



Développement d'un procédé d'oxydation avancée pour le traitement d'effluents aqueux contaminés par des polluants réfractaires : étude d'un procédé de décharge plasma à pression atmosphérique couplé à un catalyseur supporté

Olivier Lesage

► To cite this version:

Olivier Lesage. Développement d'un procédé d'oxydation avancée pour le traitement d'effluents aqueux contaminés par des polluants réfractaires : étude d'un procédé de décharge plasma à pression atmosphérique couplé à un catalyseur supporté. Autre. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI; Université Laval (Québec, Canada). Faculté des sciences et de génie, 2014. Français. NNT : 2014PA066127 . tel-01069381

HAL Id: tel-01069381

<https://theses.hal.science/tel-01069381>

Submitted on 29 Sep 2014

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.

Université Pierre et Marie Curie

Université Laval

Génie des Procédés et Technologies avancées

Génie des Matériaux et de la Métallurgie

Laboratoire de Procédés Plasmas et Microsystèmes (2PM, ex LGPPTS)

Laboratoire des Biomatériaux et de la Bioingénierie (LBB)

Développement d'un procédé d'oxydation avancée pour le traitement d'effluents aqueux contaminés par des polluants réfractaires

*Étude d'un procédé de décharge plasma à pression
atmosphérique couplé à un catalyseur supporté.*

Par **Monsieur Olivier Lesage**

Thèse de doctorat de Chimie

Dirigée par Dr. Stéphanie Ognier et Pr. Diego Mantovani

Présentée et soutenue publiquement le 27 mai 2014

Devant un jury composé de :

M.	H. ALAMDARI	Professeur à l'Université Laval	Rapporteur
M.	O. BOUTIN	Professeur Université Aix-Marseille	Rapporteur
M.	S. CAVADIAS	Professeur UPMC	Invité
M.	P. DA COSTA	Professeur UPMC	Examineur
M.	X. DUTEN	Professeur Université Paris 13 Nord	Invité
M.	D. MANTOVANI	Professeur à l'Université Laval	Co-directeur
Mme.	S. OGNIER	Maitre de Conférences – HDR UPMC	Directrice
M.	M. TATOULIAN	Professeur ENSCP	Président

Résumé

Dans ces travaux de recherche nous avons cherché à développer et optimiser un procédé d'oxydation avancée dédié au traitement de l'eau. Pour cela, Nous avons développé un procédé combinant la génération de radicaux hydroxyles par décharge plasma à pression atmosphérique et un catalyseur fixe. L'originalité de ce travail a été d'utiliser un système d'écoulement permettant l'obtention d'un film liquide (épaisseur < 1mm) afin de permettre une interaction entre le plasma, le liquide et la surface catalytique. Les résultats ont montré que la décharge de type DBD était préférable au Glidarc, plus thermique, plus énergétique et produisant trop de NO_x . Les valeurs d'efficacité respectives ont été de $0,67 \text{ g.kWh}^{-1}$ (DBD) et $0,23 \text{ g.kWh}^{-1}$ (Glidarc). Les résultats ont également montré que le matériau de la surface d'écoulement pouvait influencer l'efficacité du procédé. Ainsi dans le cas du laiton, la présence de réactions de corrosion produisant des NO_2^- réduit l'efficacité de moitié comparée à une plaque d'acier. Le développement d'un modèle CFD 1D du procédé a également été effectué. Celui-ci a permis d'estimer que l'efficacité énergétique de production des $\text{HO}^\bullet$ est de $4,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol}_{\text{HO}^\bullet} \cdot \text{J}^{-1}$ pour la décharge DBD. Il a également permis de montrer que les facteurs majoritairement limitants étaient la présence de réactions parasites telles que la recombinaison des $\text{HO}^\bullet$. Le modèle a également montré que les réactions chimiques ne durent pas plus de $1 \mu\text{s}$ après l'impact du streamer et n'ont lieu que dans les premiers 5% d'épaisseur de liquide. Enfin, un dépôt catalytique de DLC dopé à l'argent et réalisé par rf-PECVD a permis d'améliorer de près de 10% l'efficacité maximale du procédé.

Mots clés : Procédé d'Oxydation Avancée, décharge à barrière diélectrique, Glidarc, dépollution, rf-PECVD, Diamond-Like Carbon, catalyseur, argent, modélisation CFD.

Abstract

The aim of this research lies in the development and optimization of an advanced oxidation process dedicated to wastewater treatment. This process combines an atmospheric plasma discharge with an immobilized catalyst (Ag-DLC) in order to generate hydroxyl radicals. The novelty of this work relies in the use of a falling thin film system (thickness < 1mm) to promote the interaction between plasma discharge, the solution and the catalytic surface. The results demonstrate the interest of employing a Dielectric Barrier Discharge configuration instead of a Glidarc system. Indeed, the Glidarc system leads to a too high production level of NO_x . The efficiencies of these two processes were respectively $0,67 \text{ g.kWh}^{-1}$ and $0,23 \text{ g.kWh}^{-1}$ for the DBD and the Glidarc system. Moreover, the influence of the counter-electrode / flowing plate material on the process efficiency was pointed out. Compared to stainless steel, the presence of corrosion reactions on the brass surface produced NO_2^- and thus, reduced the process efficiency. The production of $\text{HO}^\bullet$ radicals at the plasma / water interface was estimated to be $4,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol}_{\text{HO}^\bullet} \cdot \text{J}^{-1}$ by the use of 1D CFD modeling. Side reactions such as $\text{HO}^\bullet$ recombinaison appear as the major limiting factors. Furthermore the model demonstrates that the time needed to complete all the chemical reactions was less than $1 \mu\text{s}$ and these reactions occurred only in the first 5% of the top liquid film. Finally with an Ag-DLC based catalytic coating elaborated by RF-PECVD, the efficiency was increased to 10% compared to the best efficiency observed with the non-catalytic system.

Keywords : Advanced Oxidation Process, Dielectric barrier discharge, Glidarc, depollution, rf-PECVD, Diamond-Like Carbon, catalyst, silver, CFD modelling.

Résumé long

L'objectif de ce doctorat a été de développer et optimiser un procédé d'oxydation avancée dédié au traitement de l'eau polluée par des polluants organiques réfractaires. Pour cela, nous avons développé un procédé combinant la génération de radicaux hydroxyles par décharge plasma à pression atmosphérique et un catalyseur fixe. Les radicaux hydroxyles $\text{HO}^\bullet$ présentent un potentiel oxydant plus important que l'ozone actuellement utilisé dans le traitement de l'eau (2,80 contre 2,03 V). L'utilisation d'une décharge plasma permet de générer des $\text{HO}^\bullet$ sans nécessiter l'ajout de réactifs chimiques. La durée de vie et le transfert des radicaux dans la phase étant limités, l'originalité de ce travail a été d'utiliser un système d'écoulement permettant l'obtention d'un film liquide (épaisseur < 1 mm). Ce film permet d'assurer une interaction entre le plasma, le liquide et la surface catalytique. Les travaux de recherche ont été divisés en deux thématiques se déroulant respectivement en France et au Canada : (i) le développement du procédé de décharge servant à générer les radicaux $\text{HO}^\bullet$ (France) et (ii) le développement d'un revêtement de surface aux propriétés catalytiques, réalisé par procédé PECVD (Canada).

Concernant le procédé de décharge plasma, les résultats ont montré que l'utilisation d'une décharge de type DBD était préférable au Glidarc, thermique, énergétique et produisant trop de NO_x . Les valeurs d'efficacités respectives étaient de $0,67 \text{ g.kWh}^{-1}$ pour la DBD et $0,23 \text{ g.kWh}^{-1}$ pour le Glidarc. Les résultats ont également montré que le matériau de la contre-électrode / plaque d'écoulement pouvait influencer l'efficacité du procédé. Ainsi dans le cas du laiton, la présence de réactions de corrosion produisant des NO_2^- réduit l'efficacité de moitié comparée à une plaque d'acier. Le développement d'un modèle CFD 1D à partir des données expérimentales du procédé a été effectué. Ce modèle a permis d'estimer que l'efficacité énergétique de production des $\text{HO}^\bullet$ est de $4,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol}_{\text{HO}^\bullet} \cdot \text{J}^{-1}$ pour la décharge DBD. Il a également permis de montrer que le facteur majoritairement limitant était la diffusion moléculaire des espèces dans le liquide. En effet les réactions chimiques ne dure pas plus de $1 \mu\text{s}$ après l'impact du streamer et n'ont lieu que dans les premiers 5% d'épaisseur de liquide.

