (en Aluminium) ayant 70 mm de long, 25 mm de large et 3 mm d'épaisseur (figure III-2).

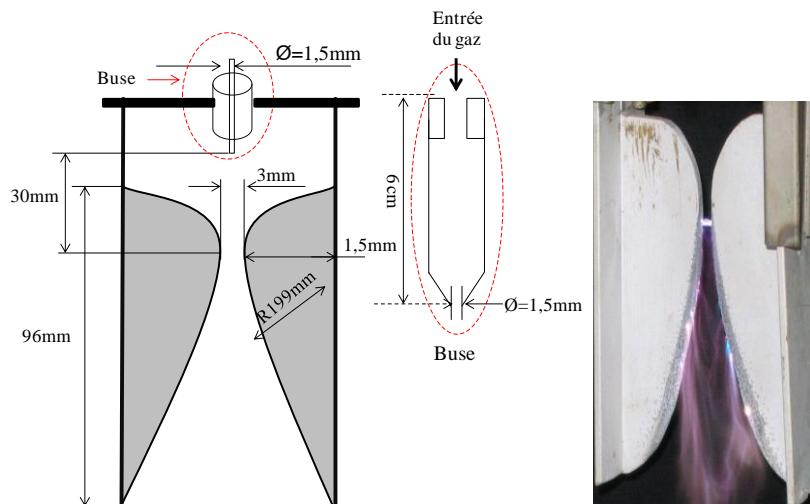
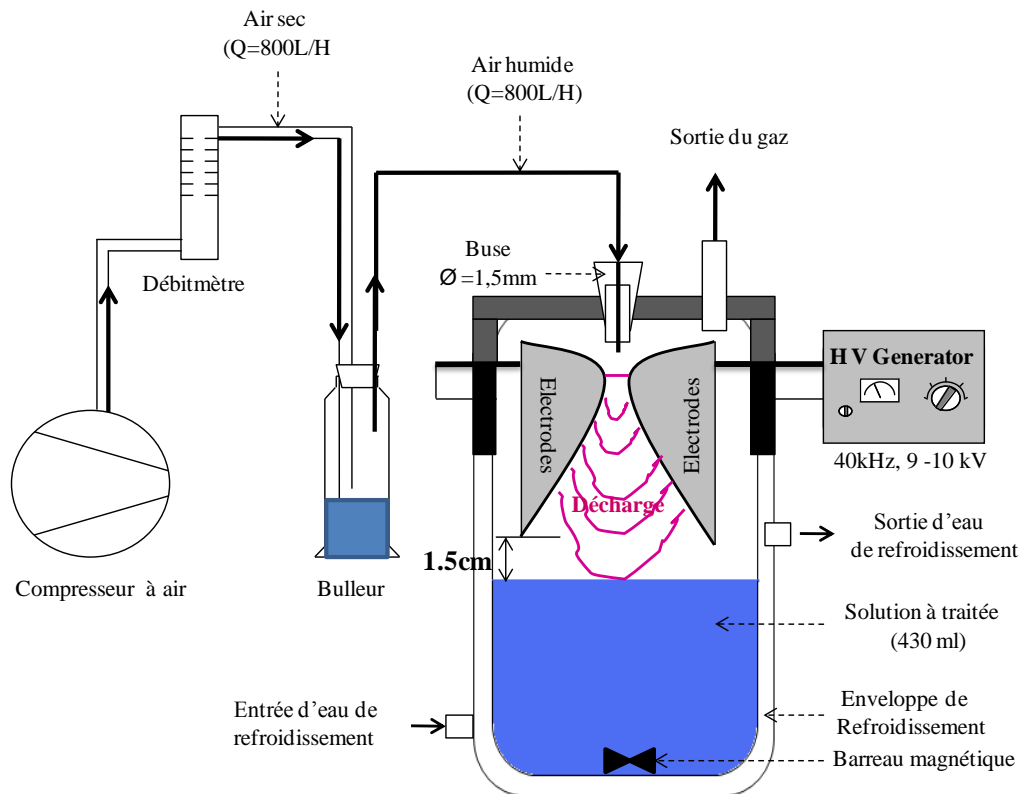


Figure III-2 : Schéma simplifié des électrodes de la buse et de la plume de plasma

Ces électrodes (courbure divergente) sont reliées à un Générateur Haute Tension (GHT, 40 kHz, 9-10kV) et placées dans une enveloppe isolante en pyrex (cylindrique et fermée de diamètre intérieur de 9,5 cm) équipée d'un système de refroidissement et d'une agitation magnétique. L'air comprimé est humidifié (1,5 mg/L) à l'aide d'un bulleur est soufflé le long de l'axe du réacteur par une buse de diamètre \varnothing égal à 1,5mm (voir figure III-2). La décharge à rupture ou décharge non continue s'amorce là où l'écartement entre les électrodes est le plus faible (la « corde » de largeur 3 mm) puis glisse sous l'action du gaz plasmagène soufflé et grâce à la forme des électrodes.

Dans le mode de décharge directe (in situ), le panache de plasma lèche la surface du liquide (430 ml) contenu dans le réacteur, la distance électrode-solution est de 1,5 cm (figure III-3)

**Figure III-3a :** Schéma simplifié du réacteur GLIDARC (mode DD)

La distance électrode-solution (d'environ 1,5 cm) est choisie de telle sorte que les électrodes soient suffisamment rapprochées de la cible à traiter en évitant d'éclabousser les parois du réacteur. Cette distance permet aussi de maximiser le temps de contact gaz- liquide, piéger au maximum les espèces à courte durée de vie et permettre la pénétration des rayonnements UV en solution.

En mode de traitement post décharge spatial (ex-situ), la décharge a lieu en absence d'eau dans le réacteur. Le gaz plasmagène en sortie du réacteur, constitué essentiellement d'espèces à longue durées de vie est piégé dans un bulleur contenant la solution à traiter (430 ml). La figure III-3b montre le schéma expérimental utilisé.

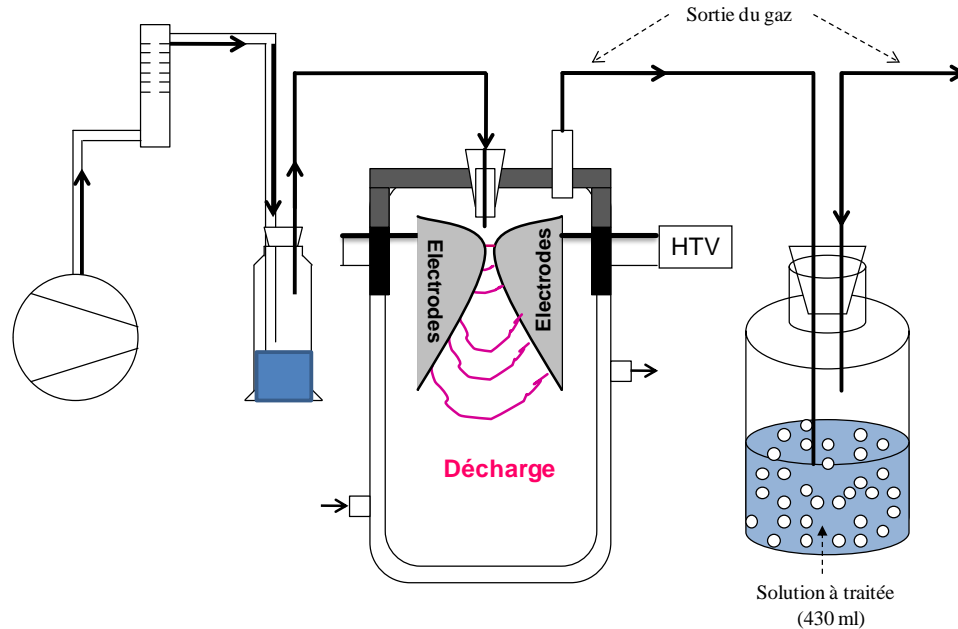


Figure III-3b : Schéma simplifié du réacteur GLIDARC (mode PD)

III.2.1.1. Calcul de la puissance injectée

Dans l'impossibilité de mesurer la puissance injectée dans le réacteur Glidarc utilisé, nous nous contenterons des valeurs issues de la littérature pour calculer les densités d'énergie consommées par le gaz et le liquide.

Dans le réacteur Glidarc semi-bach, la puissance « P » injectée dans la décharge est constante durant tout le temps de traitement. Cette puissance est estimée à environ 100W en se basant sur les travaux de Doubla et al [1] et de Delair et al [2].

La densité d'énergie dans le liquide et dans le liquide est définie par la relation :

$$DE = \frac{P * \Delta t}{V_{(solution)}}$$

Avec "P" la puissance, Δt la variation du temps de traitement et " $V_{solution}$ " le volume de la solution. Cette densité d'énergie qui est l'énergie consommée par litre de solution varie en fonction du temps de traitement.

Par contre dans le gaz, la relation utilisée est la suivante :

$$DE = \frac{P}{Q_{(\text{gaz})}}$$

Q_{air} étant le débit du gaz plasmagène

III.2.2. Description du réacteur DBD

Le réacteur de **D**écharge à **B**arrière **D**iélectrique (DBD) à film tombant rencontré au LGPPTS est composé de deux tubes en verre concentriques. Le tube extérieur (diamètre extérieur 16mm et diamètre intérieur 12mm) joue le rôle de diélectrique. Le deuxième par lequel l'effluent à traiter circule par l'entremise d'une pompe péristaltique, a un diamètre extérieur de 8 mm et intérieur de 5 mm. Pour obtenir un écoulement uniforme en film sur la paroi externe du tube, un fritté est fixé sur la partie supérieure.

L'électrode Haute Tension (HT), est un ruban conducteur de 5 cm de largeur (cuivre ou l'aluminium) enroulé autour du diélectrique (tube externe) et relié à un générateur alternatif haute tension (40 kHz, 10-20kV). L'électrode de masse est un fil en tungstène de diamètre 0,25 mm enroulé sur toute la longueur du tube intérieur. Une décharge filamentaire de couleur violet prend naissance dans l'espace inter-électrode (3mm).

La sortie du liquide est située dans la partie basse du réacteur. Le balayage gazeux (air) se fait par une entrée opposée et légèrement décalée vers le haut de la sortie du liquide. La sortie du gaz est placée en partie haute du réacteur.

Dans la configuration in-situ (décharge directe) la solution à traiter ($Q = 6\text{ml/min}$) traverse la décharge, ce qui permet d'être en contact direct avec la décharge (figure III-4a).

En mode post décharge spatiale, comme dans le cas du réacteur Glidarc, le gaz plasmagène en sortie du réacteur contenant des espèces à longue durée de vie, issues d'une décharge en absence d'eau dans le réacteur est piégé dans un bulleur fritté contenant la solution à traiter (figure III-4b). Le volume de la solution (90 ml) et le temps de piégeage (15 minutes) est fixé en tenant compte de la puissance injectée dans le réacteur.

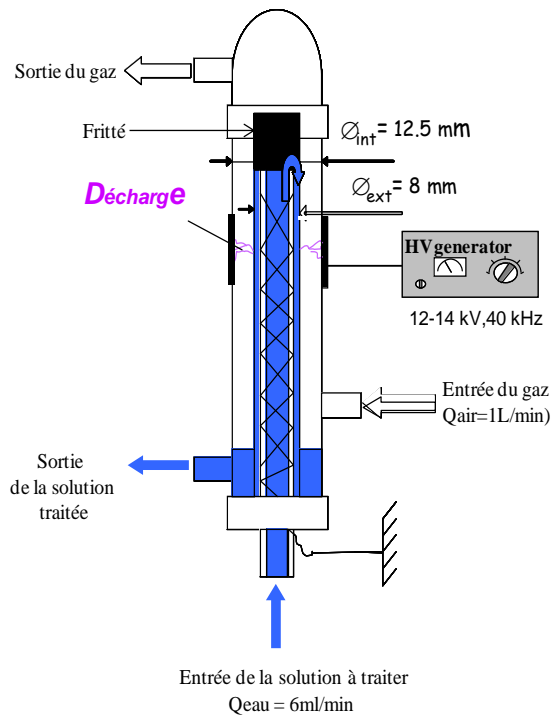


Figure III-4a : Schéma simplifié du réacteur DBD (mode PD)

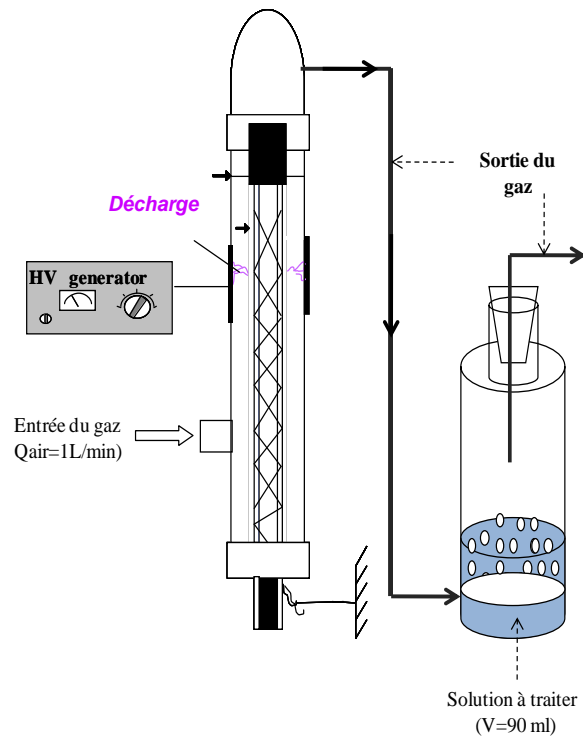


Figure III-4b : Schéma simplifié du réacteur DBD (mode PD)

III.2.2.1. Caractéristique électrique et calcul de la puissance injectée

Les caractéristiques tension-courant de la décharge sont obtenues à l'aide d'un oscilloscope digital de marque LeCroy LT 342, 500 MHz. La valeur de l'énergie injectée sur deux périodes est directement lue sur l'oscilloscope. La figure III-5 présente le montage électrique utilisé.

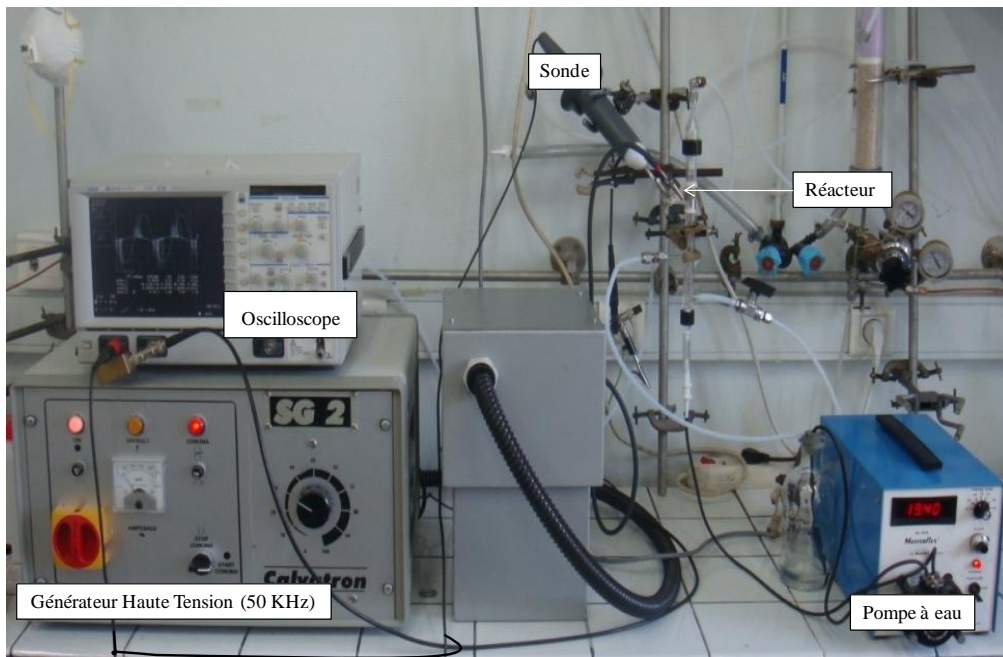


Figure III-5 : Montage électrique expérimental

Le signal de tension appliqué sur l'électrode du réacteur est mesuré par une sonde haute-tension de type « Tektronix » de bande passante à 75 MHz reliée à l'oscilloscope. Le signal de courant est mesuré aux bornes d'une résistance de 50 Ω , inclus dans le câble coaxial connecté à l'électrode de masse. Pour la protection de l'oscilloscope, une résistance de 50 Ω est placée en parallèle du circuit à l'entrée de l'oscilloscope (Figure III-6). Ce dernier a une résistance interne de 1M Ω . La résistance équivalente de l'ensemble du circuit de mesure est donc :

$$\frac{1}{R_{\text{équivalente}}} = \frac{1}{50} + \frac{1}{50} + \frac{1}{10^6}$$

Ce qui correspond à 25 Ω

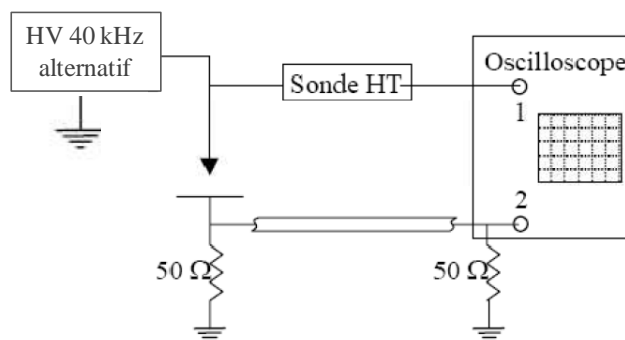


Figure III-6 : Schéma de circuit électrique de contrôle de la décharge

La puissance de décharge globale P , délivrée par le générateur, et injectée dans la décharge est calculée par l'intégration sur un temps t du produit du potentiel instantané appliqué par du courant instantané de la décharge [3]. La puissance appliquée pendant une période est donc donnée par :

$$P = \int_0^T u(t)i(t)dt$$

Soit,

$$P = \int_0^T u^{(1)}(t) \frac{u^{(2)}(t)}{R_{\text{éq}}} dt$$

Avec :

- P : la puissance injectée dans le réacteur (W)
- $u(t)$: la tension appliquée à l'instant t (V)
- $i(t)$: le courant de la décharge à l'instant t (A)
- T : la période de la tension appliquée (s)
- $u^{(1)}(t)$: le signal de tension reçu en voie 1 de l'oscilloscope (V)
- $u^{(2)}(t)$: le signal de tension reçu en voie 2 de l'oscilloscope (V)

Dans la décharge DBD, les impulsions ou streamers apparaissent à partir d'une tension seuil appelée « tension de claquage ». Les impulsions obtenues dans la décharge sont de deux types : les impulsions de courant appelées dards ou « streamers », obtenues en alternance positive et les impulsions de Trichel obtenues en alternance négative. Ces deux impulsions sont présentées sur la figure III-7.

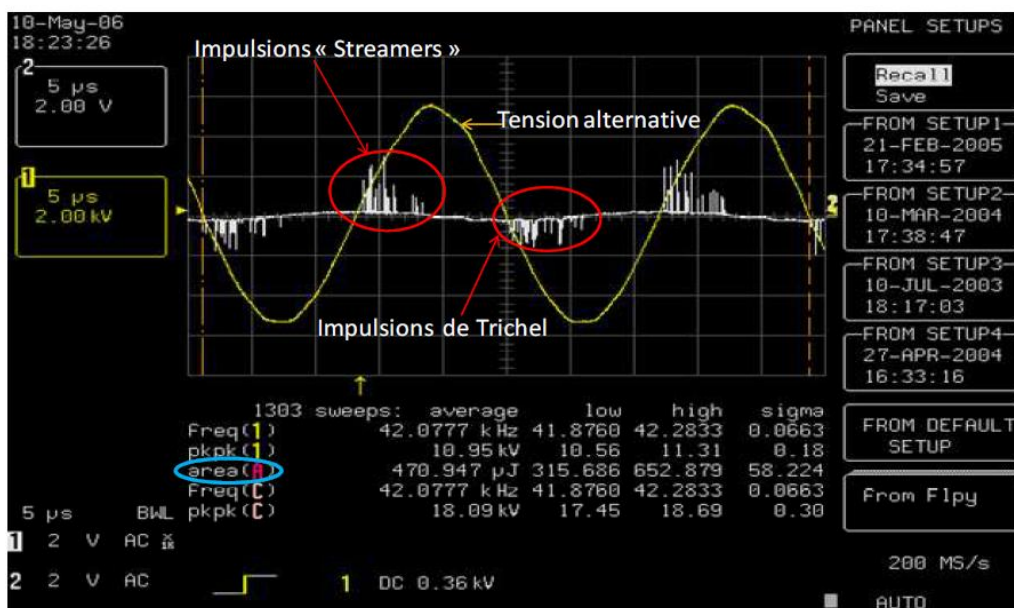


Figure III-7 : Saisie d'un écran d'oscilloscope lors d'une décharge (distance inter-électrode : 2 mm, débit du gaz plasmagène : 1 l.min-1).

Les paramètres de la décharge servant à effectuer le calcul de la puissance injectée sont affichés sur l'écran (figure III-7). La fréquence du signal d'entrée est notée $freq(1)$ et moyennée sur la totalité des mesures (1303 dans l'exemple présenté sur la figure III-7). La valeur de l'intégrale du produit de la tension et du courant est notée par $area (A)$ sur l'écran. L'intégration est effectuée sur 2 périodes, soit :

$$P = \int_0^{2T} u^{(1)}(t) \frac{u^{(2)}(t)}{R_{\text{éq}}} dt$$

La résistance équivalente

L'énergie consommée par litre de solution ou de gaz (DE) est donc estimée à partir des expressions ci-après :

$$T = \frac{1}{f} ; \frac{1}{Hz} = \text{sec}$$

Calcul de la puissance P (J/sec) :

$$P = \frac{E}{2 * T} \quad (\text{J/sec})$$

En mode direct décharge, la Densité d'Energie DE (J/L) est calculée par la relation :

$$DE = \frac{P}{Q} \quad (\text{J/L})$$

Le débit (Q) du liquide et du gaz sont respectivement égaux à 6ml/min et 1L/min

En mode post décharge, la solution étant immobile, la densité d'énergie (DE) est donnée par la relation :

$$DE = \frac{P * \Delta t}{V_{\text{(solution)}}}$$

Avec V_{solution} égale à 90 ml pour un temps de traitement égal à 15 minutes.

Au final dans les deux procédés, le courant alternatif qui circule entre les électrodes enlève la notion de polarité des électrodes et la température du gaz à la sortie est proche de la température ambiante, ce qui indique que le plasma est non thermique.

Les images des dispositifs des deux réacteurs (DBD et Glidarc) sont présentées dans l'annexe III-1.

III.3. Choix des polluants modèles

Le choix des différents polluants modèles utilisés s'est fait selon trois critères :

- la solubilité des composés comme indicateur le coefficient de partage gaz/liquide de Henry
- leurs structures chimiques
- leurs réactivités

Notre choix s'est donc porté sur deux composés insaturés, l'acide *para* chlorobenzoïque (*p*CBA) et le phénol et un composé linéaire saturé : le heptanol. La figure III-8 montre la formule développée de ces composés.

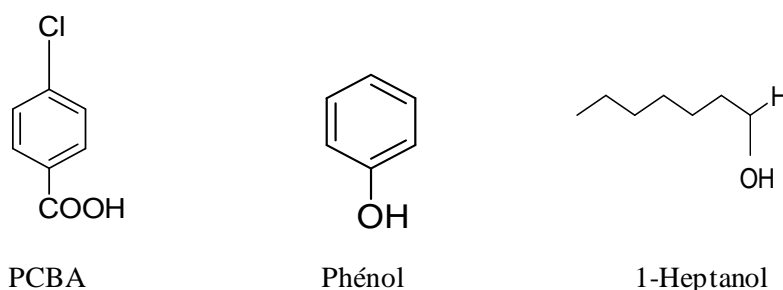


Figure III-8 : Structure des polluants modèles

Les trois composés diffèrent en termes de solubilité et de réactivité avec l'ozone et les radicaux OH° comme le présente le tableau III-1.

Tableau III-1 : Caractéristiques des polluants modèles

Composés	<i>p</i> CBA	Phénol	1-Heptanol
Constante de Henry en mol/m ³ .Pa [4]	≈ 237	28	0,5
Constantes de vitesses O ₃ (298 K), m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹	0,15x10 ⁻³ [5]	10 ³ [6]	<0,8 10 ⁻⁴ (1-octanol) [8]
Constantes de vitesses OH° (298 K), m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹	10 ⁶ [5]	10 ⁷ [7]	5.1x10 ⁶ (butanol) [9]

Le 1-Heptanol ayant une constante de Henry faible (He = 0,5), est un composé volatil, suivie du phénol, moyennement soluble (He =28) et le *p*CBA soluble en milieux aqueux (He≈ 237). S'agissant de leurs réactivités, les trois polluants réagissent fortement avec le radical OH°. Par

contre, leurs réactivités avec l’ozone diffèrent l’un de l’autre : le phénol réagit fortement avec l’ozone, suivie du PCBA et enfin le 1-Heptanol qui ne réagit quasiment pas avec l’ozone.

III.4. Méthodes d’analyse

III.4.1. Mesures en phase liquide

Les mesures sont effectuées sur les échantillons liquides prélevés en sortie du réacteur

III.4.1.1 Quantification des espèces actives oxydantes en phase liquide

Les espèces stables mesurées en phase liquides sont :

- les oxydants totaux
- le H_2O_2
- les ions nitrites et Nitrates

a) Méthode volumétrique de mesure des oxydants totaux dans la phase liquide

Les oxydants totaux mesurés par la méthode de dosage volumétrique à l’iodure de potassium (KI) sont par définition, les espèces capables d’oxyder les ions iodures (I^-) en diiode (I_2). Ces espèces ont des valeurs de potentiels supérieures à celui du couple redox I_2/I^- ($E^\circ = 0.621$ V). Parmi ces espèces, on peut citer l’ozone ($O_3(g)/O_2(g)$ $E^\circ = 2.07$ V), le NO_2 dissous ($NO_2(g)/N_2O(g)$ $E^\circ = 1.22$ V), le NO dissous ($NO(g)/N_2O(g)$ $E^\circ = 1.59$ V), les nitrates ($NO_3^-/NO_2(g)$, $E^\circ = 0.84$ V) et les nitrites ($NO_2^-/NO(g)$, $E^\circ = 1.20$ V) formés par réaction du NO_2 avec l’eau. Cependant cette réaction doit être également suffisamment rapide pour se produire de manière quantitative pendant la durée de la mesure. Le principe et le mode opératoire sont décrits en annexe III-2.

b) Méthode de mesure du peroxyde d’hydrogène (H_2O_2)

Une méthode de dosage sélective utilisant des tubes test de peroxyde d’hydrogène de marque MERCK a été utilisée pour mesurer le peroxyde d’hydrogène H_2O_2 . Cette méthode est basée sur la réaction de l’espèce cible avec un réactif spécifique (Annexe III-3). La concentration en réactif non consommé est ensuite quantifiée par une mesure d’absorbance en appliquant la loi de Beer Lambert : pour une solution donnée, l’absorbance A est égale au produit du coefficient d’extinction ϵ de la lumière par la longueur de la cuve L et de la concentration de la solution à mesurer C :

$$A = \epsilon LC$$

Un spectrophotomètre UV-Visible de marque CARY a été utilisé pour ces mesures d'absorbance.

c) Mesure des ions nitrites et nitrates en solution par la chromatographie ionique

Les ions nitrates et nitrites en solution ont été déterminés à l'aide de la chromatographie ionique. La chromatographie ionique ou chromatographie par échange ionique (CI) représente un sous groupe de l'HPLC. La séparation en chromatographie par échange ionique est basée sur les différences d'affinité d'échange ionique des différents analytes. Les ions inorganiques sont séparés et détectés à l'aide d'un détecteur de conductivité ou par détection UV indirecte. La chromatographe ionique METROHM (883 Basic IC plus) comporte une détection conductimétrique non sélectif. La phase mobile (éluant est un mélange de 1,8mM de Na₂CO₃ avec 1,7mM NaHCO₃. La colonne (METROSEP A 250/ 4.0) a une longueur de 250mm x 4 mm. Cette colonne contient une phase stationnaire composée d'alcool polyvinylique avec des groupes ammonium, dont le diamètre des particules est égal à 9µm. Le programme est commun à tous les anions qui ont une durée de 15 minutes. Le volume d'échantillon injecté est de 20µL.

III-3-1-2 Quantification de la charge polluante

Les concentrations en phénol et en pCBA ont été mesurées par chromatographie en phase liquide via une mesure d'absorbance à 210 nm. La teneur en 1-heptanol a été évaluée par la méthode suivante SPME couplée au GD/FID.

a) Analyse par HPLC

La Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC) est une technique d'analyse qualitative et quantitative des composés absorbants dans l'UV et le visible. La séparation des produits dépend de leur affinité avec les phases stationnaire et mobile. Cette affinité est fonction de la polarité des produits à analyser et les deux phases. Il y a deux modes d'analyses :

- Le mode normal : la colonne constitue une phase stationnaire polaire. La plus utilisée à base de gel de silice est acide à cause de la présence à sa surface des groupes silanols (-OH).
- Le mode inverse : une colonne d'une phase normale est greffée de chaînes alkyles souvent à 8 ou 18 carbones au niveau des groupes silanols (-OH) qui peuvent engendrer des interactions hydrophiles parasites. Cela rend les résultats non reproductibles. Avec généralement, l'ajout à

la surface de la silice d'une fonction méthyle, les fonctions silanols ne sont plus libres mais sous forme (Si-O-CH₃). Cette phase est apolaire et nécessite donc un éluant polaire (ACN, MeOH, H₂O). Dans ce cas, ce sont les composés polaires qui seront élués en premier. Donc, en passant d'une phase normale à inverse, la phase est passée de polaire et hydrophile (sans les greffes) à apolaire et hydrophobe. L'HPLC est sensible à des concentrations de produits de 1 à 10 µg.ml⁻¹. Dans notre laboratoire, nous disposons d'un appareil HPLC composé d'une colonne qui est la phase stationnaire apolaire (Ø 4.6 mm × 250 mm) de type NUCLEOSIL 5C18. Deux phases mobiles différentes ont été utilisées pour chacun des polluants : pour le phénol, le solvant est un mélange eau+acetonitrile et pour le PCBA un mélange méthanol+acide acétique 16%, eau 84%. L'injection de l'échantillon liquide se fait par un passeur automatique (volume prélevé=20µL).

b) Analyse par SPME/GC-FID

La Micro-Extraction sur Phase Solide (SPME) est une technique d'extraction gaz/liquide ou liquide/solide. Cette méthode, qui n'utilise pas de solvant organique et ne nécessite qu'un faible volume d'échantillon se décompose en deux étapes :

- L'extraction, qui est basée sur l'équilibre de partage entre une phase solide et une phase gazeuse ou liquide.
- La désorption thermique des solutés adsorbés.

Le mode opératoire dans notre étude est le suivant : une fibre d'extraction SPME (Supelco, polyacrylate/85) est placée au dessus de la solution à analyser en agitation, jusqu'à obtention de l'équilibre thermodynamique entre les différentes phases en présence. La fibre est ensuite placée dans le port d'injection du chromatographe en phase gazeuse à 250°C afin que les composés organiques piégés sur la fibre se désorbent. Les composés désorbés sont séparés par une colonne capillaire BPX5 (SGE) avant d'arriver dans le détecteur à ionisation de flamme (FID) pour le GC-FID.

- Description du GC-FID

La chromatographie en phase gazeuse (GC) est une méthode de séparation des molécules vaporisables. Cette technique est basée sur le partage des solutés entre la phase stationnaire de la colonne et la phase mobile dite gaz vecteur (constitué généralement d'azote, d'hélium ou d'hydrogène). Les composés sont entraînés par la phase mobile à des vitesses différentes en fonction de leur température d'ébullition et de leur affinité avec la colonne.

Dans notre travail, nous avons utilisé un chromatographe de marque « Varian STAR, 3400 Cx ». L'injecteur à gaz possède un système de vannes à 6 voies qui permet de faire passer un volume de 400 µl. Le détecteur est un détecteur à ionisation flamme (FID). C'est un détecteur sélectif qui ne répond qu'aux composés carbonés à l'exception des composés suivants : CO, CO₂, COS, CS₂. Les ions sont formés par le passage des molécules dans une flamme air/H₂. Ils sont ensuite collectés par une électrode centrée autour de l'axe de la flamme et portée à un potentiel donné. Le courant ionique est ensuite amplifié et enregistré. Chaque composé du mélange arrive au détecteur avec un temps de rétention qui dépend de leur vitesse de sortie de la colonne.

c) Analyse du GC- MS

La spectrométrie de masse nous a permis de détecter les sous produits d'oxydation du phénol en solution. Son principe est l'analyse de l'abondance des fragments moléculaires en fonction du rapport de leur masse et de leur charge électrique (m/z). Un échantillon analysé par GC-MS passe par plusieurs étapes (Figure III-9).

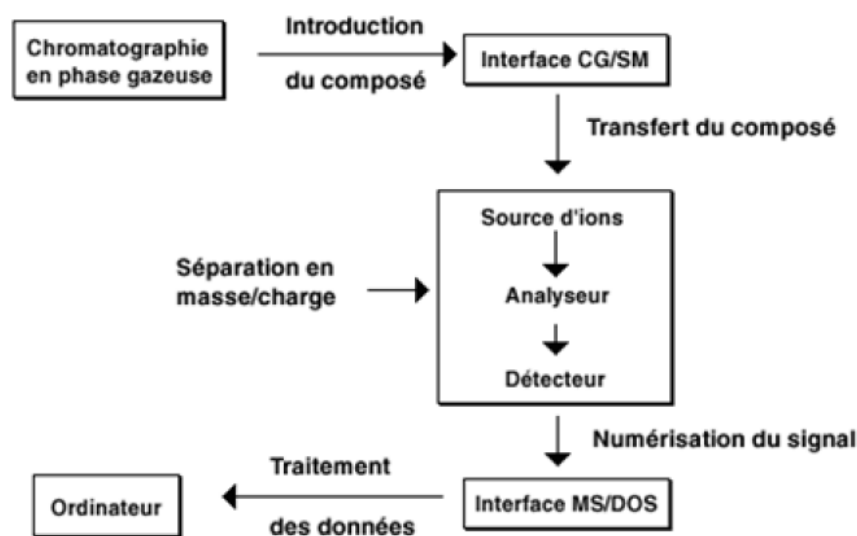


Figure III-9 : Schéma représentant les différentes étapes d'une analyse par GC-MS

- Le système d'introduction de l'échantillon à analyser

C'est le chromatographe qui fait séparer les composés de l'échantillon dilués dans un gaz vecteur pour ensuite les pénétrer dans le spectromètre de masse.

- La source ionisante

Un filament de tungsten ou de rhénium chauffé émet des électrons qui vont ioniser les molécules par bombardement électronique (impact électronique (IE)) dans notre cas.

L'énergie cinétique appliquée est de l'ordre de 70 à 100 eV. Des ions formés résultent des réactions suivantes :



- L'analyseur de masse

L'analyseur utilisé dans nos analyses est de type quadripolaire. On l'appelle aussi filtre quadripolaire. Il effectue le tri des ions fragments en fonction du rapport de leur masse sur leur charge m/z .

- Le détecteur

Le détecteur collecte les ions fragments qui ont traversé le quadripôle et amplifie les signaux associés aux ions de différentes masses séparés par l'analyseur.

- Détermination des composés de l'échantillon analysé

L'étape de la détermination des composés de l'échantillon analysé est la phase où un ensemble informatique de traitement des données consiste à intégrer le courant résultant, reçue par le détecteur, puis le traiter pour obtenir un signal en correspondant le nombre d'ions observés à chaque valeur de masse des ions : c'est ce qu'on appelle **le spectre de masse**. Un balayage est effectué sur une très large gamme de rapport m/z qui inclue le rapport de tous les ions possibles à se former dans la source. Une recherche de spectre peut se faire sur une bibliothèque déjà introduite dans le logiciel d'acquisition. Dans le cas où il y a une incohérence avec cette bibliothèque, une recherche de spectre de masse est possible sur le site qui est parmi les plus connues : NIST (bibliothèque de spectres du « National Institute of Standards and Technology »

La colonne capillaire (SGE BPX5 (30 m x 0,25 mm)) utilisée pour les analyses GC-MS étant incompatible avec les solutions aqueuses, nos échantillons ont été préalablement extraits par des tubes d'Extraction en Phase Solide (SPE). Ces tubes de marque ENVI-Chrom P SUPELCO ont une capacité de 6mL (0,25 g). Cette technique est basée sur la distribution des composés entre la phase liquide (échantillon) et la phase solide (adsorbant choisi). Dans notre cas, les tubes choisis sont munis d'un adsorbant spécifique pour des composés phénoliques. Une fois les molécules adsorbées par des tubes, elles sont par la suite extrait avec un solvant organique (le diisopropyl éther). Le diisopropyl éther est ensuite évaporé puis le résidu est

redissous dans du dichlorométhane. La solution obtenue a subi par la suite un traitement de silylation pour permettre d'observer les alcools et les acides carboxyliques en GC-MS. L'agent silylant utilisé est du BSTFA + pyridine. Après la silylation, les fonctions -OH sont substituées par des fonctions -OSi(CH₃)₃ plus facilement détectable en GC-MS. Le programme de température est de 50 °C pour 6 min, de 50 jusqu'à 300°C à 5 °C.min⁻¹.

d) Analyse par COT-mètre

Enfin pour chaque polluant testé, la mesure de la charge polluante en carbone organique total a été mesurée grâce à un COT-mètre TOC-5000A de marque Shimadzu. Au cours de l'analyse, le carbone inorganique est tout d'abord éliminé par simple réaction acido-basique en introduisant de l'acide chlorhydrique dans les échantillons à analyser, puis en éliminant le CO₂ formé par un bullage. Le carbone organique restant en solution est ensuite oxydé dans un four contenant un catalyseur. Le CO₂ formé lors de cette étape est enfin quantifié par absorption dans l'IR. L'appareil nous donne directement les valeurs du COT contenu dans nos échantillons en ppm.

Le pourcentage d'élimination des polluants obtenus par les techniques ci-dessus présentées est donné par la relation suivante :

$$\text{Elimination du polluant \%} = \frac{\text{Aire}_{SD} - \text{Aire}_{AD}}{\text{Aire}_{SD}} \times 100$$

Aire_{SD} et Aire_{AD} sont respectivement les aires du pic des polluants obtenues par les spectres issus des différentes techniques utilisées (HPLC, et SPME/GC-FID).

III.3.2. Mesure des échantillons gazeux

Les oxydants totaux, l'ozone et le CO₂ sont les espèces mesurées dans la phase gazeuse. Les techniques utilisées sont les suivantes :

a) Méthode volumétrique de mesure des oxydants totaux dans la phase gazeuse

Le principe de la mesure des oxydants totaux dans le gaz est le même que celui de la phase liquide (annexe III-2). Néanmoins dans le gaz, le gaz à la sortie du réacteur est piégé dans deux bulleurs montés en série pour une bonne efficacité du piégeage. La solution du piégeage est de 250 ml, contenant 50ml d'un tampon phosphaté (pH=6,8) et 200 ml d'une solution de

KI de concentration 0,02M. Le mode opératoire de préparation des solutions est donné dans l'annexe III-4.

a) Mesure d'ozone par spectroscopie d'absorption UV

La concentration d'ozone produit par la décharge a été mesurée à la sortie du réacteur par spectrophotométrie UV. Le principe qui repose sur la loi de Beer-Lambert donne une relation quantitative qui lie l'intensité incidente I_0 issue d'une lampe UV de deutérium, l'intensité transmise I et la concentration de l'absorbant. L'absorbance est donc défini par :

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon LC$$

où ϵ est le coefficient d'absorbance, son unité est $\text{ppmv}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. L correspond à la longueur du trajet optique traversé dans l'absorbant en cm. C est la concentration de l'absorbant en ppmv.

Pour nos analyses, la lumière issue de la lampe UV passe à travers un réacteur en verre calibré placé en aval du réacteur plasma. La longueur du trajet optique traversé dans le gaz est de 2,5 cm. La valeur de I_0 est l'intensité mesurée en absence de l'ozone. Pour relier la concentration d'ozone (O_3) en ppmv à son absorbance (254 nm), une courbe d'étalonnage a été réalisée par des mesures d'ozone avec une méthode colorimétrique à l'aide de tubes « Gastec ». Le facteur $1/\epsilon L$ était défini à 254 nm par une courbe d'étalonnage présentée sur l'annexe III-5 et est égale à 1923,9 ppmv.

b) Mesure du CO_2 et des NO_x

Le CO_2 a été mesuré par un analyseur spécifique basé sur l'absorption IR. Le gaz en sortie du réacteur est introduit dans la cellule de mesure de l'analyseur, la valeur du CO_2 dans le gaz est alors affichée directement en ppmv.

Les oxydes d'azotes en phase gazeuse ont été mesurés par des tubes commerciaux d'analyse colorimétrique GASTEC. Le principe de mesure par « tubes GASTEC » est similaire au principe de la chromatographie en phase gazeuse : la phase stationnaire initialement incolore, contenue dans le tube est le diphenylamine, la phase mobile est le gaz à analyser contenant les NO_x (gaz en sortie du réacteur). Le gaz est donc aspiré à l'aide d'une pompe appropriée, au contact du gaz plasmagène et de la phase stationnaire, une réaction colorimétrique entre les NO_x et le diphenylamine se produit pour former le p-nitroso-diphenylamine de couleur vert pâle. La concentration des NO_x (en ppmv) correspondante est lue au front coloré (vert pâle) de la phase stationnaire.

III.5. Manipulations supplémentaires : Validation des hypothèses

Durant les interprétations des résultats obtenus, certaines manipulations ont été réalisées pour valider des hypothèses émises. Ces manipulations concernent :

- la réactivité entre l'acide nitrique, l'acide nitreux et l'iodure de potassium
- la réactivité entre le phénol et le H₂O₂
- la nitration du phénol par l'acide nitrique et nitreux
- l'estimation de la constante de vitesse expérimentale de l'oxydation du PCBA par l'ozone moléculaire.

Les protocoles sont détaillés sur l'annexe III-7

Conclusion de chapitre

La méthodologie suivie et les différentes techniques d'analyses utilisées pour résoudre le problème posé dans cette thèse ont été présentées dans ce chapitre. Concernant la partie expérimentale de ce travail, les analyses ont été effectuées sur les échantillons en phase liquide et en phase gazeuse. Ceci en utilisant deux configurations de réacteur : un traitement où la décharge est en contact direct avec la solution et un traitement (mode DD) en post décharge (mode PD).

Les techniques variées utilisées dans ce travail, nous ont permis d'avoir un champ élargi d'informations pour une étude pointue et rigoureuse.

III.6. Annexes

III.6.1. Annexe III-1 : Dispositifs expérimentaux Glidarc et DBD

➤ Glidarc

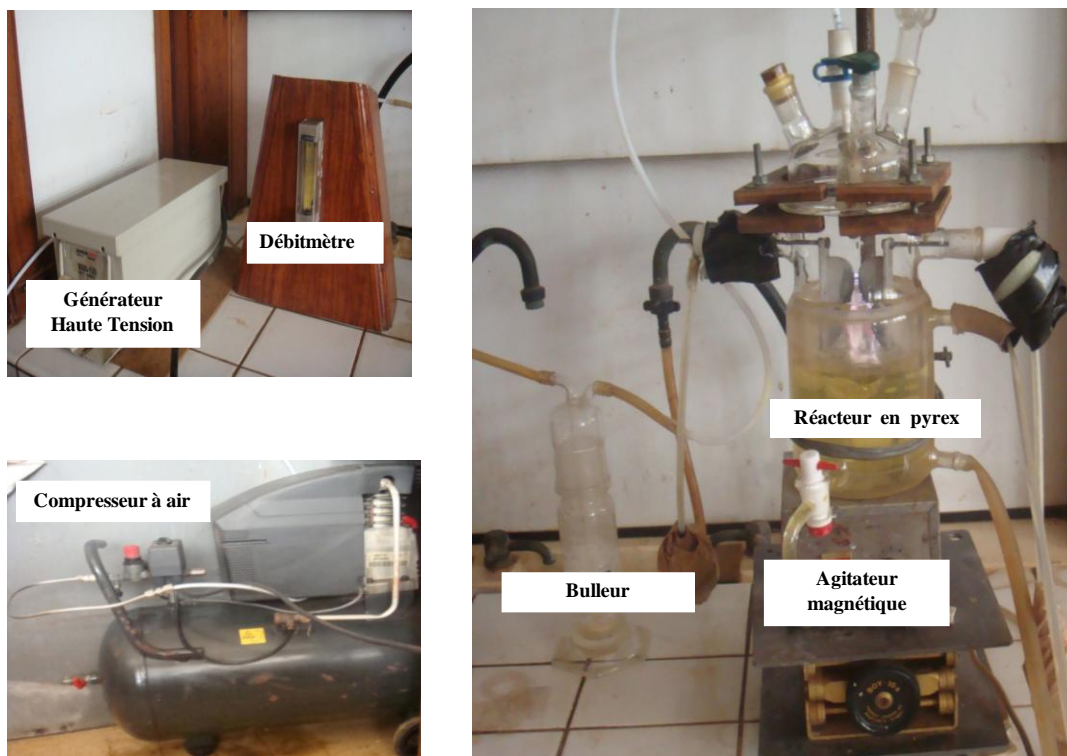


Figure III-10 : Dispositif expérimental du procédé Glidarc

➤ Réacteur DBD film tombant :

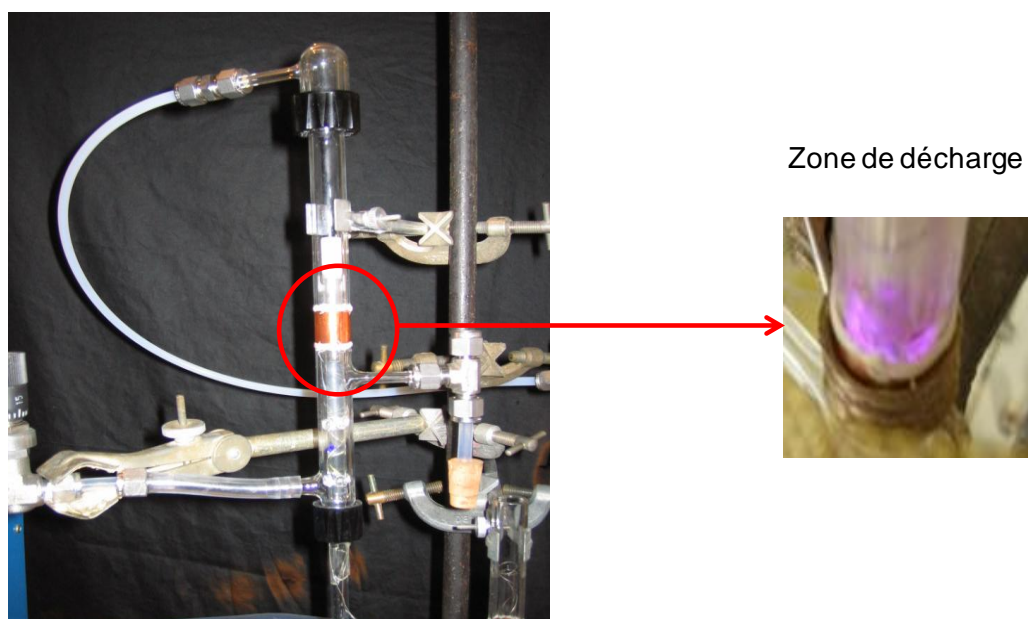


Figure III-11 : Réacteur DBD film tombant

III.6.2. Annexe III-2 : Principe et le mode opératoire de la détermination des oxydants totaux par la méthode au KI.

Principe :

En milieu acide et en présence d'anions iodure, les oxydants comme l'eau oxygénée de formule H_2O_2 , se comporte comme un oxydant, susceptible d'oxyder l'anion iodure I^- en diiode (I_2), pour donner de l'eau (H_2O).

Le diiode formé lors de cette réaction est ensuite réduit à nouveau à l'état d'anion iodure I^- par le thiosulfate $S_2O_3^{2-}$.

La connaissance de la quantité de thiosulfate versé permet de connaître la quantité de diiode formé et, partant, la quantité de peroxyde de dihydrogène H_2O_2 , présent dans la prise d'essai.

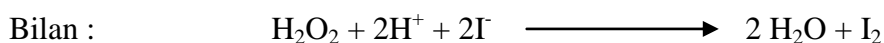
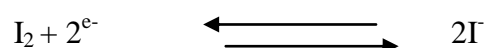
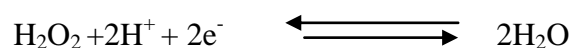
Couple redox mis en jeu :

Couple redox H_2O_2 / H_2O $E^\circ = 1.77V$.

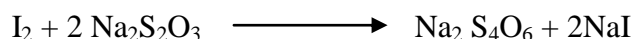
Couple redox I_2 / I^- $E^\circ = 0.53V$.

Remarque : cette réaction est lente, elle peut être accélérée par l'addition d'un catalyseur, le molybdate d'ammonium ou de sodium.

Equations :



Réduction du I_2 par le Thiosulfate :



Expression des résultats :

$$n H_2O_2 = n/2 I^-$$

Or, la connaissance du $Na_2S_2O_3$ versé permet de connaître la quantité de diiode formé

$$n H_2O_2 = n/2 (n H_2O_2)$$

$$\text{Donc : } [\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] \cdot V (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) / 2 V \text{H}_2\text{O}_2$$

Mode opératoire :

- Sous agitation verser 1 g de KI dans 50mL d'échantillon à analyser et ajouter 1 mL d' H_2SO_4 1N et un pincé de molybdate d'ammonium ou sodium.(temps d'agitation 5mn).

- Introduire une solution de 10^{-2} M de thiosulfate de sodium dans une burette et commencer le dosage (sous agitation).

- Verser cette solution jusqu'à la décoloration totale de la solution (point équivalent)

Remarque : Pour des solutions très diluées, il faut diminuer la concentration de la solution titrante (thiosulfate de sodium).

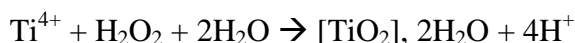
NB : La méthode au KI répondant à tout les oxydants, nous avons assimilé les résultats obtenus par cette méthode au oxydants totaux.

III.6.3. Annexe III-3 : Principe et le mode opératoire de la détermination du H_2O_2

En solution avec de l'acide sulfurique, H_2O_2 forme avec un ester de l'acide titanique des acides peroxotitaniques jaunes qui sont dosés par spectrophotométrie à 411 nm. Les mesures ont été réalisées grâce au kit commercial Spectroquant peroxyde d'hydrogène test en tubes (Merck KGaA, Allemagne).

Dosage spectrophotométrique du peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène a été dosé à l'aide d'un kit commercial dont le domaine de mesure est de 2 à 20 mg/L en H_2O_2 . Le kit est constitué de tubes contenant de l'acide sulfurique et un ester de l'acide titanique. En effet le peroxyde d'hydrogène forme avec ce réactif des acides peroxotitaniques de couleur jaune dont la quantité peut être mesurée par spectrophotométrie à 411 nm. La réaction mise en jeu est la suivante :



Avant dosage, la solution doit avoir un pH compris entre 0 et 10 :

Mode opératoire :

10mL d'échantillon à analyser sont ajoutés à un tube du kit. Après agitation puis repos pendant 2min de façon à laisser la coloration se développer, l'absorbance peut être relevée.