Concernant le revêtement catalytique, nous avons développé au cours de cette thèse un dépôt de type Diamond-like Carbon (DLC) dopé à l'argent métallique sur deux types de substrats : le silicium et l'acier inoxydable 316 L. Les premiers résultats ont démontré la nécessité de contrôler la tension appliquée au porte-substrat lors de la phase de dépôt afin d'obtenir une structure de type DLC. Sans application de cette tension les dépôts obtenus étaient tous de type « polymer-like ». Les résultats ont également démontré une amélioration du caractère anticorrosif du substrat recouvert comparé à l'acier 316 L nu. Concernant le dopage à l'argent, l'augmentation du

potentiel électrique appliqué à la cible a permis de contrôler et moduler la teneur en argent dans le film. Pour un potentiel électrique variant de -100 à -900 V, les teneurs respectives en argent ont varié de 0,1 à 3,7%. Un profil de la couche Ag-DLC réalisé par XPS, a également montré que l'argent était présent sur la totalité de l'épaisseur du film.

En fin de doctorat, le procédé de décharge plasma et le dépôt catalytique Ag-DLC ont été couplés. Ce couplage a permis d'améliorer l'efficacité globale du procédé de traitement de l'eau de près de 10%. Cependant, des analyses par adsorption atomique ont montré la présence d'argent en solution après le traitement. L'argent en solution était maximal après la première utilisation, avec une concentration de 126 ppb et atteignait moins de 20 ppb après la troisième utilisation. Le mécanisme mis en jeu dans l'activité catalytique du dépôt reste encore à explorer. Une des voies d'amélioration du procédé sera d'améliorer la tenue et la durée de vie du dépôt lors du couplage.

Sommaire

SOMMAIRE.....	V
LISTE DES FIGURES.....	IX
LISTE DES TABLES.....	XIII
REMERCIEMENTS.....	XVII
AVANT-PROPOS.....	XIX
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DU PROJET DE DOCTORAT : TRAITEMENT DE L'EAU ET PROCEDE PLASMA.....	5
INTRODUCTION DU CHAPITRE I.....	7
1. L'EAU : RESSOURCES, ENJEUX ET PROTECTIONS.....	7
1.1. Ressources mondiales.....	7
1.2. Le traitement de l'eau.....	10
1.2.1. Généralités.....	10
1.2.2. Principes.....	12
1.2.3. Limitations.....	13
1.3. Problématique des micropolluants.....	14
1.3.1. Généralités.....	14
1.3.2. Cas particulier de la classe des chloro-aromatiques.....	16
2. LES PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE.....	21
2.1. Généralités.....	21
2.2. Les décharges non thermiques à pression atmosphérique.....	25
2.2.1. Généralités.....	25
2.2.2. Particularité des décharges atmosphériques dans l'air.....	30
2.2.3. Paramètres clés de la décharge.....	30
2.2.4. Types de catalyseurs utilisés dans les procédés de dépollution par plasma.....	31
3. LE TRAITEMENT DE SURFACE PAR DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR TYPE PECVD.....	35
3.1. Généralités.....	35
3.2. Paramètres clés du dépôt PECVD.....	36
3.3. Le dépôt Diamond-like Carbon.....	39
3.3.1. Généralités.....	39
3.3.2. Mécanisme de formation du DLC.....	41
3.3.3. Problématique de l'adhérence dépôt-substrat.....	42
3.3.4. Paramètres clés du dépôt DLC par plasma PECVD.....	44
3.3.5. Dopage du film DLC avec un catalyseur.....	46
CONCLUSION DU CHAPITRE I.....	49
ORGANIGRAMME DU PROJET DE DOCTORAT.....	50
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES.....	55
INTRODUCTION DU CHAPITRE II.....	57
1. LES DIFFERENTS PROCEDES PLASMA.....	57
1.1. Le procédé de décharge plasma dédié au traitement de l'eau.....	57
1.1.1. La décharge à arc glissant ou « Glidarc ».....	58
1.1.2. La décharge à barrière diélectrique (DBD).....	59
1.1.3. La plaque d'écoulement.....	60
1.2. Le procédé plasma dédié au dépôt de couche mince de Diamond-like Carbon (DLC).....	61
2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL MIS EN ŒUVRE DANS LES EXPERIENCES DE TRAITEMENT DE L'EAU.....	63
2.1. La préparation des échantillons.....	63
2.1.1. Estimation du taux d'évaporation de la solution dans les expériences Glidarc.....	64
2.1.2. Détermination de la concentration résiduelle en polluant et taux de dégradation.....	64
2.2. Les outils analytiques mis en œuvre dans la phase liquide.....	65
2.2.1. Chromatographie Liquide Haute Performance (dite HPLC).....	65
2.2.2. La chromatographie ionique.....	67
2.2.3. La chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse.....	69
2.2.4. pH-métrie et conductimétrie.....	69
2.2.5. Chromatographie en phase gazeuse (GC-FID / GC-MS).....	70
2.2.6. Spectrophotométrie d'absorption atomique four.....	71

2.3.	Les outils analytiques mis en œuvre dans la phase gaz et diagnostique du plasma.	72
2.3.1.	Analyseur d'ozone.	72
2.3.2.	Tubes colorimétriques d'analyse des gaz.	73
2.3.3.	Spectrométrie d'émission optique ou OES.	74
2.3.4.	Caméra rapide à capteur iCCD.	74
2.3.5.	Mesure de l'énergie de la décharge DBD par la méthode de Lissajous.	75
3.	PROTOCOLE EXPERIMENTAL MIS EN ŒUVRE DANS LES EXPERIENCES DE DEPOT DE COUCHE MINCE DLC PAR PECVD.	78
3.1.	Préparation des échantillons.	78
3.1.1.	Nettoyage des échantillons.	79
3.1.2.	Electropolissage.	79
3.1.3.	Bain d'acides.	79
3.2.	Protocole de dépôt DLC utilisé au sein du LBB-U.Laval.	80
3.3.	Les outils analytiques mis en œuvre dans l'étude des dépôts.	80
3.3.1.	Ellipsométrie.	80
3.3.2.	Spectrométrie photoélectronique X.	81
3.3.3.	Microscopie électronique à balayage.	84
3.3.4.	Microscopie à Force Atomique ou AFM.	85
3.3.5.	L'angle de contact.	86
3.3.6.	Voltammétrie.	87
CHAPITRE III :	ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA DECHARGE PLASMA SUR L'EFFICACITE DU PROCEDE.	89
INTRODUCTION DU CHAPITRE III.	91	
1. RESULTATS PRELIMINAIRES.	91	
1.1.	Étude des espèces actives générées par les décharges Glidarc et DBD.	91
1.1.1.	Mesure qualitative des espèces excitées par spectroscopie d'émission d'optique.	91
1.1.2.	Mesure quantitative des espèces stables dans la phase gaz.	94
1.1.3.	Comparaison des décharges DBD et Glidarc.	96
1.2.	Optimisation de la distance entre la buse et le film liquide dans le procédé Glidarc.	97
2. AVANT-PROPOS.	100	
2.1.	Résumé.	101
2.2.	Introduction.	102
2.3.	Materials and methods.	104
2.3.1.	The water treatment reactor.	104
2.3.2.	Solution preparation and analysis techniques.	105
2.4.	Results and discussion.	107
2.4.1.	Glidarc discharge.	107
2.4.2.	Dielectric Barrier Discharge.	113
2.5.	Conclusion.	116
CONCLUSION DU CHAPITRE III.	117	
CHAPITRE IV :	ETUDE DE L'INFLUENCE DU MATERIAU DE LA CONTRE-ELECTRODE SUR L'EFFICACITE DU PROCEDE.	121
INTRODUCTION DU CHAPITRE IV.	123	
1. AVANT-PROPOS.	124	
1.1.	Résumé.	125
1.2.	Introduction.	125
1.3.	Materials and methods.	127
1.3.1.	Experimental setup.	127
1.3.2.	Analytical methods.	128
1.4.	Results and discussion.	129
1.4.1.	Study of the physical aspects of the process.	129
1.4.2.	Treatment of aqueous solutions of 4-CBA.	134
1.5.	Conclusion.	141
2. RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES.	142	
2.1.	Identification des sous-produits issus de la dégradation du 4-CBA.	142
2.1.1.	Types de sous-produits attendus.	142
2.1.2.	Préparation des échantillons.	143
2.1.3.	Analyse par chromatographie en phase gazeuse.	145
2.2.	Expérience en atmosphère contrôlée : Dégradation du 4-CBA par DBD dans l'oxygène.	147
2.2.1.	Conditions expérimentales.	147

2.2.2. Résultats et discussion	148
2.3. Nouvelles mesures par caméra iCCD : Détermination de l'énergie d'un filament de décharge.	150
CONCLUSION DU CHAPITRE IV.	152
CHAPITRE V: MODELISATION DU PROCEDE DEVELOPPE: MODELE DIFFUSION- REACTION DANS LE FILM LIQUIDE.	155
INTRODUCTION DU CHAPITRE V.	157
1. LE MODELE.	157
1.1. Modèle et géométrie du système.	158
1.1.1. Évolution temporelle des espèces.	158
1.1.2. La géométrie.	160
1.2. Modèle cinétique du transfert de matière à l'interface plasma/liquide.	160
1.2.1. Modélisation du transfert de matière à l'interface streamer/eau.	160
1.2.2. Estimation de la fréquence d'impact d'un streamer à la surface de la tranche fluide.	161
1.2.3. Détermination du terme de flux F_{NOx}	162
1.2.4. Réactions prises en compte dans le modèle cinétique.	164
2. RESULTATS.	165
2.1. Estimation du coefficient de dispersion.	165
2.2. Résultat du modèle acier.	167
2.2.1. Détermination du flux F_{HO}	167
2.2.2. Évolution de la concentration en espèces azotés.	168
2.2.3. Consommation des HO^* dans le procédé.	169
2.2.4. Aspect réaction-diffusion dans le modèle acier.	171
2.3. Résultats du modèle Laiton.	175
2.3.1. Comparaison des modèles acier et laiton.	177
2.4. Influence d'un flux diffusif de NO_x dans le cas du modèle acier.	178
CONCLUSION DU CHAPITRE V.	180
CHAPITRE VI: DEPOT ET OPTIMISATION DU RECOUVREMENT A BASE DE DIAMOND- LIKE CARBON DOPE A L'ARGENT.	183
INTRODUCTION DU CHAPITRE VI.	185
1. DEPOT DLC SUR SILICIUM – INFLUENCE DE LA TENSION DE BIAIS.	187
1.1. Composition chimique du dépôt DLC.	187
1.2. Évolution de la vitesse de dépôt.	190
2. DEPOT DLC SUR ACIER 316L.	192
2.1. Influence des étapes de prétraitements.	192
2.1.1. Composition atomique de l'interface.	192
2.1.2. Liaisons chimiques à l'interface film-substrat.	194
2.2. Résistance à la corrosion des dépôts DLC.	196
3. DEPOT AG-DLC.	198
3.1. Caractérisation du dépôt.	199
3.2. Couplage traitement DBD/Ag-DLC.	200
3.2.1. Dégradation du 4-CBA par couplage DBD/Ag-DLC.	200
3.2.2. Étude du vieillissement de la plaque Ag-DLC.	202
CONCLUSION DU CHAPITRE VI.	205
CONCLUSION GENERALE	207
BIBLIOGRAPHIE.	211
ANNEXES	221
ANNEXE 1 : FICHE IDENTITE DE L'ACIDE 4-CHLOROBENZOÏQUE.	223
ANNEXE 2 : ARTICLE DLC SOUMIS DANS <i>BIOINTERPHASES</i>.	224
ANNEXE 3 : PRODUCTION SCIENTIFIQUE.	239

Liste des figures

FIGURE 1: CYCLE HYDROLOGIQUE [1,2].	8
FIGURE 2: REPARTITION DU VOLUME D'EAU DOUCE SUR TERRE [1].	8
FIGURE 3: USAGES DE L'EAU A TRAVERS LE MONDE (WWW.UNEP.ORG).	8
FIGURE 4: EVOLUTION DE LA CONSOMMATION PAR USAGES [3].	9
FIGURE 5: REPARTITION DU TYPE D'ALIMENTATION EN EAU EN FRANCE ET AU CANADA [5,6].	10
FIGURE 6: LE TRAITEMENT DE L'EAU CLASSIQUE [9].	12
FIGURE 7: PROPORTION DE LA POPULATION FRANÇAISE DESSERVIE PAR UNE EAU NON CONFORME AUX PARAMETRES MICROBIOLOGIQUES ENTRE 1998 ET 2008 (EN %) [12].	14
FIGURE 8: DEVENIR DES MICROPOLLUANTS DANS L'ECOSYSTEME [23].	15
FIGURE 9: EFFET DE L'ATRAZINE SUR LES GRENOUILLES MALES [25].	16
FIGURE 10: TEMPS DE DEMI-VIE DES CHLOROPHENOLS DANS L'ENVIRONNEMENT [29].	19
FIGURE 11: TOXICITE DU PCP CHEZ DIFFERENTS ORGANISMES [29].	20
FIGURE 12: VOIES D'EXPOSITION AU PCP [29].	20
FIGURE 13: ÉVOLUTION DU NOMBRE D'ARTICLES SUR LES POA APPLIQUES AUX CHLORO-AROMATIQUES (SOURCE : WEB OF SCIENCE).	21
FIGURE 14: CONFIGURATION FILM TOMBANT CYLINDRES COAXIAUX (GAUCHE) [83] ET PLAN (DROITE) [82].	29
FIGURE 15: REGIME DE DEPOT DE LA POLYMERISATION PAR PLASMA [99].	39
FIGURE 16: HYBRIDATION DU CARBONE DANS LE DLC	40
FIGURE 17: DIAGRAMME TERNAIRE DU DIAMOND-LIKE CARBON [103].	40
FIGURE 18: MECANISME DE FORMATION DU TA-C [100,111].	42
FIGURE 19: MECANISME DE FORMATION DU DLC DE TYPE A-C:H [100].	42
FIGURE 20: ÉVOLUTION DU STRESS ET DE LA DURETE D'UN FILM DLC (A-C:H) EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN ARGENT [127].	47
FIGURE 21: ORGANIGRAMME GENERAL DU PROJET (LES TRIANGLES ORANGES RENVOIENT AUX DIFFERENTES SOUS-PARTIES DETAILLEES DANS LES FIGURES 22, 23 ET 24)	50
FIGURE 22: ORGANIGRAMME DU SOUS-PROJET DEDIE AU DEVELOPPEMENT DU PROCEDE DE DECHARGE	51
FIGURE 23: ORGANIGRAMME DU SOUS-PROJET DEDIE AU DEVELOPPEMENT DU DEPOT CATALYTIQUE 1/2	52
FIGURE 24: ORGANIGRAMME DU SOUS-PROJET DEDIE AU DEVELOPPEMENT DU DEPOT CATALYTIQUE 2/2	53
FIGURE 25: PRINCIPE DU PROCEDE ET MODE OPERATOIRE.	58
FIGURE 26: PROCEDE DE DECHARGE GLIDARC.	58
FIGURE 27: PROCEDE DE DECHARGE A BARRIERE DIELECTRIQUE (DBD).	60
FIGURE 28: SCHEMA EN VUE ECLATEE DE LA PLAQUE D'ECOULEMENT DU LRGP.	61
FIGURE 29: SCHEMA DU PROCEDE DE COUCHE MINCE ASSISTE PAR PLASMA (PECVD) DE LA SOCIETE PLASMIONIQUE.	63
FIGURE 30: PARAMETRES D'ANALYSE PAR HPLC ET SCHEMA DE L'APPAREILLAGE.	67
FIGURE 31: COURBE D'ETALONNAGE DU PCBA.	67
FIGURE 32: APPAREIL DE CHROMATOGRAPHIE IONIQUE.	68
FIGURE 33: EXEMPLE D'UN CHROMATOGRAMME OBTENU PAR CHROMATOGRAPHIE IONIQUE.	68
FIGURE 34: DROITE D'ETALONNAGE DES NITRATES (A), NITRITES (B) ET CHLORURES (C) PAR CHROMATOGRAPHIE IONIQUE.	69
FIGURE 35: PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU SPECTROMETRE D'ABSORPTION ATOMIQUE (SOURCE : MINES PARISTECH, EQUIPE HYDRODYNAMIQUE ET REACTIONS).	72
FIGURE 36: SCHEMA EXPLICATIF DU FONCTIONNEMENT DE L'ANALYSEUR D'OZONE (SOURCE: ANDEROS).	73
FIGURE 37: EXEMPLE D'ACQUISITION D'UNE IMAGE DE LA DECHARGE DBD PAR CAMERA ICCD.	75
FIGURE 38: CIRCUIT ELECTRIQUE EQUIVALENT DU MONTAGE EXPERIMENTAL POUR LA MESURE DE L'ENERGIE PAR LA METHODE DE LISSAJOUS.	76
FIGURE 39: ÉVOLUTION DE L'ENERGIE MESUREE EN FONCTION DE LA CAPACITE DU CONDENSATEUR. CONDITIONS EXPERIMENTALES : 29 kV, 500 ET 2000 Hz SINUSOÏDALE, $Q_{EAU} = 190 \text{ mL} \cdot \text{MIN}^{-1}$, PRESENCE D'EAU, ESPACE INTER-ELECTRODE : 2,5 MM.	78
FIGURE 40: SCHEMA DE LA CELLULE D'ELECTROPOLISSAGE (LBB-U. LAVAL).	79
FIGURE 41: PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN ELLIPSOMETRE.	81
FIGURE 42: MODELE DOUBLE COUCHE UTILISE LORS DES MESURES ELLIPSOMETRIQUES DES DEPOTS DLC.	81
FIGURE 43: PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE LA SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE PAR RAYONS X.	82
FIGURE 44: EXEMPLE DE SURVOL EN XPS. ÉCHANTILLON AG-DLC SUR ACIER.	83
FIGURE 45: EXEMPLE D'UN SPECTRE HAUTE RESOLUTION DU CARBONE PAR SPECTROSCOPIE XPS.	83
FIGURE 46: PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE LA POINTE AFM (SOURCE FREESBI).	85
FIGURE 47: FORCE REGISSANT L'EQUILIBRE D'UNE GOUTTE POSEE SUR UNE SURFACE.	86