III.6.4. Annexe III-4 : Protocole de mesures des oxydants totaux en phase gazeuse

Principe

En phase gazeuse qu'en phase liquide, le principe utilisé pour des mesures des oxydants reste le même (voir annexe III-2).

Mode opératoire :

Introduire 250mL de solution de piégeage dans un bulleur. Cette solution est constituée de 50 mL d'un tampon phosphaté (pH=6,8) et 200 ml d'une solution de KI (0,02M).

Solution tampon phosphatée : 1,7g de phosphate monosodique + 1,8g de phosphate disodique dans un litre d'eau distillée

Solution de KI : 4,15g de KI à dissoudre dans 25 ml d'eau distillée (Solution mère)

- Solution de piégeage : 4ml de la solution mère complété à 200mL d'eau distillée. Ajouté 50ml de la solution tampon préparée préalablement

- Solution titrant : préparé une solution ($10^{-1}M$ ou $10^{-2}M$) de thiosulfate de sodium

NB : le temps de bullage est de 5 minutes.

III.6.5. Annexe III-5 : Courbe d'étalonnage permettant de relier la concentration en ozone (O_3) à l'absorbance dans l'UV

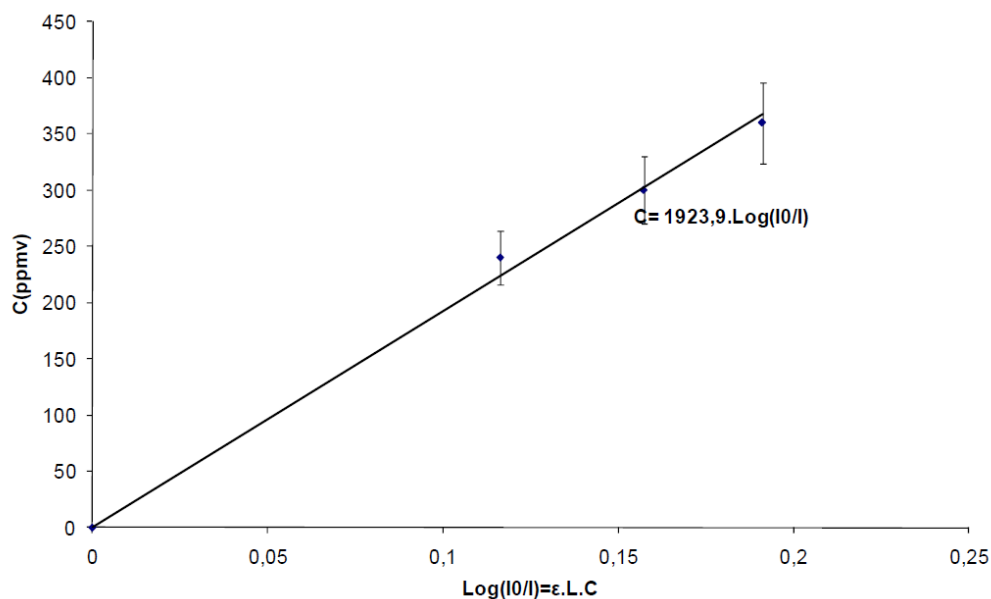


Figure III-18 : Courbe d'étalonnage permettant de relier la concentration en ozone (O_3) à l'absorbance dans l'UV

III.6.6. Annexe III-6 : Manipulations supplémentaires

➤ réactivité de entre l'acide nitrique et nitreux et le KI

L'idée pour cette expérience est de savoir dans un premier temps, la réactivité des ions nitrates et nitrites, et de déduire par la suite leurs proportions parmi les oxydants totaux mesurés par la méthode au KI. Pour le réaliser, nous avons fait un dosage volumétrique similaire à celui effectué lors des mesures des oxydants totaux. Cependant, la solution titrée est constituée uniquement des ions nitrates et nitrites (l'ordre des concentrations est celle obtenue expérimentalement).

➤ Réactivité entre le phénol et le H₂O₂

L'objectif était d'étudier le rôle du H₂O₂ moléculaire dans le processus d'oxydation du phénol en solution. Ainsi, un volume v d'une solution de phénol de concentration 1mM a été mis contact avec une solution de H₂O₂ de concentration équivalente à celle mesurée expérimentalement. Un temps de traitement est de 5 minutes. Le pourcentage de conversion du phénol est donné par l'entremise d'une analyse HPLC.

➤ Nitration du phénol par l'acide nitrique et nitreux

Cette étude avait pour objectif d'étudier le mécanisme de nitration du phénol. Dans un volume v d'une solution de phénol de concentration 1mM, a été introduit une solution de volume v d'acide nitrique et un volume v de nitrite de sodium. Les concentrations respectives en ion nitrate et nitrite en solution sont similaire à celle obtenue expérimentalement. Le nitrophénol probablement formé est estimé qualitativement par observation d'une coloration j'aune du aux groupements -NO₂ et par la mesure de la concentration du phénol non réagit en solution par l'HPLC.

➤ Estimation de la constante de vitesse expérimentale de l'oxydation du PCBA par l'ozone moléculaire.

La constante de vitesse « apparente » de l'oxydation est obtenue en étudiant une cinétique de dégradation du PCBA par l'ozone moléculaire en phase liquide. Pour cette étude, nous avons fait buller de l'ozone à 1% (1,5g/m³) dans une solution contenant le PCBA (0,1 mM) pour des temps de traitement différent. Pour interrompre l'évolution des réactions en post traitement, nous avons introduit de l'acide nitreux en excès. L'ozone moléculaire est fourni à l'aide d'un générateur d'ozone de marque ANSEROS GENERATOR COM.

Références bibliographiques

- [1] A. Doubla, R.Burlica, E. Hniatuc, J.L.Brisset (2005) Phys. Chem.News 25 :135-137.
- [2] L. Delair, J.L Brisset, B.G.Chéron (2001) J High Temp Mater Proc 5 : 381-402.
- [3] L. Braci«Traitement d'effluents gazeux pollués par des mercaptans par procédé plasma non-thermique à pression atmosphérique : étude des mécanismes d'oxydation partielle en post-décharge » Thèse : Génie des procédés : Paris VI, France(2010), 240 p.
- [4] R. Sander (1999) Compilation of Henry's law constant for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry (Version 3). <http://www.henrys-law.org>. Accessed Nov 2008.
- [5] U.von Gunten, Water Research, **2003**, 37 :1443-1467.
- [6] J. Hoigne, H. Bader (1983) Water Res 17(2) :185–194
- [7] A.K. De, B.Chaudhuri, S. Bhattacharjee, B.K.Dutta (1999) J Haz Mat 64(1) :91–100
- [8] M. Yujing, A. Mellouki, Chem. Phys. Lett., **2001**, 333
- [9] J . Hoigne, Bader H (1983) Water Res 17(2) :173–183

Chapitre IV

**Étude de la réactivité des espèces gazeuses générées
par les décharges GLIDARC et DBD : proposition de
mécanisme de conversion**

Étude de la réactivité des espèces gazeuses générées par les décharges GLIDARC et DBD : Proposition de mécanisme de conversion

Ce chapitre est consacré d'une part à la caractérisation des espèces réactives stables créées par les deux types de décharge, d'autre part au traitement des polluants modèles (le phénol, le 1-Heptanol et le *p*CBA) en solution par la décharge DBD et la décharge à arc rampant (Glidarc). Pour chaque type de décharge, nous avons fait un traitement en mode décharge directe, où la solution à traiter est en contact direct avec la décharge, et un traitement en mode post décharge spatiale où le gaz plasmagène en sortie du réacteur est piégé dans un bulleur contenant la solution à traiter. La performance d'élimination dans les deux types de décharges utilisées a été évaluée en termes de pourcentage d'élimination des polluants cibles et d'élimination du Carbone Organique Total (COT).

IV.1. Étude des mécanismes de conversion des polluants dans le réacteur GLIDARC

IV.1.1. Résultats préliminaires et optimisation des paramètres

Pour une bonne efficacité de la décharge, le choix des paramètres de traitement est important. Ce choix porte sur les paramètres du réacteur qui peuvent influencer l'amorçage de la décharge et le transfert de matière de la phase plasmagène vers la phase liquide. Ces paramètres sont la nature des électrodes, le diamètre de la buse, le débit d'alimentation en gaz plasmagène, la distance inter-électrodes et la distance électrodes-solution.

IV.1.1.1. Paramètres du traitement

Plusieurs travaux ayant déjà été effectués sur le réacteur Glidarc utilisé, nous nous sommes basé sur ces résultats pour le choix de certains paramètres opératoires. Les résultats obtenus dans le cadre des travaux de thèse de T.S.E. Bertrand (2006) et de N. Stella (2009) sont présentés dans le tableau IV-1 [1, 2].

Tableau IV-1 : Efficacité du traitement dans le réacteur Glidarc en fonction du débit du gaz (Q en L/h) pour une $DE = 1,8.10^5 J/L$. Thèses de T.S.E. Bertrand (2006) et de N. Stella (2009),

Paramètres étudiés	Performance en fonction du débit de gaz plasmagène (L/h)					Auteurs
	200	400	600	800	1000	
% d'abattement DBO_5 eaux usées de la zone industrielle de BONABERIE (Cameroun)	0.8	1.5	39	93	94	N. Stella (2006)
% d'abattement COT de l'urée	ND*	ND	6.23	21	ND	T.S.E. Bertrand (2006)

(*) ND=Non Déterminé

L'influence du débit de gaz plasmagène a été étudiée en utilisant une électrode en aluminium, un volume d'eau à traiter égal à 430 ml et un débit d'eau de refroidissement égal à 1,5 L/min. Les résultats présentés dans le tableau IV-1 montrent que dans les deux cas étudiés (taux d'abattement du DBO_5 d'eaux usées d'une zone industrielle et le taux d'abattement du COT d'une solution d'urée) les meilleurs résultats sont obtenus avec un débit du gaz plasmagène égal à 800 L/h. Plusieurs explications peuvent être proposées pour expliquer les résultats obtenus :

- La panache du plasma augmente en fonction du débit, ce qui aurait pour conséquence une augmentation de l'agitation de la solution. Cette agitation permet d'accroître les mouvements de convection dans la phase liquide, ce qui conduit à l'amélioration du transfert de matière.

- La quantité et la nature des espèces actives produites par la décharge est fonction du débit gazeux passant entre les électrodes.

Concernant les paramètres nature des électrodes, diamètre de la buse, distance inter-électrodes et distance électrodes-solution nous avons choisi :

- L'aluminium comme matériau constituant de l'électrode à cause de sa couche d'oxyde de faible épaisseur qui assure une bonne protection contre la corrosion

(contamination du substrat par dissolution du métal) et de l'érosion thermique. En outre, les plaques métalliques en aluminium se fixent plus facilement.

- Un diamètre de la buse de 1,5 mm pour avoir un jet de gaz étroit favorisant un transport rapide et important des espèces réactives. La forme du jet doit épouser la forme des électrodes pour minimiser l'effet thermique des électrodes.

- Un écart inter-électrode de 3 mm pour permettre l'amorçage de la décharge (loi de Paschen) [3]. Quand les électrodes sont trop éloignées, l'arc électrique ne peut pas s'amorcer. Par contre si la distance est très petite, les deux électrodes sont court-circuitées de manière précoce.

- Une distance électrode-cible d'environ 1,5 cm de telle sorte que les électrodes soient suffisamment rapprochées de la cible à traiter en évitant d'éclabousser les parois du réacteur. Cette distance doit être choisie pour maximiser le temps de contact gaz-liquide, piéger au maximum les espèces à courte durée de vie et permettre la pénétration des rayonnements UV en solution.

IV.1.1.2. Transfert de matière dans le GLIDARC

La décharge Glidarc se caractérise le plus souvent par l'utilisation d'un fort débit gazeux ($Q > 700 \text{ L/H}$), il est donc nécessaire de caractériser l'efficacité du transfert gaz-liquide dans les deux configurations qui seront utilisées dans la suite des expériences (modes décharge directe et post décharge). Pour cela, le stripping simple (entraînement d'un soluté présent en phase liquide par le débit gazeux) de trois polluants de nature et de propriétés différentes [4] a été étudié dans les deux configurations. Notre choix s'est porté sur le Toluène, molécule volatile ayant une constante de Henry faible ($H_e = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^3 \cdot \text{Pa}$), le 1-Heptanol, moyennement soluble avec une constante de Henry égale à $0,5 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{Pa}$ et enfin le Phénol, molécule soluble ayant une constante de Henry élevée ($H_e = 28 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{Pa}$).

Le flux de matière moyen pendant la durée du stripping (respectivement 4, 30 et 120 minutes pour le Toluène, 1-heptanol et le phénol) a été calculé par la relation suivante :

$$\Phi = \frac{C_{\text{liquide}}^{\text{polluant}}(t_{\text{final}}) - C_{\text{liquide}}^{\text{polluant}}(t_{\text{initial}})}{t_{\text{final}} - t_{\text{initial}}} \times V_{\text{solution}}$$

Les valeurs des flux de matière moyens calculés dans chaque cas sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV-2 : Flux de matière moyens obtenus

Molécule	Flux de matière (mmol/s)	
	Décharge Directe	Post Décharge
Toluène	$3,76.10^{-4}$	$5,73.10^{-3}$
1-Heptanol	$1,12.10^{-4}$	$1,65.10^{-4}$
Phenol	$4,78.10^{-6}$	$1,73.10^{-5}$

Au regard de ce tableau, tant en mode DD qu'en mode PD, les résultats obtenus concordent avec la valeur de la constante de Henry des molécules choisies. Le toluène se transfère du liquide vers le gaz le plus facilement, suivi du 1- heptanol et en dernière position le phénol. En outre, les résultats obtenus dans les deux modes de traitement utilisés montrent que le transfert de matière est plus important en mode post décharge qu'en mode décharge directe. Ceci pourrait s'expliquer par le temps de contact gaz-liquide qui est largement supérieur pour la configuration post décharge. Dans le mode de traitement ex-situ, le contact entre le gaz le liquide est assuré par de fines bulles ce qui permet d'obtenir une aire interfaciale importante entre le gaz et le liquide. Dans le mode de traitement in-situ au contraire, le gaz balaye seulement une surface presque plane de liquide [5]. La figure ci-dessous illustre les aires interfaciales dans les deux modes de traitement.

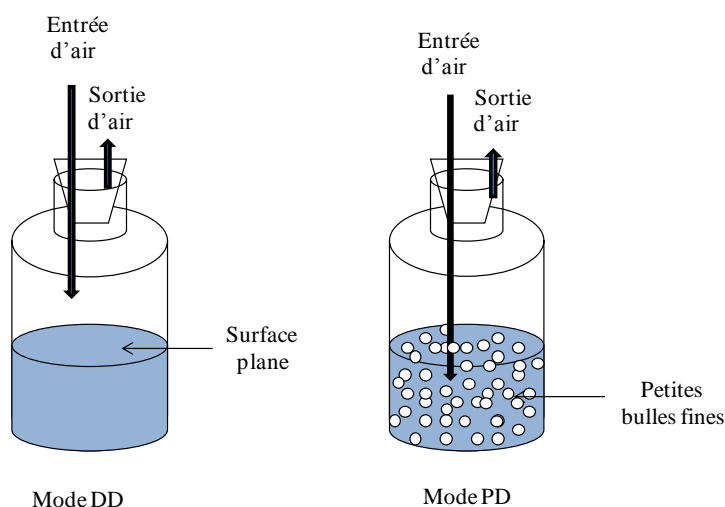


Figure IV-1 : Représentation des aires interfaciales dans les deux modes de traitement

IV.1.2. Caractérisation des espèces stables dans la décharge Glidarc et analyse du transfert de ces espèces dans la phase liquide

La caractérisation des espèces produites dans un réacteur plasma est indispensable pour la compréhension du mécanisme de conversion des polluants, dans l'optique d'optimiser ce réacteur.

Les espèces stables quantifiables ont été mesurées dans les deux phases mises en jeu, la phase gazeuse plasmagène et la phase liquide. Nos choix se sont portés pour ce qui est des mesures effectuées en phase gazeuse sur l'ozone (O_3), sur les NO_x et sur les oxydants totaux. Des kits de mesure du H_2O_2 dans la phase gazeuse n'étant pas disponible, cette espèce n'a pas pu être mesurée dans cette phase.

En phase liquide nous nous sommes penchés sur la quantification des ions nitrites et nitrates, du H_2O_2 et des oxydants totaux. La concentration maximale théorique de l'ozone dans la phase liquide est de 8×10^{-3} mmol/L (valeur calculée à partir de la concentration d'ozone mesurée dans la phase gazeuse et du coefficient de Henry). Il n'a donc pas été possible de mesurer expérimentalement cette faible concentration dans la phase liquide par les moyens d'analyses en notre possession.

La capacité des espèces gazeuses à se transférer de la phase gazeuse vers la phase liquide a été caractérisée en mesurant leurs concentrations dans le gaz de sortie en présence et en absence d'eau distillée dans le réacteur.

IV.1.2.1. Caractérisation des espèces gazeuses stables produites par la décharge Glidarc

Les mesures ont été effectuées sur le gaz en sortie du réacteur en absence d'eau distillée dans le réacteur, en appliquant la même puissance aux bornes des électrodes pour des temps de traitement allant de 5 à 30 minutes. Le tableau IV-3 présente les variations des concentrations des oxydants totaux, des NO_x et de l'ozone mesurées dans le gaz en sortie du réacteur en fonction du temps de traitement.

Tableau IV-3 : Concentrations des oxydant totaux, NOx et de l’ozone dans le gaz en sortie du réacteur

Temps de traitement (min)	5	10	30
Ozone (ppmv)	60 (±3)	45(±3)	41(±3)
NOx (ppmv)	1420 (±70)	1200 (±70)	1190 (±70)
Oxydants totaux (ppmv)	1610 (±80)	1500 (±80)	1450 (±80)

Au regard des résultats présentés sur le tableau ci-dessus, les concentrations des différentes espèces mesurées se stabilisent autour de 10 minutes de traitement. A partir de ce temps de traitement, la production des espèces réactives dans le réacteur ne dépend plus du temps de traitement : le régime permanent est donc atteint au niveau de la décharge.

Il ressort également du tableau IV-III que la concentration en NOx (≈ 1200 ppmv), est largement supérieure à celle de l’ozone (≈ 40 ppmv). L’ozone est nettement moins produit que les NOx dans ce réacteur. Ce résultat est comparable avec ceux obtenus par d’autres auteurs avec l’air comme gaz plasmagène dans ce même type de décharge [6]. La forte production des oxydes d’azote au détriment d’autres espèces oxygénées comme l’ozone observée dans ce type de décharge lorsque le gaz plasmagène est de l’air est attribuée aux fortes puissances de cette décharge [7, 8,]. En effet, aux températures élevées atteintes dans l’arc électrique (10^3 - 10^4 K), la molécule d’ozone est instable et se décompose facilement et la formation du monoxyde d’azote (NO) est favorisée. Le NO réagit par la suite avec l’oxygène atomique disponible pour former le NO₂ suivant la réaction suivante :



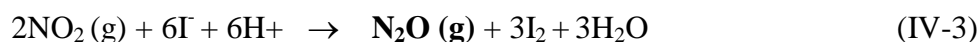
Si la concentration du NO est élevée, la réaction (IV-1) devient prépondérante par rapport à la réaction (IV-2) qui conduit à la formation de l’ozone



La production des oxydes d’azotes est donc favorisée par rapport à la formation de l’ozone à partir de l’oxygène atomique : on parle alors d’effet **d’empoisonnement de la décharge** [9].

Comme mentionné dans le paragraphe III.4.1.1 du chapitre III, les oxydants totaux mesurés par titration au KI sont par définition les espèces capables d'oxyder les ions iodures (I^-) en I_2 . Ces espèces ont des valeurs de potentiel supérieures à celui du couple redox I_2/I^- ($E^\circ = 0.621$ V). Parmi ces espèces, on peut citer l'ozone ($O_3(g)/O_2(g)$ $E^\circ = 2.07$ V), le NO_2 dissous ($NO_2(g)/N_2O(g)$ $E^\circ = 1.22$ V), le NO dissout ($NO(g)/N_2O(g)$ $E^\circ = 1.59$ V), les nitrates ($NO_3^-/NO_2^-(g)$, $E^\circ = 0.84$ V) et les nitrites ($NO_2^-/NO(g)$, $E^\circ = 1.20$ V) formés par réaction du NO_2 avec l'eau. Cependant cette réaction doit être également suffisamment rapide pour se produire de manière quantitative pendant la durée de la mesure. Ainsi, les ions nitrates et nitrites réagissant très lentement avec l'ion iodure, ils ne sont pas comptabilisés dans les Oxydants Totaux.

Par ailleurs, la somme des concentrations des NO_x et de l'ozone étant inférieure à celle des oxydants totaux, il apparaît que d'autres espèces réactives à longue durée de vie non mesurées dans le gaz en sortie du réacteur réagissent également avec les ions iodures. Ces espèces pourraient être par exemple le H_2O_2 (H_2O_2/H_2O $E^\circ = 1.77$ V) ou le N_2O ($N_2O(g)/N_2(g)$ $E^\circ = 1.76$ V). Le N_2O peut exister dans la décharge [10] et/ou peut être formé en solution à partir de la réaction du NO_2 avec l'ion iodure (I^-) comme l'indique la réaction (IV-3) :



IV.1.2.2. Analyse du transfert des espèces stables de la phase gazeuse vers la phase liquide dans les deux modes de traitement

L'efficacité du transfert des espèces stables dans les deux modes de traitement a été quantifiée en effectuant des mesures en présence et en absence d'eau distillée dans le réacteur.

IV.1.2.2.1. Efficacité du transfert des espèces stables de la phase gazeuse vers la phase liquide

Dans un système diphasique (gaz-liquide), les paramètres qui peuvent influencer le transfert de matière entre phases sont [11] :

- L'aire interfaciale gaz/liquide : cette aire est importante si le gaz est mis en contact avec le liquide sous la forme de fines bulles ce qui améliore le transfert (augmentation

du temps de contact gaz-liquide)

- Le coefficient de partage gaz-liquide (constante de Henry)

- La présence de réactions chimiques consommant les espèces dissoutes : on parle alors d'absorption avec réaction chimique.

Par rapport à l'absorption purement physique des espèces, l'absorption avec réaction chimique a pour conséquence l'accélération du transfert de matière de la phase gazeuse vers la phase liquide.

Dans le cas de l'ozone, les réactions pouvant se produire en phase liquide sont sa décomposition en présence de l'ion OH° et des radiations UV [12, 13].

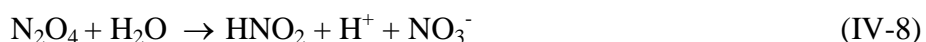
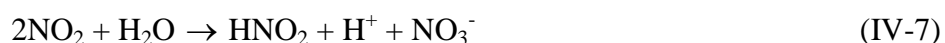


Les radicaux OH° formés par ces deux réactions peuvent également réagir de nouveau avec les molécules d'ozone pour former des radicaux OH° supplémentaires.

Comparé à l'ozone, le H_2O_2 est plus stable en phase liquide. Cependant il peut également être décomposé rapidement en présence des radiations UV suivant la réaction [14] :



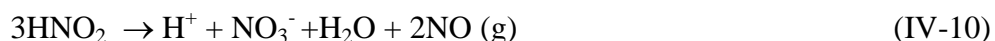
Concernant les réactions des espèces azotées, le dioxyde d'azote NO_2 et sa forme dimère, le N_2O_4 réagissent avec les molécules d'eaux suivant les réactions suivantes [14,15] :



Pour ce qui est du NO , son absorption est généralement négligeable en raison de la faible valeur de la constante de partition de Henry ($H_e = 1,8 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^3 \cdot \text{Pa}$). Néanmoins il peut réagir en phase gazeuse avec le NO_2 pour former le N_2O_3 qui s'absorbe beaucoup mieux ($H_e = 0,26 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{Pa}$). Le N_2O_3 dissout peut réagir avec de l'eau pour former le HNO_2



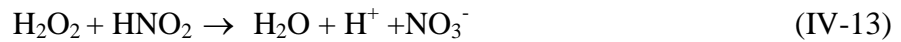
L'acide nitreux formé par les réactions IV-7 à IV-9 est instable et se décompose rapidement en acide nitrique et NO suivant la réaction [16,17] :



En présence des radiations UV, la réaction ci-dessous peut également se produire :



Enfin, il peut y exister des réactions entre les espèces oxygénées et des espèces azotées, ou des espèces oxygénées entre elles :



La présence des différentes réactions présentées ci-dessus est susceptible d'influencer le transfert de matière.

Les résultats des concentrations des oxydants totaux, des NOx et de l'ozone dans le gaz en sortie du réacteur en présence et en absence d'eau dans le réacteur sont illustrés sur les figures IV-2, IV-3 et IV-4 ci-dessous.

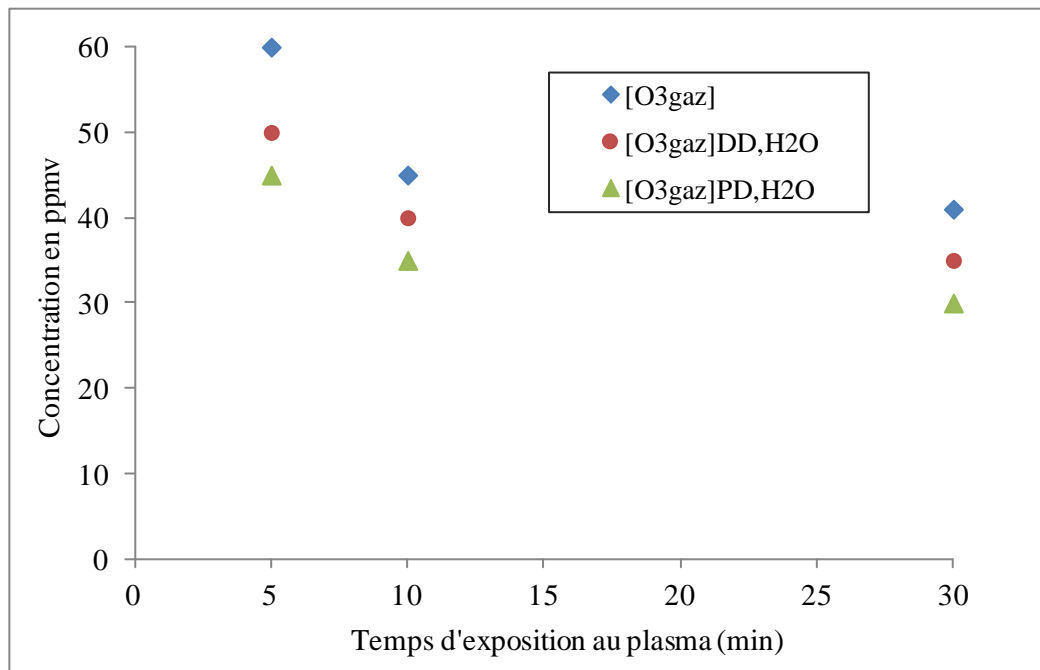


Figure IV-2 : Absorption de l'Ozone dans les deux modes de traitement

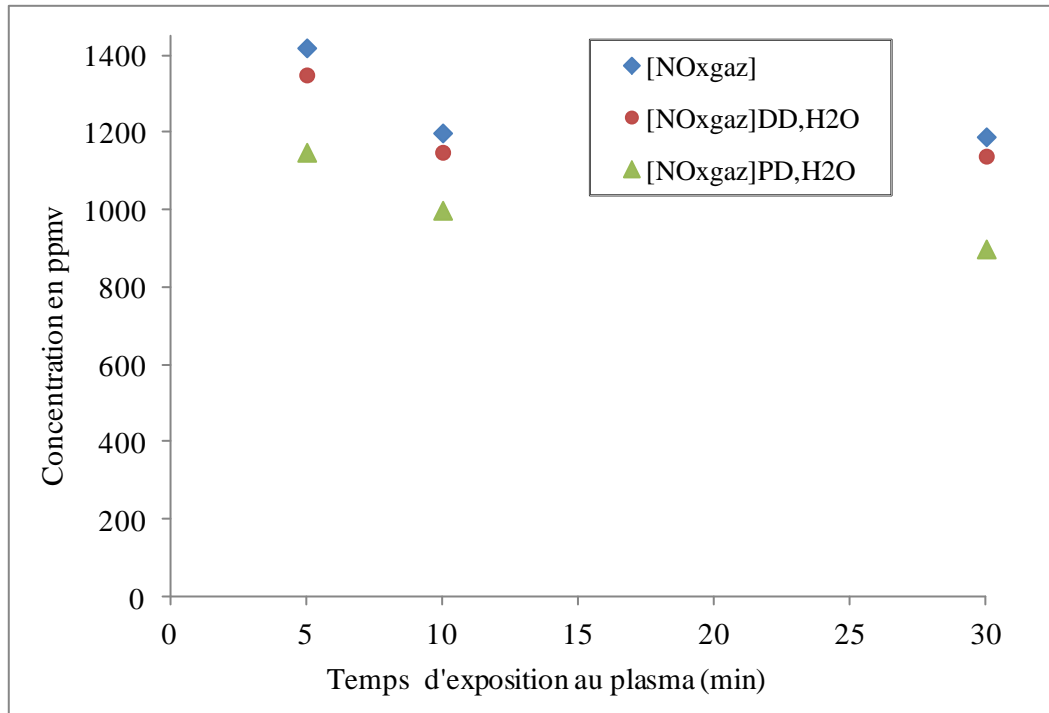


Figure IV-3 : Absorption des NOx dans les deux modes de traitement

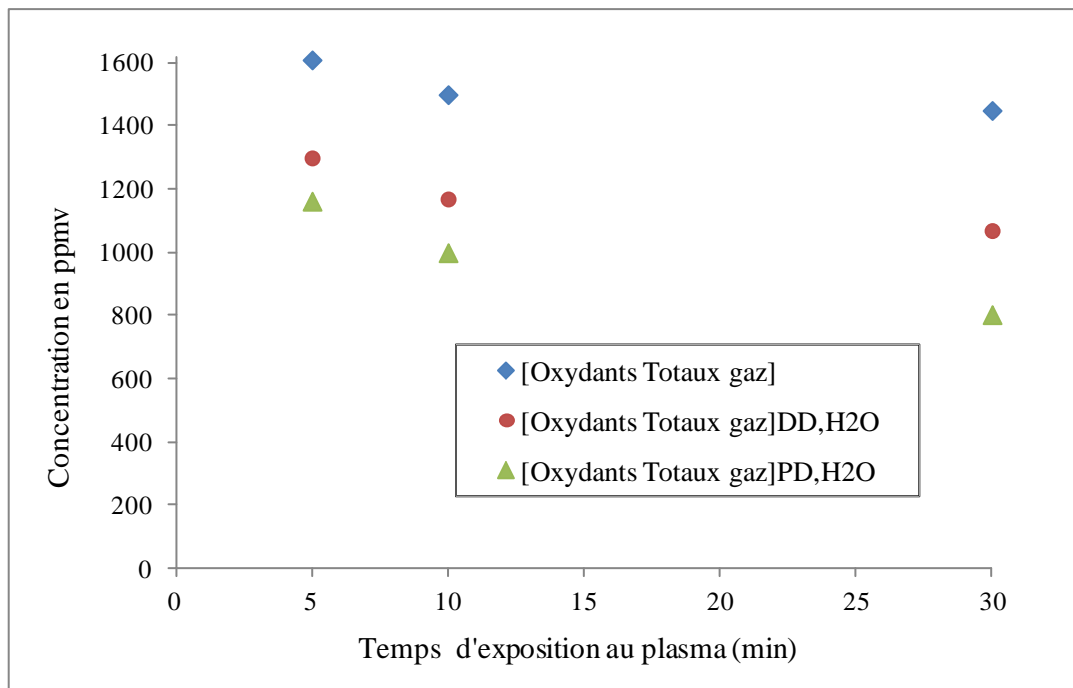


Figure IV-4 : Absorption des oxydants totaux dans les deux modes de traitement

Les résultats présentés sur les figures IV-2, IV-3 et IV-4 nous montrent que l'efficacité d'absorption n'est pas la même dans les deux modes de traitements utilisés. L'absorption de

l’ozone, des NOx et des oxydants totaux est nettement meilleure en mode PD qu’en mode de traitement DD à cause de la différence entre aires interfaciales gaz/liquide dans les deux modes de traitement utilisés.

S’agissant de l’absorption spécifique de chaque espèce, l’efficacité du transfert depuis la phase gaz vers la phase liquide a été calculée à partir des résultats obtenus en présence et en absence d’eau dans le réacteur selon la formule :

$$\text{Efficacité du transfert (\%)} = \frac{C_{\text{absence d'eau}}^{\text{gaz sortie}} - C_{\text{présence d'eau}}^{\text{gaz sortie}}}{C_{\text{absence d'eau}}^{\text{gaz sortie}}} \times 100$$

Les valeurs pour un temps de traitement égal à 10 minutes (temps pour lequel le régime permanent est atteint) sont présentées sur le tableau IV-4 :

Tableau IV-4 : Pourcentage des oxydants totaux, des NOx et de l’ozone gazeux transférés dans la phase liquide pour les deux modes de traitement (10 minutes de traitements)

Espèces réactives	Efficacité du transfert (DD mode)	Efficacité du transfert (PD mode)
O ₃	11	22
NOx	4.1	16
Oxydants totaux	22	33

Les valeurs présentées sur ce tableau montrent qu’en mode post décharge ou en mode décharge directe, le transfert des NOx est faible comparé à l’absorption de l’ozone et des oxydants totaux. L’efficacité du transfert de l’ozone est environ 3 fois supérieures et 1,5 fois supérieur à celui des NOx en modes DD et PD respectivement. Cette différence peut s’expliquer par le fait que les espèces considérées ont des solubilités différentes : He (Ozone) = 10⁻⁴ mol/m³.Pa, He (NO₂) = 7x10⁻⁵ mol/m³.Pa et He (NO) = 1,5x10⁻⁵ mol/m³.Pa et par des différences entre les vitesses de consommation de ces espèces en solution. En mode DD, la décomposition de l’ozone en solution par les radiations UV (Réaction IV-5) pourrait accélérer

son transfert de la phase gazeuse vers la phase liquide.

Comparé à l'absorption des NO_x et de l'ozone, le transfert des oxydants totaux de la phase gazeuse vers la phase liquide est nettement meilleur dans les deux modes de traitement utilisés : Pour un temps de traitement égal à 10 minutes, les efficacités de transfert sont de 22% et 33% respectivement en modes DD et en mode PD, soit 2 fois et 5 fois de plus que l'ozone et les NO_x en mode DD.

Cette différence pourrait s'expliquer par le fait que parmi les oxydants totaux se trouvent des espèces ayant une constante de Henry élevée comme le H₂O₂ ($H_e = 1382$) et/ou la présence des réactions en phase liquide qui consomment rapidement les espèces dissoutes.

En mode DD, la meilleure absorption des espèces oxydantes totales est due aux réactions supplémentaires qui consomment les espèces transférées qui peuvent avoir lieu en phase liquide. Ces réactions sont dues aux interactions avec les espèces à courte durée de vie transférées et/ou obtenue par l'apport de l'irradiation de la lumière ultraviolette (UV). Par exemple, des espèces dissoutes telles que le H₂O₂ peuvent subir une décomposition en présence du rayonnement ultraviolet suivant la réaction IV-3.

L'objectif de ce qui suit est la quantification dans la phase liquide des espèces issues de l'absorption des espèces gazeuse dans la solution.

IV.1.2.2.3. Détermination des espèces issues du transfert en phase liquide

Dans cette partie, les concentrations du H₂O₂, des oxydants totaux et des ions nitrates et nitrites ont été mesurées dans la solution. Pour ce qui est de l'ozone, la concentration maximale possible calculée à partir de la constante de partition gaz /liquide de Henry étant très faible (8×10^{-3} mmol/L), il n'a pas été possible de mesurer expérimentalement sa concentration en phase liquide.

Les résultats pour les deux modes de traitement sont récapitulés sur le tableau IV-5. L'erreur sur les mesures est de 5% en moyenne (valeurs représentant l'écart type entre les valeurs obtenues).

Tableau IV-5 : Concentration des espèces actives stables en phase liquide créées par la décharge plasma Glidarc (mode DD et mode PD)

Temps d'exposition au plasma (min)	Mode DD			Mode PD		
	5	10	30	5	10	30
H ₂ O ₂ (mM)	Nd*	Nd	0,02	Nd	Nd	0,004
NO ₂ ⁻ (mM)	0,014	0,017	0,013	0,015	0,025	0,01
NO ₃ ⁻ (mM)	1,7	2,67	5,62	2,32	3,7	12,08
Oxydants Totaux (mM)	0,975	1,6	1,9	0,35	0,75	1,4

Nd* : Non détecté

Il ressort de ce tableau que, dans les deux modes de traitements utilisés, le H₂O₂ ne peut être détecté qu'à partir de 30 minutes de traitement. Les concentrations obtenues sont respectivement de 0,02 mM et 0,004 mM en mode DD et PD. Ces résultats montrent que l'accumulation de H₂O₂ en solution est très faible. Ceci pourrait s'expliquer par la réaction qui peut exister entre le H₂O₂ et l'ion nitrite (réaction IV-13). En raison de la forte concentration des NO_x dans la phase gazeuse, les concentrations de HNO₂ en phase liquide peuvent être assez élevées pour empêcher le H₂O₂ de s'accumuler. Les résultats obtenus sur les concentrations des ions nitrates en solution, nous montrent que les valeurs sont de l'ordre de 1 mM dans les deux modes de traitement. Ce qui confirme l'hypothèse émise précédemment sur le comportement du H₂O₂ en solution. Ces résultats montrent également que la valeur de la concentration des ions nitrates obtenue en mode PD est supérieure à celle obtenue en mode DD, ceci en raison d'une surface spécifique plus élevée en mode PD comme évoqué dans le paragraphe IV.1.1.2.

Quelque soit le mode de traitement utilisé, la concentration des ions nitrites est très inférieure à la concentration des ions nitrates en solution. Ce résultat peut tout d'abord être dû au fait que l'acide nitreux formé est thermodynamiquement instable à pH < 2,6 [18]. En effet, au cours du traitement, le pH se stabilise rapidement autour de 2,5 (au bout de 5 minutes environ) comme le présente la figure IV-5.

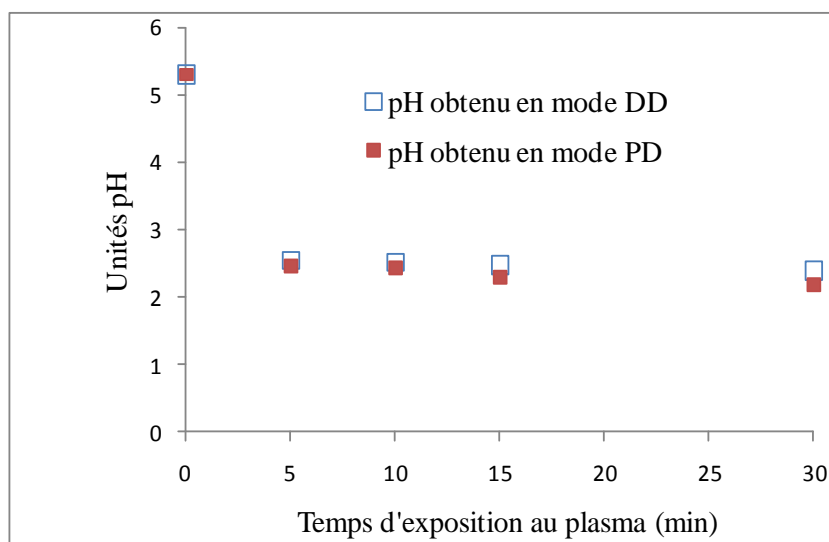
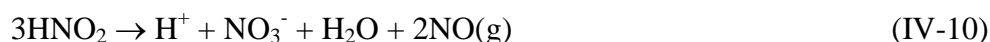
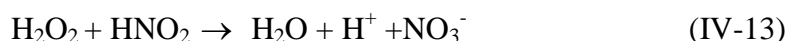
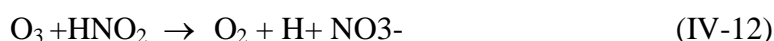


Figure IV-5 : Évolution du pH d'une solution d'eau distillée exposée au plasma dans les deux modes de traitement

Dans ces conditions, le HNO_2 (acide nitreux) se décompose rapidement en acide nitrique afin de former le NO_3^- .



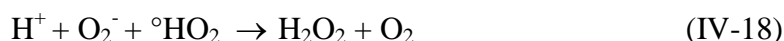
Cette décomposition peut être due également aux réactions ayant lieu avec des espèces oxydantes comme l' O_3 et le H_2O_2 [17] :



Le tableau IV-V nous enseigne également que les concentrations en oxydants totaux dans les deux modes de traitement sont élevées, de 0,35 à 1,9 mmol/L selon le mode de décharge et le temps de traitement. A l'inverse des résultats obtenus dans le cas des ions nitrates, les concentrations d'oxydants totaux sont plus élevées en mode DD qu'en mode PD, cela malgré que la surface spécifique est plus faible en mode DD. Ce résultat indique qu'en mode DD, les espèces réactives gazeuses à courte durée de vie (à l'instar du HO_2° , O°) et les radiations UV pourraient conduire à la formation d'espèces oxydantes supplémentaires dans la phase liquide, par exemple suivant les réactions (IV-16, IV-5 et IV-6) :



Une autre explication possible est la formation d'autres et/ou d'espèces oxydantes en concentrations plus élevées dans la phase gazeuse due à un apport supplémentaire de vapeur d'eau dans la langue du plasma par évaporation de la solution dans le mode DD. Cette dernière hypothèse pourrait également expliquer pourquoi la concentration du H_2O_2 est plus élevée en mode DD qu'en mode PD : en raison d'une humidité accrue dans la langue du plasma en mode DD, on pourrait former plus de H_2O_2 dans la phase gazeuse (réactions IV-17 et IV-18), ce dernier se transférant ensuite rapidement en solution dû à sa solubilité élevée ($1382 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{Pa}$).



IV.1.3. Efficacité d'élimination des polluants modèles dans les deux modes de traitement utilisés

La performance d'élimination des différents polluants modèles testés (le Phénol, le *p*CBA et le 1-Heptanol) dans les deux modes de traitements utilisés a été évaluée en termes de pourcentage d'élimination des polluants cibles. Ces pourcentages d'éliminations ont été obtenus par analyse HPLC pour le phénol et le *p*CBA et par la technique SPME/CG pour le 1-Heptanol. Les mesures ont été effectuées pour des densités d'énergie allant de 0 à $3,8 \cdot 10^5 \text{ J/L}_{\text{liquide}}$ (correspondant à temps de traitement de 0 à 30 minutes). Le pourcentage d'élimination du Carbone Organique Total (COT) des molécules cibles en solution a également été déterminé.

IV.1.3.1. Mode de traitement Décharge Directe (DD)

Les taux de conversion des trois polluants cibles (phénol, *p*CBA et 1-Heptanol) en mode DD sont présentés sur la figure IV-6.

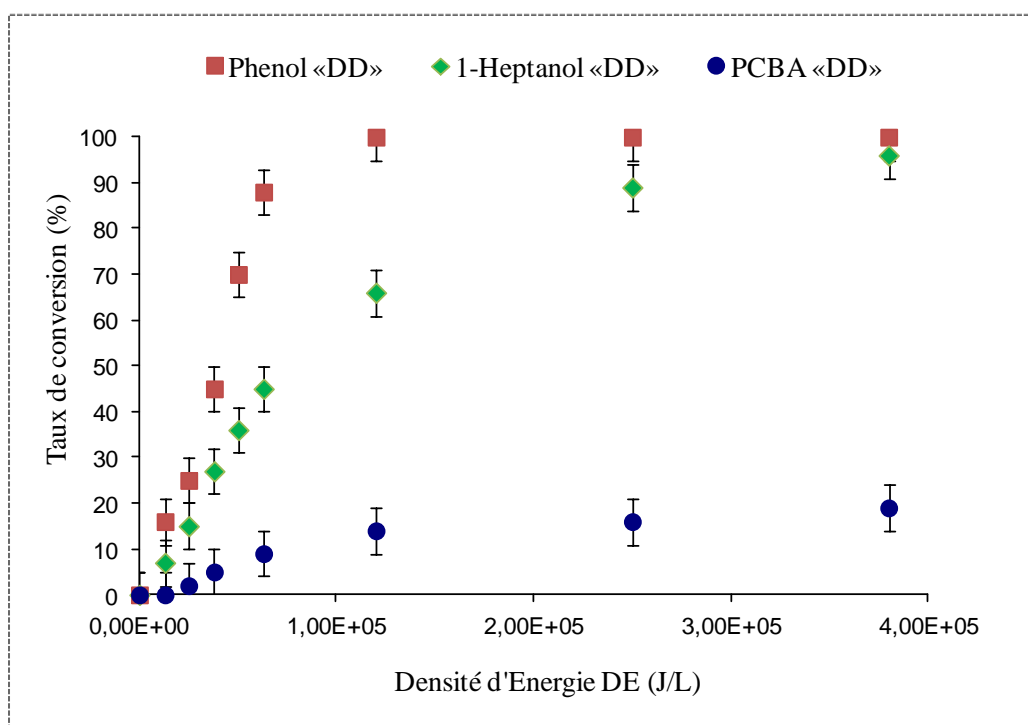


Figure IV-6 : Évolution du taux de conversion obtenu en mode DD des différentes molécules modèles en fonction de la Densité d'Énergie

Au vu de ces résultats, quelque soit le polluant cible utilisé, le taux de conversion augmente avec la densité d'énergie. Ce résultat est logique dans la mesure où la densité d'énergie est directement proportionnelle au temps de traitement. Cependant, le taux de conversion diffère d'un polluant à l'autre. Le phenol est le polluant le plus converti avec un taux d'élimination avoisinant 100% pour une densité d'énergie égale à $1,20 \times 10^5 \text{ J/L}_{\text{liquide}}$. Dans le cas du 1-Heptanol, le taux de conversion est faible comparé à celui du phenol : pour la même densité d'énergie ($1,20 \cdot 10^5 \text{ J/L}_{\text{liquide}}$), la valeur obtenue est de 36% contre 100% dans le cas du phenol. Enfin, le *p*CBA est le polluant le moins converti, avec 14% pour $1,20 \cdot 10^5 \text{ J/L}_{\text{liquide}}$. On obtient donc le classement suivant : Phenol \gg 1-Heptanol $>$ *p*CBA. Dans ce mode de traitement, on s'aperçoit que le polluant moyennement soluble est celui qui est éliminé le plus efficacement, suivi du polluant volatile et enfin, le polluant le plus soluble est le moins converti. A ce stade, la conversion des polluants dans le mode de traitement DD ne peut pas être entièrement liée à leurs solubilités.

IV.1.3.2. Mode de traitement Post Décharge (PD)

En mode post décharge, le gaz plasmagène est piégé dans un bulleur contenant la solution à

traiter. Dans ce mode de traitement, seules les espèces gazeuses à longue durée de vie sont à l'origine des mécanismes d'élimination du polluant. Les résultats concernant le taux de conversion des polluants cibles (Phenol, 1-Heptanol et le *p*CBA) sont présentés sur la figure IV-7.

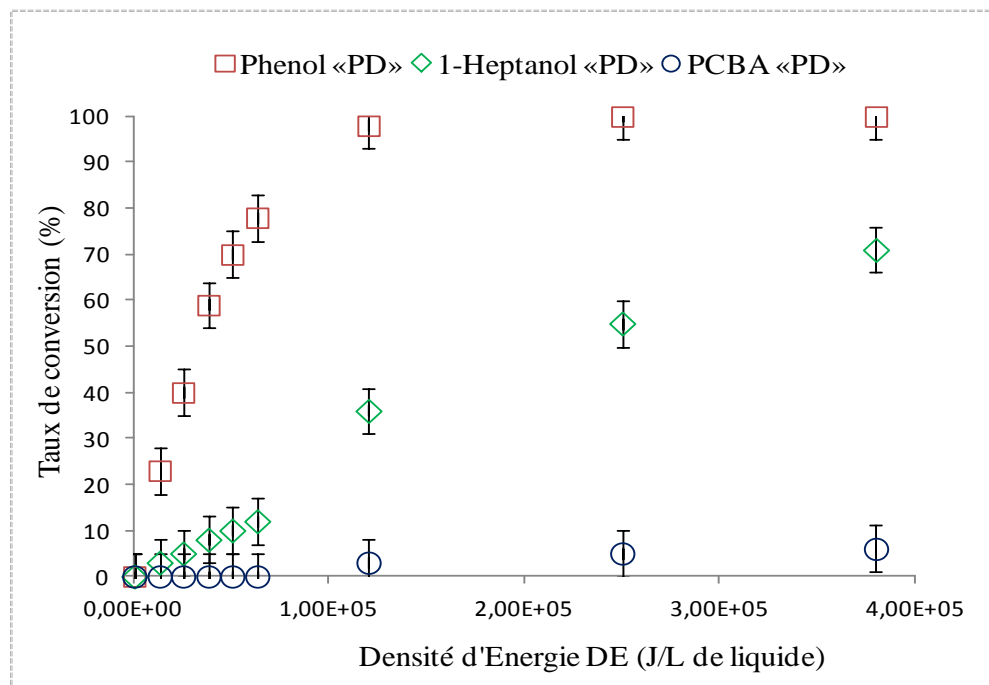


Figure IV-7 : Évolution du taux de conversion obtenu en mode PD de différentes molécules modèles (1- Phenol, Heptanol et PCBA en fonction de la Densité d'Énergie)

Comme dans le cas des résultats obtenus en mode décharge directe, la figure IV-7 nous montre que les résultats des taux de conversion des différents polluants cibles obtenus en mode post décharge augmente logiquement en fonction de l'énergie injectée. En termes de rendement d'élimination, les polluants peuvent être classés dans le même ordre que celui obtenu en mode DD : Phenol > 1-Heptanol >> *p*CBA. La figure IV-8 présente simultanément les taux de conversions des polluants obtenus dans les deux modes de traitement.