FIGURE 48: COMPOSITION DE LA CELLULE DE VOLTAMMETRIE.	88
FIGURE 49: SPECTROGRAPHE GLOBAL (190-900 NM) DE LA DECHARGE GLIDARC EN CONDITIONS SECHES. (OUVERTURE DE LA FENTE : 10 μ m, TEMPS D'EXPOSITION 1s, NOMBRE D'ACCUMULATION : 10, RESEAU : 1200) (GAUCHE) ET SPECTROGRAPHE GLOBAL D'UN PLASMA GLIDARC DANS L'AIR (TU ET AL.) [67] (DROITE).	92
FIGURE 50: SPECTRE OES D'UNE DECHARGE PLASMA DBD DANS L'AIR A PRESSION ATMOSPHERIQUE [142].	94
FIGURE 51: MONTAGE EXPERIMENTAL POUR LA MESURE DES NO _x DANS L'ENCEINTE ETANCHE (DBD)	96
FIGURE 52: ÉVOLUTION DE LA DEGRADATION DU 4-CBA EN FONCTION DE LA DISTANCE BUSE-LIQUIDE. CONDITIONS EXPERIMENTALES: Q= 74 mL.MIN ⁻¹ ; [4-CBA] = 0.2 mM; VOLUME : 50 mL ; TEMPS DE TRAITEMENT : 15 MIN.	97
FIGURE 53 : DESIGN OF THE SYSTEM OF THE TWO PLASMA DISCHARGES.	104
FIGURE 54 : EXPERIMENTAL SETUP OF THE PLASMA PROCESS DEDICATED TO THE WATER TREATMENT.	105
FIGURE 55 : EVOLUTION OF THE POLLUTANT DEGRADATION (A) AND THE AMOUNT OF NAS (B) WITH THE FLOW RATE ([PCBA]=0,2 mM, VOLUME: 50 mL, TREATMENT TIME: 15 MIN).	107
FIGURE 56 : EVOLUTION OF CATIONIC SPECIES COPPER (◆) AND ZINC (■) ([PCBA] = 0,2 mM, VOLUME: 50 mL, TREATMENT TIME: 15 MIN).	109
FIGURE 57: EVOLUTION OF H ⁺ (A), NO ₃ ⁻ (B) IN NON-CORROSIVE (◆) AND CORROSIVE (■) AND METAL ELEMENTS (C) IN SOLUTION IN THE CORROSIVE MATERIAL (DISTILLED WATER, VOLUME: 50 mL, FLOW RATE: 25 mL.MIN ⁻¹).	110
FIGURE 58: BRASS PLATE BEFORE (A) AND AFTER (B) SEVERAL EXPERIMENTS.	112
FIGURE 59: EFFECT OF THE NATURE AND THE FREQUENCY OF THE DISCHARGE ON THE EFFICIENCY OF THE PROCESS Y, AND ON THE PRODUCTION OF NAS P _{NAS} (GLIDARC: [PCBA] = 0,3 mM, 100 mL, TREATMENT TIME: 15 MIN; DBD: [PCBA] = 0,3 mM, 100 mL, TREATMENT TIME: 60 MIN (500 Hz), 30 MIN (1000 Hz) AND 15 MIN (2000 Hz).	113
FIGURE 60: EVOLUTION OF THE CATIONIC SPECIES IN SOLUTION DURING THE PLASMA PROCESS (GLIDARC: [PCBA] = 0,3 mM, 100 mL, TREATMENT TIME: 15 MIN; DBD: [PCBA] = 0,3 mM, 100 mL, TREATMENT TIME: 60 MIN (500 Hz), 30 MIN (1000 Hz) AND 15 MIN (2000 Hz)).	115
FIGURE 61 : PRINCIPE OF THE FALLING THIN FILM PLASMA-BASED PROCESS.	127
FIGURE 62 : PRINCIPE OF THE PLASMA-BASED PROCESS.	128
FIGURE 63 : EVOLUTION OF THE DISCHARGE POWER DURING THE TREATMENT TIME ON STAINLESS STEEL (■ 2000 Hz ▲ 500Hz) AND BRASS (□ 2000 Hz △ 500 Hz) (CONDITIONS: 29 kV, C ₀ : 0.3 mM).	130
FIGURE 64 : CCD IMAGES OF THE DISCHARGE AT 2000 Hz (BRASS A), C) AND STAINLESS STEEL B), D)) AND 500 Hz (BRASS E), G) AND STAINLESS STEEL F), H)) (CONDITIONS: 29 kV, ACQUISITION TIME: 0.5 MS (2000 Hz) AND 2 MS (500 Hz)).	131
FIGURE 65 : EVOLUTION OF NAS CONCENTRATION VERSUS THE TREATMENT TIME (CONDITIONS: 2000 Hz, 29 kV, STAINLESS STEEL (BLACK SYMBOLS) AND BRASS (GREY SYMBOLS)).	133
FIGURE 66: EVOLUTION OF THE 4-CBA CONCENTRATION VERSUS THE TREATMENT TIME (CONDITIONS: 2000 Hz, 29 kV, C ₀ : 0.3 mM, Q: 188 mL.MIN ⁻¹ , STAINLESS STEEL).	134
FIGURE 67: EVOLUTION OF RATIO CHLORIDE / DEGRADED 4-CBA VERSUS THE ENERGY DENSITY IN KJ/L (CONDITION: 29 kV, C ₀ OF 4-CBA: 0.3 mM, FREQUENCY: 2000 Hz, STAINLESS STEEL).	136
FIGURE 68 : TYPICAL HPLC CHROMATOGRAMS OF 4-CBA TREATED SOLUTIONS WITH STAINLESS STEEL. ..	136
FIGURE 69: EVOLUTION OF 4-CBA CONCENTRATION VERSUS THE TREATMENT TIME (CONDITIONS: 2000 Hz, 29 kV, C ₀ : 0.3 mM, Q: 188 mL.MIN ⁻¹ , STAINLESS STEEL (■) AND BRASS (□)).	137
FIGURE 70: EVOLUTION OF NO ₂ ⁻ AND NO ₃ ⁻ CONCENTRATIONS VERSUS THE TREATMENT TIME (CONDITIONS: 2000 Hz, 29 kV, STAINLESS STEEL (BLACK SYMBOLS) AND BRASS (BLANK SYMBOLS)).	138
FIGURE 71: EVOLUTION OF 4-CBA CONCENTRATIONS (BLACK SYMBOLS) AND NO ₃ ⁻ (BLANK SYMBOLS) VERSUS THE ENERGY DENSITY (CONDITION: 29 kV, C ₀ OF 4-CBA: 0.3 mM, FREQUENCIES: 500 Hz (△) AND 2000 Hz (□), STAINLESS STEEL).	141
FIGURE 72 : SCHEMATIC MECHANISM OF THE COUPLING TRANSFER-REACTION OF SHORT AND LONG-LIFE REACTIVE SPECIES FROM THE GAS PHASE TO THE LIQUID PHASE.	141
FIGURE 73: SCHEMA REACTIONNEL DU 4-CHLOROPHENOL PAR DECHARGE PLASMA PULSE [187].	143
FIGURE 74: REACTION DE Silylation D'UNE FONCTION HO.	145
FIGURE 75: EXEMPLE D'ANALYSE GC-MS D'UNE SOLUTION TRAITEE ET SilyLEE (A) ET ANALYSE HPLC DE LA SOLUTION 4-CBA TRAITEE ET D'UNE SOLUTION ETALON DE 4-CP (B).	145
FIGURE 76: COMPARAISON DES PICS OBTENUS EN CHROMATOGRAPHIE IONIQUE AVANT ET APRES TRAITEMENT D'UNE SOLUTION DE 4-CBA (CONDITIONS: 29 kV, 2000 Hz, 1h, PLAQUE D'ACIER).	146
FIGURE 77: SCHEMA ET PHOTO DU BATI ETANCHE.	147
FIGURE 78: DEGRADATION DU 4-CBA PAR DECHARGE DBD DANS DEUX ATMOSPHERES, AIR ET O ₂ (CONDITIONS: 29 kV, 2000 Hz, PLAQUE D'ACIER) EN FONCTION DU TEMPS (GAUCHE) ET DE LA DENSITE D'ENERGIE (DROITE).	148

FIGURE 79: COMPARAISON DES SOUS-PRODUITS EN AIR (60 MIN) ET OXYGENE (15 MIN) (DECHARGE 29 KV, 2000 HZ)(CHROMATOGRAMME HPLC).	149
FIGURE 80: ACQUISITIONS ICCD D'UN STREAMER POSITIF (A), NEGATIF (B) ET VUE GENERALE 2000HZ POSITIF (C), 2000 HZ NEGATIF (D), 500 HZ POSITIF (E) ET 500 HZ NEGATIF (F) (ACQUISITION 50 μ S, 29 KV, ACIER) ET ACCUMULATION SUR UNE PERIODE (G) (0,5 MS, 500 HZ, 29 KV, ACIER).	152
FIGURE 81: SYSTEME MODELISE.....	157
FIGURE 82: SYSTEME REEL ET MODELE EQUIVALENT	158
FIGURE 83: REACTEUR DE TYPE PISTON EQUIVALENT AU PROCEDE	159
FIGURE 84: MODELE 1D SIMPLIFIE ET MAILLAGE ASSOCIE (DROITE).....	160
FIGURE 85: REGRESSIONS LINEAIRES DE L'ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN NO_x^- EN FONCTION DU TEMPS.	163
FIGURE 86: ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION DE 1-HEPTANOL EN SOLUTION EN FONCTION DU TEMPS AVEC (ROUGE) ET SANS (NOIRE) DECHARGE.	166
FIGURE 87: SIMULATION DE LA CONCENTRATION EN 1-HEPTANOL EN SOLUTION POUR DIFFERENTS COEFFICIENTS DE DISPERSION.	167
FIGURE 88 : ÉVOLUTION DE [4-CBA] EN FONCTION DE F_{HO}	168
FIGURE 89: ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN NITRITES ET NITRATES PAR LE MODELE (LIGNES) ET EXPERIENCE (POINTS).	169
FIGURE 90 : REPARTITION DE LA CONSOMMATION DES $\text{HO}^\bullet$ EN FONCTION DES REACTIONS MISEN EN JEU APRES 2H DE TRAITEMENT.....	170
FIGURE 91: ÉVOLUTION TEMPORELLE DES CONCENTRATIONS EN 4-CBA (A), NO_2^- (B) ET $\text{HO}^\bullet$ (C) A L'INTERFACE GAZ-LIQUIDE DURANT LE 1 ^{ER} ET LE 121 ^E CYCLE. MODELE ACIER.	171
FIGURE 92: ÉVOLUTION SPATIALE DES CONCENTRATIONS DU 4-CBA (A : 1 ^{ER} CYCLE, B : 121 ^E CYCLE), NO_2^- (C, D) ET $\text{HO}^\bullet$ (E, F) DE 0 A 10^{-6} S. MODELE ACIER	173
FIGURE 93: ÉVOLUTION DES SELECTIVITES DE R2, R7 ET R8 A L'INTERFACE GAZ-LIQUIDE	174
FIGURE 94: ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN CATIONS SUR LES 15 PREMIERES MINUTES EN FONCTION DE KLC (EN $\text{M}^3.\text{MOL}^{-1}.\text{S}^{-1}$)	175
FIGURE 95: COMPARAISON MODELE / EXPERIENCE DANS LE CAS DU LAITON ($\text{KLC} = 1 \text{ M}^3.\text{MOL}^{-1}.\text{S}^{-1}$) (A) CATIONS, (B) 4-CBA ET (C) NO_2^- ET NO_3^-	176
FIGURE 96: ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION DE 4-CBA AU COURS DU TEMPS DANS LES MODELE ACIER ET LAITON	177
FIGURE 97: ÉVOLUTION DES SELECTIVITE DE REACTION AU COURS DU 121E CYCLE. MODELE ACIER (A) ET LAITON (B).	178
FIGURE 98: MODELE ACIER + FLUX DIFFUS DE NO_x	179
FIGURE 99: ÉVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN 4-CBA (A) ET NO_2^- (B). MODELES ET EXPERIENCES FLUX DIFFUS DE NO_x , ACIER ET LAITON.....	180
FIGURE 100: DIAGRAMME TERNAIRE DES DEPOT TYPE DLC [100].	185
FIGURE 101: IMAGE MEB D'UN FILM DELAMINE	186
FIGURE 102: EXEMPLE DE DEUX DECONVOLUTIONS SUR LE PIC HR DU C1S	187
FIGURE 103: PARAMETRE FWHM ET POSITION DU PIC C1S.....	187
FIGURE 104: COMPOSITION DE SURFACE DU FILM DLC EN FONCTION DE LA TENSION DE BIAIS.	188
FIGURE 105: ÉVOLUTION DE LA LARGEUR A MI-HAUTEUR (NOIR) ET DE LA POSITION DU PIC C1S (ROUGE) EN FONCTION DE LA TENSION DE BIAIS.....	188
FIGURE 106: IMAGES MEB DE DEPOTS PL (V_B : 0V)(HAUT GAUCHE), ET DLC (V_B : -100V)(HAUT DROITE, BAS (HAUTE RESOLUTION)).....	190
FIGURE 107: ÉVOLUTION DE L'ÉPAISSEUR (NOIR) ET DE LA VITESSE DE CROISSANCE (ROUGE) DES DEPOTS EN FONCTION DE LA TENSION V_B (IMAGE MEB D'UN DEPOT DLC SUR SILICIUM, V_B -100 V).....	191
FIGURE 108: ANALYSE EN PROFONDEUR D'UN DEPOT DLC AYANT SUBIT UN PRETRAITEMENT Ar/O_2 (GAUCHE) ET UN PRETRAITEMENT COMPLET (DROITE)	193
FIGURE 109: PLASMA ARGON V_B : 0 V (GAUCHE) ET PLASMA ARGON V_B : -100 V APRES 15 MIN.....	194
FIGURE 110: ÉVOLUTION DE LA LARGEUR A MI-HAUTEUR (NOIR) ET DE LA POSITION (ROUGE) DU PIC DE CARBONE C1S POUR UN PRETRAITEMENT ARGON/OXYGENE DE L'INTERFACE.	195
FIGURE 111: ÉVOLUTION DE LA LARGEUR A MI-HAUTEUR (NOIR) ET DE LA POSITION (ROUGE) DU PIC DE CARBONE C1S POUR UN PRETRAITEMENT COMPLET DE L'INTERFACE.....	195
FIGURE 112: EXEMPLE D'UNE COURBE DE POLARISATION GENERALEMENT OBSERVEE POUR UN DEPOT DLC (MILIEU PBS).	197
FIGURE 113: ÉVOLUTION DE LA TENSION (NOIRE) ET DU COURANT (ROUGE) DE CORROSION DES DEPOTS DLC EN FONCTION DE LA TENSION DE BIAIS V_B	198
FIGURE 114: EVOLUTION DE LA CONCENTRATION ATOMIQUE RELATIVE EN FONCTION DE LA TENSION V_{CIBLE}	199