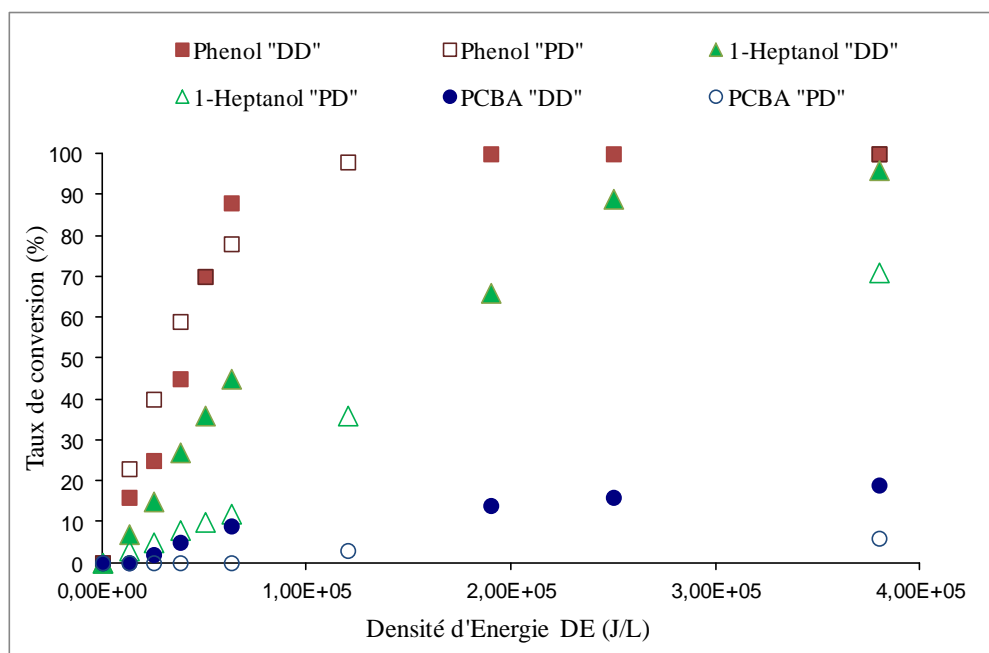


Figure IV-8 : Comparaison du taux de conversion obtenu dans les deux modes de traitement (DD et PD)

Dans les deux modes de traitement, les taux de conversion du phénol sont similaires. On avoisine 100% pour une densité d'énergie égale à $1,28 \cdot 10^5$ J/L_{liquide}. Ces résultats nous montrent le rôle prépondérant des espèces à longue durée de vie pour la conversion du phénol. S'agissant du 1-Heptanol, le taux de conversion obtenu en mode décharge directe est nettement plus élevé qu'en mode post décharge. Pour une densité d'énergie similaire ($1,28 \cdot 10^5$ J/L_{liquide}), le taux de conversion du 1-Heptanol en mode DD est quasiment le double de celui obtenu en mode PD. Dans le cas de l'heptanol, les espèces réactives à courte durée de vie créées par la décharge joueraient donc un rôle important dans les mécanismes d'élimination. Enfin le pCBA ne réagit quasiment pas en mode PD : on obtient 3% de conversion pour une densité d'énergie égale à $1,28 \cdot 10^5$ J/L_{liquide}. Les espèces stables majoritaires à longue durée de vie créées par la décharge ne réagiraient pas ou réagiraient très faiblement avec cette molécule. Pour mieux comprendre le mécanisme de conversion des polluants utilisés dans le réacteur Glidarc, nous avons mesuré le taux de conversion du COT en solution pour les différentes molécules.

IV.1.3.3. Élimination du Carbone Organique Total (COT)

La connaissance du taux de conversion du Carbone Organique Total des différents polluants

utilisés nous permet d'avoir des informations sur la minéralisation en phase liquide des molécules traitées ou sur l'importance du transfert des molécules initialement en phase liquide dans la phase gazeuse. Ces informations nous permettent de proposer des mécanismes de conversion pour les différents polluants, ce qui est nécessaire pour l'amélioration de l'efficacité du réacteur. Le ratio R est défini par [21] :

$$R(\%) = \frac{\text{Taux de conversion du COT}(\%)}{\text{Taux de conversion du polluant}(\%)} \times 100$$

En fonction des valeurs du ratio R, deux hypothèses sont envisageables :

- Si $R \approx 100$, deux cas peuvent se présenter :
 - la conversion est le résultat du transfert du polluant de la phase liquide vers la phase gazeuse (stripping).
 - la minéralisation des polluants est totale. Néanmoins, dans nos conditions expérimentales, la puissance injectée dans le réacteur ne permet pas d'oxyder totalement les polluants. La minéralisation totale des composés étant peu probable, seul le stripping peut dans ce cas expliquer une telle valeur de R.
- Si $R \ll 100$, le phénomène d'oxydation (conversion) se déroule en phase liquide et les produits d'oxydation restent en solution.

IV.1.3.3.1. Mode de traitement Direct Décharge (DD)

Les résultats concernant le taux de conversion du polluant et le taux de conversion du COT pour une Densité d'Énergie égale à $3,08 \times 10^5 \text{ J/L}_{\text{liquide}}$ (énergie à laquelle on obtient un taux de conversion du polluant élevé) obtenus en mode décharge directe sont présentés sur la figure IV- 9.

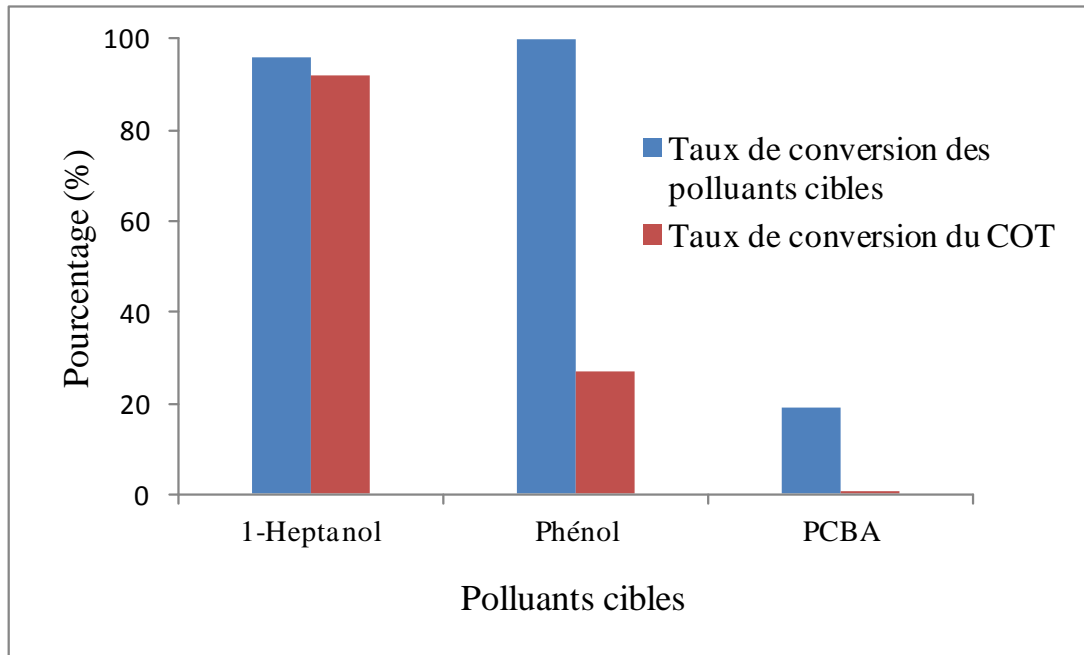


Figure IV-9 : Taux de conversion du COT des différents polluants obtenu pour une $DE= 3,08.10^5$ $J/L_{liquide}$ (mode DD)

Au regard des résultats présentés sur la figure 9, le taux de conversion du 1-Heptanol est sensiblement égal au taux de conversion du COT (environ 100%). Pour le phénol, le taux de conversion du COT (27%) est sensiblement inférieur au taux de conversion du polluant (100%). Enfin dans le cas du pCBA, la valeur du pourcentage de conversion du COT est très faible (< 0.40%).

La solubilité des différentes molécules est caractérisée par le coefficient de partage gaz / liquide de Henry, défini par la relation suivante :

$$H_s = \frac{C_{liquide}}{C_{gaz}}$$

Avec $C_{liquide}$ la concentration du soluté dans la phase aqueuse (mol/m^3) et C_{gaz} la concentration du soluté dans la phase gazeuse (mol/m^3). Plus la constante de Henry d'un composé est faible, plus sa solubilité est aussi faible et vice versa.

Sur la figure IV-10 sont présentés conjointement les constantes de Henry des différents polluants cibles et les rapports « R » calculés.

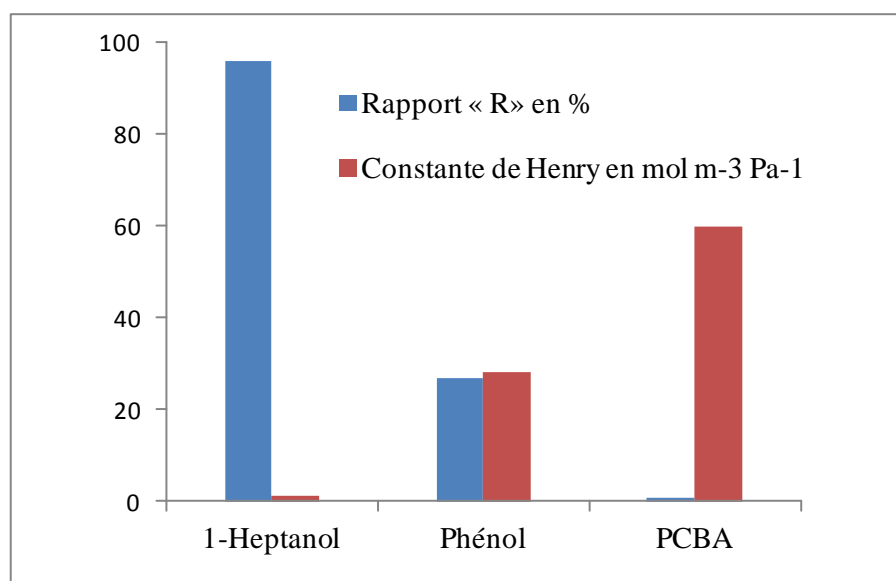


Figure IV-10 : Rapport « R » des polluants cibles pour une $DE = 3,08.10^5 \text{ J/L}_{\text{liquide}}$ et constantes de Henry en $\text{mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$ (mode DD)

Les résultats indiquent que le ratio R est corrélé avec la constante de Henry. Le polluant le plus volatil (constante de Henry faible) est celui caractérisé par le coefficient R le plus élevé ($R \approx 100$). La désorption du polluant de la phase liquide vers la phase gazeuse (stripping) pourrait donc expliquer l'élimination du 1-Heptanol. Dans le cas du pCBA qui est très soluble (Constante de Henry élevée), le rapport R est très faible, ce qui montre qu'une oxydation partielle se déroule en solution.

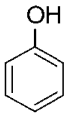
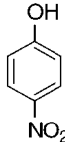
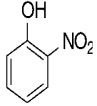
Enfin dans le cas du phénol qui est moyennement soluble, une valeur intermédiaire de 27% est obtenue pour R. Les hypothèses qui peuvent expliquer cette valeur du taux de conversion du COT sont les suivantes :

- Une partie du phénol se minéralise en CO et/ou en CO₂ (minéralisation partielle) dans la phase liquide.
- Une partie des produits d'oxydation du phénol est transférée de la phase liquide vers la phase gazeuse (cependant des produits d'oxydation sont généralement plus polaires et solubles).
- Une partie du phénol est transférée de la phase liquide vers la phase gazeuse.

Des analyses SPME/GC-MS ont permis d'identifier la nature de certains produits

d'oxydation. Les aires des pics des sous produits d'oxydation identifiés sont indiquées sur le tableau ci- dessous :

Tableau IV-6 : Aires des pics obtenus par analyse SPME/GC-MS de la solution du phénol traitée
(mode DD, $DE=3,08.10^5$ J/L_{liquide})

Formule développée des molécules	Nom scientifique	Aire du pic (μV. Min)	Constante de Henry (mol/m ³ .Pa)
	Phenol	49	28
	<i>p</i> -Nitrophénol	17408	2.6 x10 ⁴
	<i>m</i> -Nitrophénol	72	0,7

Le tableau ci-dessus présente les composés identifiés dans la solution de phénol après traitement. Le sous-produit majoritaire identifié est le *p*-nitrophénol. On trouve également du *m*-nitrophénol en plus petite quantité. Les deux sous produits obtenus ont des propriétés différentes : le *m*-nitrophénol est un composé très peu soluble, tandis que le *p*-nitro phénol qui est produit majoritairement est très soluble [4]. Des sous produits similaires (*p*-nitro phénol et *m*-nitrophénol) ont été également identifiés par Yan et al. [6] en traitant le phénol par le réacteur Glidarc gaz-liquide.

Considérant la forte solubilité du produit d'oxydation majoritaire, le *p*-nitrophénol, il convient de conclure que les sous produits d'oxydation du phénol ne sont pas assez volatiles pour être transférés de la phase liquide vers la phase gazeuse.

La présence des nitrophénols est également mise en évidence par l'apparition d'une coloration jaune dans les solutions exposées au plasma (figure IV-11a et IV-11b), couleur qui est observée aussi bien en mode DD qu'en mode PD et qui s'intensifie avec la durée du traitement.

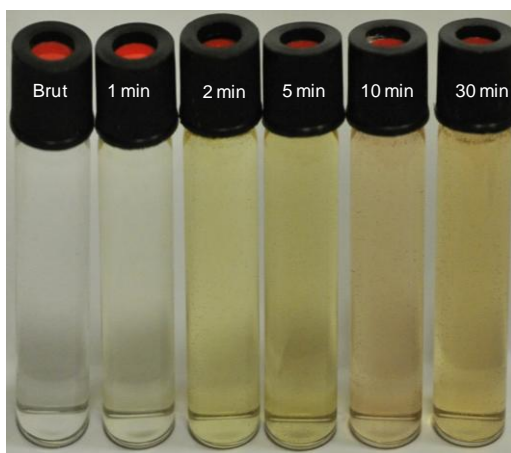


Figure IV-11a : Aspect visuel des solutions du phénol obtenues après

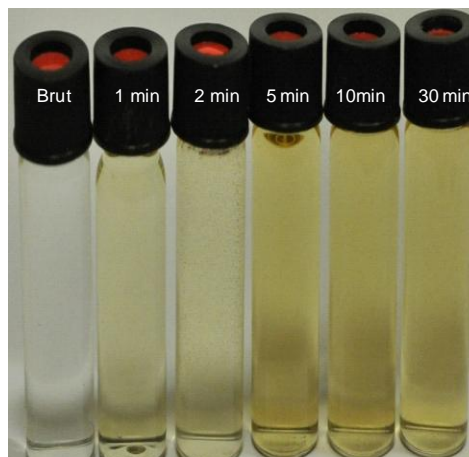


Figure IV-11b : Aspect visuel des solutions du phénol obtenues après traitement (mode PD)

IV.1.3.3.2. Mode de traitement Post Décharge (PD)

Les résultats du taux de conversion du COT obtenus en mode de traitement en post décharge sont similaires aux résultats obtenus en mode décharge directe comme le présente la figure IV-12 ci-dessous.

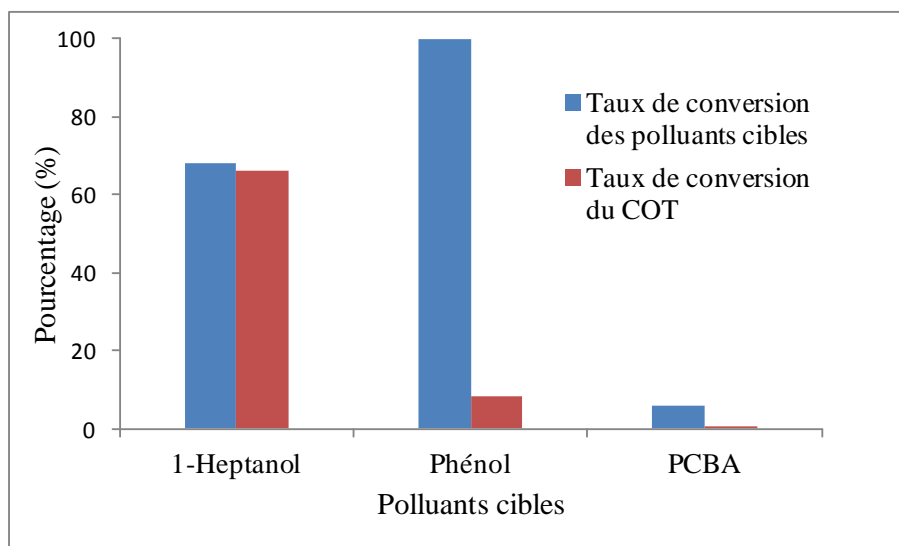


Figure IV-12 : Taux de conversion du COT des différents polluants obtenus pour une $DE = 3,08 \cdot 10^5 \text{ J/L}_{\text{liquide}}$ (mode PD)

En termes de pourcentage d'élimination du COT, le polluant le plus volatil est celui qui a le taux de conversion le plus élevé, suivi du phénol et du pCBA. Néanmoins, comparé à la

valeur obtenue en mode décharge directe, le taux de conversion du COT du phénol en mode PD est 3 fois inférieur à celui obtenu en mode DD. Le résultat obtenu en mode DD (27%), met en évidence l'influence des espèces réactives à courte durée de vie : ces espèces permettraient soit une minéralisation partielle du polluant traité par oxydation en phase aqueuse, soit un transfert partiel du polluant de la phase liquide vers la phase gazeuse. Le ratio R calculé pour différents polluants traité en PD mode est illustré sur la figure IV-13.

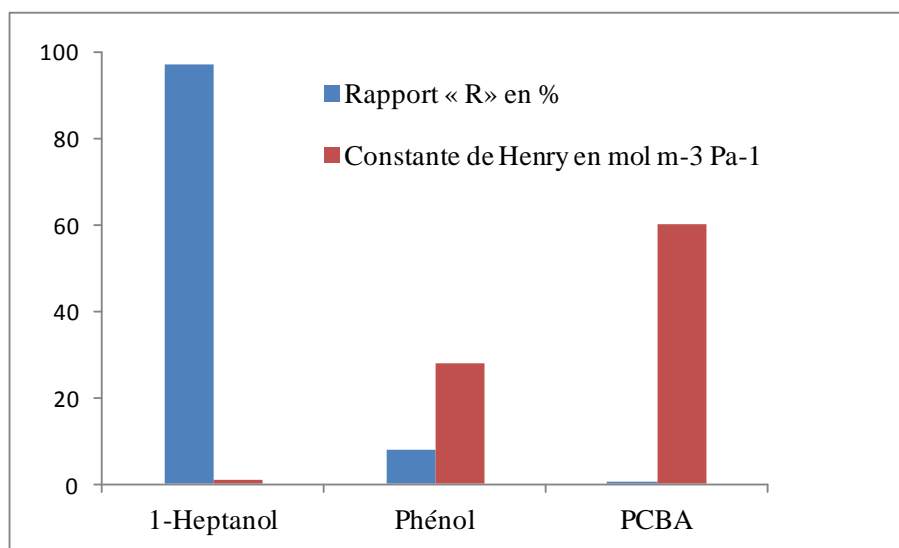


Figure IV-13 : Rapport « R » des polluants cibles pour une $DE = 3,08.10^5$ J/L et leurs constantes de Henry en $\text{mol m}^{-3} \text{Pa}^{-1}$ (mode DD)

Cette figure montre que le ratio « R » du 1-Heptanol avoisine les 100%. En mode DD comme en mode PD, le stripping du 1-Heptanol pourrait donc expliquer l'élimination de ce polluant. Dans le cas du Phénol et du pCBA, les valeurs du ratio « R » sont faibles. L'oxydation du pCBA et du Phénol dans ce mode de traitement a donc lieu essentiellement en solution.

Il convient de conclure pour cette première partie consacrée à la performance d'élimination des polluants cibles que le mécanisme prévisionnel d'élimination de ces polluants diffère d'un polluant à l'autre :

- Pour le cas du 1-Heptanol en mode DD ou en mode PD, les résultats du ratio « R », avoisinant les 100 % calculés, il est possible d'affirmer que l'élimination de ce polluant est due à son transfert de la phase liquide vers la phase gazeuse. Pour mieux comprendre quels sont les paramètres influençant ce transfert, les résultats obtenus en stripping simple et en

stripping + décharge dans les deux modes de traitements utilisés ont été comparés (figure IV-14).

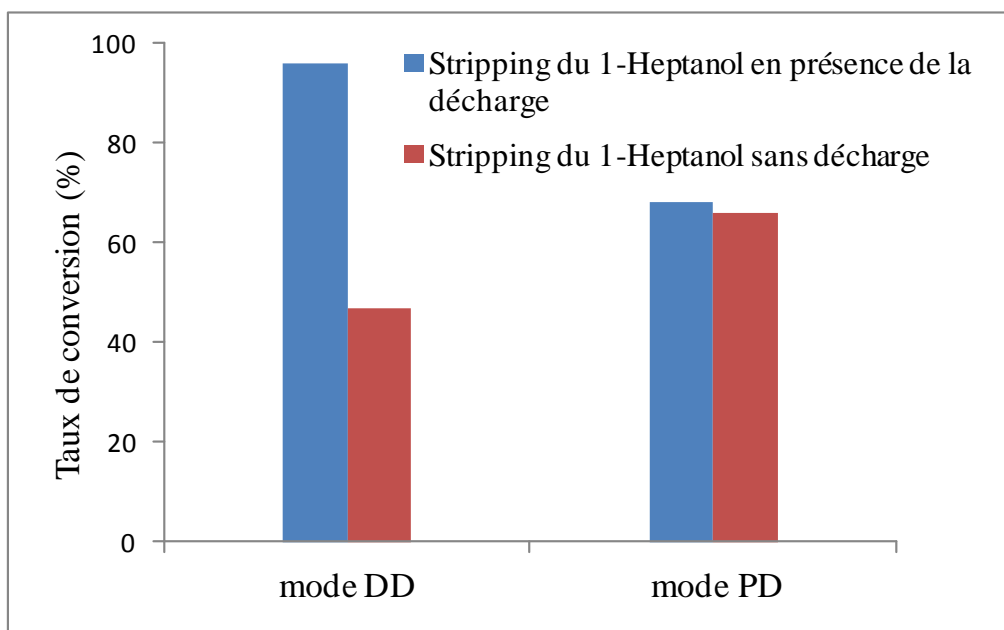


Figure IV-14 : Comparaison du stripping du 1-Heptanol avec décharge et sans décharge dans les deux modes de traitement utilisés ($DE=3,08.10^5$ J/L_{liquide})

Cette figure nous montre tout d'abord que les résultats sur le stripping simple dans les deux modes de traitement différent l'un de l'autre. Le 1-Heptanol se strippe mieux en mode post décharge qu'en mode décharge directe, cette différence observée est une preuve supplémentaire du meilleur transfert de matière dans le mode PD que dans le mode DD. Cette figure nous montre également qu'en mode PD, le taux de conversion du polluant est le même pour le stripping simple et pour le stripping en présence de la décharge. Ces résultats indiquent que les espèces à longue durée de vie en phase gazeuse n'influencent pas le mécanisme de transfert liquide/gaz. En revanche, en mode DD les résultats sont différents, le taux de conversion obtenu pour un stripping avec décharge est le double du celui obtenu avec un stripping simple. Au vu de ces résultats, le mécanisme suivant peut être proposé en mode DD : la présence d'une réaction en phase gazeuse avec les espèces à courte durée de vie (comme le OH° et le O°) de la décharge accélère le transfert du 1-Heptanol de la phase liquide vers la phase gazeuse. Les valeurs élevées des constantes cinétiques à 298 K des réactions en phase gazeuse entre les espèces OH° et O° d'une part, et un composé de la même famille que le 1-Heptanol, le Butanol d'autre part, (5.1×10^9 L.mol⁻¹.s⁻¹ pour le OH° [19] et

$7.3 \times 10^7 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ pour le O° [20]) sont en accord avec cette hypothèse. Le mécanisme d'élimination de 1-Heptanol peut être qualifié donc de « désorption réactive».

- Dans le cas du phénol, le taux de conversion dans les deux modes de traitement étant le même, les espèces réactives à longue durée de vie comme l'ozone et les NO_x pourraient être en majeure partie responsables de son élimination. La couleur jaune des solutions de phénol après traitement et les analyses GC-MS sur ces solutions nous indique par ailleurs la réactivité accrue des espèces azotées avec le phénol.

Par contre, les résultats du rapport « R » dans les deux modes de traitement ne sont pas identiques : la valeur obtenue en mode décharge directe (27%) est supérieure à la valeur obtenue en mode post décharge (8%). En mode PD, l'élimination du phénol se déroule en solution en présence des espèces à longue durée de vie. Par contre en mode DD, vu ce qui précède, une partie du phénol pourrait subir une désorption réactive et/ou être oxydé en solution par des espèces à courtes durées de vie.

- Dans le cas du *p*CBA, le rapport R étant très faible dans les deux modes de traitement utilisés, l'oxydation du *p*CBA a lieu exclusivement en solution. D'autre part, la comparaison entre les deux modes de traitement montre que le taux de conversion est bien meilleur en mode DD (%) qu'en mode PD (%), indiquant le rôle crucial des espèces réactives à courte durée de vie dans l'oxydation du *p*CBA.

IV.1.3.3. Étude de l'absorption des espèces à longue durée de vie (O_3 et NO_x en présence des polluants cibles en solution

Les espèces réactives à longue durée de vie et à courte durée de vie peuvent réagir soit directement avec les molécules polluantes, soit en se dissociant pour former d'autres espèces réactives. Par exemple, le H_2O_2 peut se dissocier en présence des radiations UV pour former le radical OH° . Pour comprendre le rôle des espèces actives dans l'élimination des différents polluants organiques utilisés, nous avons étudié l'influence de la présence des réactions sur le transfert des espèces de la phase gazeuse vers la phase liquide. Les mesures des espèces dans le gaz en sortie du réacteur ont été réalisées dans un premier temps en présence d'eau distillée dans le réacteur et dans un second temps en substituant l'eau distillée par des solutions

contenant les différents polluants utilisés (présence d'une éventuelle réaction en phase liquide dû à la présence du polluant). Nous présentons ici les résultats concernant l'influence de la présence du polluant en phase liquide sur le transfert des espèces gazeuses à longue durée de vie (NO_x et O₃). Les résultats obtenus sont regroupés suivant le mode de traitement et la nature des espèces mesurées (NO_x et O₃).

IV.1.3.3.1. Absorption de l'ozone et des NO_x en mode DD et en mode PD

En ce qui concerne l'ozone, les variations de sa concentration dans le gaz en fonction des polluants cibles utilisés pour différent temps de traitements dans les deux modes de traitement sont présentées sur les figures IV-15 et IV-16.

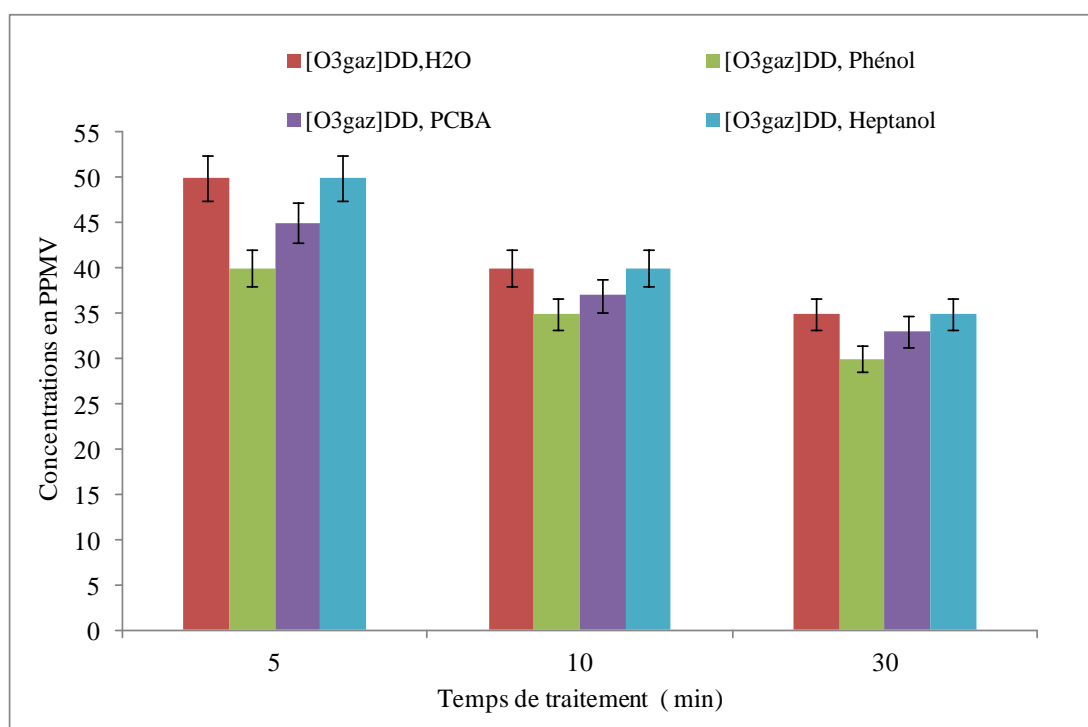


Figure IV-15 : Variation de la concentration d'ozone dans le gaz en sortie du réacteur en fonction des polluants utilisés (en mode DD)

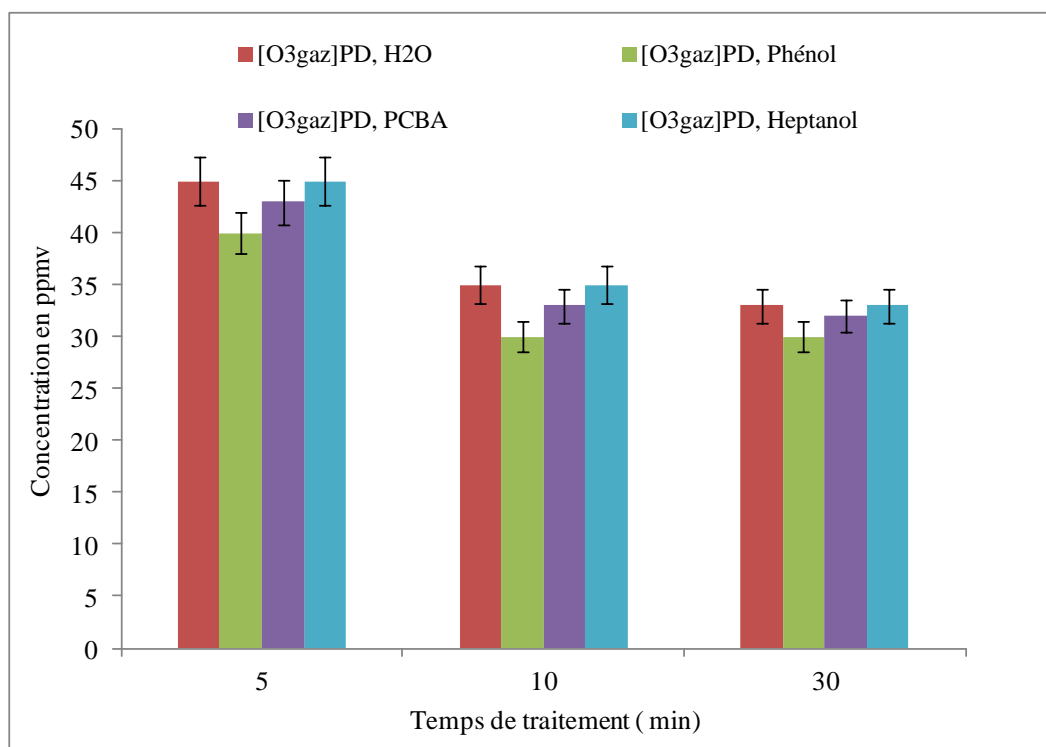


Figure IV-16 : Variation de la concentration d’ozone dans le gaz en sortie du réacteur en fonction des polluants utilisés (en mode PD)

Les figures IV-15 et IV-16 nous montrent que lorsque l’eau distillée est remplacée par des solutions contenant des polluants, les concentrations d’ozone mesuré dans le gaz en sortie du réacteur tout au long du temps de traitement sont de 0 à 20% inférieures à la concentration obtenue en présence d’eau distillée dans le réacteur. Dans les deux modes de traitement, la concentration la plus faible est obtenue en présence du phénol dans la solution, et la plus élevée dans le cas où le 1-Heptanol est présent en solution. Dans ce dernier cas, la concentration de l’ozone mesurée dans le gaz en sortie du réacteur est identique à celle obtenue en présence de l’eau distillée dans le réacteur. Ce résultat indique que le 1-Heptanol n’influence pas le transfert de l’ozone. En revanche, les résultats obtenus dans le cas du phénol et du *p*CBA nous montrent la présence de nouvelles réactions chimiques qui consomment l’ozone dissout dans la solution, ce qui améliore le transfert de l’ozone de la phase gazeuse vers la phase liquide. La diminution de l’écart entre la concentration mesurée en présence d’eau distillée et la concentration mesurée en présence des polluants au cours du traitement peut être expliquée par la diminution de la concentration du polluant cible en solution. Au final, les résultats obtenus sont en accord avec les constantes cinétiques des

réactions directes entre l’ozone et les trois polluants considérés : $k_{\text{phenol}} = 10^6 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1} > k_{\text{PCBA}} = 0.15 \text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1} > k_{\text{heptanol}} < 0.08 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [12, 21].

D’une manière générale cependant, les réactions en solution entre l’ozone et les molécules polluantes dans les deux modes de traitement utilisés n’influence pas drastiquement le transfert de l’ozone de la phase gazeuse vers la phase liquide.

Pour ce qui est des oxydes d’azotes, les résultats obtenus dans les deux modes de traitement sont présentés sur les figures IV-17 et IV-18.

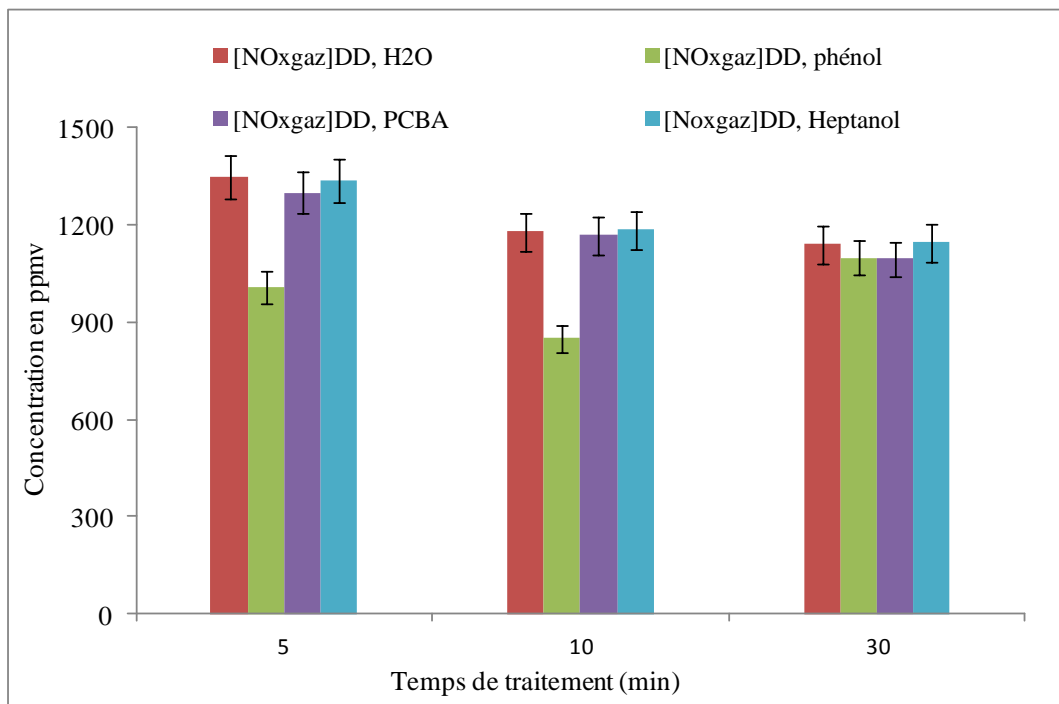


Figure IV-17 : Variation des oxydes d’azote dans le gaz en sortie du réacteur en fonction des polluants utilisés(en mode DD)

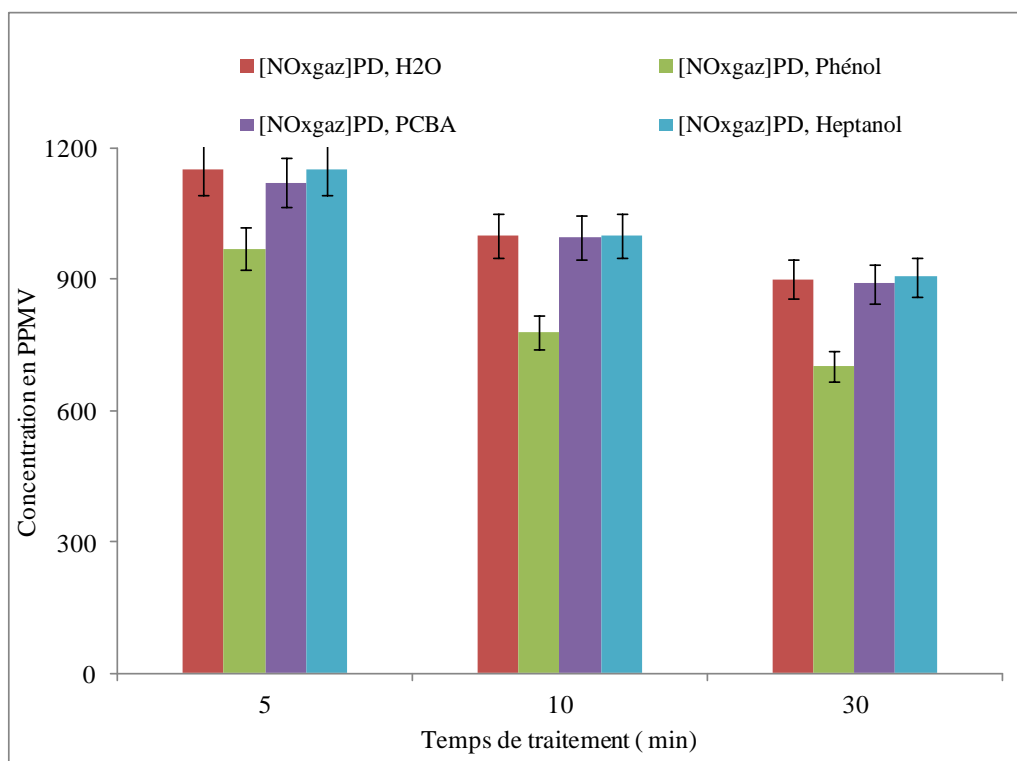


Figure 18 : Variation des oxydes d'azote dans le gaz en sortie du réacteur en fonction des polluants utilisés (en mode PD)

En présence du 1-heptanol et du *p*CBA et dans les deux modes de traitement, les concentrations de NO_x mesurées dans le gaz en sortie du réacteur sont presque identiques à celles obtenues en présence d'eau distillée. Cela montre que ces deux molécules n'ont pas d'incidence sur le transfert des NO_x. Néanmoins, les résultats obtenus en présence du phénol ne sont pas similaires à ceux obtenus dans de l'eau distillée. Pour des temps de traitement égaux à 5 et 10 minutes, les concentrations de NO_x obtenues en présence du phénol dans le réacteur diminuent respectivement de 25% et 28% en mode DD et de 16 % et 22% en mode PD par rapport à la concentration obtenue en présence d'eau distillée. Ce résultat indique que les NO_x pourraient réagir fortement avec le phénol dans la phase liquide.

En mode DD, le phénomène d'accélération du transfert des oxydes d'azote du gaz vers le liquide est observé uniquement à 5 et 10 minutes. En revanche, à 30 minutes la concentration en NO_x est proche de la concentration obtenue en présence d'eau distillée dans le réacteur. Ceci peut être expliqué par le fait qu'il n'y a plus de phénol dans la solution après 10 minutes de traitement. En l'absence de phénol, il n'y a plus de consommation des NO_x par réaction avec le phénol et donc le transfert des NO_x de la phase gazeuse vers la phase liquide diminue fortement.

Pour confirmer la réactivité entre le phénol et les espèces gazeuses réactives azotées, la concentration en ions nitrate a été mesurée dans de l'eau distillée et dans des solutions de phénol et de *p*CBA traitées pendant 30 minutes (figure IV-19).

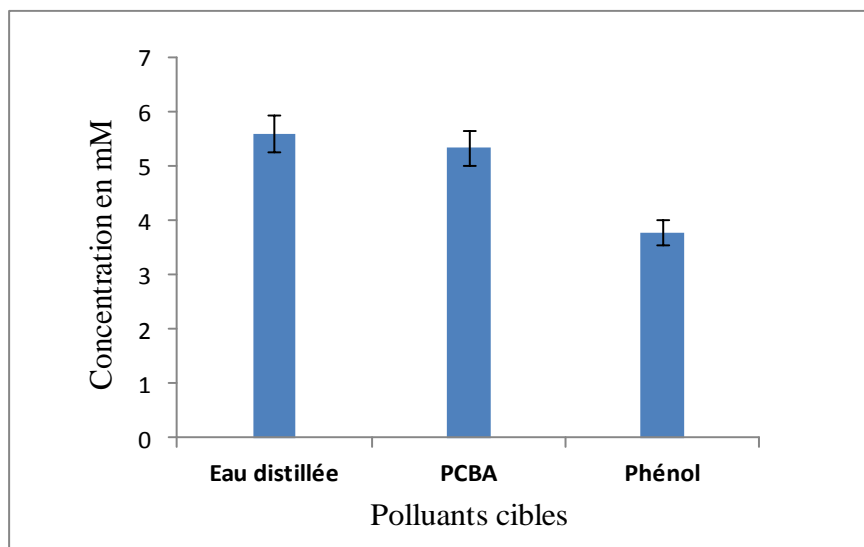


Figure IV-19 : Variation de la concentration des ions Nitrates en fonction de la nature de la solution traitée (DD mode, $DE = 3,8 \cdot 10^5 \text{ J/L}_{\text{liquide}}$)

Les résultats montrent que la concentration en ions nitrates dans la solution contenant le PCBA est quasiment la même (5,34 mM) que celle obtenue dans de l'eau distillée (5,6 mM), ce qui confirme que le *p*CBA ne réagit pas avec les espèces réactives azotées. Par contre, dans le cas de la solution de phénol, la concentration en ions nitrates est inférieure à celle obtenue dans de l'eau distillée. Cette diminution pourrait s'expliquer par la consommation d'une partie des espèces azotées par les molécules de phénol pour former les produits organo-azotés (nitro-phénols) identifiés précédemment. Pour confirmer cette hypothèse, la concentration des ions nitrites dans une solution du phénol a été mesurée pour différents temps de traitement (figure IV-20).

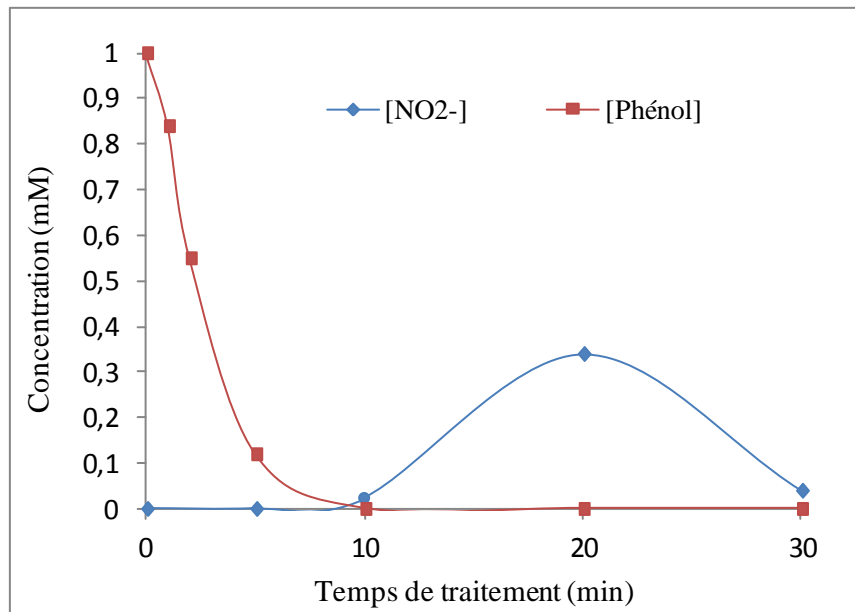


Figure IV-20 : Évolution de la concentration en ions nitrites dans des solutions d'eau distillée et du phénol en fonction du temps de traitement

Cette figure montre que pendant les 10 premières minutes du traitement, la concentration en ions nitrites est nulle. Parallèlement, la concentration de phénol dans la solution diminue régulièrement jusqu'à ce qu'elle atteigne zéro à 10 minutes de traitement ($ED = 1,26 \times 10^5$ J/L_{liquide}). Au-delà de ce temps, la concentration en ions nitrite augmente pour atteindre 0,35 mM à 20 minutes. Puis elle diminue pour devenir nulle à nouveau à 30 minutes. En comparant l'évolution de la concentration d'ions nitrites à celle du phénol en solution tout au long du traitement, on peut supposer que les nitrites ou les oxydes d'azotes responsables de la formation des nitrites sont immédiatement consommés par les molécules de phénol présentes en solution : L'interaction entre des espèces réactives azotées et les molécules du phénol est donc confirmée. Quant à la diminution des ions nitrite après 20 minutes, elle pourrait être due à l'instabilité de l'acide nitreux (HNO_2) dans la solution.

Il convient de conclure pour cette partie : en mode décharge directe et/ou en mode post décharge, le phénol pourrait réagir avec l'ozone et les espèces azotés et le pCBA avec l'ozone uniquement. En revanche, la réactivité du 1-Heptanol avec l'ozone et les espèces azotées apparaît négligeable.

IV.1.4. Proposition de mécanismes de conversion

En se basant sur les résultats obtenus dans la partie expérimentale, des hypothèses concernant le mécanisme d'élimination de chaque polluant cible sont proposées.

Concernant le 1-Heptanol, le mécanisme par **désorption réactive** peut expliquer son élimination comme présenté sur la figure ci-dessous :

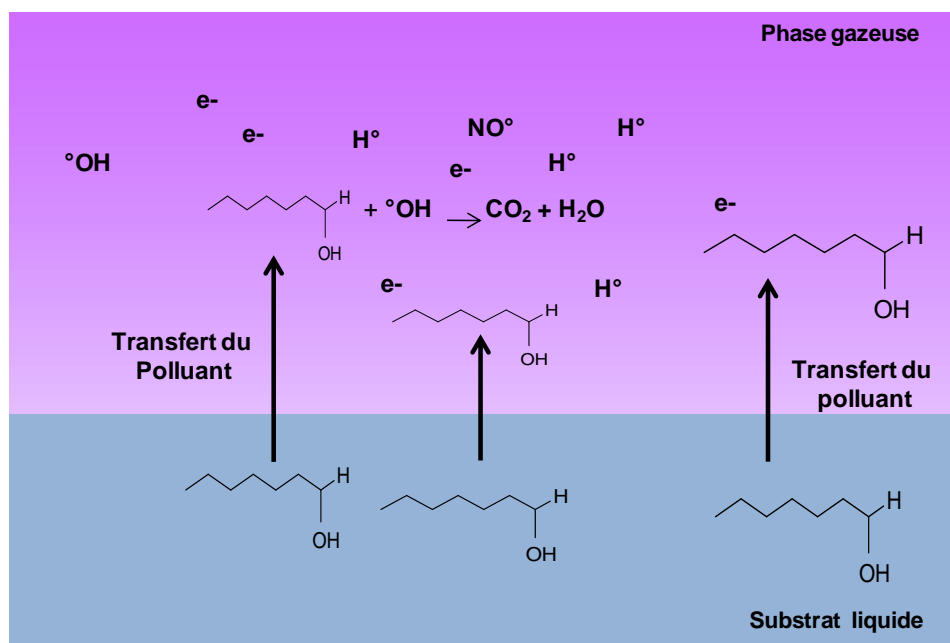


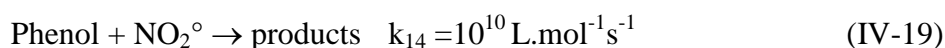
Figure IV-21 : Mécanisme de conversion du 1-Heptanol en phase plasma Glidarc

Dans le cas du phénol, deux mécanismes pourraient coexister :

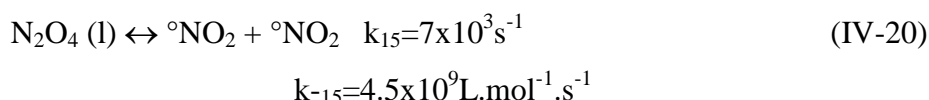
Une partie du phénol est éliminé par un mécanisme de désorption réactive similaire à celui proposé dans le cas de l'heptanol.

Pour le mécanisme se déroulant en solution, les résultats sur l'absorption des espèces gazeuses à longue durée de vie ont montré que lorsque le phénol est présent dans la solution, le transfert de la phase gazeuse vers la phase liquide de l'ozone et des NO_x est accru. Dans le cas de l'ozone, ce résultat peut être expliqué par la réaction rapide entre l'ozone et du phénol ($k = 10^6 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Concernant les espèces azotées (NO_x), leur rôle dans la dégradation du phénol a été confirmé par la couleur jaune des solutions du phénol après le traitement et l'identification par les analyses GC-MS de composés nitrés (par exemple nitrophénol). Il est connu que la nitration du phénol peut être accomplie en présence d'acide nitrique ou d'acide

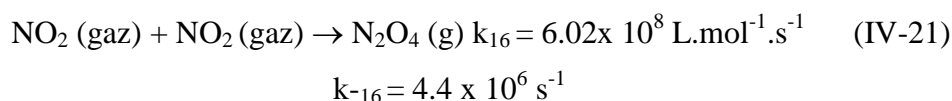
nitreux à température ambiante [22]. Pour élucider le mécanisme de nitration du phénol, des expériences consistant à ajouter l'acide nitrique et / ou l'acide nitreux dans une solution de phénol ont été effectuées. Ces expériences ont montré que les concentrations d'acides nitrique et nitreux obtenus au cours du traitement par décharge d'arc glissant (de 1,7 à 12 mmol/L) sont trop faibles pour que de telles réactions puissent se dérouler. Toutefois, d'autres résultats expérimentaux ont montré que pendant le traitement, l'ion NO_2^- ne pouvait pas être détecté tant qu'il y a présence de molécules de phénol en solution. L'ion NO_2^- ne réagissant pas directement avec le phénol, l'absence de cet ion dans la solution du phénol pourrait donc être due, à la formation d'une espèce azotée intermédiaire qui est consommé par le phénol au lieu d'être convertie en NO_2^- . Les radicaux $^\circ\text{NO}_2$ ont été identifiés comme des espèces qui peuvent réagir fortement avec le phénol pour former des composés nitrés [14, 16,17] :



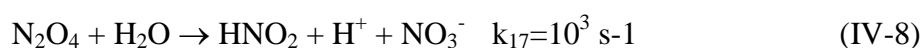
La voie réactionnelle aboutissant à la formation du radical $^\circ\text{NO}_2$ en solution est la dissociation du N_2O_4 suivant la réaction :



Le N_2O_4 dissout en phase liquide proviendrait de la dimérisation du NO_2 en phase gazeuse suivant la réaction :



Une fois le N_2O_4 formé en phase gazeuse, il est capable de se transférer aisément de la phase gazeuse vers la phase liquide à cause de sa constante de Henry ($H_e = 1,6 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^3 \cdot \text{Pa}$). En solution, le N_2O_4 et le radical $^\circ\text{NO}_2$ générés peuvent aussi réagir respectivement avec les molécules d'eau et les ions O_2^- pour former entre autre l'ion nitrite [17] :



La présence d'une réaction entre le radical $^\circ\text{NO}_2$ et le phénol ne permettrait pas aux réactions IV-8 et IV-22 de se produire, expliquant l'apparition des ions nitrites une fois seulement qu'il n'y a plus du phénol dans la solution.

Au final, dans le cas du phénol : l'ozone et le radical $^\circ\text{NO}_2$ pourraient être responsables de son oxydation en solution. La figure IV-22 récapitule l'ensemble du mécanisme de conversion proposé.