FIGURE 115: ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN 4-CBA EN FONCTION DU TEMPS DE TRAITEMENT AVEC UNE PLAQUE AG-DLC (NOIRE) ET UNE PLAQUE D'ACIER SIMPLE (ROUGE)	201
FIGURE 116: ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION RELATIVE EN 4-CBA EN FONCTION DE LA DENSITE D'ENERGIE DU SYSTEME AVEC UNE PLAQUE AG-DLC (NOIRE) ET UNE PLAQUE D'ACIER SIMPLE (ROUGE)	201
FIGURE 117: ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION RELATIVE EN 4-CBA AU COURS DES TROIS EXPERIENCES AG-DLC	203
FIGURE 118: CONCENTRATION EN ARGENT A LA FIN DES TROIS EXPERIENCES DE DEGRADATION DU 4-CBA	204
FIGURE 119 : PLAQUE D'ACIER RECOUVERTE D'UN DEPOT AG-DLC AVANT (HAUT GAUCHE) ET APRES LA PREMIERE (I), SECONDE (II) ET TROISIEME (III) EXPERIENCE.	204
FIGURE 120: A) DEPOSITION PROCEDURE OF THE AG-DLC FILMS B) SCHEMATIC OF THE PLASMA REACTOR.	229
FIGURE 121: RESULTS OF XPS ANALYZES: A) TYPICAL XPS SURVEY OF AG-DLC (Ag 2.4 AT.%), B) SILVER CONCENTRATION (AT.%) OF AG-DLC FILMS FOR DIFFERENT NEGATIVE BIAS ON THE SILVER CATHODE AND C) DEPTH PROFILE SHOWING THE POSITION OF $Ag3d^{5/2}$ PEAK (BLACK SQUARES) AND OXYGEN CONCENTRATION (RED TRIANGLES).....	232
FIGURE 122: ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF AG-DLC COATINGS AGAINST <i>E. COLI</i> . FLUORESCENT OPTICAL MICROGRAPHS SHOWING THE DISTRIBUTION OF LIVE (GREEN)/DEAD (RED)-STAINED CELLS ON A) UNCOATED SILICON AND B) 2.4AT.% AG-DLC COATED SILICON. C) QUANTITATIVE ANTIBACTERIAL ACTIVITY TEST OF AG-DLC WITH DIFFERENT SILVER CONCENTRATION.....	233
FIGURE 123: A) SILVER RELEASE (IN $\mu g/L$ OR PPB) FROM AG-DLC (1.7 AT% SILVER) COATINGS IN DEIONIZED WATER, FOR UP TO TWO WEEKS. B) MODIFIED KIRBY-BAUER DIFFUSION TEST WITH A 2.4 AT% AG-DLC COATING AT THE MIDDLE.....	235

Liste des Tables

TABLE 1: NOMBRE DE STATIONS PAR TYPES DE TRAITEMENT (EN FRANCE) [8].....	11
TABLE 2: EFFET BACTERICIDE ET REMANENT DES DIFFERENTS COMPOSES UTILISES DANS LE TRAITEMENT DE L'EAU [9].	13
TABLE 3: PRINCIPAUX CHLOROPHENOLS ET DERIVES AROMATIQUES CHLORES	18
TABLE 4 : MECANISME DE FORMATION DES RADICAUX DANS DIFFERENTS POA.....	22
TABLE 5: COMPARATIF AVANTAGES / LIMITATIONS DE DIFFERENTS AOPs	24
TABLE 6: EFFICACITE ENERGETIQUE POUR DIFFERENTS TYPE DE GEOMETRIES DE DECHARGES ET RESUME DES PRINCIPAUX RESULTATS.	27
TABLE 7: COMPARAISON DES DIFFERENTES DECHARGES EN FONCTION DE LEURS EFFICACITES ENERGETIQUES [80].	28
TABLE 8: COMPARATIF DE PROCEDES DE DECHARGES PLASMAS UTILISANT UN CATALYSEUR ET PRINCIPAUX RESULTATS DES ETUDES	33
TABLE 9: CARACTERISTIQUES CLASSIQUES DES DIFFERENTS TYPES DE DEPOTS DLC [104].....	41
TABLE 10: STRATEGIES D'AMELIORATION DE L'ADHERENCE DU DLC	44
TABLE 11: PARAMETRES CLES DU DEPOT DLC.....	45
TABLE 12: TEMPS DE RETENTION DES ANIONS CONSIDERES.	68
TABLE 13: METHODES UTILISEES EN GC-FID POUR L'ANALYSE DES SOLUTIONS DE 4-CBA TRAITE ET 1-HEPTANOL.	71
TABLE 14: PARAMETRES DE TRAITEMENT PLASMA LORS DES DIFFERENTES ETAPES DE DEPOT DLC.	80
TABLE 15: PRINCIPALES ENERGIES DE LIAISONS CONSIDEREES DANS LES ANALYSES XPS.	83
TABLE 16: COMPOSITION DU SYSTEME DE VOLTAMMETRIE ET DU MILIEU CORROSIF.	88
TABLE 17 : COMPARAISON ENTRE LES RAIES EXPERIMENTALES OBSERVEES PAR OES ET LA LITTERATURE...	93
TABLE 18 : CONCENTRATIONS ET RENDEMENTS DE PRODUCTION DES ESPECES EN PHASE GAZEUSE DANS LES DEUX TYPES DE DECHARGES.	97
TABLE 19 : EXPERIMENTAL PARAMETERS FOR THE TWO DISCHARGES CONFIGURATIONS.	106
TABLE 20: MASS BALANCE OF THE IONIC SPECIES AFTER TREATMENT OF DISTILLED WATER IN THE PRESENCE OF THE MICROSTRUCTURED BRASS PLATE AFTER 20 MIN.	111
TABLE 21: POWER, ENERGY DENSITY AND NUMBER OF PERIODS P OF THE DIFFERENT PLASMA PROCESSES.	114
TABLE 22: AVERAGE CORROSION RATE OF THE DIFFERENT PLASMA PROCESSES AND PARAMETERS.	116
TABLE 23: COMPARAISON DES RENDEMENTS DE PRODUCTIONS EN NO_x POUR LES DEUX DECHARGES.....	117
TABLE 24: MAIN CHARACTERISTICS OF THE DIFFERENT AOPs.	126
TABLE 25: EXPERIMENTAL CONDITIONS OF THE STUDY.	128
TABLE 26: EVOLUTION OF THE CONTACT ANGLE AND Q_{MIN} FOR DIFFERENT RATIO OF ETHANOL / WATER.....	129
TABLE 27: G50% VALUES OF DIFFERENT ELECTRICAL DISCHARGE PROCESSES ON DERIVATE AROMATIC COMPOUNDS.	135
TABLE 28: EVOLUTION OF THE PH AND CATIONIC SPECIE CONCENTRATION IN THE SOLUTION DURING THE TREATMENT TIME (CONDITIONS: 2000 Hz, 29 kV, C_0 OF 4-CBA: 0.3 MM, BRASS).	139
TABLE 29: AMOUNTS OF ROS CONSUMED BY NO_2^- OXIDATION IN THE BRASS AND STAINLESS STEEL CONDITION AT 120 MIN (CONDITIONS: 2000 Hz, 29 kV, C_0 OF 4-CBA: 0.3 MM).....	139
TABLE 30 : NOMENCLATURE ET STRUCTURE DES SOUS-PRODUITS ATTENDUS.....	143
TABLE 31: CONDITIONS EXPERIMENTALES DE L'EXPERIENCE EN ATMOSPHERE CONTROLEE.	147
TABLE 32: CONDITIONS OPERATOIRES DES EXPERIENCES PAR ICCD ET RESULTATS ASSOCIES.	150
TABLE 33: REACTIONS ET CONSTANCE DE REACTIONS PRISES EN COMPTE DANS LE MODELE.....	164
TABLE 34: CONCENTRATION ATOMIQUE RELATIVE DES DIFFERENTS METAUX (SANS OXYGENE) D'UN STANDARD ET DES ECHANTILLONS	193
TABLE 35: PARAMETRES UTILISES LORS DU DEPOT AG-DLC SUR LA PLAQUE D'ECOULEMENT EN ACIER 316L	200
TABLE 36: CRITICAL PROPERTIES TO CONSIDER IN THE DESIGN OF ANTIBACTERIAL COATINGS. COMPARISON BETWEEN IMPLANTABLE DEVICES AND ENVIRONMENTAL SURFACES.	227

*À MON PERE CLAUDE
ET MA MERE PAULINE*

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les Professeurs Daniel MORVAN et Michael TATOULIAN, directeurs du Laboratoire de Génie des Procédés Plasma et Traitements de Surface, aujourd'hui intitulé Procédés Plasmas et Microsytèmes. Je les remercie de m'avoir accueilli tour à tour dans ce laboratoire de recherche afin d'y préparer mon doctorat et d'avoir mis à ma disposition les moyens matériels nécessaire à l'aboutissement de ce travail de recherche.

Je tiens également à exprimer toute ma gratitude Madame Stéphanie OGNIER qui a encadré mon travail. Je lui suis très reconnaissant du temps qu'elle m'a accordé et des nombreuses discussions qui ont servi à me guider au cours de ces quatre années de doctorat.

Je souhaite exprimer ici toute ma gratitude au Professeur Diego MANTOVANI, directeur du Laboratoire de Biomatériaux et de Bioingénierie pour m'avoir accueilli, accordé sa confiance et offert l'opportunité d'assurer mon doctorat en cotutelle. Je lui suis également reconnaissant d'avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires pour assurer le bon déroulement de ce projet de recherche.

Je souhaite également remercier Messieurs Olivier BOUTIN, professeur à l'Université Aix-Marseille, Houshang ALAMDARI, professeur à l'Université Laval et Patrick DA COSTA, professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, d'avoir acceptés de juger ce travail au titre de rapporteurs.

Je remercie également très sincèrement les Professeurs Siméon CAVADIAS et Xavier DUTEN, même s'ils n'ont pu être présent lors de ma soutenance, pour leurs nombreux conseils avisés, leurs disponibilités et leurs gentillesse.

Ma cotutelle m'a permis de faire beaucoup de belles rencontres et forger d'autant plus mon esprit de chercheur. Parmi ces personnes je ne saurais oublier Messieurs Frédéric ROUSSEAU Cédric GUYON et Willy MORSHEID pour leur bonne humeur, les pauses thés et les Quick du vendredi. Mais aussi pour leur patience, leur conseils scientifiques et leurs oreilles attentives aux coups de blues du thésard. Merci aussi aux autres permanents du labo et aux équipes techniques. Au Canada j'ai eu le très grand plaisir de rencontrer et d'échanger avec Madame Pascale CHEVALLIER et Messieurs Stéphane TURGEON et Jean LAGUEUX. Mon évolution à leur contact m'a profondément marqué. Je ne saurai leur être que plus reconnaissant. Merci merci pour toutes ces discussions sur la Science, sur le projet, sur le Canada, sur le Québec. Merci pour ces pauses cafés, ces poutines Dutlon extra saucisses, ces pique-niques sur les plaines d'Abraham. Merci pour la confiance et la liberté que vous m'avez accordé au sein du laboratoire. Merci également aux Professeurs Marc-André FORTIN et Gaétan LAROCHE pour leurs conseils et leurs disponibilités.

Je tiens ici à remercier tous les amis que j'ai rencontré à Québec et qui ont rendu mon séjour plus agréable et exceptionnel, qu'ils aient été membres du laboratoire ou pas : Luc (tu as inspiré mes remerciements), Mathieu, Maryam, Ranna, Agung, Mahrokh, Essowe, Livia, FiQa (pika pika), Caro, Lucie, Fred, Myriam, MCK. Des dédicaces spéciales à Afghany, merci pour ses heures passées sur les playgrounds de l'université, Marie merci merci pour ton extrême gentillesse. Éléo, toujours partante pour une bière ! Vaness (Chiquita !!), merci pour ta gentillesse, ton rôle de maman à l'apart (oui je veux bien des « enchiiliiladas » !), Sebinos merci pour nos nombreuses (c'est un euphémisme) heures passées au labo, toujours dispo pour une petite discussion, pour un squash, un bad, bref merci mec t'es un véritable ami. Andrée-Anne ou AAGB ou A², merci de

m'avoir accepté dans ton environnement, promis je ne t'oublie pas, promis je viens vite faut que je vois pour vrai les chutes de la Chaudière « déchainées ». Max, un collègue puis pour moi un ami, pour le coup on peut dire qu'on se suit et qu'on fait « presque » la même chose, ta grandeur n'a d'égale que ta gentillesse, change pas et oui t'inquiète la date est déjà bookée pour mai 2015 (oui oui Hélène)! Gad, voisin de bureau jusqu'à la mort ! Rémi, mon gars sûr, roadtripeur ! Merci pour tout et vive le Labrador !

Pour le côté Frenchie... Merci les gars du lab : Rafik l'ultra-cultivé toujours un sujet intéressant à aborder. Alex, le volleyeur, Guillaume, c'est bon j'sui doc moi aussi maintenant... Olivier le postdoc, Mister Dhia, Xi « pépère la forme », Houss, Brad, ouais tu m'as terminé ! Diane « jeune padawan », la suivante ! Les anciens Djakaou, Cyril, Nir, Gui, Marjo, Lamia, Papken...et les nouveaux docs Ines, Mengxue, Magda, Erick et la petite nouvelle Axelle.

Merci (et pardon) à ceux que j'aurai oublié.

Et enfin et pour finir ce long listing, je tiens à remercier ceux qui ont toujours été d'un soutien inconditonné dans les bons comme dans les mauvais moments, ma famille et mes amis. Merci de m'avoir supporté jusqu'ici. Merci Jeanne d'avoir partagé un bout de bureau et de doc avec moi, merci la Team Champi (Tib, Ed, Tom) de m'avoir entouré quand c'était nécessaire, merci pour tout les gars ! Merci Guillaume, Pascalou et Alex (sale lâcheur de lyonnais). Et merci à toi Reb de m'avoir accompagné dans ces derniers moments.