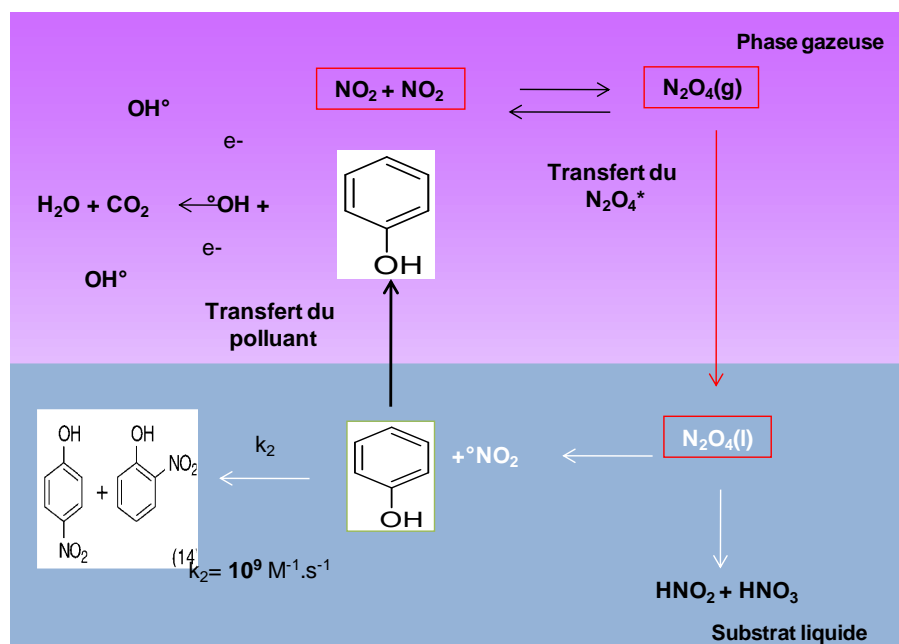


Figure IV-22 : Mécanisme probable de la conversion du phénol en phase plasma Glidarc

S'agissant du *pCBA*, les résultats expérimentaux ont montré que :

- l'oxydation de ce polluant se déroule en solution (valeur du ratio R peu élevée).
- le taux de conversion est nettement meilleur en mode DD qu'en mode PD (< 5%)
- quelque soit la configuration, le transfert de l'ozone en phase liquide est légèrement accéléré en présence du *pCBA* dans la solution. En revanche le *pCBA* n'a aucune influence sur le transfert des oxydes d'azote.

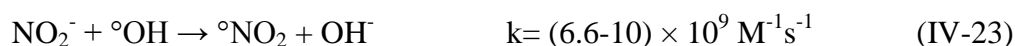
Ces résultats indiquent que les espèces à longue durée de vies telles que l' O_3 et les NO_x ne sont pas capables d'oxyder efficacement le *pCBA*. L'oxydation du *pCBA* pourrait donc être initiée principalement par les espèces très réactives à courte durée de vie générées en solution. Le radical OH° est l'exemple idéal de ces espèces : il n'est pas sélectif et réagit fortement avec presque tous les polluants organiques. Différents mécanismes peuvent favoriser la formation des radicaux OH° dans la solution :

- En raison de l'utilisation d'air humide comme gaz plasmagène, les radicaux OH° pourraient être détecté dans la langue du plasma [23]. Leur absorption est probable en raison de leur grande valeur de la constante de Henry ($\text{He} = 88 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{Pa}$).
- les radicaux $^\circ\text{OH}$ peuvent également être produits en phase liquide par photolyse de

certaines espèces réactives dissoutes à longue durée de vie comme l’ozone, le H₂O₂ et HNO₂ suivant les réactions :



Dans notre cas, une production insuffisante des radicaux [°]OH dans la solution peut expliquer le faible taux de conversion du *p*CBAA obtenu. Cependant, le problème pourrait aussi provenir des réactions qui peuvent exister entre les radicaux [°]OH et les des composés autres que les polluants organiques cibles. Par exemple, les radicaux OH[°] peuvent être consommés très rapidement par réaction avec des ions nitrite dans la solution [14, 24, 25] :



La présence de fortes concentrations des NO_x dans la phase gazeuse peut donc empêcher la production des radicaux [°]OH dans la phase liquide et influencerait drastiquement l’efficacité du procédé.

Le mécanisme de conversion du *p*CBAA proposé est schématisé sur la figure ci-dessous.

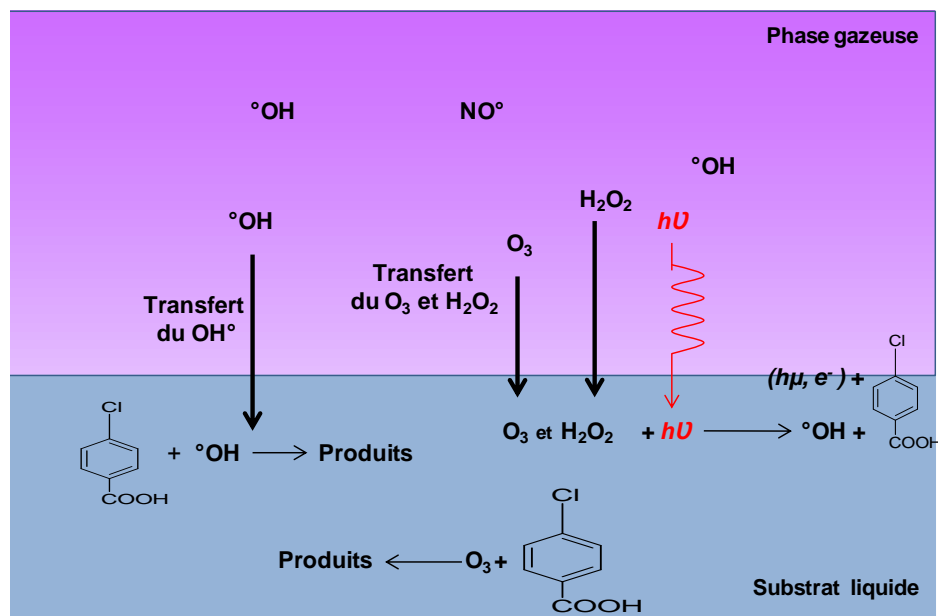


Figure IV-23 : Mécanisme probable de la conversion du *p*CBAA en phase plasma Glidarc

Conclusion sur le procédé Glidarc

La caractérisation des espèces stables, leur transfert dans la phase liquide et l'étude de mécanisme de conversion des polluants modèles dans le procédé GLIDARC ont été étudiés dans cette partie.

Il ressort donc dans ce procédé que, les espèces gazeuses majoritairement produites dans la décharge sont les espèces azotées au dépend de l'ozone. L'ordre de facilité d'élimination dans les deux modes de traitement (DD et PD) est le même : phénol>1-Heptanol>>pCBA. Le phénol est le polluant qui se converti le plus facilement, suivi du 1-Heptanol et le pCBA. L'ordre de conversion obtenu s'explique par la nature et la réactivité des polluants avec les espèces réactives créées par la décharge. Cette différence de conversion des polluants nous a permis de proposer les mécanismes suivant :

- Pour le 1-Heptanol, la désorption réactive est responsable de son élimination
- Pour le pCBA, le mécanisme se déroule en phase liquide en présence d'espèces à courte durée de vie comme le radical OH°.
- Enfin, pour le phénol les deux mécanismes coexistent. Néanmoins pour le mécanisme se déroulant en solution, les NOx et de l'ozone contribuent également à l'oxydation du phénol.

IV.2. Étude des mécanismes de conversion des polluants dans le réacteur DBD à film tombant

IV.2.1. Résultats préliminaires et optimisation des paramètres

Comme mentionné dans la partie Glidarc, l'efficacité d'un procédé nécessite une optimisation de certains paramètres. Ces paramètres varient d'une décharge à l'autre et selon la configuration du réacteur. Dans le réacteur DBD à film tombant, l'épaisseur du film liquide, qui dépend du débit de liquide, joue un grand rôle sur l'amorçage de la décharge, l'obtention d'une décharge uniforme et sur le transfert de matière des espèces réactives créées par la décharge. En outre, le débit gazeux peut également influencer la thermique de la décharge en évacuant la chaleur par convection. Plus le débit est fort, plus le transfert de chaleur par

convection est important et moins les températures de la paroi du réacteur et du film liquide sont élevées. La figure IV-24a présente l'évolution du taux de conversion du phénol en fonction du débit de la solution à traiter pour une puissance égale à 12,6W. Ces mêmes résultats sont présentés en fonction de la densité d'énergie sur la figure IV-24b.

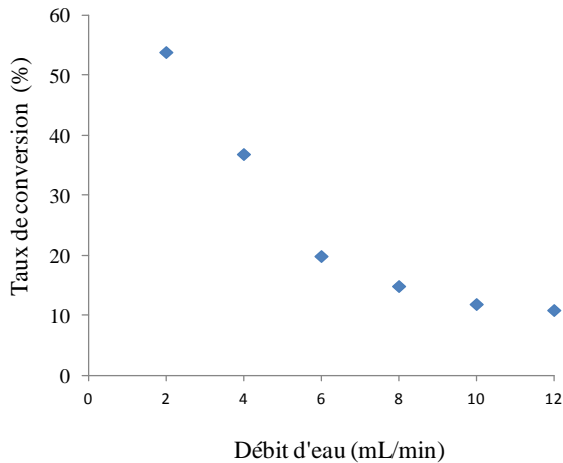


Figure IV-24a. Évolution du taux de conversion du phénol en fonction du débit d'eau (puissance 12,6W)

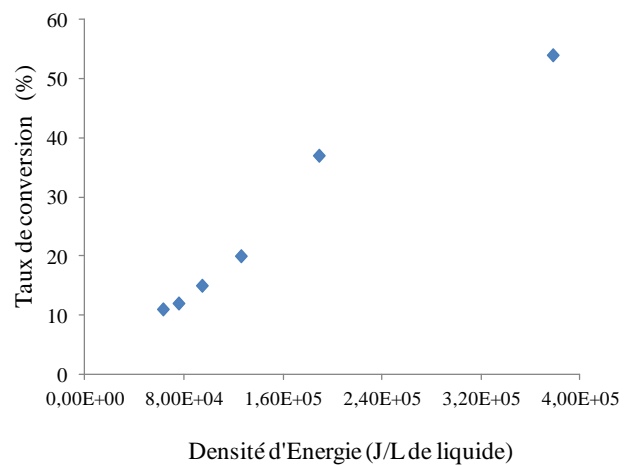


Figure IV-24b. Évolution du taux de conversion du phénol en fonction de la Densité d'Énergie (puissance 12,6 W, débit variant de 2 à 12ml/min)

La figure IV-24a nous montre que le taux de conversion diminue quand le débit d'eau augmente et que l'évolution du taux de conversion en fonction du débit n'est pas linéaire. Le taux de conversion a été ensuite tracé en fonction de la densité d'énergie (figure IV-24b). Cette fois ci on observe une évolution globalement linéaire du taux de conversion avec la densité d'énergie. Dans la gamme de débits testée, le taux de conversion est donc directement proportionnel à l'énergie injectée par litre d'eau traitée. Ces résultats montrent que dans ces conditions, l'épaisseur du film n'est pas à priori un paramètre limitant pour le transfert de matière. Dans ce qui suit les expériences seront effectuées avec un débit d'eau égal à 6ml/min.

Le choix du débit gazeux est aussi un paramètre important pour l'optimisation du réacteur. Le débit d'air peut tout d'abord modifier l'aspect du film liquide. Par exemple, pour un fort débit d'air, la force exercée par l'air pourrait provoquer une rupture du film liquide (figure IV-25).

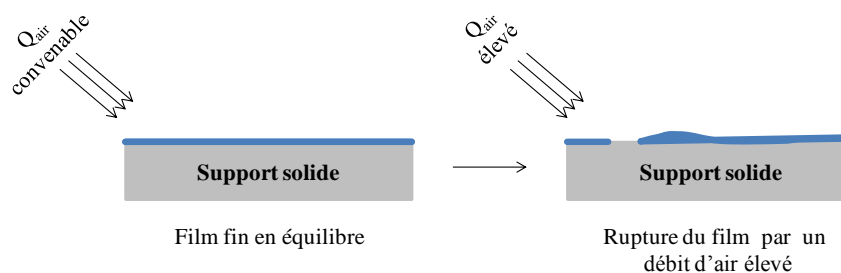


Figure IV-25 : Influence du débit d'air sur un film liquide sur un support solide

D'autre part, le débit d'air peut aussi influencer la thermique de la décharge et donc affecter la production des espèces réactives. Pour montrer l'influence du débit d'air, nous présentons sur le tableau ci-dessous le taux de conversion du phénol pour des débits gazeux de 10 ml/min et 1L/min.

Tableau IV-7 : Taux de conversion du phénol obtenu en fonction du débit d'air
(Débit de liquide : 6 ml/min, puissance : 8W. $DE=8 \times 10^4$ J/L_{liquide})

Débit d'air	Taux de conversion (%)
0.01 L/min	18
1 L/min	27

Les résultats présentés dans le tableau IV-7 montre que le taux de conversion augmente avec le débit du gaz. Pour un débit élevé (1 L/min) les températures atteintes dans la zone de décharge seraient moins élevées, ce qui conduirait à la production d'espèces réactives différentes de celles générées à faible débit de gaz. Ainsi l'ozone qui est instable à forte température pourrait être généré en plus grande quantité à 1 L/min [8, 25].

Pour récapituler, un débit d'eau de 6 ml/min et un débit d'air de 1 L/min ont été fixés pour la suite de ce travail.

IV.2.1.2. Transfert de matière dans le réacteur gaz-liquide DBD

Comme dans le cas du GLIDARC, des expériences de stripping simple (la décharge n'est pas allumée) ont été réalisées pour étudier l'efficacité du transfert physique dans les deux

configurations : la configuration décharge directe (traitement en mode continu dans le réacteur DBD à film tombant) et la configuration post-décharge (traitement de la solution en mode semi-batch). Dans le cas de la configuration post-décharge, le débit gazeux est le même qu'en configuration décharge directe soit 1 L/min. En revanche, le volume de la solution traitée et le temps de traitement ont été choisis de telle sorte que le rapport S appelé « facteur de désorption » soit identique dans les deux configurations. Ce facteur de désorption qui caractérise l'efficacité de désorption d'un réacteur est calculé à partir de la relation suivante [26] :

$$S = \frac{G}{L}$$

Avec « L » le débit ou le volume du liquide et « G » le débit du gaz. Dans les conditions expérimentales, la valeur de S est de 167.

Les valeurs des flux de matière moyens du 1-heptanol transférés de la phase liquide vers la phase ont été calculées de la manière suivante :

- En mode DD :

$$\Phi = Q_{solution} \times [c_{liquide}^{polluant}(entrée) - c_{liquide}^{polluant}(sortie)]$$

- En mode PD :

$$\Phi = V_{liquide} \times \frac{C_{liquide}^{polluant}(t_{final}) - C_{liquide}^{polluant}(t_{initial})}{t_{final} - t_{initial}}$$

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV-8 : Flux de matière moyen obtenu pour le 1-heptanol

Molécule	Flux de matière (mmol/s)	
	Décharge Directe	Post Décharge
1-Heptanol	1×10^{-5}	3×10^{-5}

L'information qui ressort de ces résultats est similaire à celle obtenue dans le cas du réacteur Glidarc. Le transfert de matière physique est nettement meilleur en mode post décharge qu'en

mode de décharge directe. Ceci pourrait s'expliquer également par le temps de contact gaz-liquide qui est largement supérieur pour le mode de traitement en post décharge. Dans le mode de traitement ex-situ, le temps de contact gaz-liquide est élevé dû au passage du gaz plasmagène (air) dans la solution à traiter sous la forme de petites bulles fines, ce qui augmente la surface spécifique. Dans le mode de traitement in-situ en revanche, le gaz circule sur un film de liquide plan.

IV.2.2. Caractérisation des espèces stables dans la décharge DBD et analyse du transfert dans la phase liquide

Les espèces stables ont été mesurées dans les deux phases mises en jeu : la phase gazeuse plasmagène et la phase liquide. Dans la phase gazeuse nous avons mesuré l'ozone (O_3), les NO_x et les oxydants totaux. En phase liquide, les ions nitrites et nitrates, le H_2O_2 et les oxydants totaux ont été mesurés. L'efficacité du transfert des espèces gazeuses mesurées a aussi été caractérisée. Il est à noter que dans cette partie, la densité d'énergie utilisée est l'énergie injectée par litre de gaz (J/L_{gaz}).

IV.2.2.1. Caractérisation des espèces gazeuses stables produites par la décharge DBD

Les mesures ont été effectuées sur le gaz en sortie du réacteur en absence de circulation d'eau distillée dans le réacteur, pour des densités d'énergie allant de 380 à 1130 J/L_{gaz} . Le débit d'air est de 1 L/min. Le tableau IV-9 présente les variations des concentrations des oxydants totaux, des NO_x et de l'ozone mesurés dans le gaz en sortie du réacteur en fonction de la densité d'énergie. La densité d'énergie exprimée en $J/L_{solution}$ a été également renseignée dans le tableau.

Tableau IV-9 : Concentrations des oxydant totaux, NO_x et de l'ozone dans le gaz en sortie du réacteur

Densité d'Énergie par litre de gaz (J/L_{gaz})	380	760	1130
Densité d'Énergie par litre de solution ($J/L_{solution}$)	$6,30 \times 10^4$	$1,26 \times 10^5$	$1,86 \times 10^5$
Ozone (ppmv)	305 ± 15	7	5
NO_x (ppmv)	interférence	120 ± 6	160 ± 6
Oxydants totaux (ppmv)	231 ± 12	331 ± 12	370 ± 12

Au regard des résultats présentés dans le tableau ci-dessus, l'énergie injectée par litre de gaz dans le réacteur influence drastiquement les concentrations des espèces réactives. L'ozone est produit en forte quantité (300 ppm) à 380 J/Lgaz. En revanche à des densités d'énergie plus élevées, la concentration en ozone chute drastiquement. Dans le cas des NOx, la concentration produite à 380 J/Lgaz n'a pu être déterminée. À 760 et 1130 J/Lgaz des concentrations supérieures à 100 ppm sont mesurées. S'agissant des oxydants totaux mesurés par la méthode au KI, les concentrations mesurées dans le gaz en sortie du réacteur sont de l'ordre de 300 ppm. La concentration en oxydants totaux augmente avec la densité d'énergie. Ce résultat est logique car plus on injecte de l'énergie dans la décharge, plus la concentration en électrons, à l'origine de la production des espèces actives par collision avec les espèces gazeuses O₂ et N₂, est importante. Pour des faibles énergies, l'ozone pourrait représenter une bonne partie de ces oxydants totaux, tandis que pour des énergies élevées, on pourrait l'attribuer à d'autres formes d'espèces réactives azotées ou oxygénés qui sont capables d'oxyder les ions iodures (I⁻) en I₂. Ces espèces peuvent être entre autres le H₂O₂, N₂O, NO₂, NO et le NO₂⁻.

IV.2.3.2. Analyse de la diminution de la concentration des espèces stables gazeuse en présence de la phase liquide dans les deux modes de traitements

L'influence de la présence d'eau sur la concentration des espèces stables gazeuses dans les deux modes de traitement a été quantifiée en effectuant des mesures en présence et en absence d'eau distillée dans le réacteur.

IV.2.3.2.1. Influence de la présence de l'eau sur la concentration des espèces gazeuses stables

Les concentrations en ozone, en NOx, et en oxydants totaux dans le gaz en sortie du réacteur en présence et en absence d'eau dans le réacteur sont présentées sur les figures IV-26, IV- 27 et IV-28 ci-dessous.

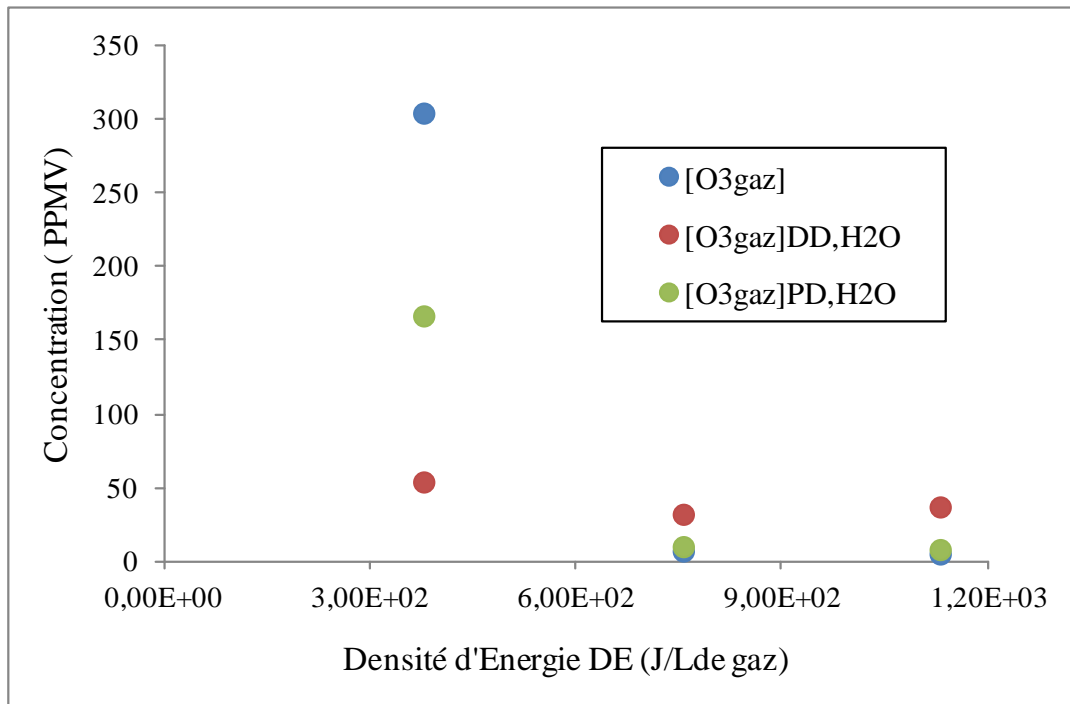


Figure IV-26 : Étude de l'absorption de l'ozone dans les deux modes de traitement

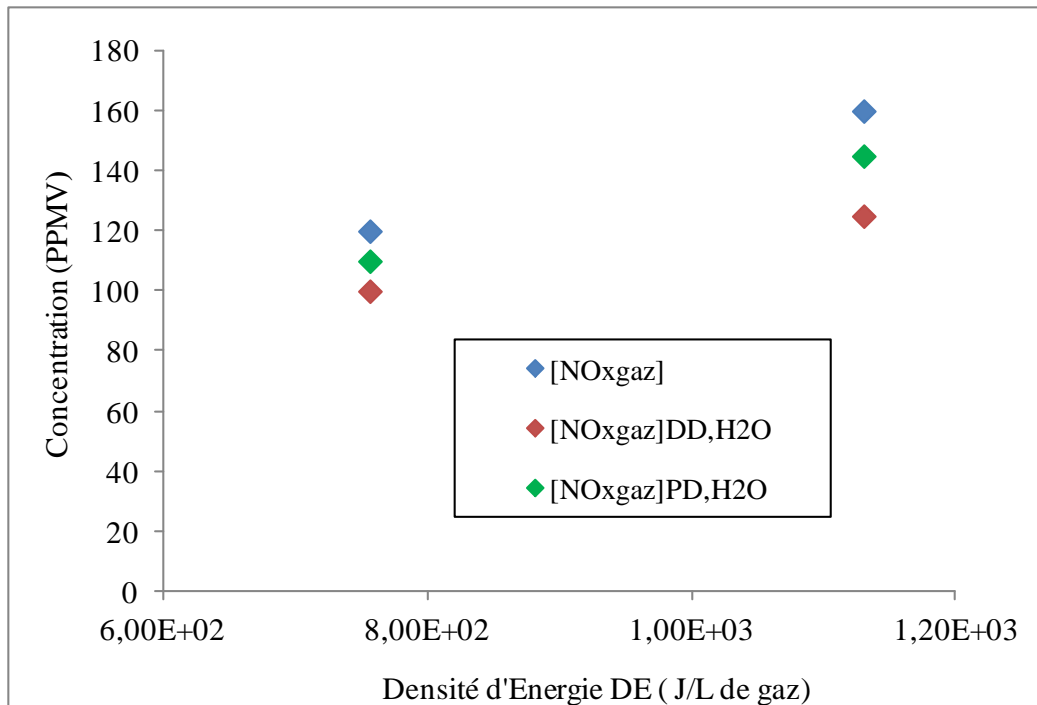


Figure IV-27 : Étude de l'absorption des NO_x dans les deux modes de traitement

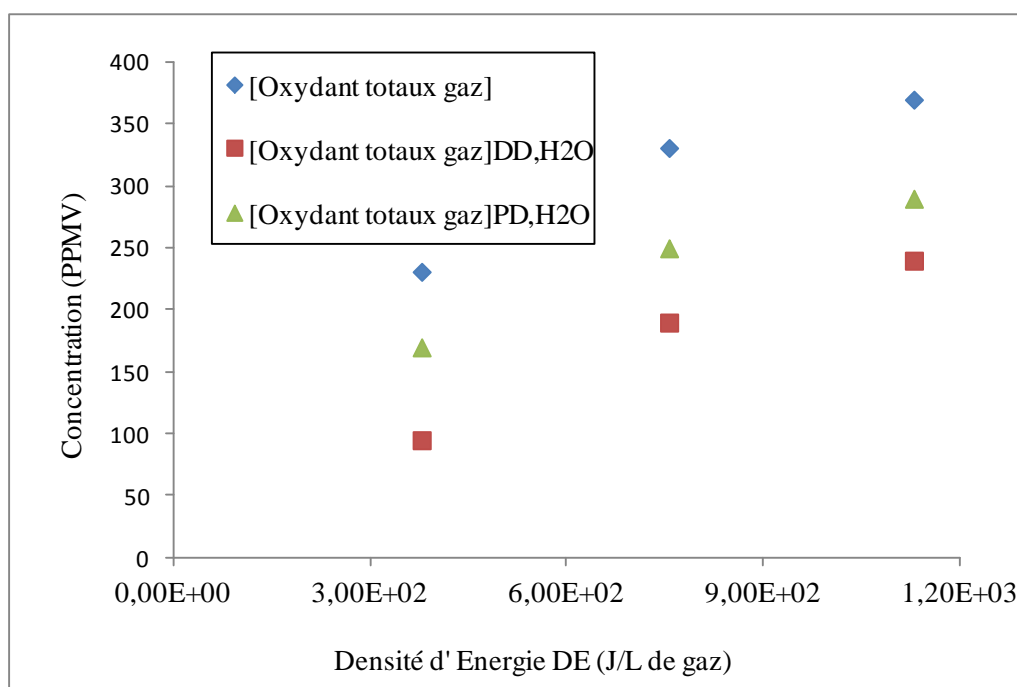


Figure IV-28 : Étude d'absorption des oxydants totaux dans les deux modes de traitement

Les résultats montrent que pour toutes les espèces gazeuses considérées, les concentrations mesurées dans le gaz de sortie sont toujours plus faibles en mode décharge directe par rapport au mode post-décharge. Le transfert physique n'est donc pas le seul mécanisme responsable de la diminution de la concentration des espèces gazeuses car il a été précédemment observé que l'efficacité du transfert de matière par absorption physique est nettement meilleure en mode PD qu'en mode DD.

En mode DD, la décharge est générée directement à la surface du film liquide. La présence d'eau peut avoir une influence importante sur la nature des espèces générées par la décharge DBD. Tout d'abord, la présence d'eau peut modifier les caractéristiques électriques de la décharge car (1) l'espace gazeux est plus faible et (2) la présence d'eau implique l'existence d'une couche à propriétés diélectriques supplémentaire.

D'autre part, la présence d'une décharge sur la surface du film liquide pourrait augmenter l'humidité de l'air avec pour conséquence la production de nouvelles espèces dans la phase gazeuse, comme le H_2O_2 et/ou le HNO_2 , par rapport à l'air sec. Ainsi, une première hypothèse est que la forte diminution des concentrations observée en mode DD pourrait être due à la diminution de la production de ces espèces par la décharge en présence d'un film liquide.

Deux autres hypothèses peuvent être également avancées pour expliquer les résultats obtenus :

-Les phénomènes électrodynamiques de la décharge peuvent accélérer le transfert de ces espèces de la phase liquide vers la phase gazeuse en générant des mouvements de convection et des turbulences dans le film liquide : On assiste donc dans ce cas à un transfert de matière des espèces par diffusion et par convection.

-La présence des réactions de dissociation de certaines espèces dissoutes en phase liquide par photolyse accélère également le transfert de matière (transfert réactif).

La coexistence de ces trois hypothèses en mode DD peut s'expliquer l'écart élevé entre les concentrations obtenues en absence et en présence d'eau.

Les pourcentages de diminution des concentrations des différentes espèces gazeuses sont présentés sur le tableau IV-10.

Tableau IV-10 : Pourcentage de diminution de la concentration des oxydants totaux, des NOx et de l'ozone dans la phase gazeuse pour les deux modes de traitement ($DE=380 \text{ J/L}_{\text{gaz}}$)

Espèces réactives	Pourcentage de diminution de la concentration en phase gazeuse (DD mode)	Pourcentage de diminution de la concentration en phase gazeuses (PD mode)
O ₃	82	45
NOx (760J/L de gaz)	16	8
Oxydants totaux	58	26

Le tableau IV-10 ci-dessus montre que la diminution de la concentration de l'ozone est nettement plus élevée que celle des oxydants totaux et des NOx. Pour une densité d'énergie égale à $380 \text{ J/L}_{\text{gaz}}$, la diminution de la concentration d'ozone dans le gaz de sortie par rapport à la concentration produite par la décharge en l'absence d'eau (305 ppm) est de 82 % en mode décharge DD contre 45 % en mode post décharge. En mode DD, le problème se posant est de dissocier la diminution de la production d'ozone par la décharge et l'amélioration du transfert dû à la décharge. Pour cela, une expérience a été effectuée en présence d'une solution acide

de façon à éviter l'absorption de l'ozone dans la solution. Le transfert de l'ozone est en effet fonction de la solubilité de l'ozone et des réactions de décomposition de l'ozone pouvant se produire en phase liquide. Or il est connu que la stabilité de l'ozone en solution augmente lorsque le pH diminue [12,33].

Suite à cette expérience, l'influence de la présence du film d'eau sur la production de l'ozone par la décharge peut être analysée. La concentration d'ozone dans le gaz en sortie du réacteur mesurée en présence de la solution acide est de 180ppm. La production d'ozone par la décharge en présence d'un film d'eau étant connue, il est possible alors de calculer l'efficacité de transfert de l'ozone de la phase gazeuse vers la phase liquide dans le réacteur DBD à film tombant. Le résultat est une efficacité de transfert de 70%. Cette valeur est supérieure à l'efficacité de transfert dans la configuration PD (45%). Ce résultat démontre qu'en mode DD, les phénomènes de turbulences créées par la décharge et/ou les réactions en phase liquides dû aux espèces à courte durée de vie de la décharge permettent d'accélérer de façon très significative le transfert de l'ozone.

La figure IV-26 nous montre également que pour des densités d'énergie élevées, la présence d'eau dans le réacteur améliore la production d'ozone par la décharge. Ceci peut s'expliquer par le refroidissement du réacteur quant il y a présence d'eau dans le réacteur.

Le pourcentage de diminution de la concentration en NO_x est faible comparé à celui de l'ozone. Un résultat similaire avait été également observé dans le cas du Glidarc. Ce résultat indique d'une part que le transfert des NO_x depuis la phase gazeuse vers la phase liquide est peu efficace par rapport à l'ozone. Ceci peut s'expliquer par les valeurs des constantes de Henry du NO₂ et du NO, et par les vitesses de consommation de ces espèces en solution. Comme dans le cas de l'ozone, le pourcentage de diminution de la concentration en NO_x est plus élevé en mode DD qu'en mode PD. Ce résultat peut s'expliquer par les mêmes hypothèses que celles évoquées dans le cas de l'ozone à savoir une accélération du transfert de matière et une diminution de la production en NO_x en présence de la décharge. La diminution des concentrations en NO_x produites par la décharge en présence du film d'eau s'explique par l'augmentation de la concentration de vapeur d'eau. En effet la présence d'humidité dans la phase gazeuse favorise (i) la formation du OH° au détriment des NO_x quand l'air est utilisé comme gaz vecteur [27] et (ii) la formation de HNO₂ en phase gazeuse.

IV.1.3.2.2. Détermination des espèces issues du transfert en phase liquide

Comme dans le cas du Glidarc, le H_2O_2 , les oxydants totaux transférées et les ions nitrates et nitrites ont été mesurés en solution.

Les résultats sont récapitulés sur le tableau IV-11. L'erreur sur les mesures est de 5% en moyenne.

Tableau IV-11 : Concentration d'espèces actives stables en phase liquide créées par la décharge plasma DBD (mode DD et mode PD)

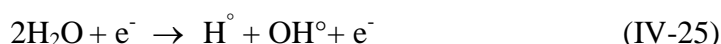
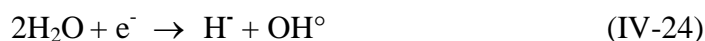
Densité d'Énergie (J/L _{gaz})	Mode DD			Mode PD		
	380	760	1130	380	760	1130
H_2O_2 (mM)	0.02	0.07	0.4	Nd*	Nd	Nd
NO_2^- (mM)	0.103	0.0034	0.0004	0.00085	0.31	0.46
NO_3^- (mM)	1.38	4.14	7.55	1.004	0.42	0.35
Oxydants Totaux (mM)	1.44	1.8	1.9	0.45	0.55	0.64

Nd* Non détecté

Il ressort de ce tableau que le mode post-décharge ne permet pas de générer du H_2O_2 dans la solution à traiter. Ces résultats s'expliquent par le fait que (1) de l'air sec ayant été utilisé dans ces expériences, il n'y a pas formation de H_2O_2 dans la décharge et (2) l'ozone absorbé en post-décharge n'est pas décomposé en $^{\circ}OH$ dont la recombinaison permettrait de produire du H_2O_2 .

En mode DD, le H_2O_2 est présent et sa concentration augmente avec la densité d'énergie : les concentrations sont de 0,02 et 0.4 mM respectivement pour des densités d'énergies égales à 380 et 1130 J/L_{gaz}. La présence du H_2O_2 en mode de traitement DD peut s'expliquer par différents mécanismes :

- La formation de H₂O₂ en phase gaz dû à la forte concentration de vapeur d'eau dans la phase gazeuse causée par l'évaporation importante de la solution exposée à la décharge.
- La décomposition de l'ozone par photolyse. Cette décomposition peut conduire à la formation de H₂O₂. Cependant, ce mécanisme semble pouvoir être écarté car les mesures montrent que la concentration en H₂O₂ augmente avec la densité d'énergie alors que dans le même temps la concentration en ozone diminue de façon très importante.
- Enfin, l'effet de créer directement une décharge sur la surface de l'eau augmentera la probabilité d'interaction électron-eau. Cette collision entre les électrons et la molécule d'eau peut être une autre source supplémentaire possible de production de H₂O₂. Le mécanisme est le suivant [28] :



L'attachement électronique et l'impact électronique de la molécule d'eau produisent tous deux des radicaux OH[°] qui se recombine par la suite pour former le H₂O₂ :



Le tableau IV-11 nous montre également que la somme des nitrates et des nitrites en solution est plus élevée en mode DD qu'en mode PD. Ceci est confirmé par les mesures de pH qui montrent une acidité accrue en mode DD (figure IV- 29). Ce résultat est cohérent par rapport aux observations précédentes, à savoir une diminution plus importante des NO_x présents dans la phase gazeuse en mode DD dû (i) à un transfert de matière important du gaz vers le liquide et (ii) à la formation éventuelle de HNO₂ dans la phase gazeuse en raison de la concentration élevée en vapeur d'eau. Le HNO₂ formé en phase plasma est en effet capable ensuite de se transférer très efficacement dans le film d'eau en raison de sa forte solubilité ($H_e = 0,5 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{Pa}$

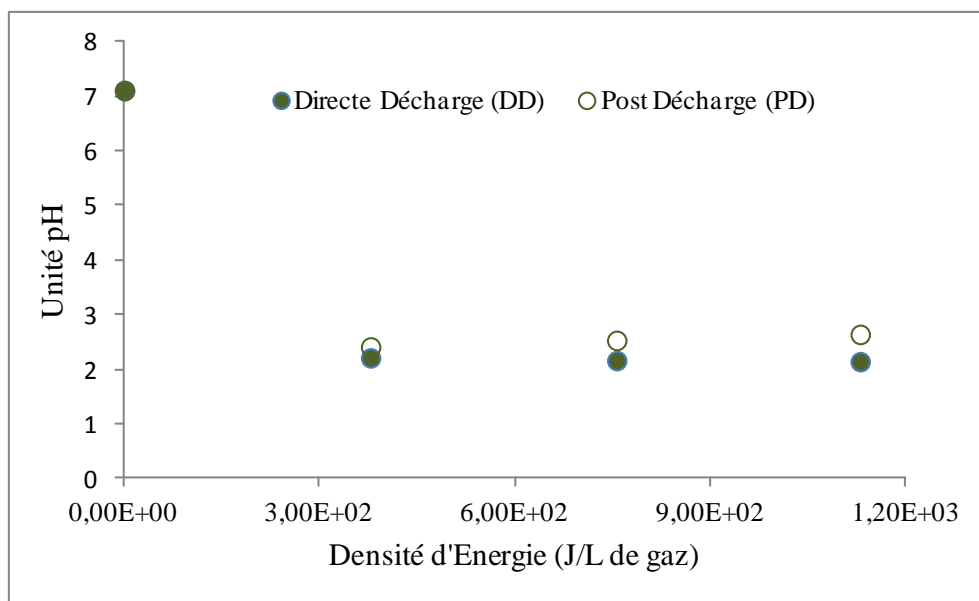


Figure IV- 29 : Évolution du pH d'une solution d'eau distillée exposée au plasma dans les deux modes de traitement

Concernant les ions nitrites, on remarque qu'en mode PD, les concentrations des ions nitrites sont largement supérieures à celles obtenues en mode DD pour les densités d'énergies supérieures ou égales à 760 J/L_{gaz}. En mode PD, la concentration en ions nitrites augmente drastiquement lorsque la densité d'énergie passe de 380 à 760 J/L_{gaz}. Cette évolution brutale peut être directement reliée à la diminution soudaine de l'ozone entre ces deux valeurs d'énergie (de 305 à 7 ppm). De façon générale, lorsque la concentration en oxydants comme le H₂O₂ et l'ozone est faible, la concentration en nitrites dans la solution est élevée, dû à la faible décomposition de l'acide nitreux par les réactions IV-12 et IV-13. En mode DD, l'évolution de la concentration en ions nitrites peut également être reliée à l'évolution de la concentration en espèces oxydantes : dans ce cas, une augmentation de l'énergie conduit à l'augmentation de la concentration en H₂O₂ et donc à la diminution des ions nitrites en solution. Ainsi, lorsque la densité d'énergie augmente de 380 à 1130J/L_{gaz}, la concentration des ions nitrites passe de 10⁻¹ mM à 4x10⁻⁴ mM. Parallèlement, la concentration en H₂O₂ passe de 0,02 à 0,4 mmol/L.

A l'inverse des ions nitrites : les concentrations en solution des ions nitrates sont plus faibles en mode PD. Ainsi, en mode PD, les valeurs des concentrations en ions nitrates sont très faibles comparé à celles obtenues en mode DD : pour une densité d'énergie égale à 1130 J/L_{gaz} la concentration des ions nitrates est 22 fois inférieure à celle obtenue en mode DD. En

mode DD, la forte instabilité de l'acide nitreux due à l'acidité élevée de la solution et à la présence d'oxydants comme l'ozone et le H_2O_2 ainsi que l'efficacité du transfert de matière et la formation éventuelle des acides nitriques et nitreux en phase gazeuse explique la forte concentration des ions nitrates obtenue.

En ce qui concerne enfin les oxydants totaux, les concentrations sont plus importantes en mode DD qu'en mode PD. On obtient ainsi 1.44 mM en mode DD contre 0.45 mM en mode PD pour une densité d'énergie égale à $380 J/L_{gaz}$. Cette différence pourrait s'expliquer par la concentration accrue du H_2O_2 et de l'ozone, un transfert de matière amélioré en mode DD et le rôle des espèces à courte durée de vie en mode DD.

Au final, les résultats indiquent clairement que la production d'espèces actives oxydantes en solution est favorisée en mode DD, ce qui se traduit par des concentrations en oxydants totaux et en H_2O_2 élevées, et à l'inverse de faibles concentrations en ions nitrites.

IV.2.3. Efficacité d'élimination des polluants modèles dans les deux modes de traitement utilisés

La performance d'élimination des différents polluants modèles testés (le Phenol, le *p*CBA et le 1-Heptanol) dans les deux modes de traitements utilisés a été évaluée en termes de pourcentage d'élimination des polluants cibles. Ces pourcentages d'élimination obtenus pour des densités d'énergie allant de 0 à $3,8.10^5 J/L_{liquide}$ sont présentés sur les figures IV-30 et IV-31 ci dessous.

NB : Il est à noter que la concentration du *p*CBA dans la solution traitée dans le réacteur DBD à film tombant est égale à 10^{-1} mM (contre 1 mM dans le réacteur Glidarc).

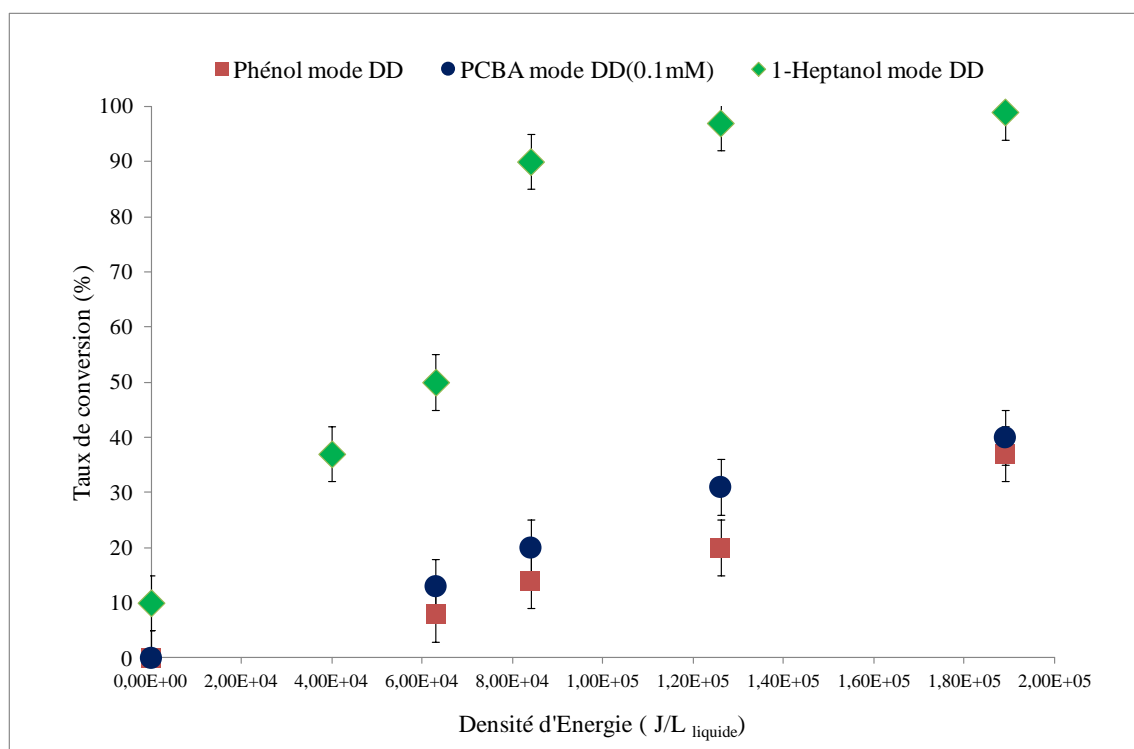


Figure IV- 30 : Évolution du taux de conversion obtenu en mode DD des différentes molécules modèles en fonction de la Densité d'Énergie

Au vu des résultats présentés sur la figure IV-30, en absence de la décharge ($DE = 0 \text{ J/L}_{\text{liquide}}$), seule la conversion du 1-Heptanol n'est pas nulle, on obtient 10% d'élimination dû à la facilité du 1-heptanol à se désorber de la phase liquide (stripping simple). Ensuite, quelque soit le polluant cible utilisé le taux de conversion augmente avec la densité d'énergie. Ce résultat est logique car il a été montré précédemment qu'à forte densité d'énergie, on produit plus d'espèces réactives. Cependant, le taux de conversion diffère d'un polluant à l'autre : le 1-Heptanol est le polluant le plus converti avec un taux d'élimination avoisinant 100% pour une densité d'énergie égale à $1,26 \times 10^5 \text{ J/L}_{\text{liquide}}$. Dans le cas du phénol, le taux de conversion est faible comparé à celui du 1-Heptanol : pour la même densité d'énergie ($1,26 \cdot 10^5 \text{ J/L}_{\text{liquide}}$), la valeur obtenue est de 20%. Dans le cas du pCBA enfin, son taux de conversion reste faible comparé au 1-Heptanol (30% pour une DE similaire égale à $1,26 \cdot 10^5 \text{ J/L}_{\text{liquide}}$) malgré que sa concentration soit diluée 10 fois par rapport aux autres polluants. On obtient donc le classement suivant : 1-Heptanol \gg pCBA (0.1mM) $>$ Phenol.

S'agissant du phénol, fréquemment utilisé comme polluant modèle, les performances d'élimination données en $\text{mol}_{\text{phénol}} \text{ converti par joule}$, peuvent être comparées à celles trouvées dans la littérature. Dans notre cas, l'efficacité obtenue pour une densité d'énergie égale à $1.8 \times 10^5 \text{ J/L}$ de liquide (correspondant à 40% de conversion) est de $2.3 \times 10^{-9} \text{ mol}_{\text{phénol}}/\text{J}$. En comparaison, Wang et al [29] ont obtenu quasiment les mêmes efficacités ($3.1 \times 10^{-9} \text{ mol}_{\text{phénol}}/\text{J}$) à partir d'une solution contenant du phénol à 1.1mM traité par une décharge impulsionnelle. Dans un dispositif comparable au notre, Hao X.L et al [30] ont obtenu également les efficacités similaires ($2.6 \times 10^{-9} \text{ mol}_{\text{chlorophénol}}/\text{J}$) pour une solution de 0,8mM de chlorophénol. Les résultats obtenus avec le procédé DBD à film tombant sont donc comparables à d'autres études obtenues dans la littérature.

Les résultats concernant le taux de conversion des polluants cibles en mode post-décharge sont présentés sur la figure IV- 31.

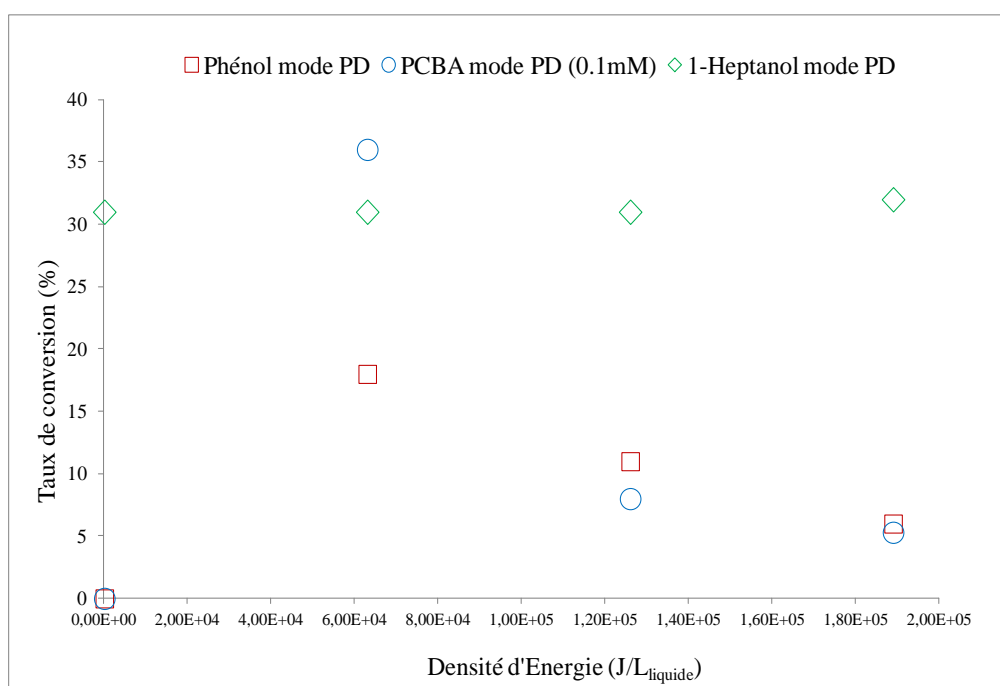


Figure IV-31 : Évolution du taux de conversion obtenu en mode PD de différentes molécules modèles (Phenol, Heptanol et PCBA) en fonction de la Densité d'Énergie

Seule la conversion du 1-Heptanol n'est pas influencée par la densité d'énergie : le pourcentage d'élimination du 1-Heptanol est identique (31%) en absence de la décharge ($DE = 0 \text{ J/L}_{\text{liquide}}$) et en présence de la décharge ($DE \neq 0 \text{ J/L}_{\text{liquide}}$). Les résultats obtenus montrent

donc que les espèces réactives à longue durée de vie présentes en mode post décharge ne sont pas responsables de la conversion du 1-Heptanol et que le mécanisme d'élimination ici serait, comme dans le cas du procédé Glidarc en post-décharge, un stripping simple.

S'agissant du pCBA et du phénol, le taux de conversion décroît quant on augmente la densité d'énergie. Pour une densité d'énergie faible ($6,30 \cdot 10^4$ J/L_{liquide}), les taux de conversion du PCBA et du phénol sont respectivement de 36 et 17 % et pour une densité d'énergie égale à $1,89 \times 10^5$ J/L_{liquide}, les taux de conversion sont environ de 6%. À faible densité d'énergie, la décharge produit essentiellement des espèces actives oxygénées (ozone) tandis qu'à forte densité d'énergie, des espèces azotées (NO_x) sont produites. Les résultats obtenus précédemment avec la décharge Glidarc ont montré que parmi les espèces à longue durée de vie, seule l'ozone peut réagir significativement avec le pCBA. Cela explique que dans le cas du pCBA, le taux de conversion en mode PD chute brutalement lorsque la densité d'énergie passe de $6,30 \cdot 10^4$ J/L_{liquide} à $1,89 \times 10^5$ J/L_{liquide}. Dans le cas du phénol, le taux de conversion chute également avec la densité d'énergie mais de façon plus régulière. Toujours en se basant sur les résultats précédents, ceci peut s'expliquer par le fait que dans le cas du phénol, les espèces oxygénées et mais également les espèces azotées peuvent réagir avec les molécules du phénol.

Les efficacités de conversion des polluants dans les deux modes de traitement sont réunies sur la figure IV-32.

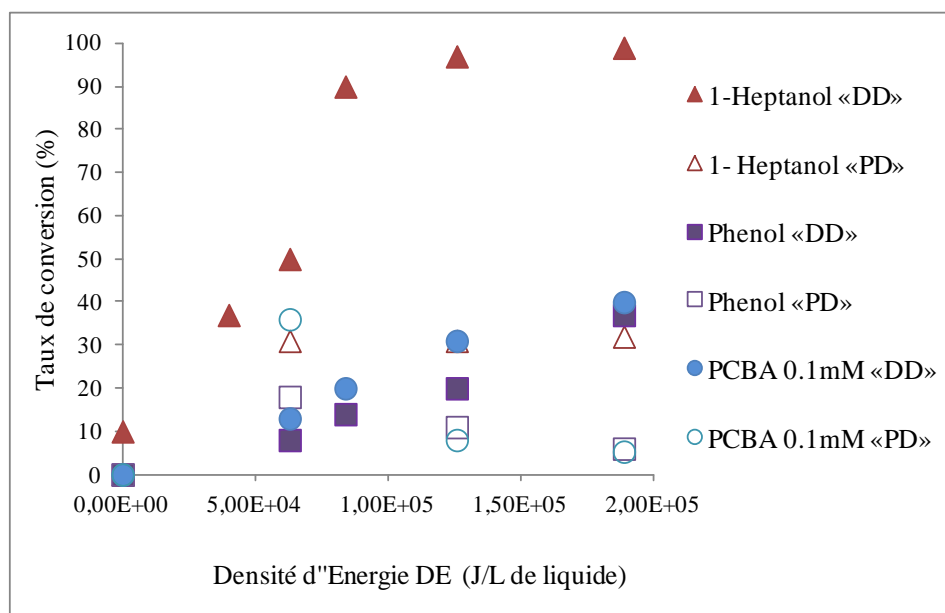


Figure IV-32 : Comparaison du taux de conversion obtenu dans les deux modes de traitement (DD et PD)

L'efficacité globale de conversion des polluants est meilleure en mode DD qu'en mode PD, à l'exception des cas où le *p*CBA et le phénol sont traités à une densité d'énergie de $6,30 \cdot 10^4$ J/L_{liquide}. Dans ce cas, ces résultats s'expliquent par la concentration importante d'ozone (305 ppm) obtenue en phase gazeuse dans ces conditions (PD et faible énergie). Dans le cas général cependant, l'efficacité est meilleure en mode DD à cause de la présence des espèces à courte durée de vie qui conduisent à une production d'espèces oxydantes en solution plus importante.

IV.2.3.3. Élimination du Carbone Organique Total (COT) en mode DD et en mode PD

Les résultats concernant le taux de conversion du polluant, du COT et le ratio R entre le taux de conversion du COT et le taux de conversion du polluant pour des densités d'énergies égales à $1,26 \times 10^5$ J/L_{liquide} (mode DD) et $6,30 \times 10^4$ J/L_{liquide} (mode PD) sont présentés sur les figures IV-33 et IV-34.

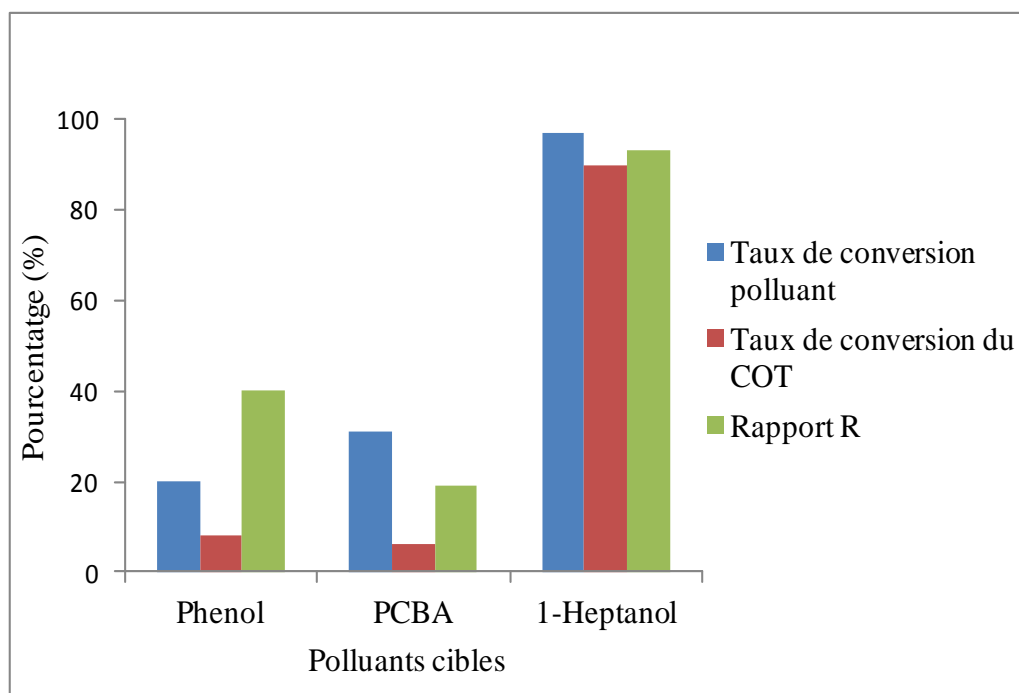


Figure IV-33 : Taux de conversion du COT des différents polluants obtenu pour une $DE = 3,08 \cdot 10^5$ J/L (mode DD)

Les résultats obtenus en mode DD montrent que parmi les trois polluants utilisés, seul le 1-

Heptanol a un ratio R avoisinant le 100% : la désorption du polluant de la phase liquide vers la phase gazeuse est donc à l'origine de l'élimination du 1-Heptanol. Comme il a été montré précédemment que l'élimination est accélérée en présence de la décharge, le mécanisme global dans ce mode est au final une « désorption réactive » similaire à celui rencontré dans le Glidarc.

Le ratio « R » du pCBA, est le plus faible des trois polluants (19%). cette faible valeur du ratio R indique que son oxydation se déroule en solution et pourrait conduire à une minéralisation partielle de ce polluant par des espèces à courte durée de vie et/ou des espèces réactives à longue durée de vie comme l'ozone.

S'agissant du polluant moyennement soluble comme le phénol, le rapport R a une valeur intermédiaire de 40%. Cette valeur montre que (i) une partie du phénol pourrait s'oxyder en solution (ii) une autre partie subir une désorption réactive comme dans le cas du 1-Heptanol.

Dans le traitement en mode post décharge, nous présentons uniquement les résultats obtenus pour la faible densité d'énergie ($DE = 6.30 \times 10^4 \text{ J/L}_{\text{liquide}}$), densité d'énergie pour laquelle on obtient les taux de conversion les plus élevés. Les résultats obtenus en mode post décharge sont présentés sur la figure IV-34.

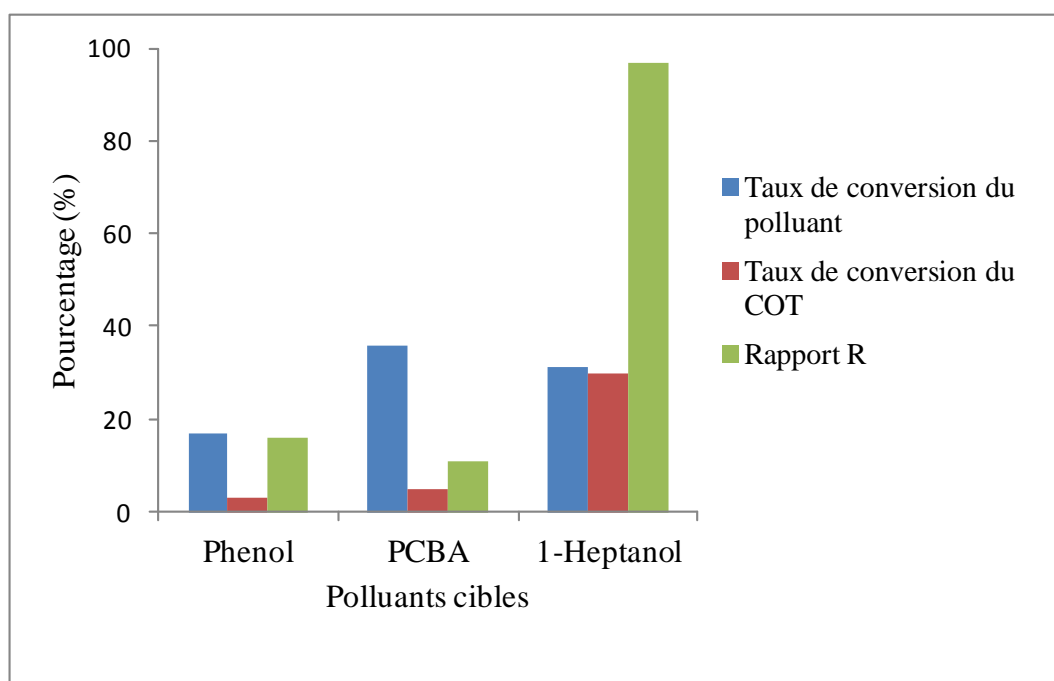


Figure IV- 34 : Taux de conversion du COT des différents polluants obtenu pour une $DE = 3,08.10^5 \text{ J/L}_{\text{liquide}}$ (mode PD)

Les résultats obtenus en mode PD sont similaires à ceux obtenus en mode DD à savoir (i) un

rapport de R égal à 100% dans le cas de l'heptanol, conséquence du transfert gaz-liquide à l'origine de l'élimination de ce polluant et (ii) des valeurs de R beaucoup plus faibles dans les cas du phénol et du *p*CBA, indiquant que l'oxydation de ces polluants a lieu majoritairement en solution. S'agissant particulièrement du rapport R obtenu dans le cas du phénol, sa valeur est beaucoup plus faible qu'en mode DD. Cela est dû au fait qu'en mode PD, il n'y a pas d'élimination d'une partie du phénol par désorption réactive (ce mécanisme nécessitant la présence d'espèces gazeuse à courte durée de vie).

IV.2.3.4. Produits d'oxydation formés par le traitement

La nature des sous produits d'oxydations a été déterminée par les analyses GC/MS sur l'échantillon du phénol traité en mode DD pour une densité d'énergie égale à $1,26 \times 10^5$ J/L_{liquide}. L'aspect visuel des échantillons du phénol après traitement dans les deux modes de traitement a été également observé.

Le chromatogramme GC-MS issu de l'échantillon traité en mode DD est présenté sur la figure IV-35.

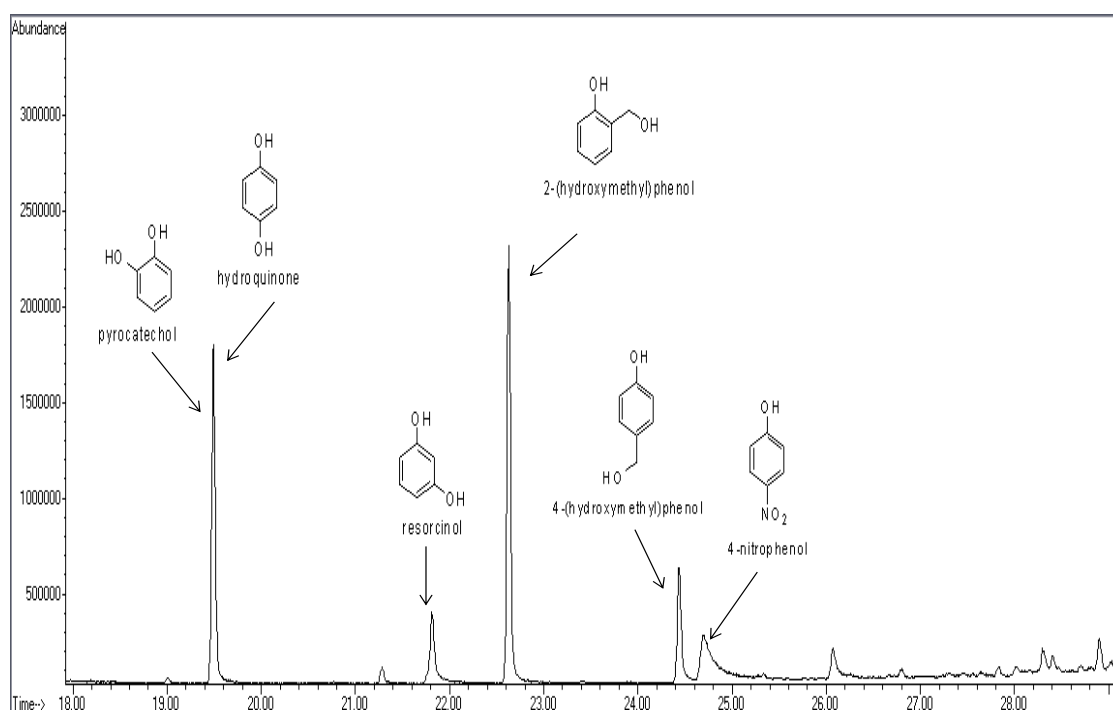


Figure IV-35 : Chromatogramme GC-MS du phénol traité en mode DD ($1,26 \times 10^5$ J/L_{liquide})

Le chromatogramme ci-dessous indique que les sous produits d'oxydation peuvent se classer en deux familles : (1) les sous produits oxygénés (le pyrocatechol, le résorcinol et l'hydroquinone, le 4-(hydroxyméthyl) phénol, 2-(hydroxyméthyl) phénol) et (2) les sous produits azotés (le 4-nitrophénol). On s'aperçoit qu'on a plus de sous produit oxygénés que de sous produits azotés. Ceci s'expliquerait par l'abondance des réactions entre les espèces oxygénées et les molécules du phénol. Parmi ces oxydants oxygénés, on peut citer les radicaux OH° présent en solution et l'ozone. Les sous produits d'oxydation du phénol par la DBD obtenus sont comparables aux résultats obtenus dans la littérature [31-32].

Par ailleurs, l'aspect visuel de nos échantillons obtenus après traitement en mode DD et en mode PD nous montre que la coloration diffère d'une densité d'énergie à l'autre (figures IV-36a et IV-36b).

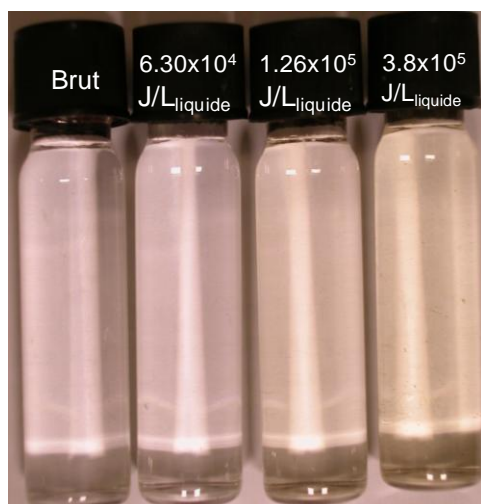


Figure IV-36a : Aspect visuel des solutions du phénol obtenu après traitement (mode DD)

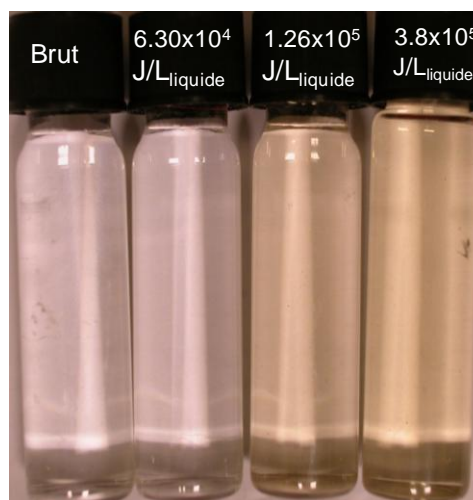


Figure IV-36b : Aspect visuel des solutions du phénol obtenu après traitement (mode PD)

Pour une densité d'énergie faible ($6,3 \times 10^4 \text{ J/L}_{\text{liquide}}$), la solution obtenue est incolore dans les deux modes de traitement. En revanche à partir d'une densité d'énergie égale à $1,26 \times 10^5 \text{ J/L}_{\text{liquide}}$ la couleur jaune apparaît dans les échantillons. La couleur des solutions traitées à faible énergie ($6,3 \times 10^4 \text{ J/L}_{\text{liquide}}$) nous enseigne qu'il n'y a pas ou très peu des composés contenant de groupe- NO_2 en solution : les espèces réactives majoritaires à cette densité d'énergie sont donc des espèces oxygénées comme l'ozone qui est créée en grande quantité dans la décharge (305 ppm) et qui réagit fortement avec le phénol ($k_{\text{phénol}} = 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Quand

la densité d'énergie augmente, la couleur jaune apparaît indiquant la présence des composés contenant le groupe $-\text{NO}_2$ en solution. La coloration jaune est plus intense en mode PD qu'en mode DD. Ceci s'explique par la production plus importante d'espèces actives oxygénées en solution en mode DD.

IV.2.3.3. Étude de l'absorption des espèces à longue durée de vie (O_3 et NO_x en présence des polluants cibles en solution

Nous présentons ici les résultats concernant l'influence de la présence du polluant en phase liquide sur le transfert des espèces gazeuses à longue durée de vie (NO_x et O_3). Les résultats obtenus sont regroupés suivant le mode de traitement et la nature des espèces mesurées (NO_x et O_3).

IV.2.3.3.1. Absorption des espèces actives en mode DD

L'absorption de l'ozone et des NO_x en présence des molécules testées dans le mode de traitement par décharge directe sont représentés sur les figures IV-37 et IV-38 si dessous.

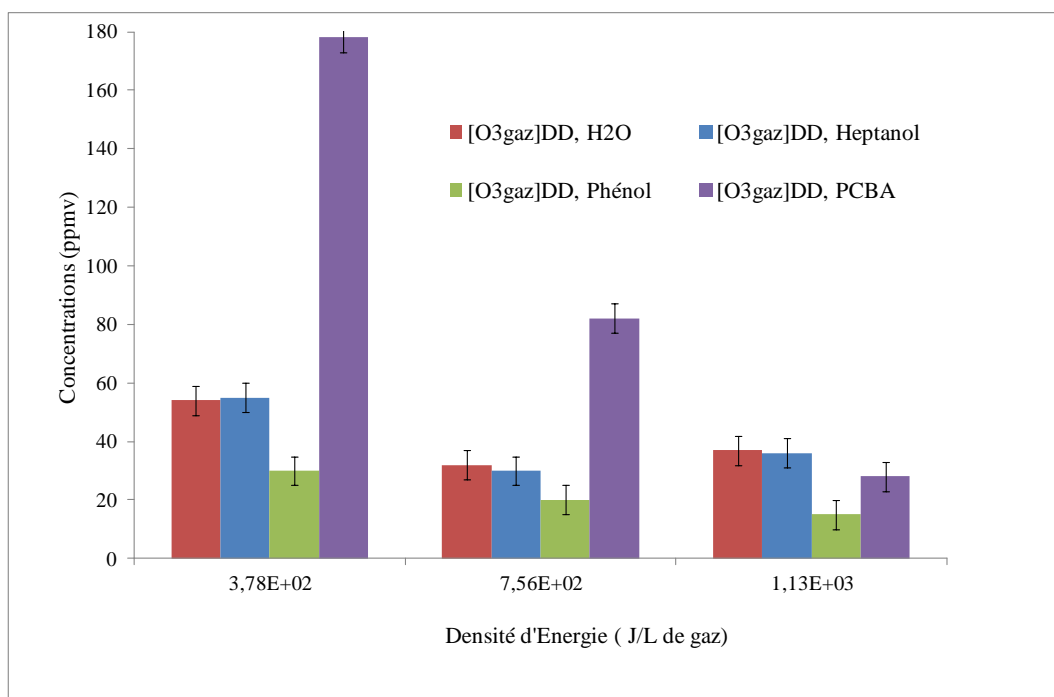


Figure IV-37 : Variation de la concentration d'ozone dans le gaz de sortie en fonction des polluants utilisés (mode DD)

La figure IV-37 ci-dessus nous montre que, lorsque l'eau distillée est remplacée par les solutions contenant les polluants, les concentrations d'ozone mesurées dans le gaz en sortie du réacteur en fonction des densités d'énergies diffèrent d'un polluant à l'autre. Quant le 1-Heptanol est présent en solution, la concentration de l'ozone mesurée dans le gaz en sortie du réacteur est identique à celle obtenue en présence d'eau distillée dans le réacteur. Ce résultat indique que le 1-Heptanol n'influence pas le transfert de l'ozone. Par contre, la concentration la plus faible est obtenue en présence du phénol dans la solution, ce qui confirme la présence d'une réaction rapide entre l'ozone dissout dans la solution et le phénol ($k_{\text{phénol}} = 10^6 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$), avec pour conséquence l'accélération du transfert de l'ozone de la phase gazeuse vers la phase liquide. S'agissant de la concentration de l'ozone mesurée quand l'eau distillée est substituée par le *p*CBA, elle varie en fonction de la densité d'énergie : pour des densités d'énergies égales à 380 et 760 J/L_{gaz}, ces concentrations sont largement supérieures à celles obtenues en présence d'eau distillée dans le réacteur. Comme expliqué dans le paragraphe IV.2.3.2.1, la forte concentration en ozone obtenue dans le cas d'une solution de *p*CBA s'explique en partie par le fait que l'ozone s'absorbe moins dans la solution de *p*CBA initialement à pH acide que dans l'eau distillée initialement à pH neutre. Il n'est donc pas possible ici d'analyser l'influence du *p*CBA sur le transfert de l'ozone. En revanche à partir de 1130 J/L_{gaz}, cette concentration redevient inférieure à celle obtenue en présence de l'eau distillée. Ceci s'explique par l'effet cumulé de la réactivité du *p*CBA avec l'ozone et de la consommation de l'ozone par les oxydes d'azotes produits à forte quantité pour cette densité d'énergie (notamment les ions NO₂⁻).

Pour ce qui est des oxydes d'azotes, les résultats sont présentés sur la figure IV-38.

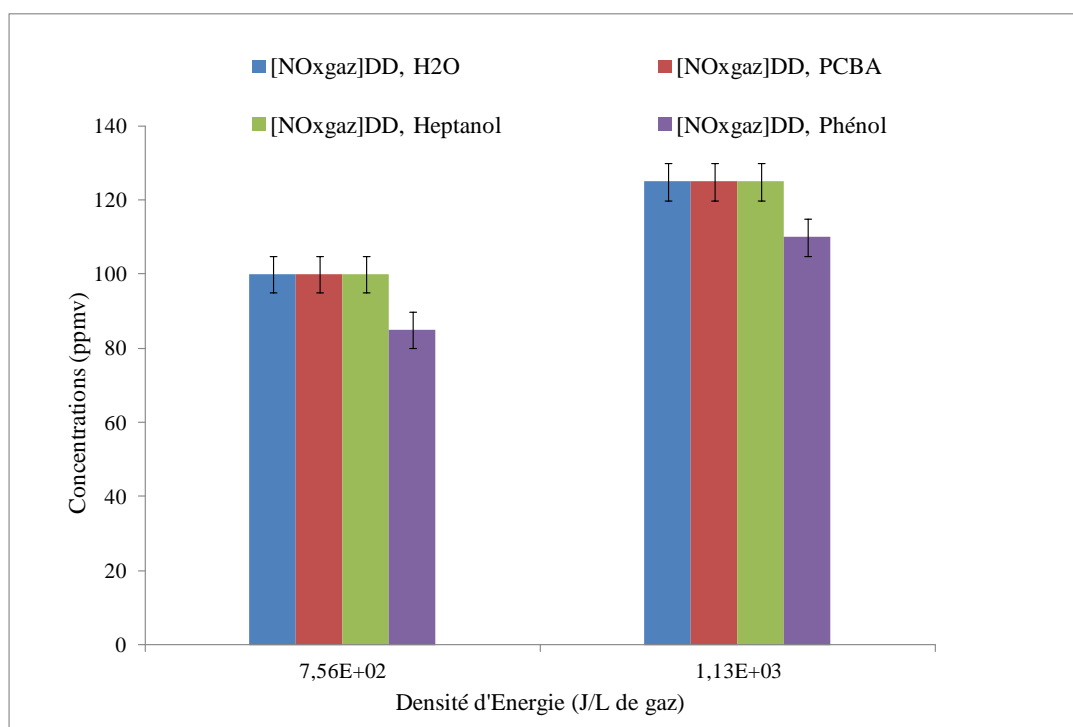


Figure IV-38 : Variation de la concentration en oxydes d'azote en fonction des polluants utilisés (en mode DD)

Cette figure présente la même allure que celle obtenue avec le réacteur Glidarc. Seul le phénol influence le transfert des NO_x de la phase gazeuse vers la phase liquide. Pour des densités d'énergies égales à 3.78×10^2 et 7.56×10^2 J/L, les concentrations des NO_x obtenues en présence du phénol diminuent respectivement de 15% et 13% par rapport aux concentrations obtenues en présence d'eau distillée. Cette diminution confirme à nouveau que les molécules de phénol consomment les espèces azotées en solution.

IV.2.3.3.2. Absorption des espèces actives en mode PD

Les résultats obtenus en mode post décharge présentent des tendances similaires aux résultats présentés en mode DD (figure IV-39).

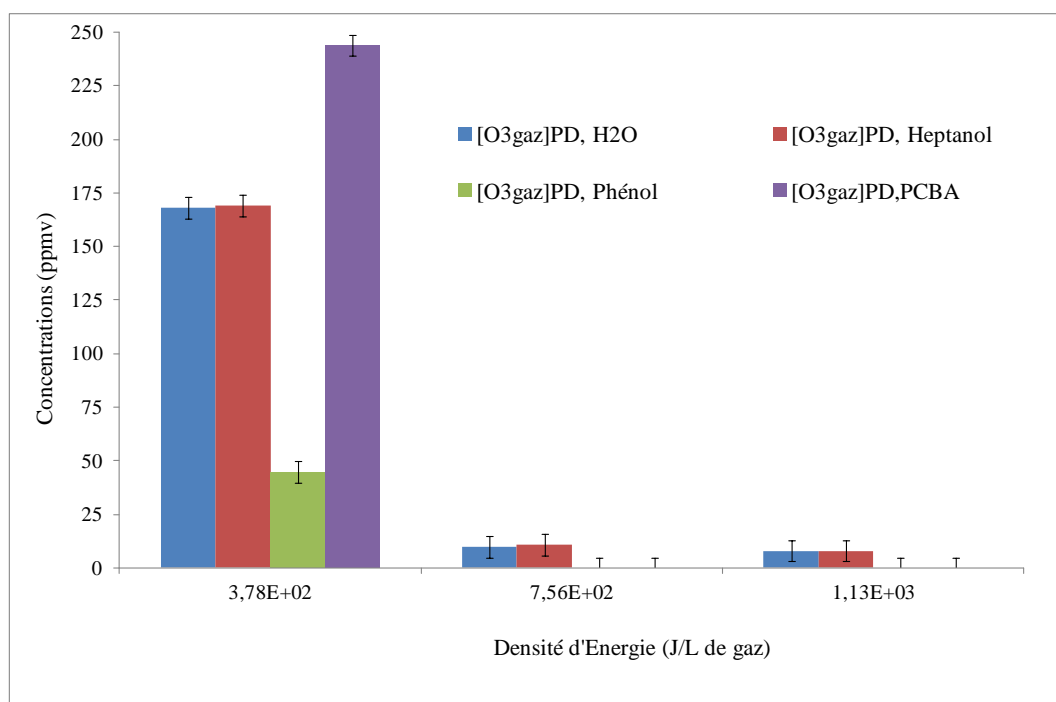


Figure IV-39 : Variation de la concentration en ozone en fonction des polluants utilisés (Mode PD)

Le transfert de l’ozone n’est à nouveau pas influencé par le 1-Heptanol. Par ailleurs, pour une densité d’énergie faible, la concentration de l’ozone en présence du *p*CBA est à nouveau supérieure à la concentration obtenue en présence d’eau dans le réacteur, tandis que celle obtenue en présence du phénol diminue considérablement. La concentration d’ozone obtenue en présence du phénol dans le réacteur diminue ainsi de 73% par rapport à la concentration obtenue en présence d’eau distillée. Ces résultats peuvent être expliqués de la même façon que dans le mode DD.

À $6,30 \times 10^4$ et $1,26 \times 10^5$ J/L_{liquide} les concentrations d’ozone mesurées en présence du phénol et du *p*CBA deviennent nulles : l’ozone présent dans le gaz en faibles concentrations à ces énergies est donc entièrement consommé par les molécules de phénol et du *p*CBA présentes en solution.

Les concentrations des NO_x mesurées dans le gaz en mode PD en présence d’eau distillée et des différentes solutions étudiées sont présentées sur la figure IV-40 :

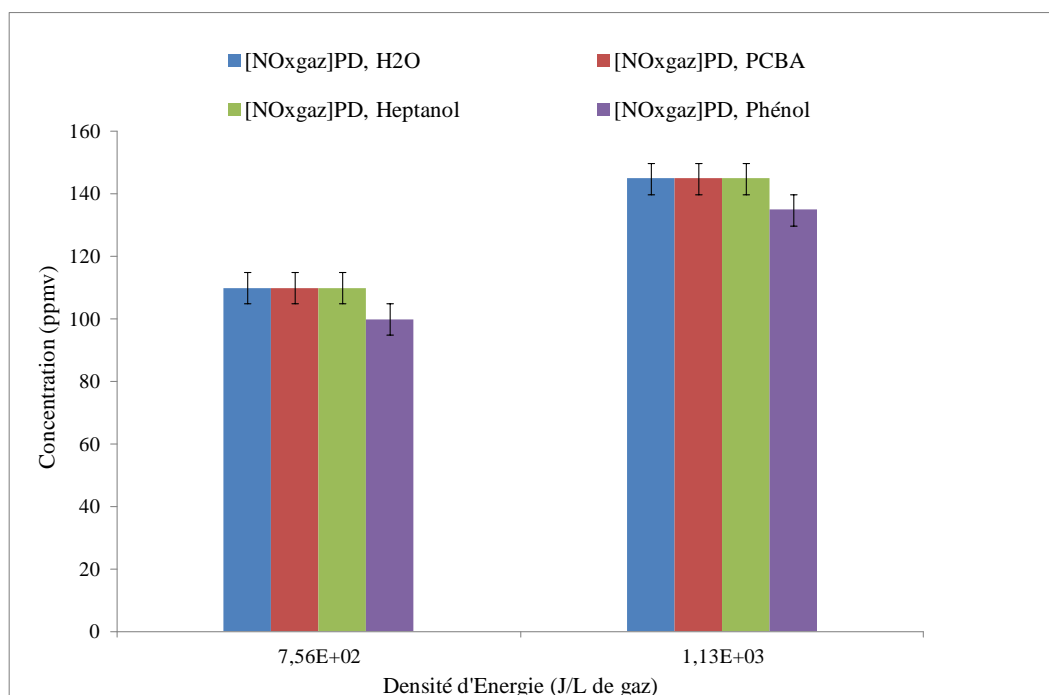


Figure IV-40 : Variation des oxydes d'azote en fonction des polluants utilisés (en mode PD)

Comme en mode DD, seul le phénol a un impact sur le transfert des NOx de la phase gazeuse vers la phase liquide.

Il convient de conclure pour cette partie que dans les deux modes de décharge, le transfert de l'ozone et des NOx est accéléré en présence du phénol, dû à la réactivité de ce dernier. En revanche, le transfert des espèces à longue durée de vie n'est pas du tout modifié en présence de 1-Heptanol. Dans le cas du *p*CBA, sa présence n'influence pas le transfert des NOx. Concernant l'ozone, les résultats montrent dans certaines conditions une réactivité du *p*CBA avec l'ozone. Au final, ces résultats sont qualitativement très similaires à ceux obtenus dans le cas du Glidarc.

IV.2.4. Comparaison des procédés GLIDARC et DBD

Les performances énergétiques de dégradation dans les deux procédés (résultats obtenus en mode DD pour les deux réacteurs) sont présentées sur la figure IV-41.

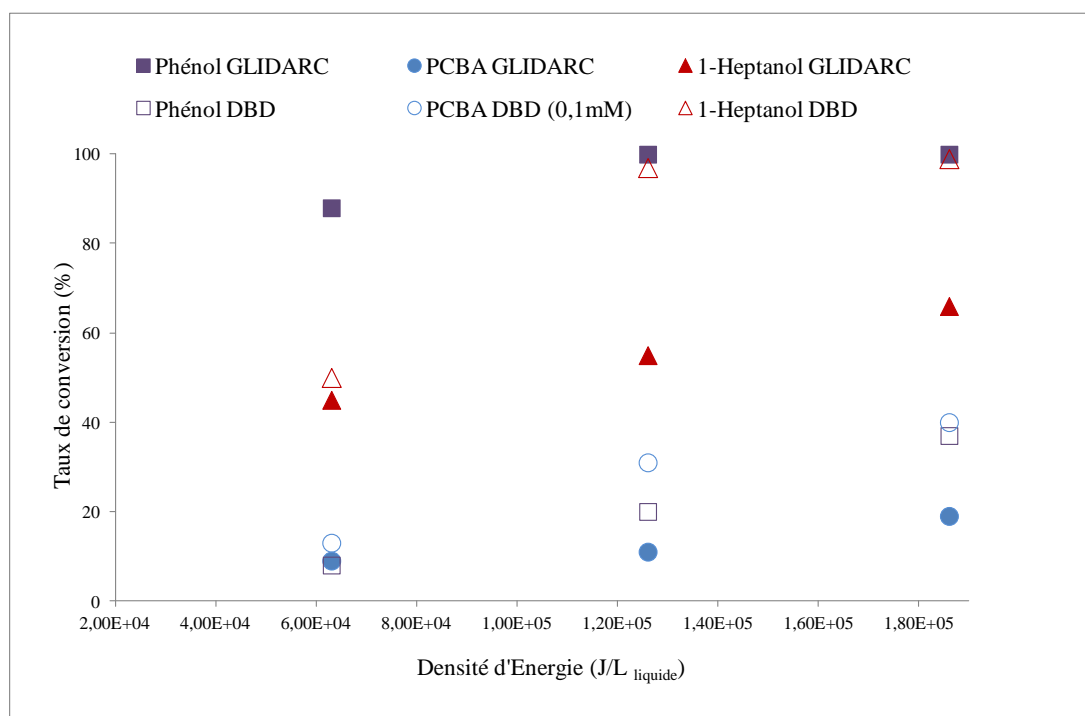


Figure IV-41 : Comparaison des performances énergétiques de dégradation des polluants en mode DD

Dans le cas du 1-heptanol, le procédé DBD est plus performant que le procédé Glidarc. Pour une Densité d'Énergie égale à $1,8 \times 10^5$ J/L_{liquide} on obtient 100 % de conversion dans le procédé DBD contre 67% pour le procédé Glidarc. Les résultats expérimentaux ont indiqué que le mécanisme de conversion de ce polluant de nature volatile est le même dans les deux procédé, à savoir une désorption assistée par les réactions en phase gazeuse avec les espèces à courte durée de vie. Or l'efficacité de transfert dans le cas d'un stripping réactif résulte (i) du rapport G/L et de la surface interfaciale gaz-liquide (ii) de l'hydrodynamique de la phase liquide et (iii) des réactions qui consomment le polluant en phase gazeuse.

Si on regarde les résultats concernant le seul transfert physique (stripping simple en l'absence de décharge), le réacteur Glidarc est plus performant que le réacteur DBD : pour un temps de traitement équivalent, l'élimination du 1-heptanol est de 47% dans le réacteur Glidarc contre 10% dans le DBD. Ces résultats s'expliquent en partie par le rapport G/L (facteur de désorption) plus élevé dans le réacteur Glidarc (920) que dans le réacteur DBD (166). L'efficacité supérieure du réacteur DBD pourrait donc s'expliquer par (i) les mouvements de convection générés dans le film liquide en présence de la décharge sur la surface du film

liquide et/ou (ii) des concentrations importantes en espèces actives à courte durée de vie dans la phase gazeuse.

En ce qui concerne la concentration des espèces actives générées en phase plasma, la forte humidité de la phase gazeuse plasmagène dans le réacteur DBD pourrait avoir pour conséquence la production de nouvelles espèces réactives à courte durée de vie dans la phase gazeuse (notamment le OH°) suivant les mécanismes suivant [28, 35] :



Dans le réacteur Glidarc par contre, la présence des NO_x à forte concentration pourrait limiter la production de OH° en phase gazeuse dû à la formation par exemple de HNO_2 .

La production des radicaux est aussi largement influencée par la puissance appliquée aux bornes des électrodes (J/L de gaz). Les résultats obtenus pour la même densité d'énergie par litre de solution (donne la valeur de DE en $\text{J/L}_{\text{solution}}$) dans les deux procédés sont présentés dans le Tableau IV-12.

Tableau IV-12 : Comparaison énergétique (J/L de gaz) des deux procédés

	DBD	Glidarc
DE (J/L_{gaz})	756	409
Pourcentage de conversion du 1-heptanol (DE = $\text{J/L}_{\text{liquide}}$)	55	97

Dans le DBD, l'énergie consommée par litre de gaz est nettement supérieure à celle injectée dans le Glidarc. On pourrait donc par conséquent créer plus d'espèces réactives à courte durée de vie et augmenter les interactions polluants- électrons dans la phase gazeuse en DBD. Cependant, pour le calcul de l'énergie consommée par litre de gaz dans le procédé Glidarc, nous avons considéré que la totalité du débit gazeux (13,3L/min) est actif. Cette considération est peu probable dans ce type de configuration dans la mesure où tout le débit gazeux ne

traverse pas l'espace inter électrode (la zone active) [35]. La modélisation de l'écoulement du gaz dans le réacteur Glidarc, nous permettra d'avoir une idée sur la proportion du débit gazeux actif et d'estimer la densité d'énergie équivalente.

Dans le cas du phénol, les résultats montrent que le phénol est nettement mieux dégradé dans le procédé Glidarc que dans le procédé DBD : 100% de conversion dans le Glidarc contre 40% dans le DBD pour une DE égale à $1,810^5$ J/L_{liquide}. Les résultats expérimentaux obtenus en Glidarc et DBD ont montré que le phénol était majoritairement oxydé en solution et que les espèces à longue durée de vie azotées (NO_x), oxygénées (O₃) ainsi que les espèces à courte durée de vie pouvaient être à l'origine de son oxydation. D'autre part une partie du phénol est également susceptible d'être éliminé par un mécanisme de désorption réactive similaire à celui proposé dans le cas du 1-heptanol. La meilleure efficacité du procédé Glidarc par rapport au procédé DBD pourrait donc être la conséquence de la forte production des espèces réactives azotées capables de réagir avec le phénol dans le réacteur Glidarc. Ainsi, dans le procédé Glidarc, la concentration des NO_x en phase gazeuse est de 1400 ppm contre 160 ppm au maximum en réacteur DBD. La conséquence de cet écart important sur les concentrations des oxydes d'azote en phase gazeuse est un transfert de matière plus faible en réacteur DBD qu'en réacteur Glidarc. Ainsi si on calcule le flux moyen des NO_x transférés de la phase gazeuse vers la phase liquide par le biais de la concentration des ions nitrates formés en solution, on s'aperçoit que le flux moyen de matière dans le cas du Glidarc ($2,4 \times 10^{-6}$ mol/s) est environ 10 fois supérieur à celui obtenu pour la DBD ($1,38 \times 10^{-7}$ mol/s).

Enfin dans le cas du *p*CBA, malgré que sa concentration soit diluée 10 fois pour le traitement par DBD, sa conversion reste faible dans les réacteurs Glidarc et le DBD. Dans les deux procédés, les radicaux ne seraient pas produits en quantité suffisante dans la phase liquide pour éliminer efficacement ce polluant. Dans le procédé Glidarc en outre, la présence des NO₂⁻ pourrait diminuer l'efficacité du procédé en consommant les espèces radicalaires ou d'autres oxydants très réactifs.

Au final, dû à leurs caractéristiques spécifiques, le réacteur le plus performant n'est pas toujours le même selon la nature du polluant traité :

Dans le cas d'un polluant ayant une forte réactivité avec les espèces azotées comme le phénol, le réacteur Glidarc permet d'obtenir les meilleures performances en termes de

conversion du polluant. Il faut cependant noter qu'en termes d'élimination du COT, la meilleure performance est obtenue dans le réacteur DBD.

Dans le cas d'un polluant volatil avec une faible réactivité en phase liquide, la configuration DBD est la plus performante. En effet, le mécanisme d'élimination étant une désorption réactive de la phase liquide vers la phase gazeuse, la configuration DBD qui favorise les mouvements de convection et de turbulence au sein de la phase liquide est la plus adaptée.

Conclusion du chapitre

Ce chapitre était entièrement consacré à la présentation des résultats expérimentaux traitant du mécanisme de conversion des polluants modèles.

Dans un premier temps, nous avons caractérisé nos deux procédés en mesurant les espèces à longue durée de vie créées par la décharge et en étudiant leur transfert de la phase gaz vers la phase liquide en mode décharge directe et en mode post-décharge.

Il ressort tout d'abord de cette partie que la nature des espèces stables majoritaires diffère dans les deux procédés. Dans la décharge Glidarc, les espèces majoritairement produites sont les espèces azotées (1400ppm) au dépend de l'ozone (60 ppm). Le phénomène contraire est observé dans le réacteur DBD, où la concentration en ozone (350 ppm) est supérieure à la concentration des NOx (100ppm).

Quelque soit le mode de traitement utilisé dans les deux procédés, le transfert physique (stripping simple en l'absence de décharge), est plus performant dans le réacteur Glidarc que dans le réacteur DBD. Cependant, dans les deux procédés, le transfert physique est nettement meilleur en mode Post Décharge. Quand la décharge est allumée (transfert réactif), la présence des mouvements de convection générés dans le film liquide et certains phénomènes électrodynamiques améliorent le transfert dans le procédé DBD : le transfert de matière devient nettement meilleur dans le mode DD du procédé DBD. Par contre, dans le procédé Glidarc, la présence d'une décharge sur une surface presque plane de liquide n'influence pas l'efficacité du transfert dans les deux modes de traitement (mode DD et mode PD) : en absence et/ou en présence de la décharge, le transfert est nettement meilleur en mode Post Décharge.

Pour conclure sur la performance de transfert réactif dans les deux procédés, les observations faites en mode DD du procédé DBD, pourraient être favorables pour des traitements des polluants en mode in-situ.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'efficacité d'élimination des polluants dans les deux procédés. Il ressort des résultats que l'ordre de facilité d'élimination dans les deux procédés en mode DD n'est pas le même : phénol > 1-Heptanol >> pCBA dans le Glidarc et 1-Heptanol >> pCBA (0,1mM) > phénol dans le procédé DBD. Les différences entre les deux procédés concernant la nature et la quantité des espèces réactives générées et l'efficacité du transfert de matière à l'interface gaz-liquide expliquent ces résultats.

En fonction des polluants traités, les mécanismes d'élimination proposés dans les deux procédés diffèrent pour chaque polluant. En revanche, à ce stade il n'est pas possible de spécifier le rôle des différentes espèces réactives dans les deux procédés. La modélisation du procédé Glidarc qui sera présentée dans le chapitre V permettra de clarifier certains mécanismes de conversion.

Références bibliographiques

[1] E.SOBZE : Application de décharges électriques à pression atmosphérique dans l'air humide à la destruction de composés de haute toxicité et mise au point d'un dispositif de traitement pour des composés organiques. Thèse de doctorat, Université de ROUEN, Rouen, 2006.

[2] E.B. NJOYIM : Influence of oyster shells on treatment of polluted water using the Gliding arc plasma : the case of surface waters contaminated by industrial effluents in Cameroun. Thèse de doctorat, Université de Yaoundé I, Yaoundé, 2009.

[3] L.MARTIN : Dépollution d'effluents chargés en composés organiques volatils cycliques (toluène et bêta-pinène) par décharge couronne à barrière diélectrique. *Marquage isotopique et simulation du procédé*. Thèse de doctorat, Université de Paris VI, Paris, 2005

- [4] R. Sander (1999) Compilation of Henry's law constant for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry (Version 3). <http://www.henrys-law.org>. Accessed Nov 2008.
- [5] C. Tizaoui, N.M. Grima, M.Z. Derdar, *Chemical Engineering and Science*, **2009**, 64 : 4375-4382.
- [6] J.H. Yan , C.M. Du, X.D. Li, X.D. Sun, M.J .Ni , K.F Can and B.Cheron , *Plasma Sources Science & Technology*, **2005**, 14 (4) 637.
- [7] I. A Soloshenko, V.V.Tsiolko, S.S.Pogulay, A.G.Terent'yeva, V.Yu Bazhenov, A.I. Shchdrin, *Plasma Source Sci. Technol.*, **2007**, 16 :56-66.
- [8] U. Kogelschatz, B. Eliason and W. Elgi, *Pure Appl.Chem*, **1999**, 71 (10) : 1819-1828.
- [9] Fridman A, *Plasma Chemistry*, United States of America, Cambridge University Press, **2008**, 978p, ISBN-13 978-0-521-84735-3.
- [10] H. H. Kim, G. Prieto, K.Takashima, S. Katsura, A. Mizuno, *Journal of Electrostatics*, **2002**, 55(1) :25-41.
- [11] C. Noeres, EY Kenig, A Gorak, *Chemical Engineering and Processing*, **2003**, 42 : 157-178.
- [12] U.von Gunten, *Water Research*, **2003**, 37 :1443-1467.
- [13] G. R Peyton, W.H.Glaze, *Environ. Sci. Technol.*, **1988**, 22 (7) : 761–767.
- [14] J. Mack, R. James, R. Bolton, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, **1999**, 128 : 1-13.
- [15] J. Andrew, Sweeney, Y.A.Liu, *Ind .Eng.Chem.Res* .(2001), (40) 2618-2627
- [16] J. Dzengel, J. Theurich, DW Bahnemann, *Environ.Sci.Technol.*, **1999**, 33 (2) :294-300.

- [17] D. Vione, V. Maurino, C. Minero, E. Pelizzetti, *Chemosphere*, **2001**, 45 : 903-910.
- [18] J.L. Brisset, D. Moussa, A. Doubla, E. Hnatiuc, B. Hnatiuc, G. K. Youbi, JM. Herry, M. Naïtali, and MNB Fontaine, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, 47 : 5761-5781.
- [19] M. Yujing, A. Mellouki, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 333.
- [20] J.T. Herron, *Journal of Physic. And Chem. Ref. Data*, **1988**, 17, 3.
- [21] S. Ognier, D. Iya-sou, C. Fourmond, S. Cavadias, *Plasma Chem. Plasma Processing*, **2009**, 29 (4) : 261-273.
- [22] D. Vione, S. Belmonto and L. Carnino, *Environmental Chemistry Letters* 2, **2004**, (3) : 135-139.
- [23] I.A. Soloshenko, V.V. Tsiolko, S.S. Pogulay, A.G. Kalyuzhnaya, V. Yu. Bazhenov and A.I. Schchedrin, *Plasma Sources Sci. Techno.*, **2009**, 18 : 045019 (15pp).
- [24] G. Mark, H.G. Korth, H.P. Schuchmann, C.V. Sonntag., *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, **1996**, 101 : 89-103.
- [25] E. Odic : Étude d'une décharge moyenne fréquence avec barrière diélectrique, ainsi que la réactivité chimique du plasma généré. Application au traitement d'effluents gazeux chargés en composés organiques volatils. Thèse de doctorat, Université Paris XI, Paris, 1998.
- [26] M. Roustan, *Transferts gaz-liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux*, France, Lavoisier, **2003**, 798p, ISBN-2-7430-0605-6.
- [27] J. Larbre : Décontamination de surface par un procédé plasma froid à pression atmosphérique. Thèse de doctorat, Université Paris sud XI, Paris, 2006.
- [28] E. Hnatiuc, *procédés électriques de mesure et de traitement des polluants*, France, Lavoisier, **2002**, 370p, ISBN-2-7430-0578-5.

- [29] Wang HJ, Li J, Quan X, Wu Y (2008) Appl Catal B Environ 83(1–2) :72–77
- [30] Hao XL, Zhou MH, Lei LC (2007) J Haz Mat 141(3) :475–482
- [31] N.Sano, and D Yamamoto, Ind Eng Chem .Res. **2005**, 44 : 2982-2989.
- [32] E.Marotta, M .Schiorlin, R. Xianwen, M Rea, C. Paradisi, Plasma Process .Polym., **2011**, 8 : 867-875.
- [33] P. Lukes and B.R Locke, J. Phys. D : Apl. Phys., **2005**, 38 : 4074-4081.
- [34] J. Hoigné. Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutant by ozonation and advanced oxidation processes. In : J. Hubrec, editor. The handbook of environmental chemistry quality and treatment of drinking water. Berlin : Springer,1998
- [35] F.Richard : Étude et caractérisation d'une décharge électrique glissante dans l'air à pression atmosphérique. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, Orléans, 1995

Chapitre V

**Étude numérique des phénomènes physiques et
chimiques dans le réacteur Glidarc : modélisation**

Étude numérique des phénomènes physiques et chimiques dans le réacteur Glidarc : modélisation

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté les résultats expérimentaux obtenus lors du traitement par procédés Glidarc et DBD de trois types de polluants. À la lumière des résultats obtenus, différents mécanismes d'élimination ont été proposés. Ces mécanismes diffèrent selon les caractéristiques des polluants traités :

- pour le polluant volatil (le 1-Heptanol), la désorption réactive peut expliquer son élimination.

- le polluant soluble (*pCBA*) quant à lui, s'oxyde en solution en présence des espèces oxygénées comme l'ozone et les espèces à courte durée de vie absorbées ou produites en solution par photolyse de certaines espèces (O_3 et/ou H_2O_2)

- enfin, dans le cas du polluant moyennement soluble (le phénol), les deux mécanismes précédents coexistent et les espèces azotées (comme le radical $^{\circ}NO_2$) pourraient jouer un rôle important dans la conversion du phénol en phase liquide.

La modélisation du procédé Glidarc est présentée dans ce chapitre. Le modèle proposé couplera un modèle de transfert de matière et un modèle cinétique. L'objectif est dans un premier temps de valider les mécanismes proposés dans le chapitre précédent et de confirmer ainsi le rôle spécifique des différentes espèces réactives selon les propriétés du polluant. Par la suite, le modèle sera utilisé pour déterminer les étapes limitantes la conversion des polluants dans l'optique d'une optimisation ultérieure du procédé.

Les phénomènes à étudier dans le réacteur Glidarc sont similaires à ceux rencontrés dans le réacteur DBD. Cependant la seule différence repose sur la géométrie des réacteurs et certains paramètres comme le débit du gaz utilisé (vitesse) et la concentration des espèces réactives. Ainsi, nous avons choisi de présenter dans ce chapitre, uniquement la modélisation du réacteur Glidarc.

Pour modéliser le procédé Glidarc, il est nécessaire de décrire les phénomènes de transfert de matière entre les phases gazeuse et liquide et les réactions chimiques se produisant dans les

deux phases. Trois modèles de géométrie différente ont été utilisés pour réaliser la simulation :

- dans un premier temps, l'écoulement du gaz plasmagène (calcul des champs de vitesse) dans le réacteur Glidarc est représenté à l'aide d'un modèle 3D illustrant fidèlement la géométrie réelle du réacteur. Cette représentation en 3 dimensions (3D) nous permet de bien visualiser l'écoulement du gaz et d'autres phénomènes dans un réacteur qui a une géométrie complexe et/ou non symétrique (comme le Glidarc).

- la deuxième démarche consiste à étudier le transport des espèces et des molécules polluantes entre les deux phases et leurs interactions (espèces et les molécules polluantes). Ceci en intégrant un modèle cinétique décrivant les principales réactions dans le liquide et en phase gazeuse pour valider le mécanisme d'élimination proposé précédemment. Pour le faire, la zone à modéliser est celle où il y a le contact gaz/liquide pour bien décrire le transfert de matière au niveau de l'interface gaz-liquide. Cette zone comprend deux domaines (une phase liquide et une phase gazeuse) séparée par l'interface et peut se représenter en 2D.

Le modèle 2D nous permettra d'étudier la variation des différentes concentrations des solutés dans les deux phases. En fonction des résultats obtenus, ce modèle 2D nous aidera d'émettre des hypothèses qui nous permettront de simplifier le modèle existant à un modèle 1D basé sur le modèle de double film de Whitman et Lewis. Par ailleurs, les calculs seront plus faciles à réaliser dans le modèle 1D parce qu'il ne nécessite pas une grande mémoire comparé aux modèles précédents (3D et 2D).

Pour tous les calculs qui vont suivre, nous avons utilisé le logiciel CFD commercial « COMSOL® ».

Avant d'aborder la modélisation du réacteur Glidarc, il est nécessaire de faire un état de l'art sur l'analyse de transfert de matière gaz-liquide afin de comprendre certaines notions de base sur le transfert de matière gaz-liquide.

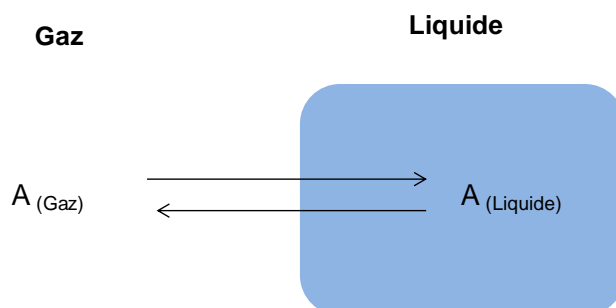
V.1. État de l'art sur l'analyse de transfert de matière gaz-liquide

L'efficacité et l'optimisation d'un réacteur plasma gaz-liquide dépend largement des phénomènes d'échanges entre les deux phases mises en jeu et des conditions

thermodynamiques de la réaction chimique entre l'oxydant et le polluant. Il est nécessaire d'analyser en particulier ce qui se passe au voisinage de l'interface dans l'optique de déterminer les paramètres qui vont favoriser le transfert de matière des réactifs et des produits de la réaction d'oxydation.

V.1.1. Équilibre d'un soluté entre deux phases (Loi de Henry)

Lorsqu'une espèce « A » initialement présente dans la phase gazeuse est mise en contact avec la solution, au bout d'un temps « t », les concentrations de cet élément restent constantes mais différentes dans chaque phase : le système est alors à l'équilibre thermodynamique [1,2].



Cet équilibre est atteint lorsque les potentiels chimiques de l'espèce A dans la phase gazeuse « μ_G » et dans la phase liquide « μ_L » sont égaux :

$$\mu_{A,G} = \mu_{A,L} \quad (5-1)$$

En tenant compte des définitions de μ_G et μ_L , nous avons alors :

$$\mu_G^\circ + RT \ln P = \mu_L^\circ + RT \ln C \gamma \quad (5-2)$$

μ_G° et μ_L° étant respectivement les potentiels chimiques normaux dans l'état standard de l'espèce « A » en milieu gazeux (1atm, 298 K) et en solution infiniment diluée, γ le coefficient d'activité de l'espèce « A » en solution, « C » sa concentration, et « P » sa pression partielle dans la phase gazeuse. La loi de Henry qui décrit l'équilibre thermodynamique obtenu est donnée par la constante de Henry « H_e » suivant la relation :

$$H_e = \frac{C \gamma}{P} = \exp\left(\frac{\mu_G^\circ - \mu_L^\circ}{RT}\right) \quad (5-3)$$

La loi de Henry représente la solubilité du gaz (ou des solutés) dans la phase liquide.

Lorsque l'équilibre entre les deux phases est établi, les conditions existants à proximité de

l'interface gaz-liquide sont très difficiles voir impossible à observer ou à explorer expérimentalement. Pour palier à cela, des hypothèses et des théories permettant l'étude du transfert entre les deux phases ont été élaborées. Parmi ces théories, on peut citer [3] :

- **Le modèle du film**, qui est le modèle le plus ancien et le plus utilisé pour décrire le transfert de matière dans un écoulement turbulent.

- **Le modèle de la pénétration ou d'Higbie**, modèle développé en 1935 par Higbie, ce modèle étudie un fluide turbulent en contact avec une phase gazeuse située au-dessus du liquide.

- **Le modèle de Danckaerts (1951)**, théorie de renouvellement de surface

- **Le modèle combiné** : Film – pénétration ou film renouvellement

- **Le modèle du film tombant en écoulement laminaire**

- **Le modèle du double film (Lewis et Whitman). Proposé par LEWIS et Whitman**, ce modèle est applicable pour les systèmes diphasiques gaz-liquide ou liquide-liquide. Dans ce modèle, le transfert du soluté dans la phase liquide se fait essentiellement par diffusion moléculaire.

Dans notre cas (sur le réacteur Glidarc), la mise en contact prolongé des deux phases (gaz et liquide), pourrait engendrer un gradient de concentration intense au niveau des couches de limite de part et d'autre de l'interface. Ce gradient de concentration au niveau des couches limites est la résultante d'une faible vitesse de gaz au à l'interface qui favoriserait le transfert de matière dans la phase liquide par diffusion. Les conditions d'application du modèle double film de Whitman est similaire à notre cas. Ce modèle est également simple à réaliser [3-6].

Ce modèle sera donc choisi pour décrire ce qui se passe dans le réacteur Glidarc gaz-liquide.

V.1.2. Modèle du double film (Lewis et Whitman)

Le modèle du double film découle des hypothèses suivantes [3] :

- il existe entre les deux phases en contact une interface sans épaisseur physique
- de chaque côté de l'interface, se développe un film où le transport de l'espèce A se fait par diffusion moléculaire
- chaque film est caractérisé par des coefficients locaux (k_L et k_G , dépendant de

l'épaisseur de la couche limite et du coefficient de diffusion dans chaque phase) et globaux (K_G et K_L , qui dépend des solutés et de l'aire interfaciale) de transfert côté liquide et côté gaz.

- à l'interface, les concentrations de l'espèce A sont en équilibre et suivent la loi de Henry,
- à l'extérieur des deux films, les concentrations sont uniformes dans tout le volume
- le transport à travers les deux films est analysé en régime permanent

V.1.2.1. Interprétation de la théorie du double film

En se basant sur le bilan massique en régime permanent, le flux de matière évolue de la zone ayant un gradient de concentration le plus élevé vers celle ayant une concentration faible, voir nulle (figure V-1) [3,4].

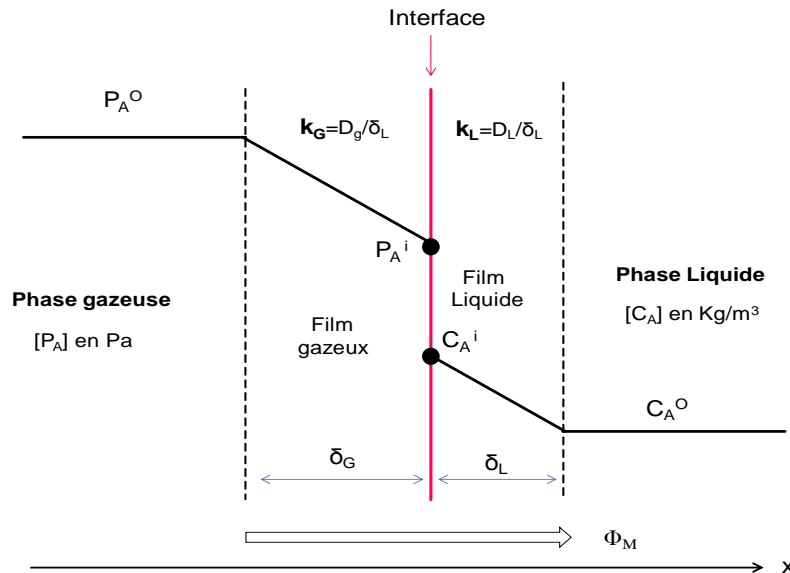


Figure V-1 : Représentation du modèle du double film

La diminution de la quantité de soluté dans la phase gazeuse augmente donc la concentration du soluté dans la phase liquide. Ce processus se fait sans qu'il y ait accumulation dans les zones des couches limites. Le flux de matière s'écrit donc :

$$\Phi_M = k_G * S * (P_A^0 - P_A^i) = k_L * S * (C_A^i - C_A^0) \quad (5-4)$$

Avec : Φ_M = flux de matière [kg/s]

k_L = coefficient local de transfert de matière dans le liquide en [m/s]

k_G = coefficient local de transfert de matière dans le gaz en [kg/s.m².Pa]

P_A^o = pression partielle du gaz soluble A au sein de la phase gazeuse [Pa]

P_A^i = pression partielle du gaz soluble A à l'interface [Pa]

C_A^i = Concentration du gaz dissous A à l'interface [kg/m³]

C_A^o = Concentration du gaz dissous A au sein du liquide [kg/m³]

S = Surface interfaciale gaz-liquide [m²]

Lorsque les deux phases mises en jeu sont soumises à une agitation importante et que le temps de contact gaz-liquide est élevé, les deux phases peuvent être supposées en équilibre thermodynamique au niveau de l'interface. Cette condition nous permet de simplifier l'analyse de processus d'échange de matière entre les deux phases. Il est donc impératif d'intégrer des grandeurs qui sont à notre portée : Les coefficients locaux de transfert (k_G et k_L) qui dépendent de l'épaisseur des couches limites et des coefficients de diffusion (D_l et D_g) seront substitués par les coefficients globaux de transfert (K_G et K_L) qui dépendent largement du soluté.

$$\Phi_M = K_G * S * (P_A^o - P_A^{i*}) = K_L * S * (C_A^{i*} - C_A^o) \quad (5-5)$$

Le flux de matière traversant l'interface gaz-liquide dépend donc de la forme de la surface d'échange, le coefficient de partage gaz-liquide, des coefficients locaux de transfert (k_l et k_g) qui sont liés à l'épaisseur des films liquide et gazeux. Les relations entre les coefficients globaux de transfert et les coefficients locaux de transfert sont données par :

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{1}{He * k_L} \quad (5-6)$$

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{He}{k_G} \quad (5-7)$$

Avec « He » le coefficient de Henry du soluté

V.1.2.2. Influence de la présence d'une réaction dans une phase (transfert réactif) [3, 5-8]

En reprenant la figure illustrant le modèle à double film de Whitman décrit pour le transfert physique (figure II-6). Si on considère une réaction de consommation du soluté dans l'une des phases, la concentration du soluté dans une ou autre phase, dépend de l'avancement de la réaction : le flux de matière à l'interface (Φ_M) est donc amélioré et multiplié par un facteur noté E, qui est le facteur d'accélération. Ce facteur d'accélération est défini par :

$$E = \frac{\text{Flux de matière obtenu en présence d'une réaction chimique}}{\text{Flux de matière obtenu sans réaction chimique}}$$

Le coefficient E dépend (i) de la nature de réaction (réversible ou non), (ii) de la vitesse de la réaction, (iii) du coefficient de diffusion en phase liquide, (iv) de l'homogénéisation de la solution (épaisseur du film liquide), (v) la nature du soluté...etc.

En régime permanent le flux de matière est représenté alors par des égalités :

$$\Phi_M = K_G * S * E * (P_A^o - P_A^{i*}) = K_L * S * E * (C_A^{i*} - C_A^o) \tag{5-8}$$

L'augmentation du flux de matière transféré à l'interface s'explique par la modification du profil de concentration (figure V-2).

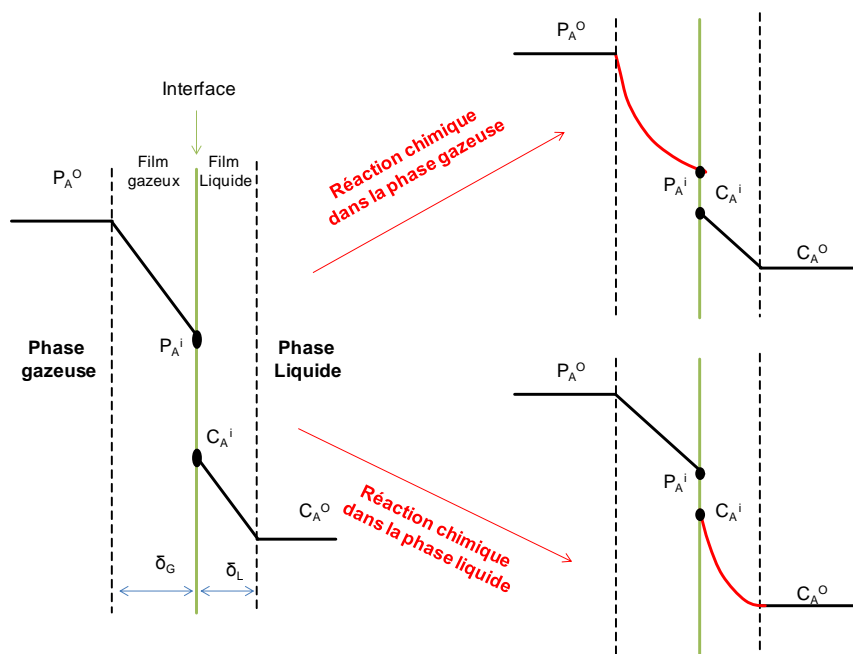


Figure V-2 : Influence d'une réaction sur le profil de concentration dans les films gazeux et liquide

Lorsque le transfert est purement physique, les profils de concentration dans les films de diffusion sont linéaires. Si une réaction a lieu, ce profil devient généralement parabolique. Ceci s'explique par l'augmentation du gradient de concentration au niveau de l'interface : le gradient à l'interface gaz-liquide devient plus élevé que le gradient à l'extérieur du film diffusionnel.

On remarque donc clairement que la présence d'une réaction chimique dans la phase gazeuse ou liquide, va participer à accélérer le processus de transfert de matière entre le liquide et le gaz.

V.2. Modélisation du réacteur de décharge Glidarc gaz-liquide

V.2.1. Description du réacteur Glidarc

Le réacteur de la décharge Glidarc utilisé comporte deux électrodes métalliques de courbure divergente en aluminium de 3 mm d'épaisseur moyenne. La géométrie des électrodes est détaillée sur la figure V-3.

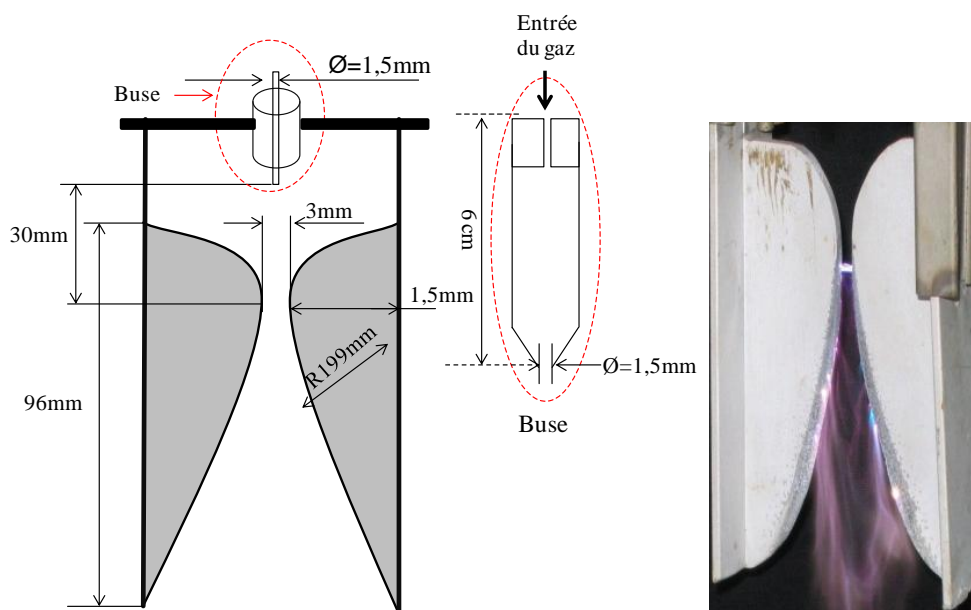


Figure V-3 : Schéma simplifié des électrodes de la buse et de la plume de plasma

Ces électrodes sont reliées à un Générateur Haute Tension (GHT, 40 kHz, 9-10kV) et placées dans une enveloppe isolante en pyrex (cylindrique et fermée de diamètre intérieur de 9,5 cm) équipé d'un système de refroidissement et d'une agitation magnétique. De l'air comprimé et

humidifié (1.5 mg/L) à l'aide d'un bulleur est soufflé le long de l'axe du réacteur par une buse de diamètre \varnothing égal à 1,5mm (voir figure V-3). La décharge (l'arc électrique) s'amorce là où l'écartement entre les électrodes est le plus faible (la « corde » de largeur 3 mm) puis glisse sous l'action du gaz plasmagène soufflé et grâce à la forme des électrodes.

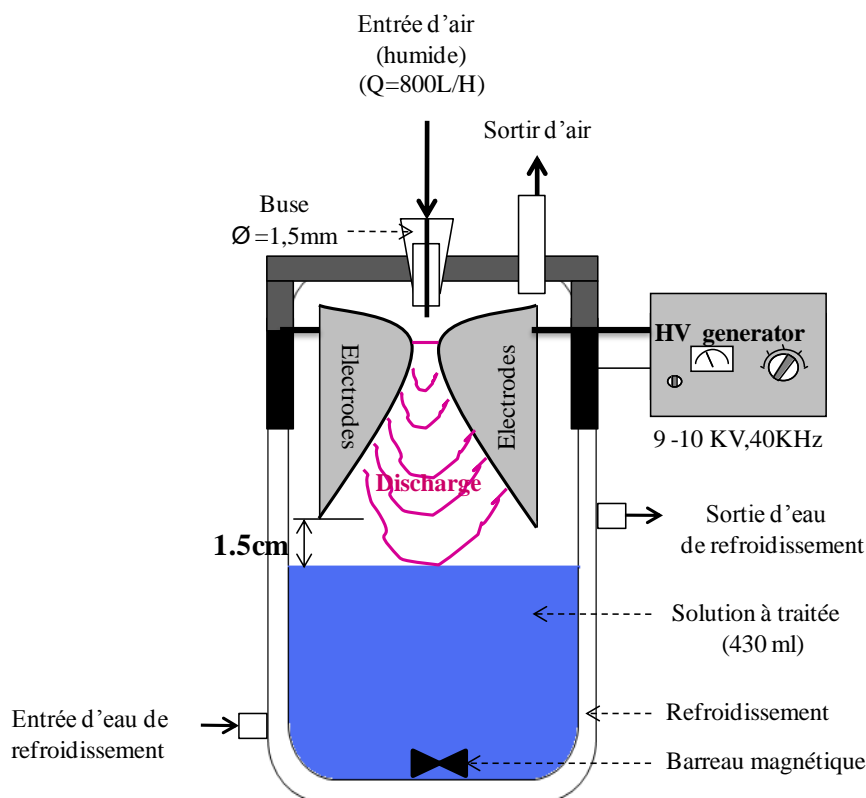


Figure V- 4 : Schéma simplifié du réacteur Glidarc utilisé

Dans le mode de décharge directe (in situ), le panache de plasma lèche la surface du liquide (430 ml) contenu dans le réacteur, la distance électrode-solution est de 1,5 cm (figure V-4)

V.2.2. Modélisation de l'écoulement gazeux en géométrie 3D

Dans cette partie traitant l'écoulement du gaz dans le réacteur Glidarc, la vitesse du gaz utilisée en entrée du réacteur est de 1 m/s. Cette vitesse, choisie en tenant compte de la faible mémoire de la machine utilisée pour effectuer cette modélisation, est très loin de la vitesse expérimentale qui est de 124 m/s. Néanmoins, les résultats obtenus pour cette vitesse (1m/s) peuvent tout de même donner des indications qualitatives sur les lignes de courant dans le réacteur Glidarc qui sont supposées ne pas changer quand la vitesse augmente.

V.2.2.1. Description de la géométrie et du modèle utilisé

La géométrie utilisée (3D) représente d'une manière exacte (dimensions présentées sur la figure V-3 et V-4) le réacteur Glidarc utilisé. Cependant, cette géométrie comprend une symétrie afin de diminuer le nombre de maille et ainsi minimiser le nombre de calculs à effectuer. La figure V-5 illustre la géométrie 3D et ses composantes (buse, électrodes, entrée et sortie du gaz plasmagène).

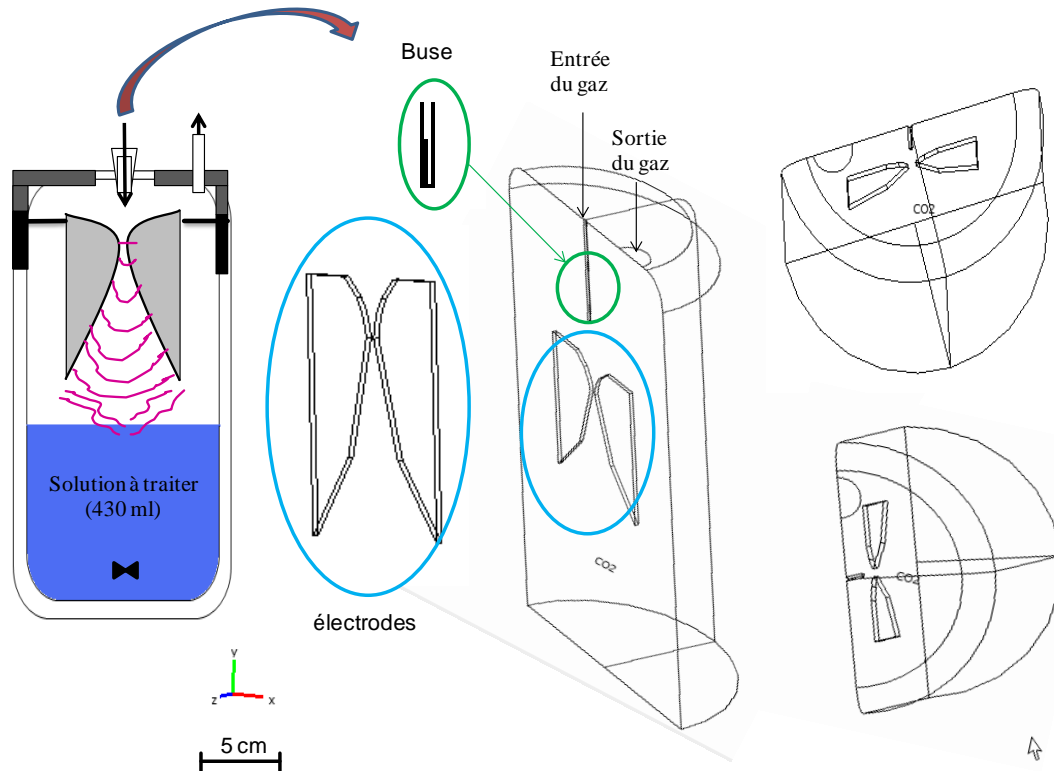


Figure V-5 : Schéma simplifié du modèle en 3D

Une fois la géométrie réalisée, le calcul du champ des vitesses a été effectué en résolvant une équation de continuité et 3 équations Navier-Stokes dans les directions x, y et z (conservation de la quantité de mouvement) :

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (5-9)$$

$$\nabla \cdot [-\rho \mathbf{I} + \eta (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)] + \mathbf{F} = \rho (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} \quad (5-10)$$

Dans ces équations, η est la viscosité dynamique en Pa.s, ρ la masse volumique en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, \mathbf{u} la vitesse en $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, p la pression en Pa, et \mathbf{F} la gravité (dans notre cas on considère $\mathbf{F} = 0$). La

condition limite à l'entrée du gaz est une vitesse d'environ 1 m/s. Le nombre de mailles et le nombre de degrés de liberté pour effectuer le calcul sont respectivement de 14 354 et 70 556. La figure V-6 présente la structure du maillage du modèle 3D.

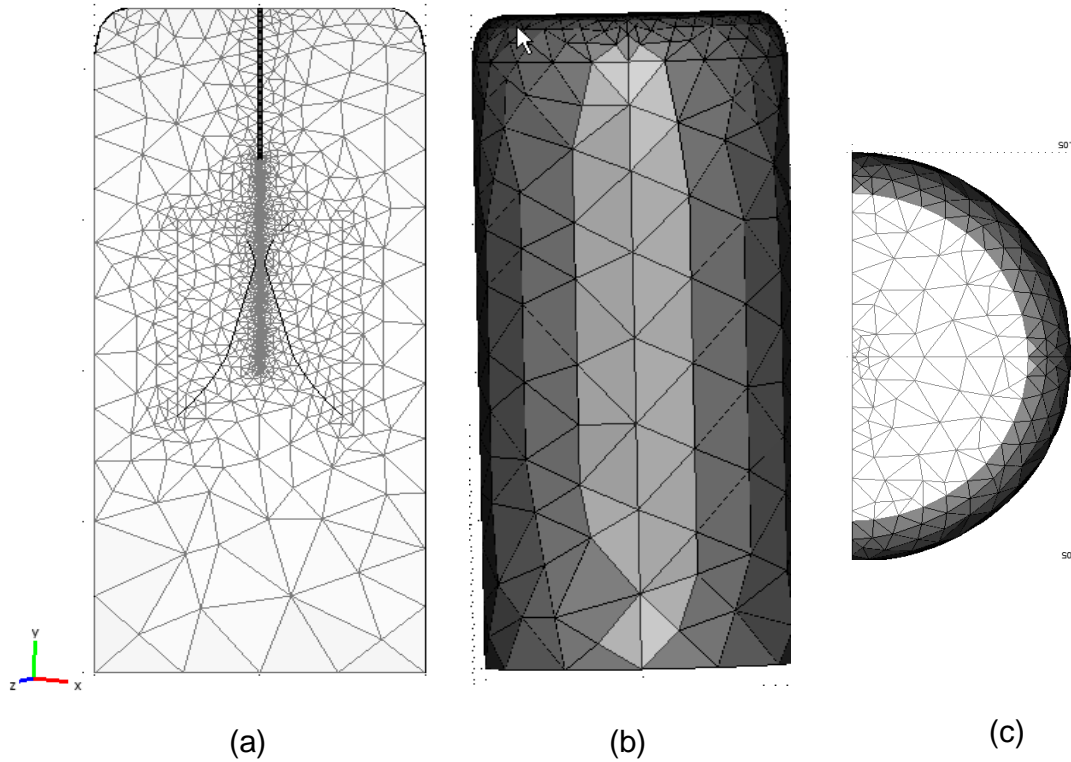


Figure V-6 : structure du maillage du modèle 3D : (a) vue de face, (b) vue d'arrière (c) vue de dessus

V.2.2.2. Résultats obtenus

Nous présentons sur la figure V-7 le champ de vitesse du gaz obtenu pour une vitesse à l'entrée sensiblement égale à 1 m/s.

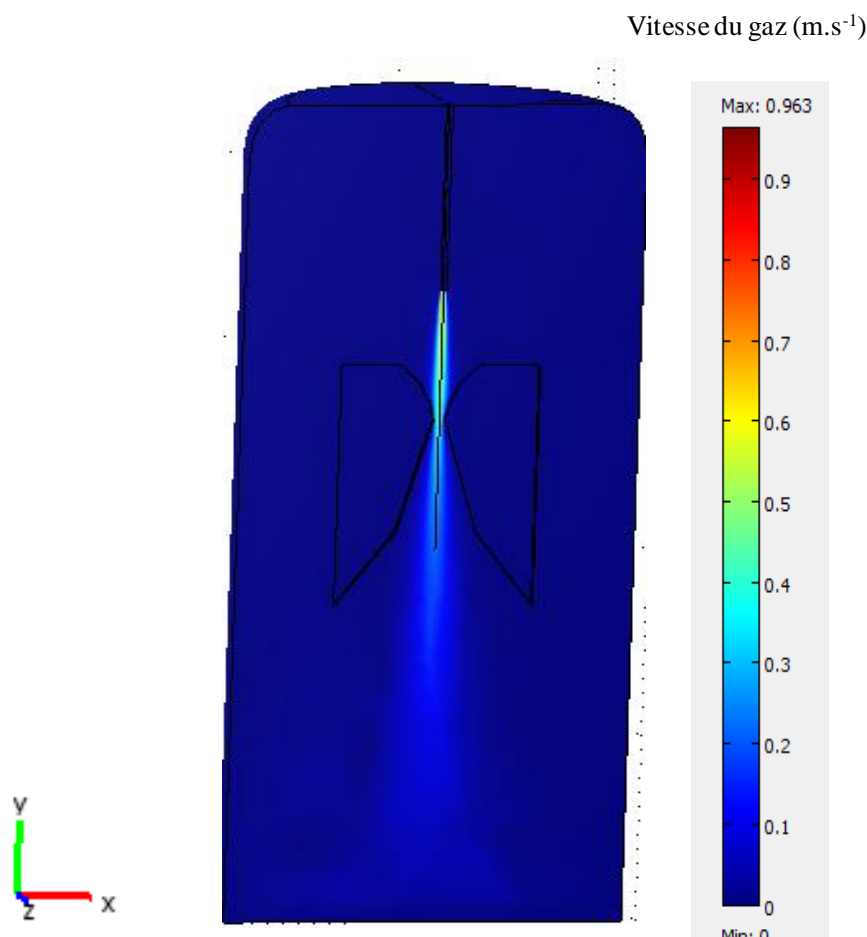


Figure V-7 : Écoulement du gaz dans le réacteur 3D

Cette figure montre de prime à bord que l'écoulement du gaz se fait préférentiellement suivant l'axe de la buse (y). La forme du jet gazeux ressemble à un cône qui épouse la forme des électrodes. Un profil de vitesse similaire a été observé dans les travaux de Zheng Bo et al (2007) en utilisant le logiciel CFD Fluent, pour un débit du gaz à l'entrée égal à 0.2 l/s soit une vitesse égale à 113 m/s. La configuration du réacteur modélisé par Zheng Bo est identique à celle que nous avons utilisé : il comporte deux électrodes de profil divergent, le diamètre de la buse et la corde sont respectivement de 1,5mm et 3 mm [9].

La figure V-7 nous montre également que la vitesse diminue logiquement quant la section du passage du gaz augmente. Une coupe effectuée au niveau de la corde (plus petite distance qui sépare les deux électrodes) comme le présente la figure V- 8, nous permet d'observer que :

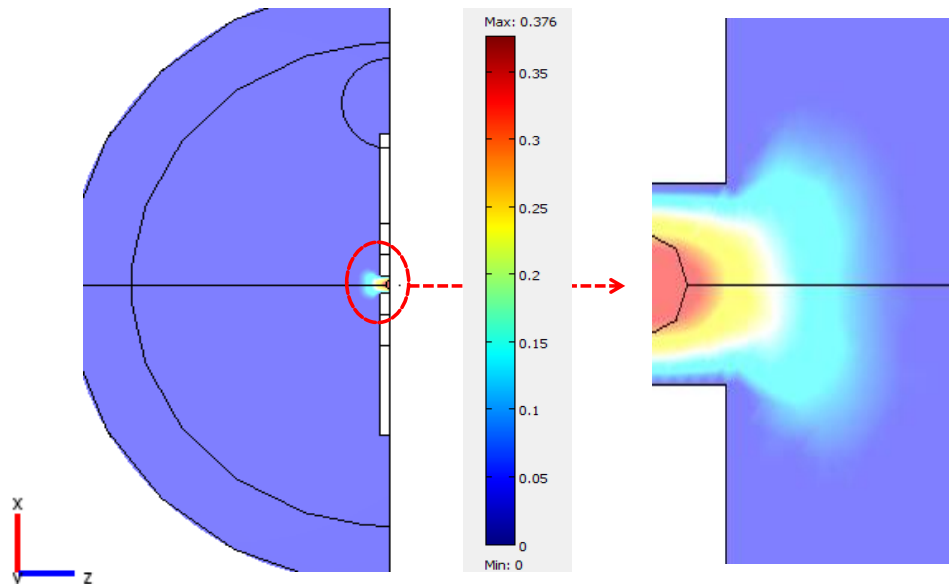


Figure V-8 : Coupe effectuées au niveau de la corde

La vitesse du gaz au niveau de cette zone n'est pas la même que la vitesse initiale à l'entrée du réacteur (≈ 1 m/s) : on obtient sensiblement 0,3 m/s soit 35 % de la vitesse en entrée. Ces résultats indiquent que la totalité du débit gazeux ne traverse pas la corde : une partie seulement du gaz (35%) est donc active. La constatation sur le débit actif a été également faite dans la thèse de Richard. F (1995) : il a démontré que le débit du gaz qui passe réellement dans la décharge Glidarc « $D_{\text{utilisé}}$ » est proportionnel au débit total du gaz en entrée du réacteur selon la relation [10] :

$$D_{\text{utilisé}} = \frac{V_{\text{gaz}} - V_{\text{arc}}}{V_{\text{gaz}}} * D_{\text{total}} \quad (5-11)$$

Avec V_{gaz} le volume total du gaz, V_{arc} le volume de l'arc (plasma) et D_{total} , le débit total du gaz.

D'autre part, les lignes de champs obtenues pour cette simulation et présentées sur la figure ci-dessous, montrent effectivement qu'une partie du gaz ne passe pas entre les électrodes.

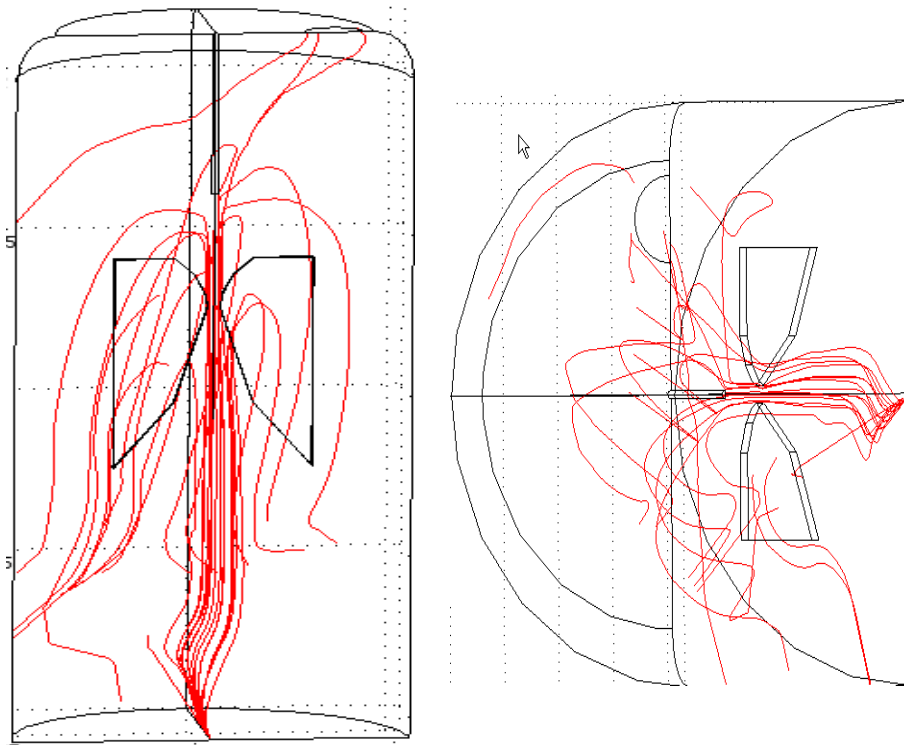


Figure V-9 : Champ de vitesse du gaz dans le réacteur (3D).

Une autre représentation suivant x et z , obtenue en effectuant une vue de dessus du modèle indique que la répartition des lignes de champs est quasiment symétrique (figure V-10) :

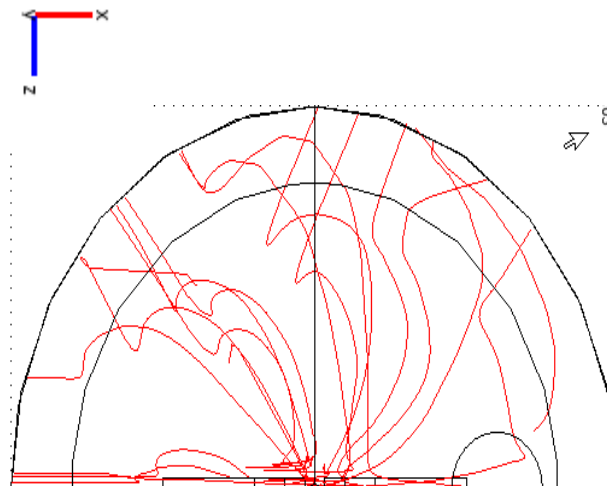


Figure V-10 : Ligne de champs suivant x et y (vue de dessus)

Pour bien visualiser cette symétrie, nous avons fait apparaître le champ de vitesse en effectuant une coupe à 0,5 cm au dessous des électrodes (zone représentant la surface de la solution dans les conditions expérimentales) comme le présente la figure V-11 :

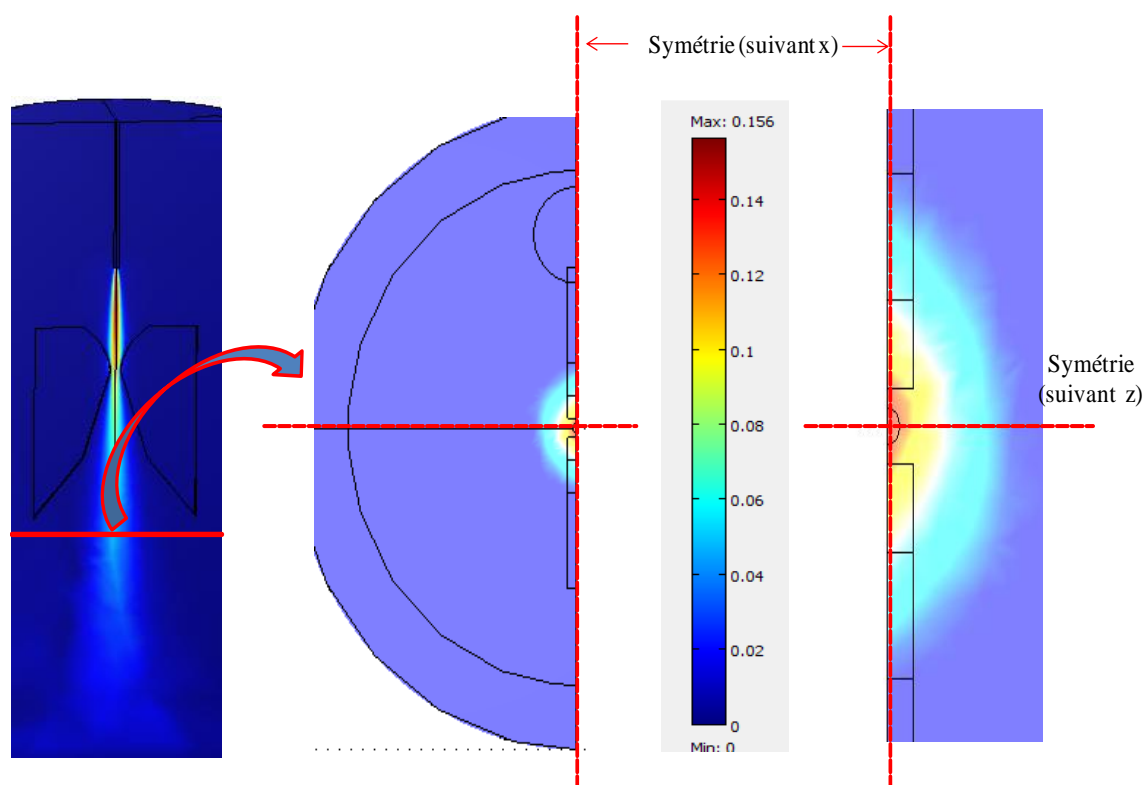


Figure V-11 : Représentation du champ de vitesse à 0,5 cm au dessous des électrodes

Cette figure nous montre clairement que le champ de vitesse en surface du liquide est symétrique suivant x et y.

Le plasma créé par la décharge Glidarc étant homogène, les concentrations des espèces gazeuses présentes dans la phase plasmagène en surface du liquide à traiter pourraient être symétriques suivant x et y.

La symétrie d'écoulement du gaz (pour une vitesse en entrée égale à 1 m/s) observée dans la zone proche de l'interface gaz-liquide nous permet donc de simplifier le modèle 3D en un modèle 2D axisymétrique. Ce modèle 2D va être utilisé pour étudier les phénomènes d'échange entre les espèces actives et les molécules polluantes (par convection et diffusion) dans le réacteur Glidarc et de valider par la suite les mécanismes de conversion des polluants.

V.2.3. Simulation de la diffusion physique et réactive des espèces en 2D

V.2.3.1. Description de la géométrie et du modèle utilisé

Pendant l'expérience, l'effet combiné du barreau magnétique (dans la phase liquide) et du débit gazeux modifie le profil de l'interface gaz-liquide en formant un creux. Le gaz plasmagène est donc emprisonné dans ce creux et augmentant ainsi dans cette zone le temps de contact gaz-liquide, et par conséquent le transfert de matière est plus intense. Ainsi le modèle 2D consistera donc à modéliser cette zone.

La géométrie 2D utilisée comporte deux domaines (figure V-12) : le premier domaine représentant la phase liquide et le second représentant la phase gazeuse. Ces deux domaines sont séparés par une interface ayant une forme très similaire à celle du creux formé par le barreau magnétique et le gaz plasmagène.

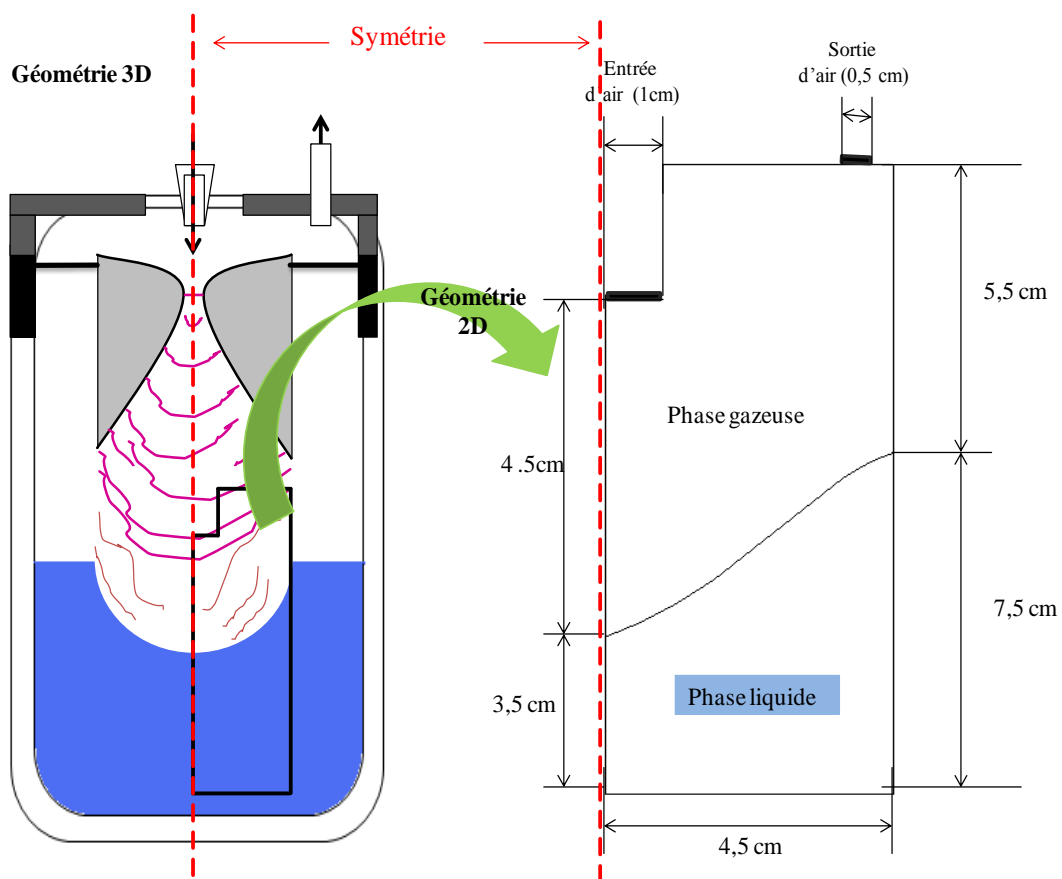


Figure V-12 : Géométrie simplifiée 2D

L'entrée et la sortie du gaz sont fixées sur les côtés supérieurs gauche et droit du domaine de la phase gazeuse. La modélisation de l'écoulement du gaz (figure V-12) en 3D a montré précédemment que le jet gazeux forme un cône qui épouse initialement la forme des électrodes (figure V-13). Il a été supposé par la suite que la géométrie du cône est

indépendante de la vitesse du gaz en entrée de la buse et qu'elle est donc valable dans le cas où la vitesse en entrée est la vitesse réelle (124 m.s^{-1}).

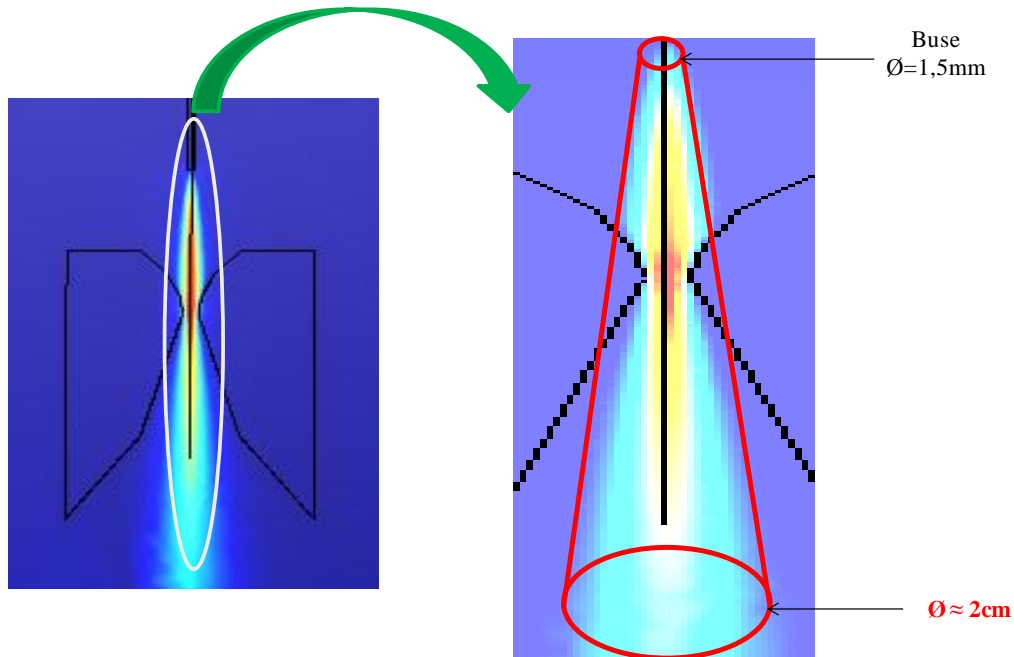


Figure V-13 : Représentation du cône formé par le débit gazeux obtenu par la simulation 3D

Dans la géométrie 2D axisymétrique, nous avons considéré que l'entrée du gaz correspond à la section du cône situé à une distance de 5,5 cm de la corde. Le diamètre a été estimé à 2 cm. La vitesse d'entrée a été calculée en supposant que l'intégralité du débit gazeux circule dans le cône.

Une fois le gaz injecté dans le réacteur, il balaye l'interface et achève son chemin dans le réacteur par une sortie prévue à cet effet. Le choix du diamètre de sortie du gaz n'influencera pas la couche limite de convection proche de l'interface. Nous avons donc choisi la sortie égale à 0,5cm.

La géométrie du modèle étant réalisée, nous avons dans un premier temps comme dans le cas du 3D, modélisé l'écoulement du gaz en résolvant une équation de continuité et deux équations de Navier-Stokes dans les directions z et r :

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (5-12)$$

$$\nabla \cdot [-\rho \mathbf{I} + \eta(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)] + \mathbf{F} = \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} \quad (5-13)$$

Dans ces équations, η est la viscosité dynamique en Pa.s, ρ la masse volumique en kg.m^{-3} , \mathbf{u} la vitesse en m.s^{-1} , p la pression en Pa, et \mathbf{F} la gravité (dans notre cas on considère $\mathbf{F} = 0$). La

condition limite à l'entrée du gaz est une vitesse de 0,65 m/s. Cette valeur a été calculée à partir de la section considérée dans la géométrie détaillée plus haut et en considérant la vitesse réelle du gaz à l'entrée de la buse (124 m.s^{-1}).

Dans un deuxième temps, nous avons étudié le transfert des espèces en résolvant l'équation de diffusion-convection dans les deux phases :

$$\delta_{ts} \cdot \frac{\partial \text{espèces } i}{\partial t} + \nabla \cdot (D \cdot \nabla_{\text{espèces } i}) = R \cdot u \cdot \nabla_{\text{espèces } i} \quad (5 - 14)$$

Où « espèces i » représente la concentration de l'espèce i (mol. m^{-3}), D le coefficient de diffusion dans chaque domaine ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) soit respectivement 10^{-5} et $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour la phase gazeuse et pour la phase liquide, u la vitesse en m.s^{-1} et R, le terme source représentant la production ou la consommation. Le champ de vitesses dans le liquide n'ayant pu être calculé, la vitesse a été supposée nulle dans un premier temps. Dans la phase liquide, le transfert se fait donc uniquement par diffusion moléculaire. Par contre dans la phase gazeuse on assiste à un transfert par convection et diffusion, les vitesses convectives dans les deux directions (suivant z et r) ayant été calculées précédemment.

Comme conditions limites de part et d'autre de l'interface gaz-liquide, nous avons imposé du côté liquide le flux de matière sortant. Ce flux est calculé par application de la loi de FICK à l'interface côté gaz :

$$\frac{\Phi}{S} = -D_{\text{gaz}} \times \text{grad}(C_i^{\text{gaz}}) \Big|_{\text{interfacegaz-liquide}} \quad (5-15)$$

Du côté de la phase gazeuse, une condition limite en concentration a été imposée. La concentration en phase gazeuse à l'interface est supposée être à l'équilibre thermodynamique avec la concentration en phase liquide à l'interface. Cet équilibre est donné par la loi de Henry :

$$C_{\text{liquide}} = K_h \times C_{\text{Gaz}} \quad (5 - 16)$$

Le maillage utilisé (figure V-14) contient 3794 mailles et pour 47504 nombres de degrés de libertés

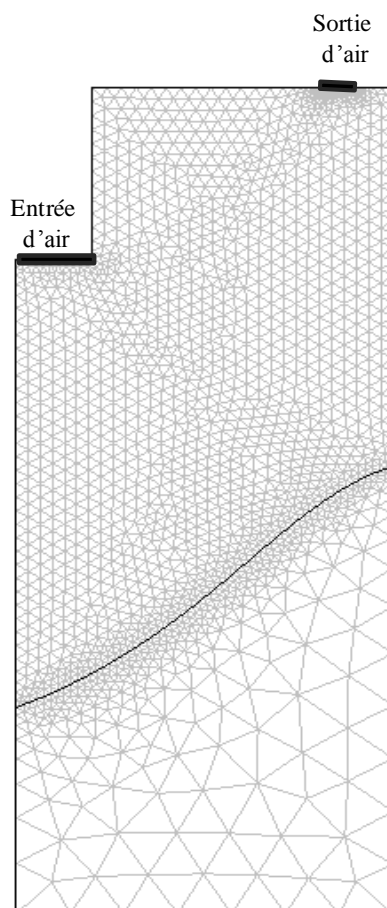


Figure V-14 : structure du maillage du modèle 2D

V.2.5.1. Validation du modèle

Pour valider le modèle 2D, nous avons dans un premier temps étudié l'écoulement du gaz en régime stationnaire. La figure V-15 présente le profil et les lignes de champs de vitesses obtenus.

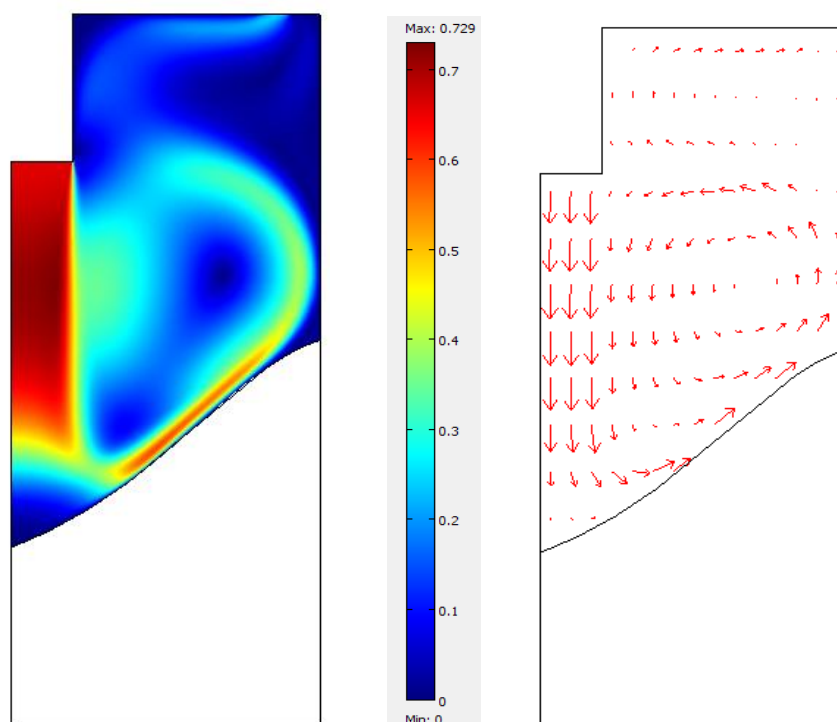


Figure V-15 : Profil et les lignes de champs de vitesses obtenus en 2D

La figure V-15 montre que le gaz balaye l'interface avant d'être évacué par la sortie prévue à cet effet. La simulation indique la présence de « zones mortes » caractérisées par des vitesses de gaz très faibles au niveau du creux central et au niveau de l'interface gaz-liquide près de la paroi. Concernant la zone morte observée au niveau du creux central, ce résultat apparaît comme un artefact lié à la simulation. Cet artefact pourrait s'expliquer par le profil de l'interface qui n'est pas parfaitement parabolique comme ce qui est observé dans la réalité.

Après avoir obtenu le champ de vitesses du gaz, le modèle de convection-diffusion a été introduit pour étudier le transport du 1-heptanol de la phase liquide vers la phase gazeuse. L'idée ici est de vérifier si le modèle permet de retrouver les valeurs du stripping simple obtenu expérimentalement.

Pour un temps de traitement par stripping simple égal à 225 secondes, on obtient un pourcentage de stripping inférieur à 1 % contrairement au 7 % obtenu expérimentalement (figure V-16).

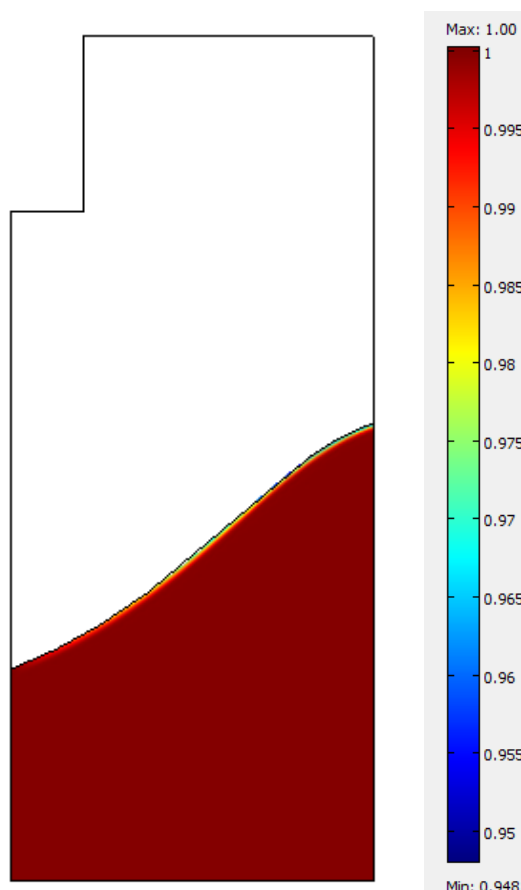


Figure V-16 : Profil de concentration du 1-Heptanol dans la phase liquide ($Dl=10^{-9}$ et $Dg=10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$)

Dans la réalité, il existe une agitation et donc une convection qui pourrait accélérer le transfert. Il n'est cependant pas possible ici de modéliser la convection en phase liquide causée par l'agitation par barreau magnétique de la solution. Pour représenter le phénomène d'homogénéisation de la phase liquide, nous allons faire varier le coefficient de diffusion D dans cette phase jusqu'à obtenir un stripping théorique proche de la valeur expérimentale obtenue. Le coefficient qui va être obtenu n'est donc pas un coefficient de diffusion moléculaire, mais un coefficient « apparent » qui représente le transfert de matière par diffusion et convection.

On retrouve le pourcentage du 1-heptanol strippé obtenu expérimentalement pour un coefficient de diffusion « apparent » égal à $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$. Les profils de concentrations du 1-heptanol dans la phase liquide et gazeuse sont présentés sur la figure V-17.

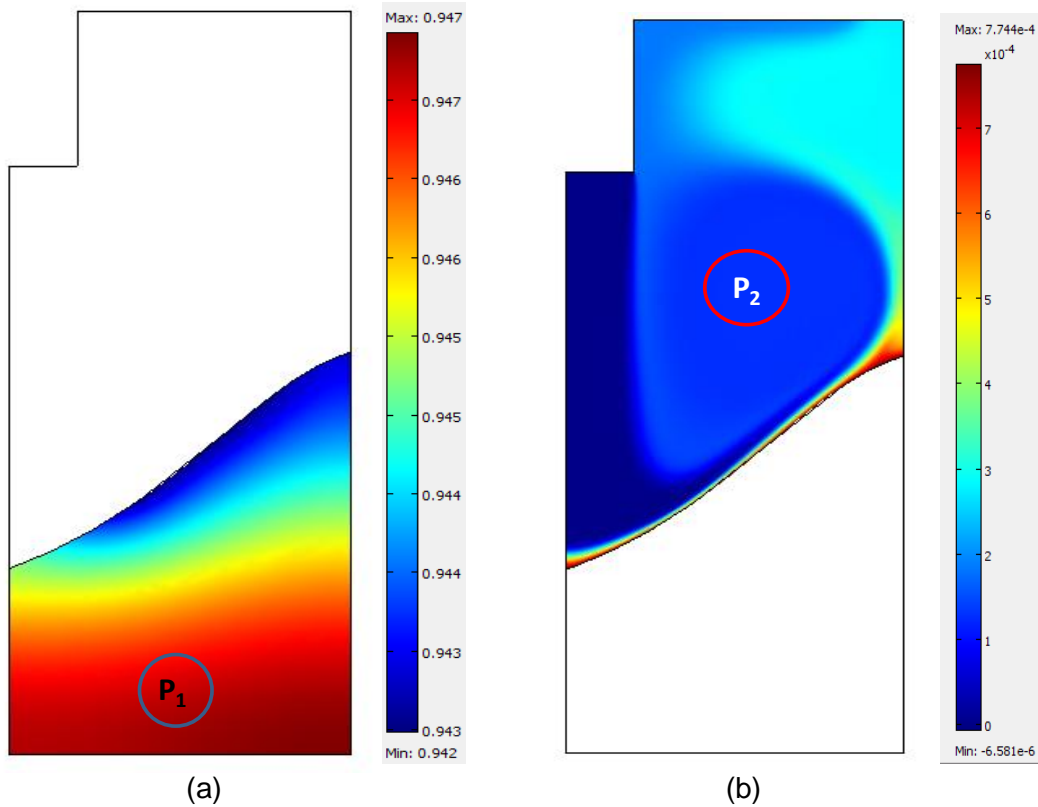


Figure V-17 : Profil de concentration du 1-Heptanol dans la phase liquide (a) et gazeuse (b)
 ($Dl=5.10^{-5}$ et $Dg=10^{-5}$ m²/s)

La figure V-17 (a et b) montre les gradients de concentrations dans les deux domaines. Du côté liquide, la concentration varie très peu (environ 0,4% d'écart) entre l'interface gaz-liquide et le fond du récipient. Cela est dû au choix de représenter l'agitation de la phase liquide par l'intermédiaire d'un coefficient de diffusion « apparent » élevé, fixé à 5×10^{-5} m²/s. Dans ces conditions, la simulation ne nous permet pas évidemment de visualiser le phénomène de couche limite. Du côté gaz, les concentrations varient beaucoup dans une zone étroite près de l'interface gaz-liquide puis au-delà de cette zone, les concentrations peuvent être considérées homogènes. L'existence d'un gradient de concentration intense dans la zone étroite près de l'interface indique que dans cette zone, les vitesses de gaz sont faibles et le transfert de matière a lieu essentiellement par diffusion. La simulation en mode 2D montre donc que le transfert côté gaz peut être représenté par un modèle de type film. En supposant que le transfert côté liquide obéit également à un modèle de type film, le modèle du double film présenté dans le paragraphe V-1 peut donc être utilisé pour la simulation du transfert de matière dans le réacteur Glidarc. Cette représentation est illustrée sur la figure ci-dessous. Dans notre cas, le transfert de matière se déroule de la phase liquide vers la phase gazeuse.

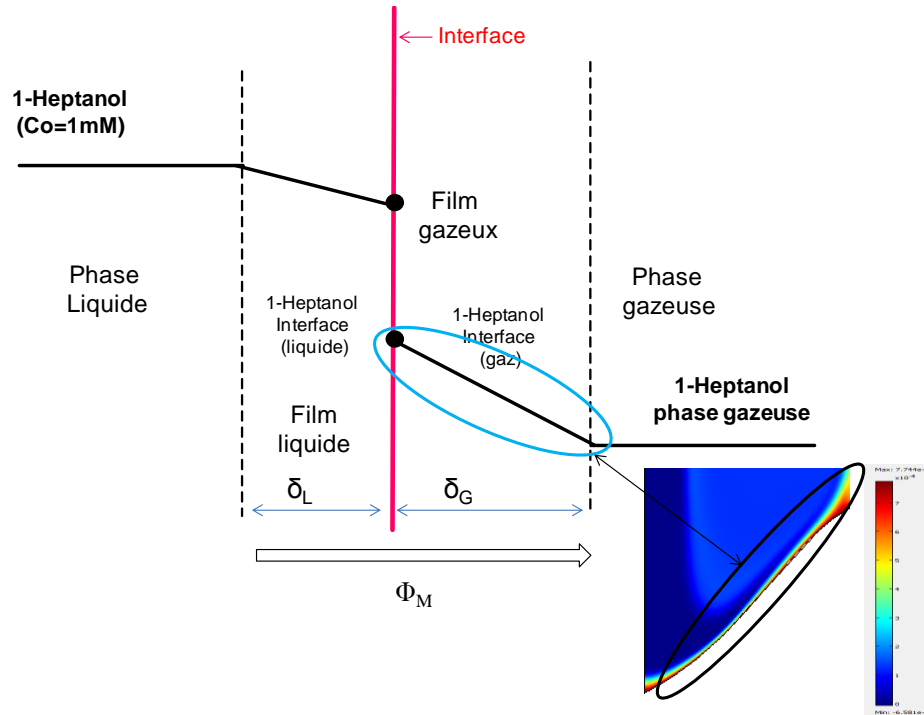


Figure V-18 : Représentation du modèle du double film adapté à notre cas

L'estimation de l'épaisseur de la couche limite côté gaz à partir des résultats issus de la modélisation comme le montre la figure V-19 ci dessous est de $2,4 \times 10^{-4} \pm 0,2 \times 10^{-4}$ m

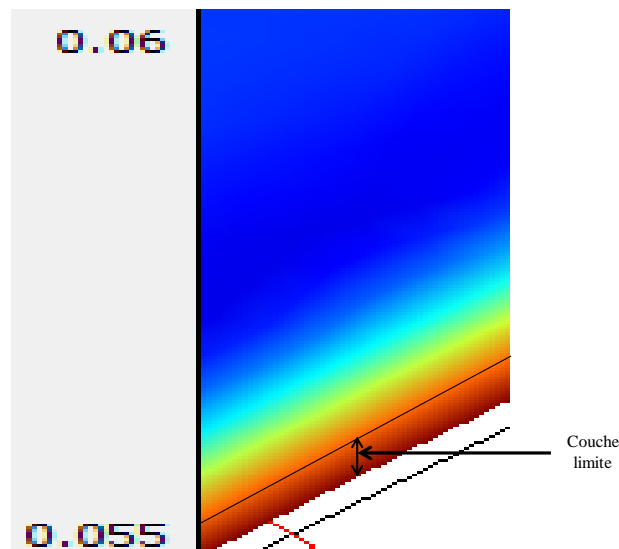


Figure V-19 : Estimation de l'épaisseur de la couche limite côté gaz

Au final, le modèle 2D peut donc être simplifié en un modèle 1D comme le présente la figure V-20.

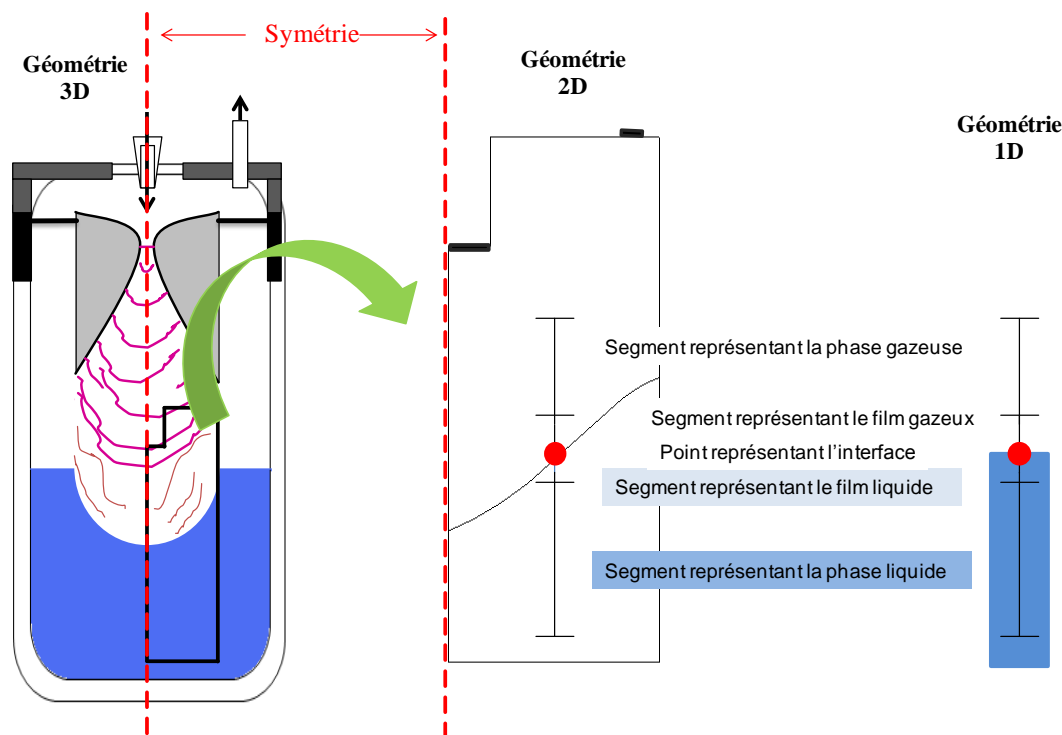


Figure V-20 : Géométrie utilisée pour la modélisation

Le modèle 1D nous permettra de modéliser aisément le transport des espèces et des molécules polluantes entre les deux phases et les réactions entre les espèces actives et les molécules polluantes sans toutefois avoir une contrainte de mémoire de la machine. Le modèle 1D sera basé sur le modèle de double film de Whitman.

Les épaisseurs des deux couches limites seront recalculées à partir des résultats expérimentaux du stripping simple de deux molécules de nature différente. L'épaisseur de la couche limite dans le gaz sera par la suite comparée au résultat obtenu par le modèle 2D qui est de $2,4 \times 10^{-4} \pm 0,2 \times 10^{-4}$ m).

V.2.4. Simulation de la diffusion physique et réactive des espèces en 1D

Pour réaliser le modèle 1D les hypothèses émises dans le modèle de double film de Whitman exposé dans le paragraphe V-1 ont été reproduites. D'une manière générale, ce modèle comprend deux domaines où se développent un film liquide et un film gazeux de part et d'autre de l'interface gaz-liquide. Au-delà des deux films, les deux domaines (gaz et liquide)

sont considérés comme étant parfaitement homogènes.

V.2.4.1. Méthodologies et approches

La figure V-18 présente la géométrie simplifiée du modèle 1D :

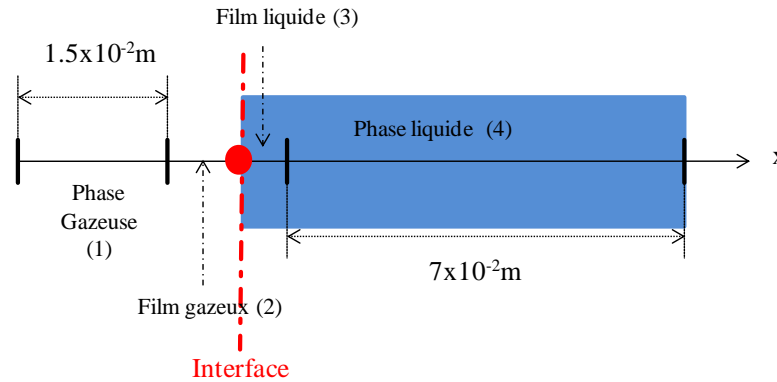


Figure V-21 : Géométrie du Modèle 1D

La géométrie 1D utilisée pour représenter le réacteur comprend :

- un domaine représentant la phase liquide parfaitement homogène (4) : l'épaisseur de ce domaine a été obtenue en faisant varier l'épaisseur de la phase gazeuse. Au-delà d'une certaine valeur (1,5 cm), l'épaisseur de la zone gazeuse parfaitement mélangée n'influence plus le flux de matière à l'interface car la concentration en polluant dans la zone gazeuse parfaitement mélangée est très faible, nous avons donc choisi de fixer cette épaisseur à 1,5 cm.

- un domaine représentant le film gazeux (2)

- un domaine représentant le film liquide (3)

- un domaine représentant la phase gazeuse parfaitement homogénéisé (1) : la longueur de ce domaine est l'épaisseur de la phase liquide sous l'interface, elle est fixée à 7 cm.

Les inconnues dans cette géométrie sont les épaisseurs des deux couches limites (côté gaz et liquide). Pour déterminer ces épaisseurs, nous avons procédé de la manière suivante :

a) Détermination des coefficients globaux de transfert (K_G et K_L)

Les coefficients globaux de transfert de masse ont tout d'abord été déterminés à partir de

résultats expérimentaux issus d'expériences de stripping simple réalisées avec deux composés de nature différente : un composé très soluble et un composé très volatile. K_G et K_L ont été obtenus en ajustant les courbes théoriques aux courbes expérimentales. L'évolution théorique des concentrations est obtenue à l'aide d'une intégration numérique des équations bilans dans les deux phases par un programme sous SCILAB.

b) Calcul des épaisseurs des couches limites e_{gaz} et e_{liquide}

Une fois les valeurs de K_G et K_L (qui dépendent du soluté) déterminées, les coefficients locaux de transfert k_L et k_G ont été calculés. Connaissant les valeurs des coefficients locaux de transfert k_L et k_G , qui sont par définition le rapport entre le coefficient de diffusion et l'épaisseur du film, les épaisseurs des films liquides et gazeux ont été alors calculées par les expressions :

$$k_L = \frac{D_{\text{liquide}}}{e_{\text{liquide}}} \quad (\text{V.8}) \quad \text{et} \quad k_G = \frac{D_{\text{gaz}}}{e_{\text{gaz}}} \quad (5 - 17)$$

Les composantes du modèle étant au complet, les équations de diffusion-convection (5-18) ont été résolues dans les différents domaines à l'aide du logiciel COMSOL®

$$\delta_{ts} \cdot \frac{\partial \text{espèces } i}{\partial t} + \nabla \cdot (D \cdot \nabla_{\text{espèces } i}) = R \cdot u \cdot \nabla_{\text{espèces } i} \quad (5 - 18)$$

Dans cette équation, « espèces i » représente la concentration de l'espèce i ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$), D le coefficient de diffusion dans chaque domaine ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), u la vitesse du fluide en $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ et R un terme source représentant la réaction chimique.

Dans les domaines (2) et (3), le transfert ne se fait que par diffusion. Il n'y a pas de convection ($u = 0$) et les coefficients D sont les coefficients de diffusion moléculaires en gaz ($10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et en liquide ($10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Les phases liquide et gazeuse correspondants aux domaines (1) et (4) sont considérées comme parfaitement agitées grâce à la convection. Cependant, les vitesses convectives n'étant pas connues, les vitesses u ont été prises égales à 0 et on a attribué des valeurs élevées aux coefficients de diffusion D afin de « simuler » une agitation parfaite. Les valeurs de D ont été fixées respectivement à 10^{-3} et $10^{-1} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour les phases gazeuse et liquide.

Les conditions limites (5) correspondants au 5 points présentés sur la figure V-21 sont

détaillées comme suit :

- Au niveau du point représentant l'interface gaz-liquide, c'est-à-dire entre les domaines 3 et 2, nous avons considéré du côté gazeux que les concentrations dans les deux phases sont en équilibre thermodynamique. Cet équilibre est donné par la loi de Henry :

$$C_{\text{liquide}} = H_e \times C_{\text{Gaz}} \quad (5-19)$$

Où, C_{liquide} et C_{gaz} les concentrations respectives du soluté dans la phase liquide et dans la phase gazeuse (mol/m^3), H_e représente la constante de Henry (SU). Du côté liquide, nous avons imposé du côté liquide le flux de matière sortant. Ce flux est calculé par application de la loi de FICK à l'interface côté gaz :

$$\frac{\Phi}{S} = -D_{\text{gaz}} \times \text{grad}(C_i^{\text{gaz}}) \Big|_{\text{interfacegaz-liquide}} \quad (5-20)$$

- Pour les deux extrémités délimitant les segments représentant les couches limites, la condition limite de continuité a été considérée

- Au niveau de l'extrémité du segment délimitant l'épaisseur de la phase liquide (extrémité domaine 4), un flux nul (0) a été considéré : ce « flux nul » correspond à un mur formé à ce niveau.

- Au niveau de l'extrémité (côté supérieur) du segment représentant la phase gazeuse (domaine 1) nous avons introduit une expression du flux de matière (en $\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$) issue du bilan matière dans la phase gazeuse. Cette expression est la suivante :

$$\text{Flux} \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right) = \frac{Q}{S} * (C_{\text{soluté}}^{\text{entrée}} - C_{\text{soluté}}^{\text{gaz}}) \quad (5-21)$$

Avec : Q le débit du gaz à l'entrée du réacteur ($0,22 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$), S la section du réacteur cylindrique ($63,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$).

Le modèle utilisé contient 163 mailles (figure V-22) et 2204 nombres de degrés de libertés. Le maillage a été intensifié au niveau des domaines où l'échange de matière entre la phase gazeuse et la phase liquide a lieu (domaines 2 et 3)

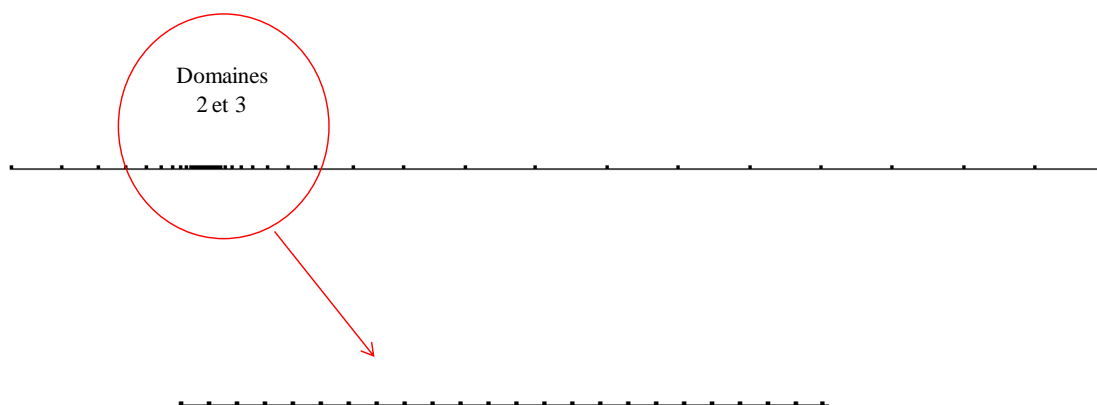


Figure V-22 : structure du maillage du modèle 1D

V.2.4.1.1. Calcul expérimental des coefficients globaux de transfert K_G et K_L

Les coefficients globaux moyens de transfert dans le réacteur Glidarc ont été calculés à partir des résultats du stripping simple de deux composés. Le choix de ces composés s'est fait en fonction de leurs natures : un composé soluble ayant une constante de Henry élevée et un composé très peu soluble (constante de Henry faible) afin de nous permettre par la suite de faire des hypothèses pour accéder aux valeurs des coefficients locaux moyen de transfert (k_L et k_G). Notre choix s'est porté sur le phénol comme composé soluble ($H_e=70\ 000$) et le toluène comme composé très peu soluble ($H_e = 3,6$). Les résultats du stripping du phénol et du toluène sont présentés dans le tableau V-I :

Tableau V-1 : Résultats du stripping simple du phénol et du toluène (en mode DD)

	Toluène	Phénol
Constante de Henry ($\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{Pa}$)	$1,5 \times 10^{-3}$	28
Constante de Henry (SU*)	3,6	70 000
Temps de stripping (min)	4	90
Élimination (%)	$20,6 \pm 1,1$	$3,13 \pm 0,2$

SU* Sans unité

Les valeurs présentées sur ce tableau confirment bien la nature des composés utilisés. Le stripping du composé soluble (le phénol) est très difficile comparé à celui du composé très peu soluble (le toluène).

En supposant les phases gazeuse et liquide parfaitement homogénéisées à volume constant (Figure V-23), il est possible d'écrire les bilans matières dans chacune des deux phases comme ci-dessous :

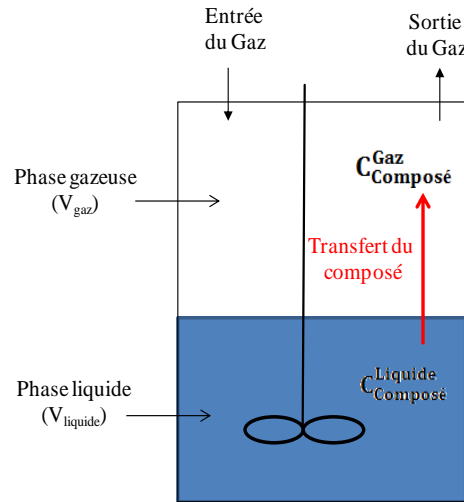


Figure V-23 : Description schématique du modèle utilisé sous SCILAB

Le bilan matière effectué dans les deux phases mises en jeu en régime transitoire est donné par :

- Bilan dans le liquide :

$$\frac{dC_{\text{liquide}}^{\text{Composé}}}{dt} * V_{\text{liquide}} = -\Phi_{\text{transfert}} \quad (5-22)$$

- Bilan dans le gaz :

$$\frac{dC_{\text{gaz}}^{\text{Composé}}}{dt} * V_{\text{gaz}} = \Phi_{\text{transfert}} - \frac{Q_{\text{air}} * C_{\text{gaz}}^{\text{Composé}}}{V_{\text{gaz}}} \quad (5-23)$$

Où $\Phi_{\text{transfert}}$ est le flux de soluté transféré à travers l'interface gaz-liquide.

La relation qui permet d'obtenir le flux de matière est donné par la relation (5-24)

$$\bar{\Phi}_{\text{transfert}} = K_L * S * \left(C_{\text{liquide}}^{\text{Composé}} - He * C_{\text{gaz}}^{\text{Composé}} \right) \text{ ou } K_G * S * \left(\frac{C_{\text{liquide}}^{\text{Composé}}}{He} - C_{\text{gaz}}^{\text{Composé}} \right) \quad (5.24)$$

Si la valeur de K_L (ou K_G) est connue, l'évolution de la concentration du soluté en phase liquide au cours du temps peut être alors obtenue en intégrant les équations différentielles (5-

22) et (5-23). Cette résolution est effectuée avec la méthode d'intégration d'EULER en utilisant le logiciel de programmation SCILAB®. La méthodologie a donc consisté à faire varier K_L (ou K_G) jusqu'à obtenir un pourcentage d'élimination identique à celui obtenu par l'expérience.

Le tracé de la courbe de la concentration en composé restante en solution en fonction du temps obtenue après intégration sous SCILAB est présenté sur la figure ci dessous dans le cas du toluène.

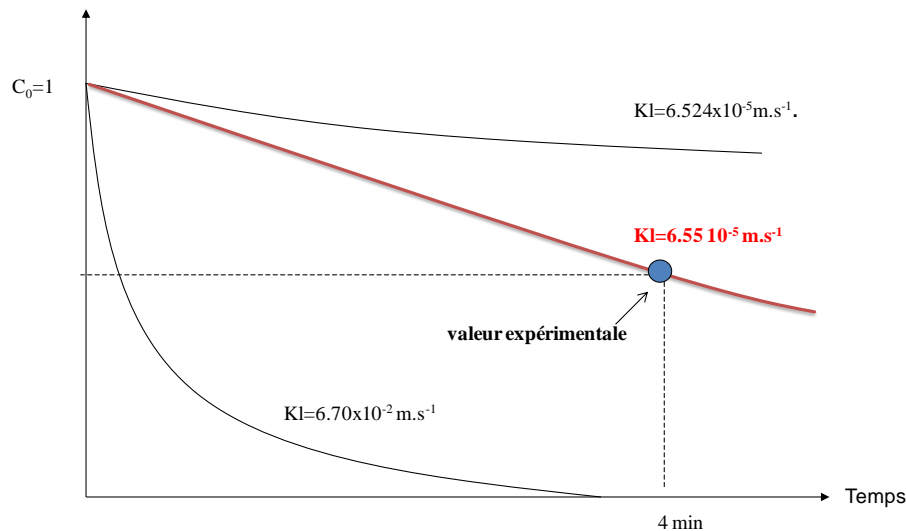


Figure V-24 : Évolution du transfert du toluène en fonction du temps

La figure V-24 nous montre l'influence de la valeur de K_L sur l'évolution de la concentration du toluène dans la solution : plus la valeur de K_L est élevée, plus le transfert de matière est rapide. Les valeurs adéquates du K_L (ou K_G) ont donc été obtenues en faisant varier ces valeurs afin de retrouver la valeur de la concentration du composé (i) restante en solution obtenue expérimentalement. Les résultats obtenus pour les deux composés utilisés sont présentés sur le tableau V-II :

Tableau V- 2 : Valeurs des coefficients globaux de transferts obtenus

Composé (i)	K_G (m/s)	K_L (m/s)
Toluène	2.4×10^{-4}	6.55×10^{-5}
Phénol	0.11	1.58×10^{-6}

Ces résultats montrent que la valeur de K_L du toluène est nettement supérieure à celle du phénol, l'inverse étant remarqué pour le K_G (K_G du phénol supérieur au K_G du toluène). Ces résultats sont cohérents par rapport aux expressions (5-25) et (5-26).

V.2.4.1.2. Détermination des coefficients de transfert locaux k_G et k_L

Les coefficients locaux k_G et k_L sont liés aux coefficients globaux K_G et K_L par les relations suivantes :

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{1}{He * k_L} \quad (5 - 25)$$

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{He}{k_G} \quad (5 - 26)$$

Pour accéder aux valeurs des coefficients locaux de transfert (k_L et k_G), nous avons utilisé les hypothèses suivantes :

- Pour des composés très solubles caractérisés par $He \gg 0$ (cas du phénol), la relation (V.17) peut se simplifier de la façon suivante :

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{1}{He * k_L} \quad \text{devient :} \quad \frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} \quad (5 - 27)$$

Par conséquent, la valeur de K_G est égale à la valeur du k_G

$$K_G = k_G$$

- Pour des composés très peu solubles caractérisés par He faible, (cas du toluène) la relation (V.18) devient :

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{He}{k_G} \quad \text{devient :} \quad \frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L}$$

$$\text{Ainsi } K_L = k_L$$

En remplaçant K_L et K_G par leurs valeurs, on obtient pour les coefficients locaux de transfert, les valeurs suivantes : $k_L = 6.55 \cdot 10^{-5}$ m/s et $k_G = 0.11$ m/s.

Une fois les k_G et k_L connus, on peut déduire les valeurs des épaisseurs des couches limites côté gaz et côté liquide à partir des relations suivantes :

$$e_{\text{liquide}} = \frac{D_{\text{liquide}}}{k_L} \quad \text{et} \quad e_{\text{gaz}} = \frac{D_{\text{gaz}}}{k_G}$$

Les valeurs obtenues sont respectivement : $e_{\text{gaz}} = 9 \times 10^{-5}$ m $\approx 10^{-4}$ m et $e_{\text{liquide}} = 1.5 \times 10^{-5} \approx 10^{-5}$ m correspondant aux valeurs des coefficients de diffusion $D_{\text{gaz}} = 10^{-5}$ m²/s et $D_{\text{liquide}} = 10^{-9}$ m²/s.

En faisant une comparaison entre l'épaisseur du film gazeux estimée à partir de la modélisation 2D ($2,4 \times 10^{-4}$ m) et celle obtenue en 1D (10^{-4} m), on s'aperçoit que les deux valeurs ont le même ordre de grandeur. A ce niveau, on pourrait valider les hypothèses émises pour effectuer expérimentalement le calcul des épaisseurs des deux couches limites.

Les épaisseurs des deux films connues, nous allons donc introduire ces valeurs dans le modèle sous COMSOL. Les composantes du modèle 1D étant au complet, la première démarche est de valider les valeurs obtenues pour les épaisseurs des films liquide et gazeux en faisant de nouveaux un stripping simple des deux solutés utilisés (phénol et Toluène) et par la suite, en utilisant un autre composé de nature intermédiaire (1-heptanol). Le principe est de retrouver les valeurs de stripping obtenues expérimentalement à l'aide du modèle 1D sous COMSOL. Les résultats d'élimination du toluène et du phénol obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau V-3 : Résultats du Stripping simple du phénol et toluène
(modèle sous COMSOL et expérience)

	Élimination des solutés obtenue sous COMSOL (%)	Élimination des solutés obtenue expérimentalement (%)
Toluène	26	20,6
Phénol	3	3,13

Les valeurs présentées dans ce tableau nous montrent que les résultats obtenus par calcul et expérimentalement sont proches. Pour le phénol, les valeurs sont quasiment identiques. Cependant, pour le toluène, il existe un léger écart (6%) entre la valeur obtenue expérimentalement et celle du modèle : Le calcul des résistances du film liquide ($R_{\text{film liquide}} = 1/(H \times k_l) = 4240 \text{ m}^{-1}$) et du film gazeux ($R_{\text{film gazeux}} = 1/k_G = 9 \text{ m}^{-1}$) indique que dans le cas du toluène, la résistance est localisée dans le film liquide. Le fait d'avoir arrondi l'épaisseur du film liquide ($1,5 \times 10^{-5}$ en 10^{-5} m) pourrait expliquer cet écart.

Dans un second temps, nous avons également testé le 1-heptanol, qui est un composé ayant une nature intermédiaire des deux composés précédent (phénol et toluène). La valeur de sa constante de Henry est de 1220. Au bout d'un temps de traitement égal à 30 minutes, le pourcentage d'élimination théorique obtenu est de 37%. Comparé à la valeur expérimentale obtenue en mode DD qui est de 46%, on s'aperçoit que la valeur issue du modèle s'approche de la valeur expérimentale. L'écart entre la valeur calculée et la valeur expérimentale peut

s'expliquer par (i) l'erreur possible sur les mesures effectuées pendant les expériences, (2) le fait d'avoir arrondi à la valeur inférieure l'épaisseur du film liquide et (3) certains phénomènes physiques comme la turbulence et l'agitation de la phase liquide qui sont difficiles à être matérialisés dans le modèle.

Au final, le modèle permet cependant de bien représenter le transfert de matière dans le cas d'un stripping simple, ce qui valide les valeurs obtenues pour les épaisseurs des films liquide et gazeux. Les mécanismes de conversion des polluants proposés dans la chapitre IV vont donc être à présent étudiés en introduisant un modèle cinétique décrivant les réactions chimiques se produisant en phases gaz et liquide.

V.2.4.2. Modèles cinétiques

Les résultats expérimentaux présentés dans le chapitre IV nous ont montré qu'en fonction des polluants, le mécanisme d'élimination est différent. Un modèle cinétique simplifié a donc été proposé pour chaque polluant. Ces différents modèles sont détaillés ci-après.

V.2.4.2.1. Cas de l' Heptanol

Dans le cas du 1-heptanol, les résultats expérimentaux ont indiqué que ce polluant s'élimine par un mécanisme de désorption assistée par les réactions en phase gazeuse avec les espèces à courte durée de vie. Dans le modèle, nous allons donc considérer uniquement les réactions en phase gazeuse impliquant l'heptanol et les espèces à courte durée de vie. Parmi les espèces réactives à courtes durées de vie capables d'oxyder le 1-heptanol en phase gazeuses, on peut citer le OH° et le radical O° .

Les constantes cinétiques des réactions entre ces espèces et le 1-heptanol n'étant pas accessibles, nous allons considérer celles avec un composé de la même famille que le 1-heptanol : le butanol.

Equations	Constantes de vitesses (298 K)	N°	Ref
$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O} + \text{OH}^\circ \rightarrow \text{produits}$	$k_1=5.1 \times 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (butanol)	R1	[11]
$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O} + \text{O}^\circ \rightarrow \text{produits}$	$k_2=7.3 \times 10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (butanol)	R2	[12]

Dans la phase plasmagène de la décharge Glidarc, les concentrations respectives des radicaux O° et OH° ne sont pas accessibles. Une seule réaction impliquant l'heptanol et une espèce à courte durée de vie appelée « radicaux » et représentant l'ensemble des espèces réactives à courte durée de vie a donc été introduite dans le modèle :

Équation	Constante de vitesse (298 K)	N°	Ref
$C_7H_{16}O + \text{radicaux} \rightarrow \text{produits}$	$k_2 = 5,1 \times 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	R3	[12]

La constante de vitesse introduite est celle du radical OH° compte tenu de sa probable forte concentration dans la phase gazeuse due à la présence des molécules d'eau dans la décharge. La nature du gaz utilisée (air humide) et l'évaporation de la solution (mode DD) rend plausible cette hypothèse émise sur la présence d'eau dans la décharge [13].

V.2.4.2.3. Cas du phénol

Dans le cas du phénol, différents mécanismes de conversion peuvent coexister :

-Pour le mécanisme de désorption réactive, nous avons utilisé le même modèle que pour le 1-heptanol. Cependant, la constante de vitesse de l'oxydation du phénol par les radicaux est celle de l'oxydation du phénol par le radical OH° [7,8].

Equations	Constante de vitesse (298 K)	N°	Ref
Phénol + radicaux \rightarrow Produit	$k_4 = 10^7 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	R4	[14,15]

-Pour le mécanisme se déroulant en phase liquide, outre des réactions avec l'ozone et/ou des espèces oxygénées radicalaires comme le OH° produit par dissociation de certaines espèces à longue durée de vie en phase liquide, les résultats expérimentaux ont indiqué que le phénol pourrait réagir fortement avec les radicaux NO_2° issus de la dissociation du N_2O_4 en phase liquide [16-18]. La simulation pourrait donc permettre de confirmer ou d'infirmer ce dernier mécanisme.

Toutefois, le problème se posant est que les concentrations respectives en NO et en NO_2 dans la phase plasma ne sont pas connues. Expérimentalement, seule la concentration totale en NOx ($NO + NO_2$) a été mesurée (1200 ppm). Bien qu'il y a des mesures spécifiques dans l'air

pour différencier le NO des NO₂, mais elles ne sont généralement pas réalisés. Certains auteurs préfèrent donc émettre des hypothèses pour différencier le NO au NO₂. Dans un réacteur similaire au nôtre, F. Richard, dans ces travaux de thèse a considéré que lors du refroidissement du gaz, la molécule du NO n'est pas stable et s'oxyde rapidement en NO₂. Il a donc par la suite assimilé les NO_x formés dans la décharge aux NO₂ [9]. Dans notre cas, au niveau de la zone d'extinction de l'arc électrique, c'est-à-dire la zone juste au dessus de la surface du liquide, on a un plasma froid qui se caractérise par une faible température. En outre, la température du gaz plasmagène mesurée en sortie du réacteur en absence dans le réacteur (≈60°C) nous laisse à croire que la température du plasma au dessus du liquide pourrait avoisiner les 90°C : nous avons donc également considéré que l'espèce azotée majoritaire est le NO₂.

En phase gazeuse, le NO₂ se dimérise en N₂O₄ suivant le mécanisme :

Réactions se déroulant en phase gazeuse			
Equations	Constantes de vitesses (298 K)	N°	Ref
NO ₂ (gaz) + NO ₂ (gaz) ↔ N ₂ O ₄ (g)	$k_4 = 6.02 \times 10^5 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ $k_{-4} = 4.4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$	R5	[19, 20]

La réaction de formation de N₂O₄ en phase gazeuse a donc été introduite dans le modèle cinétique, ainsi que la valeur de sa constante de Henry (He = 39) pour permettre le calcul de son transfert depuis la phase gazeuse jusqu'à la phase liquide.

Une fois le N₂O₄ absorbé, Il peut soit se dissocier pour former le radical NO₂ en solution suivant la réaction (R6), soit réagir avec la molécule d'eau pour former l'acide nitreux et l'acide nitrique en solution (R7). Le radical °NO₂ formé en solution peut également réagir rapidement avec les molécules du phénol pour former le nitro-phénol (R8). Le tableau V-4 résume l'ensemble des réactions en phase liquide du modèle cinétique. La réaction entre l'ozone et le phénol (R11) est présente ainsi que les réactions R9 et R10 impliquant le NO₂ dissous et les ions nitrites.

Tableau V-4 : Récapitulatif des réactions introduites dans le modèle

Réactions se déroulant en phase liquide			
Equations	Constantes de vitesses (298 K)	N°	Ref
$N_2O_4(l) \leftrightarrow {}^{\circ}NO_2 + {}^{\circ}NO_2$	$K_6=7 \times 10^3 s^{-1}$ $k_{-6}= 4.5 \times 10^5 m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	R6	[20]
$N_2O_4 + H_2O \rightarrow HNO_2 + H^+ + NO_3^-$	$k_7=10^3 s^{-1}$	R7	[19]
Phenol + $NO_2^{\circ} \rightarrow$ produits	$K_8=10^6 m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	R8	[18]
$2NO_2 + H_2O \rightarrow NO_2^- + NO_3^- + H^+$	$K_9=10^5 m^3 \cdot mol \cdot s^{-1}$	R9	[19]
$NO_2^- + O_3 \rightarrow NO_3^- + O_2$	$K_{10}=5.8 \times 10^2 m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	R10	[19]
Phenol + $O_3 \rightarrow$ produits	$K_{11}=10^3 m^3 \cdot mol \cdot s^{-1}$	R11	[21]

V.2.4.2.4. Cas du PCBA

Dans le cas du PCBA, les résultats expérimentaux ont montré que l'oxydation se déroule dans la phase liquide. En mode DD, les espèces responsables de l'oxydation du polluant peuvent être d'une part les espèces oxygénées à longue durée de vie (O_3) transférées de la phase gazeuse vers la phase liquide et d'autre part les espèces à courte durée de vie absorbées et /ou produites en solution par la dissociation des espèces dissoutes en solution (H_2O_2) en présence des rayonnements UV. Les résultats expérimentaux ont également montré que les espèces azotées ne participent pas à l'élimination du pCBA en solution.

D'après les résultats expérimentaux, les espèces à courte durée de vie joueraient un rôle majeur dans l'oxydation du pCBA, le rôle de l'ozone étant minoritaire.

L'espèce à courte durée de vie à considérer est le radical OH° qui réagit fortement avec le pCBA [22] :

$PCBA + OH^{\circ} \rightarrow$ Produit	$K_{12}=10^6 m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ (298 K)	R20
---	---	-----

Différents mécanismes peuvent être considérés pour la formation du radical OH° :

- L'ozone et le H_2O_2 absorbés peuvent subir une photolyse pour former les radicaux OH° en solution suivant les réactions : [22-25].



Les radicaux OH° formés par ces deux réactions peuvent également réagir de nouveaux avec

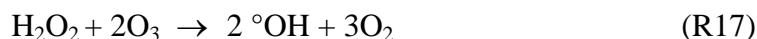
les molécules d'ozone pour former d'autres radicaux de nature différente : le $^{\circ}\text{O}_2\text{H}$



- La photolyse directe de la molécule d'eau peut conduire à la formation des radicaux OH° .



- L'ozone et le H_2O_2 peuvent interagir pour former des radicaux OH°



La vitesse des réactions de photolyse dépend largement de la longueur d'onde d'irradiation appliquée, de la surface d'échange et la quantité de photons mise en jeu. En phase plasma, il est difficile de savoir le nombre de photons qui participe à la décomposition de l'ozone et/ou du H_2O_2 . A ce stade, il n'est donc pas possible d'introduire les réactions de photolyse dans le modèle cinétique et donc d'étudier le rôle des radicaux OH° .

Seul le rôle de l'ozone a donc été étudié dans le cas du *p*CBA avec pour objectif de montrer si le rôle de l'ozone dans la dégradation du *p*CBA est effectivement minoritaire.

La constante de vitesse donnée par la littérature ($k = 0,15 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) a été calculée en introduisant un soluté qui permet de piéger les radicaux (OH°) et certains sous produits radicalaires produites lors de l'ozonation. Cependant en phase plasma gaz-liquide, l'ozonation se fait sans adjuvant capable de piéger ces espèces radicalaires qui pourront éventuellement augmenter l'efficacité de l'ozonation. Ainsi pour avoir une constante de vitesse de l'oxydation du *p*CBA par l'ozone moléculaire en tenant compte des phénomènes secondaires qui peuvent exister, nous avons fait buller de l'ozone dans une solution contenant le *p*CBA pour des temps de traitement différent. Pour interrompre l'évolution des réactions en post traitement, nous avons introduit de l'acide nitreux en excès : la nouvelle constante « apparente » de vitesse calculée est de $1,37 \times 10^1 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette vitesse que nous allons introduire dans le modèle est largement supérieure à la constante donnée dans la littérature ($1,37 \times 10^1 \gg \gg \gg 0,15 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Les réactions suivantes ont donc été introduites dans le modèle :

Equations	Constantes de vitesses (298 K)	N°
$\text{PCBA} + \text{O}_3 \rightarrow \text{Produit}$	$k_{\text{app}} = 1,37 \times 10^1 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	R12
$\text{NO}_2^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_2$	$k_{12} = 5,8 \times 10^2 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	R10

Outre la réaction entre l'ozone et le *p*CBA, la réaction entre les ions nitrites et l'ozone a été également considérée. Ainsi, l'importance du piégeage de l'ozone par les ions nitrites pourra être évaluée.

V.2.4.3. Résultats obtenus

V.1.4.3.1. Mécanisme de conversion du 1-Heptanol : détermination de la concentration en radicaux dans la phase gazeuse

Pour valider l'hypothèse d'un stripping réactif dû aux réactions en phase gazeuse entre le polluant et les espèces à courte durée de vie, la réaction dans la phase gazeuse (R3) a été introduite. La concentration des radicaux n'étant pas accessible expérimentalement, le modèle a été utilisé pour déterminer s'il existe une valeur théorique pour cette concentration permettant de retrouver le résultat expérimental (conversion du 1-heptanol en mode DD). Le taux de conversion obtenu expérimentalement après 30 minutes (93%) est obtenu pour une concentration en radicaux en entrée égale à 17000 ppm. L'évolution expérimentale et calculée par le modèle de la concentration du polluant en solution en fonction du temps de traitement est présentée sur la figure V-25 :

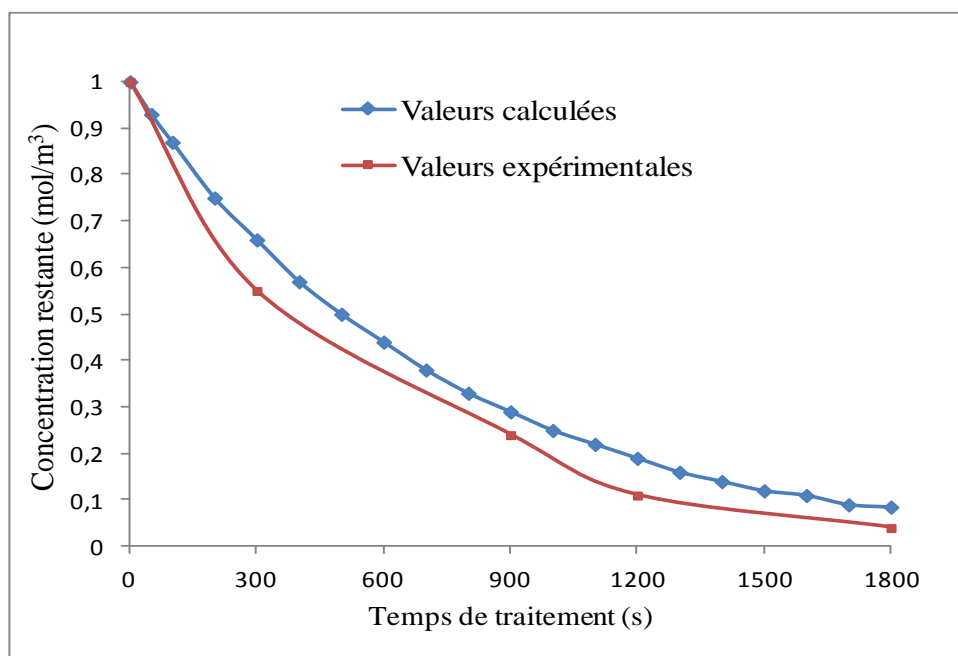


Figure V-25 : Comparaison valeurs calculée et expérimentales en mode DD (1-Heptanol)

En introduisant une réaction d'oxydation de l'heptanol dans la phase gazeuse, il est donc possible d'obtenir la même élimination que celle obtenue expérimentalement. En comparant la concentration en radicaux fixée en entrée dans la phase gazeuse, à la concentration probable des radicaux OH° produits en phase plasma Glidarc, on s'aperçoit que cette concentration est plus élevée que la concentration maximale en OH° donnée par la littérature (≈ 250 ppm) [25, 26]. Le dispositif expérimental utilisé par les auteurs est similaire à celui que nous avons utilisé. Le radical OH° seul n'explique pas le taux de conversion du 1-heptanol obtenu. D'autres espèces à courtes durées de vie comme le O° , les radicaux azotés et certains phénomènes électriques pourraient également contribuer à la conversion du 1-heptanol en plasma Glidarc.

V.2.4.3.2. Mécanisme de conversion du Phénol

Dans le modèle utilisé pour étudier le mécanisme de conversion du 1-heptanol, la réaction R5 de formation du N_2O_4 et la réaction R4 entre le phénol et les radicaux ont été introduites en phase gazeuse. La concentration des radicaux est celle obtenue lors de la modélisation du 1-Heptanol (17 000 ppmv).

Dans la phase liquide, nous avons considéré les réactions R6 à R11 présentées dans le tableau V-4

Les résultats présentés sur la figure ci dessous comparent l'évolution de la concentration du phénol en solution calculée par le modèle et mesurée expérimentalement

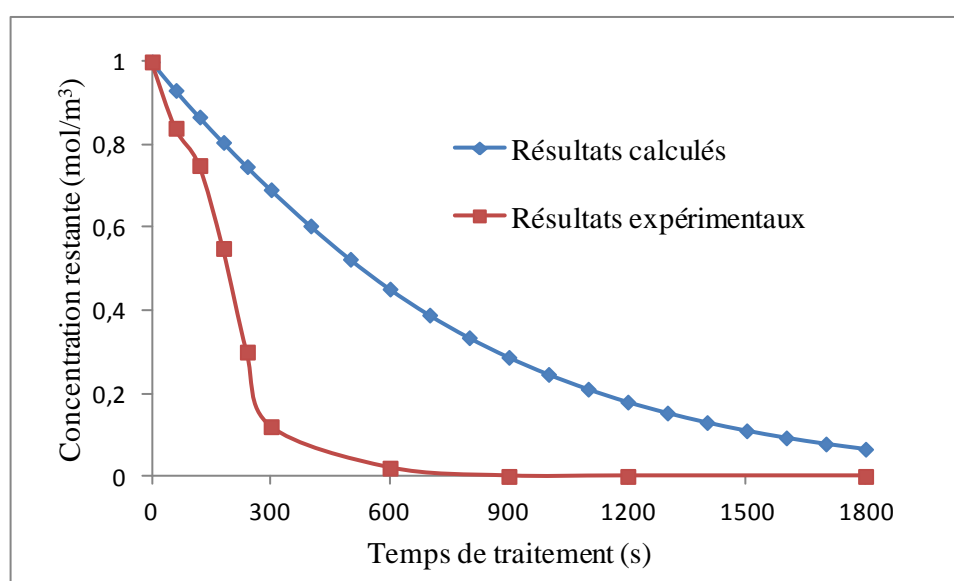


Figure V-26 : Comparaison valeurs calculée et expérimentales en mode DD (Phénol)

Après 30 minutes de traitement, le taux de conversion du phénol calculés est pratiquement égal au taux de conversion obtenu expérimentalement : on obtient 100% de conversion. Il existe néanmoins un écart entre les résultats expérimentaux et les résultats issus de la simulation. Expérimentalement, une conversion de 100% est obtenue après 10 minutes de traitement tandis que la conversion calculée par le modèle pour la même durée de traitement n'est que de 55%. La différence entre le modèle et l'expérience pourrait s'expliquer par un autre mécanisme de dégradation du phénol qui peut se dérouler en phase liquide. Ce mécanisme pourrait être celui de l'oxydation du phénol par des espèces à courtes durées de vie en solution.

Le modèle a été ensuite utilisé pour valider le mécanisme de désorption réactive du phénol dans un premier temps, et par la suite pour déterminer les rôles respectifs de l'ozone et des radicaux $^{\circ}\text{NO}_2$ dans l'élimination du phénol en phase liquide.

Le pourcentage du phénol éliminé par désorption réactive est calculé en utilisant le ratio entre le nombre de moles du phénol qui s'est transféré de la phase liquide vers la phase gazeuse pendant le traitement (30 minutes) et le nombre de moles total de phénol qui est éliminé de la phase liquide pendant un temps de traitement égal à 30 minutes :

$$\text{Pourcentage de phénol éliminé par stripping} = \frac{S \times \int_0^t J_{\text{phénol}}^{\text{interface}} \times dt}{S \times L \times (C_{\text{phénol}}^i - C_{\text{phénol}}^f)} \times 100$$

Avec : $J_{\text{phénol}}^{\text{interface}}$, le flux du phénol transféré de la phase liquide vers la phase gazeuse traversant l'interface gaz-liquide, S la section de passage en (m^2) et L la hauteur de liquide en m.

Après calcul, on obtient $\approx 11\%$ de phénol éliminé par stripping réactif. En comparant ce résultat au pourcentage d'élimination du COT en solution obtenu expérimentalement après un temps de traitement égal à 30 minutes (27 %), on s'aperçoit que le stripping réactif du phénol explique près de la moitié du pourcentage d'élimination du COT obtenu. Cependant, la partie restante du pourcentage de conversion du COT (16%), pourrait s'expliquer par le mécanisme de l'oxydation du phénol par des espèces à courte durée de vie en solution (exemple : les radicaux OH°).

Dans un second temps, nous avons déterminé le rôle de l'ozone en utilisant le modèle précédent sans les réactions de consommation du phénol par les radicaux $^{\circ}\text{NO}_2$ en phase liquide et par les radicaux OH° en phase gazeuse. La figure V-27 présente l'évolution de la concentration du phénol dans la phase liquide expérimentale et calculée par le modèle en fonction du temps de traitement.

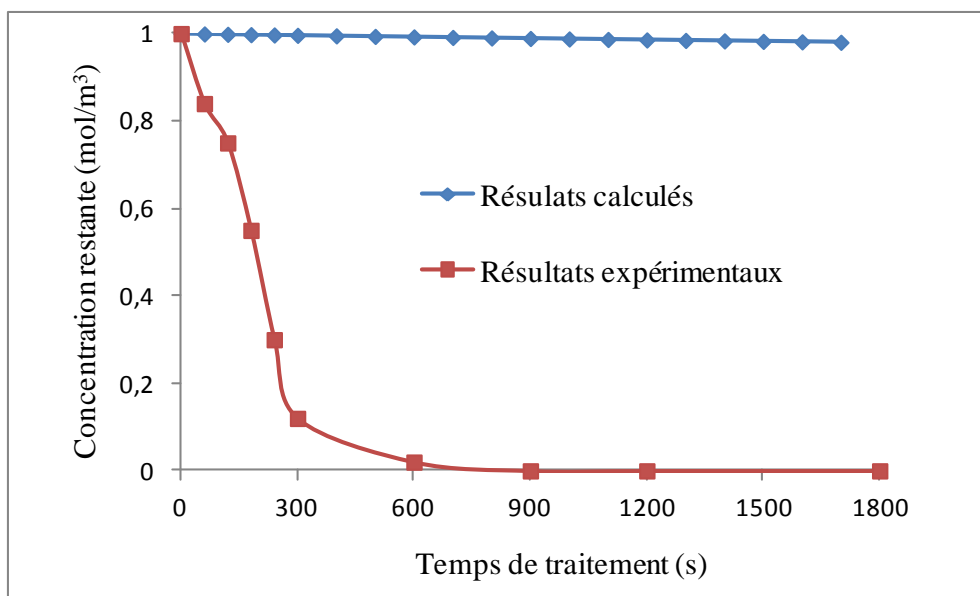


Figure V-27 : Évolution de la concentration du phénol restante dans la phase liquide (calculée et expérimentale) en fonction du temps de traitement (Ozone seul).

Les résultats présentés sur cette figure montrent que le taux de conversion du phénol obtenu après 30 minutes de calcul (>5%) est négligeable par rapport à la conversion du phénol obtenue expérimentalement (100%). Deux hypothèses pourraient expliquer ce faible taux de conversion obtenu par le calcul : (i) la faible concentration d'ozone produit par la décharge Glidarc (60 ppm) et son absorption limitée en phase liquide, avec une concentration en ozone dans le gaz de sortie proche de la concentration d'entrée et/ou (ii) le piégeage des molécules d'ozone par les ions nitrites. Le nombre de mole de l'ozone transféré de la phase gazeuse ($3,1 \times 10^{-7}$ moles) après un temps égal à 30 minutes a été calculé en utilisant les résultats théoriques issus de la modélisation. Le ratio « R » défini comme suit a pu alors être calculé :

$$R = \frac{\text{Nombre de mole d'ozone absorbé après 30 minutes}}{\text{Nombre de mole du phénol présent en solution}}$$

La valeur de R est très largement inférieure à 1 : cette valeur de 7×10^{-4} montre que la quantité de l'ozone absorbé est négligeable par rapport à la quantité de phénol présente en phase

liquide. D'autre part le ratio « R' » entre la vitesse de réaction de l'ozone avec le phénol d'une part et celle de l'ozone avec le NO_2^- d'autre part peut être calculé :

$$R' = \frac{\text{Vitesse de réaction entre le phénol et l'ozone}}{\text{Vitesse de réaction entre l'ion nitrite et l'ozone}} = \frac{k[\text{Phénol}][\text{O}_3]}{k[\text{NO}_2^-][\text{O}_3]}$$

Après un temps de traitement égal à 30 minutes, les concentrations de NO_2^- et du phénol données par le modèle sont respectivement de 0,56 et 0,97 mM. Le ratio « R' » est d'environ 3, ce qui signifie qu'après 30 minutes de traitement, la vitesse de réaction de phénol avec l' O_3 est toujours plus élevée que la vitesse de réaction de NO_2^- avec O_3 .

Au regard de ces résultats, l'oxydation du phénol par l'ozone joue donc un rôle négligeable dans la dégradation du phénol en phase liquide dû au transfert limité de l'ozone de la phase gazeuse vers la phase liquide.

L'autre espèce susceptible d'expliquer la conversion du phénol dans la phase liquide est le radical $^\circ\text{NO}_2$. Son rôle a été mis en évidence en considérant uniquement la réaction de conversion du phénol par ce dernier (la désorption réactive du phénol et sa réaction avec l'ozone ne sont pas pris en compte dans le modèle).

Les résultats présentés sur la figure V-28 nous montrent que les résultats calculés sont proches des résultats expérimentaux. On obtient un taux de conversion d'environ 80% au bout de 30 minutes de calcul.

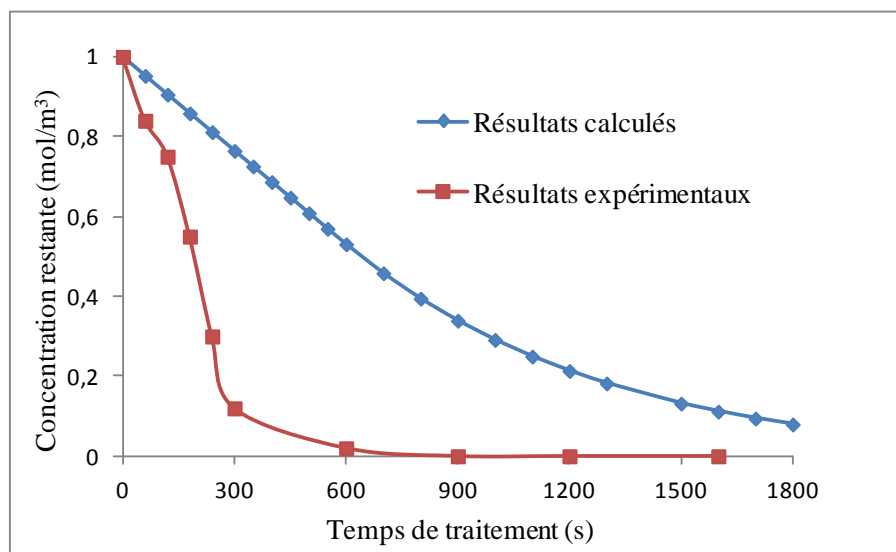


Figure V-28 : évolution de la concentration du phénol restante dans la phase liquide (calcul et expérimental) en fonction du temps de traitement (NO_x seul)

La réaction de consommation du phénol par le radical $^{\circ}\text{NO}_2$ en solution est favorisée à cause de la forte production des NO_x dans la phase plasma Glidarc au détriment de l’ozone : ces résultats confirment donc que le $^{\circ}\text{NO}_2$ jouerait un grand rôle dans la conversion du phénol dans le procédé Glidarc.

V.2.4.3.3. Mécanisme de conversion du *pCBA*

Ici le modèle a été utilisé pour déterminer le rôle joué par l’ozone dans la conversion du *pCBA*.

En considérant les réactions qui font intervenir l’ozone (R10 et R12) et les réactions R5, R6, R7 et R9 dans le modèle, on s’aperçoit comme le présente la figure V-29, que les résultats obtenus par calcul sont très différents des valeurs obtenues expérimentalement pour le traitement en mode directe décharge.

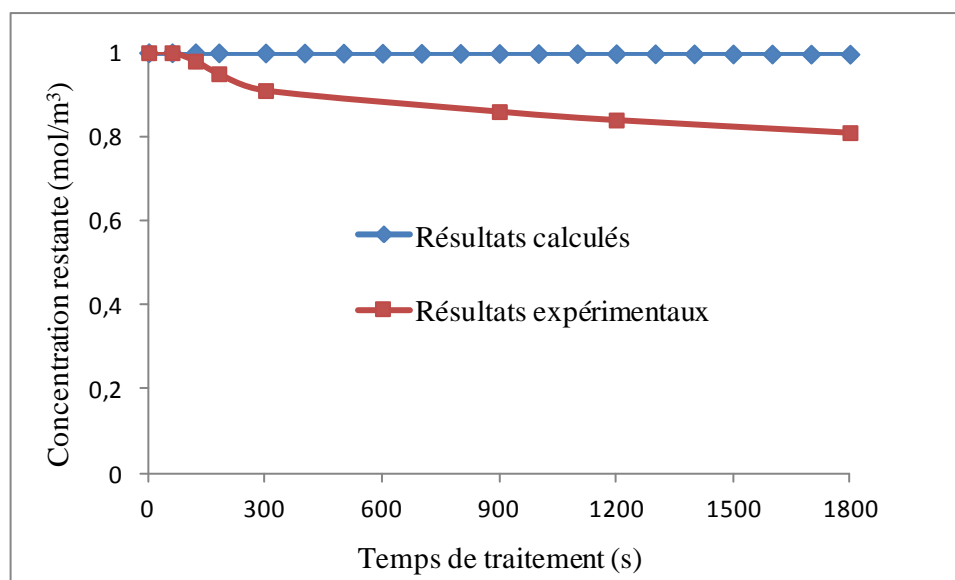


Figure V-29 : Évolution de la concentration du *pCBA* restante dans la phase liquide (calcul et expérimental) en fonction du temps de traitement (Ozone seul)

Pour un temps de calcul égal à 30 minutes, le taux de conversion du phénol (< 2%) est négligeable devant celui obtenu expérimentalement (19%). Ces résultats calculés confirment que l’ozone n’est donc pas à l’origine de la conversion du *pCBA* en mode DD. Comme dans le cas du phénol, ceci pourrait être dû à la faible production de ces espèces dans la décharge. Seule la présence des espèces à courte durée de vie en phase liquide expliqueraient donc le mécanisme de conversion du *pCBA* en mode DD.

V.2.5. Étude des profils de concentrations

Dans un milieu diphasique où on assiste à un transfert réactif en présence des réactions dans l'une ou les deux phases, il est intéressant d'étudier les profils des concentrations dans les deux phases et d'identifier l'étape limitante (diffusion ou réaction) du procédé en faisant varier certains paramètres comme les concentrations des espèces réactives et l'agitation. Ceci est effectué dans l'optique de faire une optimisation future du procédé utilisé.

La figure V-30 présente ainsi les profils des concentrations du phénol et de l'heptanol dans les films gazeux et liquide après 30 minutes de traitement (correspondant à une densité d'énergie égale à $3.08 \times 10^5 \text{ J/L}_{\text{liquide}}$).

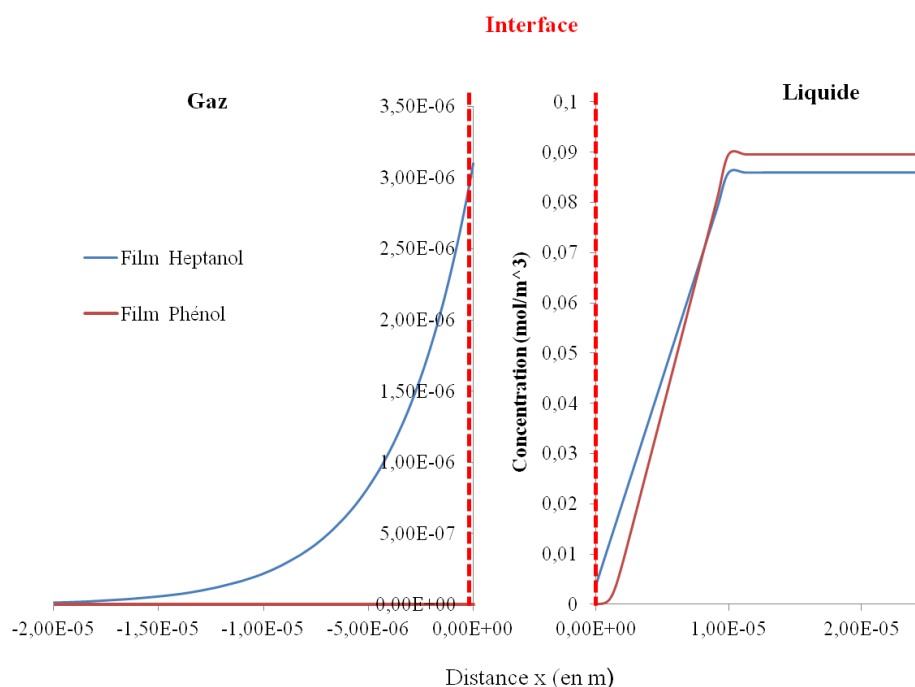


Figure V-30 : Profil des concentrations du phénol et du 1-heptanol dans les films gazeux et liquide

Les profils de concentration ont une allure différente selon le polluant considéré. Dans le film liquide, proche de l'interface, le profil du phénol est hyperbolique ce qui prouve qu'il y a une réaction de consommation du polluant dans cette phase. Contrairement au phénol, le profil du 1-heptanol dans le film liquide est linéaire ce qui caractérise l'absence d'une réaction dans cette phase. Dans le film gazeux, le profil du 1-heptanol est hyperbolique. Ceci est la conséquence de la présence d'une réaction de consommation du polluant dans cette phase. Quant au phénol, sa concentration dans la phase gazeuse est nulle, indiquant que son transfert depuis le liquide vers le gaz est nul et/ou qu'il est immédiatement consommé par les radicaux

présents en phase gazeuse. Au final, les différences qui existent entre les profils des deux solutés s'expliquent (i) par les différences dans les mécanismes d'élimination proposés pour les deux polluants et (ii) par la capacité des polluants à se transférer dans la phase gazeuse, capacité qui dépend de leur solubilité.

Pour optimiser le procédé étudié, il est primordial de connaître l'étape limitante : selon les cas, l'étape limitante pourra être le transfert de matière dans le film liquide, la réaction dans le film liquide, le transfert de matière dans le film gazeux ou enfin la réaction dans le film gazeux. Pour déterminer donc l'étape limitante, l'influence de paramètres tels que la concentration du réactif oxydant dans la phase gazeuse et le coefficient de diffusion dans la phase liquide a été étudiée.

V.2.4.1. Étude du profil du 1-heptanol

Dans le cas du 1-heptanol, la première étude a consisté à faire varier la concentration des radicaux dans la phase gazeuse. Les profils de concentrations dans les films liquides et gazeux sont présentés sur la figure V-31.

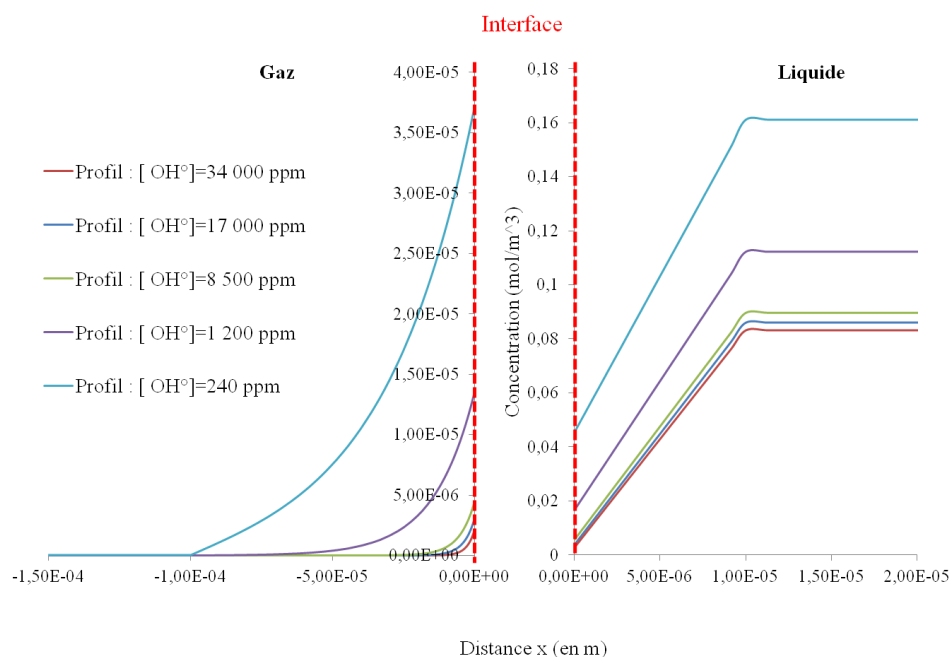


Figure V-31 : Profil des concentrations du 1-heptanol dans les films liquide et gazeux pour différentes concentrations en radicaux dans la phase gazeuse (temps de traitement : 30 minutes)

En revanche lorsque la concentration en radicaux dans la phase gazeuse devient supérieure ou égale à 8500 ppm, les profils du 1-heptanol dans les deux films ne varient plus. Le facteur

limitant dans ce cas n'est donc pas la concentration des radicaux dans la phase gazeuse mais le transport (la diffusion) du polluant de la phase liquide vers la phase gazeuse.

Pour confirmer si dans le cas où la concentration en radicaux est égale à 17000 ppm, c'est réellement le transport du polluant dans le film liquide qui est le facteur limitant, une deuxième étude consistant à faire varier l'épaisseur du film liquide a été réalisée. Les courbes obtenues sont présentés sur la figure V-32.

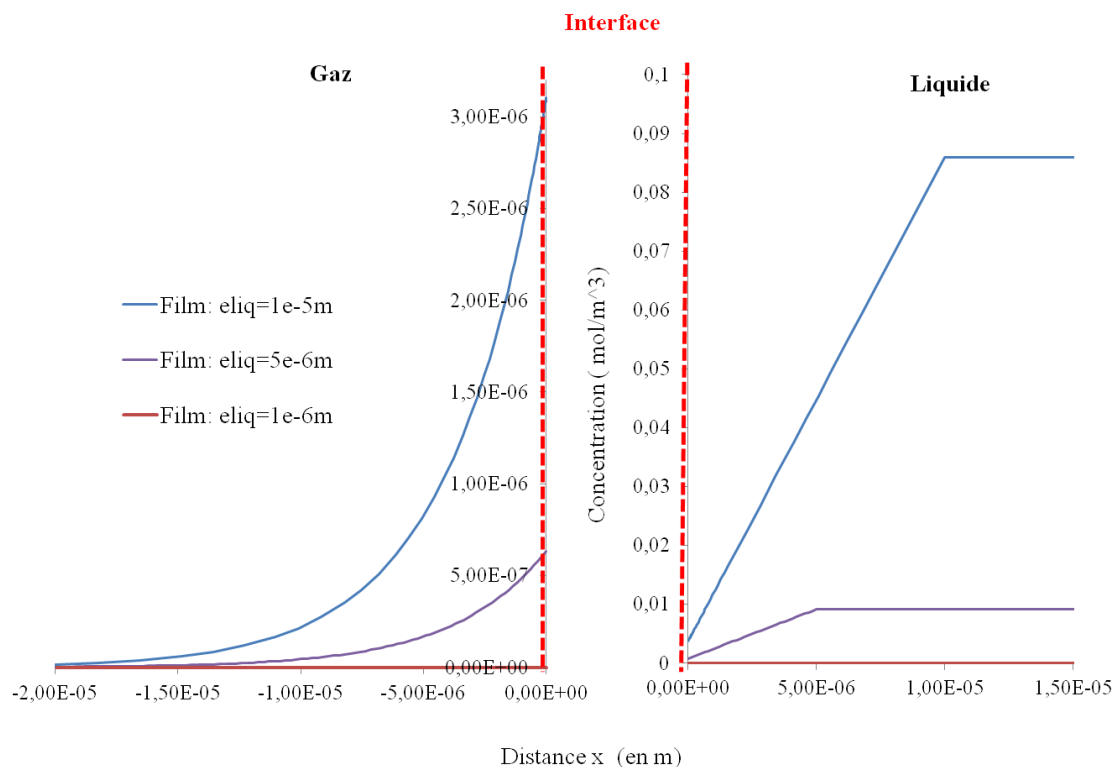


Figure V-32 : Profil des concentrations du 1-heptanol dans les deux films pour différentes épaisseurs du film liquide après 30 minutes de traitement ($[\text{radicaux}] = 17000 \text{ ppm}$)

Lorsque l'épaisseur du film liquide diminue, l'efficacité du traitement est drastiquement influencée. Pour une épaisseur du film liquide égale à $1 \mu\text{m}$ (10^{-6} m), la concentration dans les deux phases est nulle, indiquant que la diminution de l'épaisseur du film liquide accélère le transport du polluant de la phase gazeuse vers la phase liquide. En pratique, cette diminution de l'épaisseur nécessiterait d'améliorer l'agitation de la phase liquide.

Il convient de conclure dans le cas du 1-heptanol que le facteur limitant du procédé est le transfert du polluant dans le film liquide. Ainsi pour améliorer l'efficacité du traitement du 1-heptanol par le procédé Glidarc, il faut augmenter l'homogénéisation de la solution à traiter afin d'accélérer le transfert physique du polluant de la phase liquide vers la phase gazeuse.

V.2.4.2. Étude du profil du Phénol

Concernant le phénol, nous avons uniquement fait varier la concentration du NO_2 dans la phase gazeuse. Les profils des concentrations dans les films liquide et gazeux sont présentés sur la figure V-33.

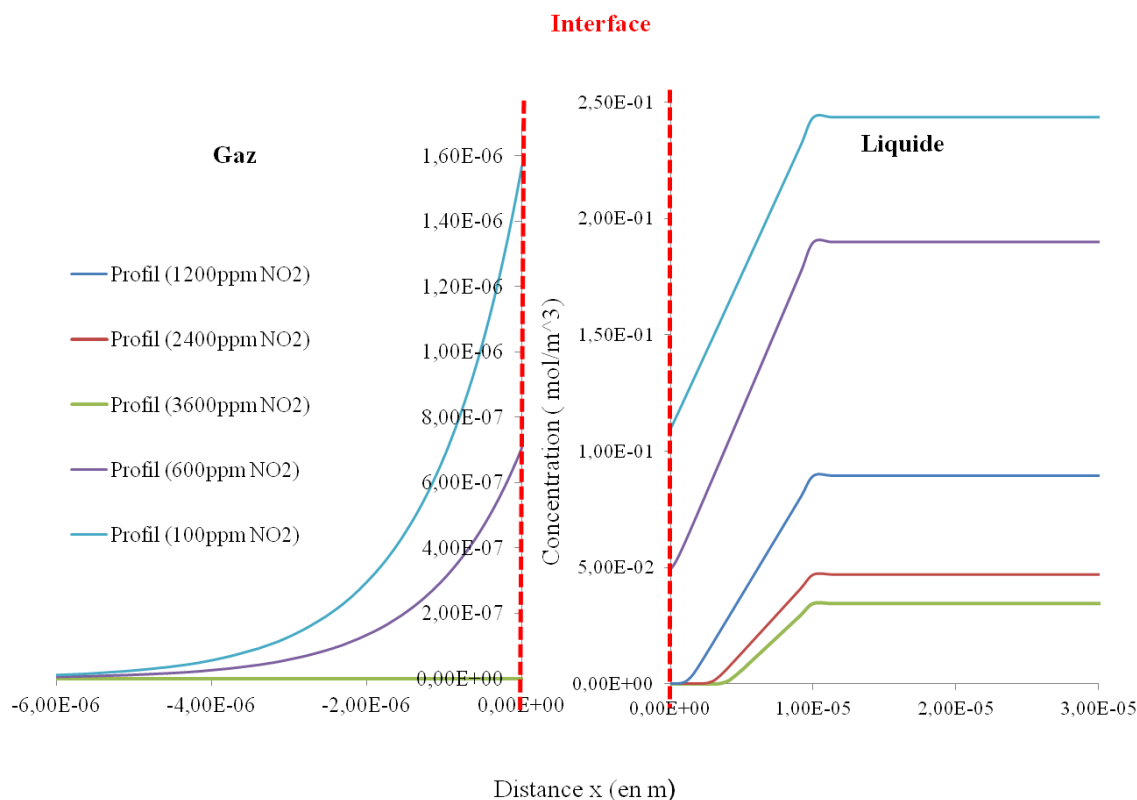


Figure V-33 : Profil des concentrations du phénol dans les films liquide et gazeux obtenus en faisant varier uniquement les concentrations du NO_2 dans la phase gazeuse

Au vu des courbes obtenues, la concentration du NO_2 dans la phase gazeuse influence drastiquement les profils de concentration dans les films liquide et gazeux. Dans le film liquide, on obtient un profil presque linéaire pour une concentration en NO_2 faible (100 à 600 ppm). Ceci à cause de la faible production des radicaux en phase liquide qui limiterait la consommation du polluant. Cependant à partir d'une concentration du NO_2 égale à 1200 ppm, le profil devient hyperbolique et la concentration du polluant proche de l'interface est nulle : le facteur limitant dans le cas de la conversion du phénol pourrait être la production des radicaux $^{\circ}\text{NO}_2$ dans la phase liquide via l'absorption du N_2O_4 généré à partir du NO_2 en phase gazeuse.

Conclusion du chapitre

Ce chapitre concernant la modélisation du réacteur Glidarc nous apporte de nombreuses enseignements et plusieurs pistes pour optimiser ce procédé.

Tout d'abord, le résultat qualitatif de l'écoulement du gaz dans le réacteur (pour une vitesse en entrée égale à 1 m/s différent de la vitesse normale qui est de 124 m/s) nous a montré que tout le gaz injecté à l'entrée du réacteur n'est pas actif : on n'utilise qu'en moyenne un débit au dessous de la moitié du débit total. Cette constatation nous amène donc à recalculer la densité d'énergie dans le gaz effectué dans le chapitre précédent (chapitre IV).

Dans un deuxième temps, les modèles 1D et 2D nous ont permis de valider les mécanismes de conversion des polluants exposés dans le chapitre IV. Le tableau ci-dessus récapitule et présente la comparaison entre les pourcentages de conversion des différents polluants obtenus expérimentalement et par calcul.

Tableau V-5 : Comparaison entre le pourcentage de conversion obtenu par calcul et expérimentalement en mode DD (1D, $DE=3.08 \times 10^5$ J/L de liquide)

Polluants	1-Heptanol	Phénol	pCBA
Valeurs obtenues par calcul (%)	95	96	<5 (ozone seul)
Valeurs obtenue expérimentalement (%)	97	100	15

Les valeurs obtenues par calcul se rapprochent de valeurs obtenues expérimentalement : Il convient donc de conclure sur cette partie que l'ozone ne joue pas un rôle très important sur la conversion des polluants dans le procédé Glidarc compte tenu de sa faible concentration. Cependant, les espèces réactives azotées formées en grande quantité dans la décharge sont en grosse partie responsable de l'élimination du phénol en solution : ceci à cause de la production accrue des radicaux $^{\circ}\text{NO}_2$ par dissociation du N_2O_4 absorbé.

Pour le 1-heptanol la désorption réactive est à l'origine de son élimination et le facteur limitant dans ce cas est le transfert de polluants de la phase liquide vers la phase gazeuse.

Enfin, le modèle nous a permis de comprendre que dans les conditions actuelles, l'étape limitante du procédé Glidarc « batch » est le transport des polluants dans le film liquide. Pour l'optimisation future de ce procédé, il faudrait donc améliorer ce phénomène de transport de polluant. Une solution est l'amélioration du système d'homogénéisation de la solution à traiter.

Références Bibliographiques

- [1] E.Sobze : « Application de décharges électriques à pression atmosphérique dans l'air humide à la destruction de composés de haute toxicité et mise au point d'un dispositif de traitement pour des composés organiques ». Thèse de doctorat, Université de ROUEN, Rouen, 2006.
- [2] M. Leriche : Développement d'un modèle de chimie multiphase couplé à un modèle de microphysique quasi-spectral : Application à un événement nuageux échantillonné au Puy de Dôme. Thèse de doctorat, Université BLAISE PASCAL, Clermont-Ferrand (France), 2000.
- [3] M. Roustan, Transferts gaz-liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux, France, Lavoisier, **2003**, 798p, ISBN-2-7430-0605-6.
- [4] D. Morvan, Les opérations unitaires : Génie chimique –Procédés industriels –Cours et exercices corrigés, (2009), ed. ELLIPSES ISBN 13 :9782729843847.
- [5] J.C. Charpentier, Absorption avec réaction chimique J1079 (1997), ed. t.G.d.p. Techniques de l'Ingénieur. Vol. J 1079. 23.
- [6]P.V. Danckwerts, Significance of liquid-film coefficient in gas absorption , (1951), Ind. Eng. Chem. 43, p.1460
- [7] J.C. Charpentier, Mass-transfer rates in gas-liquide absorbers and reactors. Advances in chemical engineering. (1981).Vol. 11.Nancy, France : Academic Press. Inc 33.
- [8] D. Basmadjian, Mass Transfer and Separation Processes : Principles and Applications, **Ed** : CRC Press, 2 (2011.Vol 2,512p, ISBN-13 : 978-1420051599
- [9] Z.Bo, J.Yan, X.Li, Y chi and K.Cen . Journal of Hazardous Materials, **2008**, (155) : 494-501.
- [10] F. Richard : « Étude et caractérisation d'une décharge électrique glissante dans l'air à pression atmosphérique ». Thèse de doctorat, Université d'Orléans, Orléans, 1995
- [11] M. Yujing, A. Mellouki, Chem. Phys. Lett., **2001**, 333.

-
- [12] J.T. Herron, Journal of Physic. And Chem. Ref. Data, **1988**, 17, 3.
- [13] I.A Soloshenko, V.V Tsiolko, S.S Pogulay, A.G Kalyuzhnaya, V.Yu Bazhenov and A.I Schchedrin, Plasma Sources Sci.Techno., **2009**, 18 :045019 (15pp).
- [14] J. Dzengel, J. Theurich, DW Bahnemann, Environ.Sci.Technol., **1999**, 33 (2) :294-300.
- [15] A.K. De, B.Chaudhuri, S. Bhattacharjee, B.K.Dutta (1999) J Haz Mat 64(1):91–100
- [16] J.L Brisset , B.Benstaali, D. Moussa, J.Fanmoe, E.Njoyim-Tamungang. Plasma Sources Sci .Technol.20. (**2011**),034021 (12pp).
- [17] J. Mack, R. James, R. Bolton, Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry, **1999**, 128 : 1-13.
- [18] J. Dzengel, J. Theurich, DW Bahnemann, Environ.Sci.Technol., **1999**, 33 (2) :294-300.
- [19] J. Andrew, Sweeney, Y.A.Liu, Ind .Eng.Chem.Res .(2001), (40) 2618-2627
- [20] D. Vione, V. Maurino, C.Minero, E.Pelizzeti, Chemosphere, **2001**, 45 : 903-910.
- [21] J. Hoigne, H. Bader (1983) Water Res 17(2) :185–194
- [22] U.von Gunten, Water Research, **2003**, 37 :1443-1467.
- [23] G. R Peyton, W.H.Glaze. *Environ. Sci. Technol.*, **1988**, 22 (7) : 761–767.
- [24] J. Mack, R. James, R. Bolton. Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry, **1999**, 128 : 1-13.
- [25] B. Benstaali, P. Boubert, B.G.Cheron, A.Addou, J.L. Brisset . Plasma Chemistry and Plasma Processing, (2002), vol 22, N° 4
- [26] P. Bruggeman, D.C.Schram, Plasma Sources Sci.Technol , (2010), vol19, 005025(9PP)

Conclusion générale

Conclusion générale et perspectives

L'ensemble des résultats acquis dans ce travail qui portait sur l'élimination de solutés organiques polluants d'effluents liquides par plasma non thermique et la comparaison des processus mis en jeu à l'interface liquide-plasma dans les procédés Glidarc et DBD, nous permettent d'avoir des pistes pour l'optimisation future de nos deux procédés. Les résultats obtenus se regroupent en trois parties :

La première partie comprend les résultats sur la caractérisation des espèces stables et l'efficacité du transfert de matières dans les deux procédés. Ces résultats ont montré que la nature des espèces stables majoritaires diffère dans les deux procédés :

Dans la décharge Glidarc, les espèces majoritairement produites sont les espèces azotées (1200 ppm) au dépend de l'ozone (60 ppm). Le phénomène contraire est observé dans le réacteur DBD, où la concentration en ozone (350 ppm) est supérieure à la concentration des NO_x (100ppm).

Concernant l'efficacité du transfert de matière, quelque soit le mode de traitement utilisé dans les deux procédés, le transfert physique (stripping simple en l'absence de décharge), est plus performant dans le réacteur Glidarc que dans le réacteur DBD, ceci en raison d'un rapport G/L plus élevé dans le cas du Glidarc. Quand la décharge est allumée en revanche, la présence de mouvements de convection générés dans le film liquide et certains phénomènes électrodynamiques améliorent nettement le transfert dans le procédé DBD.

La deuxième partie concerne les résultats sur l'efficacité d'élimination des polluants dans les deux procédés. À la lumière de ces résultats, l'ordre de facilité d'élimination dans les deux procédés (mode DD) n'est pas la même : phénol > 1-Heptanol >> pCBA dans le Glidarc et 1-heptanol >> pCBA (0,1mM) > phénol dans le procédé DBD. On s'aperçoit que le réacteur le plus performant n'est pas toujours le même selon la nature du polluant traité :

- Dans le cas d'un polluant ayant une forte réactivité avec les espèces azotées comme le

phénol, le réacteur Glidarc permet d'obtenir les meilleures performances en termes de conversion du polluant. Il faut cependant noter qu'en termes d'élimination du COT, la meilleure performance est obtenue dans le réacteur DBD.

- Dans le cas d'un polluant volatil avec une faible réactivité en phase liquide en présence des espèces à longue durée de vie comme l'ozone et les NO_x (cas de l'heptanol), la configuration DBD est la plus performante.

- Pour le cas du *p*CBA, sa conversion reste faible dans le Glidarc et le DBD. Dans les deux procédés, les radicaux ne sont pas produits en quantité suffisante en phase liquide pour éliminer efficacement ce polluant. Dans le Glidarc en outre, la présence accrue des NO_x diminue l'efficacité du procédé en consommant les espèces radicalaire ou d'autres oxydants très réactifs.

Ces résultats ont permis également de montrer que les mécanismes d'élimination diffèrent pour chaque polluant et que pour un polluant donné, les mécanismes sont identiques quelque soit le procédé considéré (Glidarc ou DBD).

Pour le 1-Heptanol, le mécanisme est une désorption assistée par les réactions en phase gazeuse avec les espèces à courte durée de vie ou « **désorption réactive** ».

Pour le *p*CBA, le mécanisme se déroule en phase liquide en présence des espèces à courte durée de vie et dans une moindre mesure des espèces oxygénées à longue durée de vie comme l'ozone.

Enfin, pour le phénol les deux mécanismes coexistent. Néanmoins pour le mécanisme se déroulant en solution, la contribution des NO_x (plus précisément le radical °NO₂ formé par la dissociation de N₂O₄ en solution) vient se rajouter au mécanisme proposé dans le cas du PCBA.

Les hypothèses émises pour les mécanismes de conversion des polluants dans les deux réacteurs ont été validées par une étude numérique des phénomènes physiques et chimiques dans le réacteur Glidarc. Il convient donc de conclure que l'ozone ne joue pas un rôle très important sur la conversion des polluants dans le procédé Glidarc compte tenu de sa faible concentration. Cependant, les espèces réactives azotées formées en grande quantité dans la décharge sont en grande partie responsables de l'élimination du phénol en solution : la production du radical °NO₂ par dissociation du N₂O₄ absorbé permet d'expliquer le taux de

conversion du phénol obtenu dans la phase Glidarc. Les mécanismes simplifiés des trois polluants modèles sont illustrés sur la figure 1 ci-dessous :

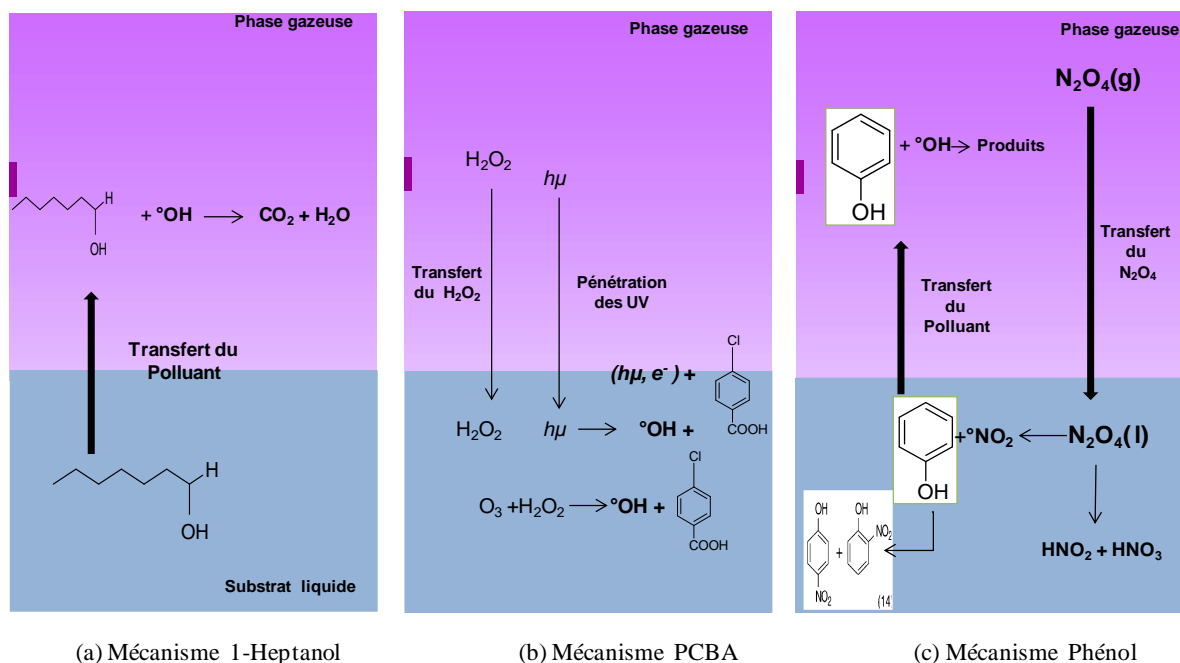


Figure 1 : Mécanisme de conversion des polluants en phase plasma Glidarc

Les résultats issus de la modélisation ont montré que dans le cas du 1-heptanol le facteur limitant du procédé Glidarc est le transfert du polluant de la phase liquide vers la phase gazeuse. Ainsi pour améliorer l'efficacité du traitement du 1-heptanol par le procédé Glidarc, il faut augmenter l'homogénéisation de la solution à traiter afin d'accélérer le transfert physique du polluant. Les résultats ont indiqué également que tout le gaz injecté à l'entrée du réacteur n'est pas actif : on utilise en moyenne un débit de gaz inférieur à la moitié du débit total en entrée du réacteur (résultats de l'écoulement du gaz dans le réacteur correspondant à une vitesse en entrée égale à 1 m/s).

Au final, à la lumière des résultats obtenus dans ce travail, on peut conclure que le procédé DBD est plus adapté au traitement de polluants organiques en phase liquide que le procédé Glidarc ceci en raison :

- du contact direct entre la décharge et le liquide qui favorise notamment le transfert de matière gaz/liquide en générant des mouvements de convection et de la turbulence au sein de la phase liquide.

- de l'utilisation d'un faible débit (1L/min) comparé au Glidarc (13,33L/min) qui rend possible l'emploi d'un autre gaz vecteur défavorisant la production des espèces qui empoisonne la décharge (Air). L'oxygène (O₂) comme gaz vecteur pourrait être une solution. Néanmoins, le procédé Glidarc pourrait être une technique alternative (i) pour la production des engrais azotés pour l'agriculture et (ii) pour traiter les eaux souterraines chargées en polluants volatiles. Ces effluents sont actuellement traités par simple stripping suivi d'un traitement du gaz en aval.

En continuité à ces travaux de thèses qui avaient pour but de comprendre les processus mis en jeu à l'interface liquide/plasma lors du traitement de polluants organiques par les procédés Glidarc et DBD, nous souhaitons dans un premier temps étendre ce travail à la compréhension du rôle des rayonnement UV dans les deux procédés. Les rayonnements UV pourraient effectivement jouer un rôle important dans la production des espèces radicalaires à courte durée de vie dans la phase liquide, par dissociation de l'ozone par exemple. Dans un deuxième temps, dans le but d'améliorer l'efficacité des deux procédés, nous envisageons de nouvelles configurations des réacteurs qui augmenteront l'aire interfaciale gaz/liquide et par conséquent le temps de contact gaz liquide.


- Pour le procédé Glidarc, un réacteur « spray » où la solution à traiter est directement introduite dans la décharge est souhaitable.

- Pour le DBD, une configuration où la décharge est créée dans la solution à traiter intégrant un système de formation de petites bulles fine est envisageable. Pour ce procédé, le gaz plasmagène à utiliser est de l'oxygène (O₂) compte tenu du faible débit à utiliser.

Curriculum Vitae

IYA-SOU Djakaou

Chez IBANGOLO MAINA MANGA Abel, 24 Rue de Chamigny
77260 La Fierté Sous Jouarre / FRANCE

 : 06 29 84 70 52

iyadjakaou@yahoo.fr

Parcours Universitaire

- 2008-2012** Doctorat en Génie des Procédés et Hautes technologies de l'Université Pierre et Marie Curie – École Nationale Supérieure de Chimie de Paris et Laboratoire de chimie minérale de Yaoundé I / Université de Yaoundé I, Cameroun
- 2004-2005** DEA en chimie inorganique, option : chimie minérale, Université de Yaoundé I / Cameroun
- 2003 -2004** Maîtrise de chimie générale, Université de Yaoundé I / Cameroun
- 2000 -2003** Licence en chimie appliquée Université de N'Gaoundéré / Cameroun

Expériences scientifiques et professionnelles

- 2007-2008 :** Attaché d'Enseignement et de Recherche (ATER) à l'université de N'Gaoundéré/ Cameroun
- 2006-2007 :** Moniteur de travaux pratiques et dirigés à l'Université de Yaoundé I / Cameroun

Productions scientifiques et communications

«Analysis of Mechanism at the Plasma-Liquid Interface in a Gas-Liquid Discharge Reactor Used for Treatment of Polluted Water ». Plasma Chem Plasma Process (2009) 29 : 261-273

S .Ognier, **D.Iya-sou**, C .Fourmond, S.Cavadias

«Removal of Model Pollutants in Aqueous Solution by Gliding Arc Discharge : Determination of removal mechanisms Part I : Experimental Study », soumis en mars 2012

D. Iya-sou, S .Ognier, S.Laminsin, S.Cavadias «

« Carbamazepine removal from water by dielectric barrier discharge : comparison of ex-situ and discharge on water », en cours de soumission

Yanan LIU, **D. Iya-sou**, S .Ognier, S.Cavadia

*A new process based on plasma discharge for the reactive desorption of pollutant from water »
2nd green Process Engineering Congress. Venice Italy, 14-17 June 2009.*

S.Ognier, C.Fourmond, **D.Iya-sou**, S.Cavadias

« Specific Role of Active Species Created by the DBD and Gliding Arc Discharge for Removal of Persistent Organic Pollutants in Aqueous Solution : Comparison of Elimination Mechanism », ISPC-20 (20th International Symposium on Plasma Chemistry. Philadelphia, USA July 24-29, 2011.

D. Iya-sou, S.Ognier, S.Laminssi, S.Cavadias

Langues & Informatique

Langues :

Français

Anglais

Informatique :

Microsoft office : Word, Excel, PowerPoint, COMSOL, Chemkin, Scilab

Centres d'intérêt

Arts :

Photographie urbaine, musique alternative

Sports :

Football, voley ball

Résumé

Le rôle des espèces oxydantes produites en phase gazeuse a été étudié dans deux procédés plasmas non-thermiques appliqués au traitement de l'eau : le procédé Glidarc et le procédé à Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) à film tombant. Trois polluants organiques modèles ont été traités dans les deux types de réacteurs. Les résultats obtenus, du plus facile au moins facile à être éliminé, sont les suivants : Phénol >> Heptanol > *p*CBA pour le réacteur Glidarc et Heptanol >> Phénol > *p*CBA pour la décharge DBD. Les différences entre les deux réacteurs sont dues non seulement à la qualité et à la quantité des espèces actives générées, mais aussi au transfert de matière à l'interface gaz-liquide. Les mécanismes d'élimination diffèrent également selon les caractéristiques du polluant traité. Le phénol réagit fortement avec les radicaux $^{\circ}\text{NO}_2$ produits par dissociation du N_2O_4 en phase liquide. Pour le 1-Heptanol, l'élimination procède par désorption assistée par les réactions en phase gazeuse avec les espèces à courte durée de vie. Pour ce type de polluant, le réacteur DBD est le plus performant à cause en partie d'un transfert de matière très efficace dû aux mouvements de convection générés dans le liquide par la décharge. Dans le cas du *p*CBA, le taux de conversion est faible dans les deux procédés à cause de la production insuffisante de radicaux OH° en solution. Enfin, une simulation numérique a permis de valider les mécanismes d'élimination proposés

Mots clés : Plasma, Glidarc, DBD, polluants organiques persistants, transfert de matière

Abstract

The role of oxidant species created in the gas phase has been investigated in two non-thermal plasma processes applied for the water treatment: Gliding Arc and falling film Dielectric Barrier Discharge (DBD) processes. Three different model organic pollutants have been treated in the two discharge reactors. The obtained results, from easier to more difficult to remove, are as follows: phenol>> Heptanol> *p*CBA> for the Glidarc reactor and 1-Heptanol >> Phenol> *p*CBA for DBD falling film reactor. The differences between the two reactors are not only due to the quality and quantity of active species generated in each case but also to the mass transfer at the gas-liquid interface. The removal mechanisms also differ depending on the characteristics of the pollutant treated. Phenol reacts strongly with $^{\circ}\text{NO}_2$ radicals produced by the dissociation of N_2O_4 in the liquid phase. For 1-Heptanol, the degradation is proceeded by desorption assisted by the gas phase reactions with the short-lived species. For this type of pollutant, the DBD reactor is the most competitive, partly due to the efficient mass transfer owing to the convective movements generated in the liquid by the discharge. In the case of *p*CBA, the removal rate is weak in the two processes because of the insufficient production of OH° radicals in the solution. Finally, a numerical simulation allowed us to validate the proposed elimination mechanisms.

Keywords: Plasma, Gliding arc, DBD, persistent organic pollutants, mass transfer