Avant-propos

L'étude présentée a pour but de promouvoir un procédé de traitement de l'eau qui soit à la fois efficace, simple et à bas coût (énergétique et économique). Ce projet a fait appel à plusieurs domaines allant du génie des procédés au génie des matériaux en passant par la chimie des solutions et la physique des plasmas. La pluridisciplinarité de ce travail de recherche a nécessité de réunir toutes les compétences essentielles à son bon déroulement. Pour cela deux laboratoires se sont associés afin de mutualiser compétences, techniques et équipements : Le laboratoire des Procédés Plasmas et Microsystèmes (2PM, ex LGPPTS) en France et le laboratoire des Biomatériaux et Bioingénierie (LBB). Pour cela une cotutelle a été instaurée entre les deux établissements d'appartenance des deux laboratoires, respectivement l'Université Pierre et Marie Curie en France pour 2PM et l'Université Laval au Canada pour le LBB. Cette cotutelle a également pour but de renforcer cette collaboration, créée lors du doctorat de François Lewis et Enrico Gallino et aujourd'hui pérennisée par mon doctorat et plus récemment poursuivi par celui de Maxime Cloutier. Les compétences et équipements nécessaires à ce projet sont les suivants :

Le laboratoire de Procédés Plasmas et Microsystèmes : Connu anciennement sous le nom de Laboratoire de Génie des Procédés Plasma et Traitement de Surface, il est reconnu mondialement comme un laboratoire spécialisé dans le développement de procédés plasmas dédiés à divers applications comme l'analyse en ligne par LIBS, le dépôt de couches minces par PECVD, la fonctionnalisation de surfaces mais aussi le traitement d'effluents gazeux et plus récemment aqueux et solides. Ce laboratoire possède une grande expérience dans la compréhension de phénomènes de transfert plasma-matière ainsi que des mécanismes réactionnels en phase gazeuse ou liquide. Il possède plusieurs générateurs haute tension nécessaires à la génération de décharges plasma à pression atmosphérique mais également des outils de diagnostics tels que des sondes haute-tension, des spectromètres de masse et d'émission optique. Enfin il possède les équipements nécessaires à l'analyse de solutions tels que la chromatographie liquide / gazeuse.

Le laboratoire des Biomatériaux et Bioingénierie : Ce laboratoire a développé une expertise dans le domaine du recouvrement de surface essentiellement dédié au biomédical mais également dans le développement de biomatériaux telles que des prothèses coronariennes ou les bioréacteurs. De part son activité le laboratoire est spécialisé dans l'analyse des couches minces et possède un spectromètre photoélectronique X ainsi qu'un spectromètre infrarouge à transformée

de Fourier. Il possède également divers équipements de dépôts comme un réacteur de dépôt rf-PECVD à échelle quasi-industrielle. La présence d'experts qualifiés dans la physique, la chimie et la biologie assure une base solide dans l'élaboration des expériences et la compréhension des phénomènes.

Les travaux expérimentaux au cours de ces 4 années de doctorat ont donné lieu à la rédaction de trois articles scientifiques dont deux en tant que premier auteur et insérés dans le présent manuscrit sous forme de chapitres séparés. Le troisième étant en grande partie dédié au projet de doctorat de l'étudiant Maxime Cloutier, il est inséré en tant qu'annexe. Ces articles ont été le fruit d'une étroite collaboration entre l'étudiant et les divers intervenants :

Université Pierre et Marie Curie : le Professeur Siméon Cavadias, le professeur Michael Tatoulian ainsi que ma directrice de thèse le docteur Stéphanie Ognier, maître de conférence et HDR.

Université Laval : Maxime Cloutier, étudiant au doctorat titulaire d'une maîtrise en génie physique, Ranna Tolouei docteur en matériaux et post-doc au LBB, Lucie Levesque, professionnelle de recherche au LBB qui a assuré les expériences en microbiologie. Stéphane Turgeon, docteur en physique et professionnel de recherche au LBB et enfin le professeur Diego Mantovani co-directeur de thèse.

Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques : le professeur Laurent Falk spécialiste en génie des procédés, chercheur CNRS et directeur du LRGP. Jean-Marc Commenge et Thibault Roques-Carmes, maîtres de conférence qui ont participé à l'élaboration du système d'écoulement, réalisés des mesures d'écoulement et des simulations sous *Fluent*.

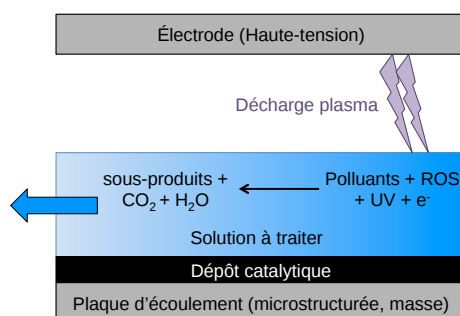
Université Paris 13 Nord : Le professeur Xavier Duten, spécialiste en physique des plasmas et qui a participé à la caractérisation par caméra rapide iCCD des décharges DBD.

Introduction générale

Il n'est un secret pour personne que l'eau, au même titre que l'air, est une ressource indispensable à tout être vivant sur Terre, constituant près de 70% de la masse d'un être humain. Elle entre dans différents usages, du plus élémentaire comme la consommation ou l'agriculture au plus avancé comme l'industrie chimique. Sa répartition étant non homogène à la surface du globe, cette ressource représente à la fois un enjeu politique, économique et stratégique. L'importance que revêt cette ressource fait que sa protection et sa conservation sont essentielles. En effet l'eau est soumise à différents types de pollution qui peuvent la rendre impropre voir dangereuse pour la consommation. Hormis l'accès limité à la ressource, dû à des sécheresses ou à une surconsommation, on distingue deux grands risques : le risque biologique et le risque chimique. L'eau étant un milieu où la vie peut se développer, c'est un bassin pour les microorganismes aussi bien bénéfiques que pathogènes pour les hommes, et donc un vecteur important de maladies. L'eau est aussi un solvant universel, c'est-à-dire que toutes les molécules organiques ou inorganiques peuvent, dans une certaine proportion, se solvater dans le milieu. Afin de limiter les problèmes d'expositions aux substances toxiques et pathogènes, des unités de traitement et potabilisation ont été mis en place dans de nombreuses zones du globe. Cependant ces unités étant souvent coûteuses à mettre en place et à fonctionner, beaucoup de régions « pauvres » en sont dépourvues. Un autre problème existe : l'apparition de polluants dits « émergents », non traités par ces unités et réfractaires aux procédés d'oxydation comme l'ozonation.

L'objectif général de ce projet est de développer un procédé d'oxydation avancée pour le traitement de l'eau afin de répondre aux limitations actuelles des procédés « classiques » d'oxydation. Ce procédé est basé sur l'utilisation d'une décharge plasma à pression atmosphérique afin de produire des radicaux $\text{HO}^\bullet$. Pour maximiser le transfert des radicaux de la phase plasma à la phase liquide, la décharge plasma a lieu directement au-dessus d'un film liquide en écoulement. Afin d'améliorer le rendement énergétique du procédé l'utilisation d'un catalyseur est prévue. L'utilisation d'un film liquide dans ce procédé a donc un double intérêt : (i) améliorer le transfert d'espèces réactives de la phase gazeuse (plasma) à la phase liquide et (ii) permettre une interaction entre la décharge plasma, la solution et le catalyseur.

Le schéma de principe du réacteur est représenté sur la figure ci-dessous.



Ce projet demandant des compétences multidisciplinaires il a été réalisé en cotutelle entre deux laboratoires : (i) Le laboratoire de Procédés Plasmas et Microsystems (2PM, ex : LGPPTS) de l'Université Pierre et Marie Curie, à Paris, France et (ii) Le laboratoire de Biomatériaux et de la Bioingénierie (LBB) de l'Université Laval, à Québec, Canada. Ces travaux de recherche ont été financés par le Ministère de la Recherche et de l'Enseignement Supérieur ainsi que par la fondation Frontenac et le fond de recherche du CRSNG.

Dans la première partie de ce manuscrit nous présenterons une revue de la littérature sur la problématique associée la ressource en eau et à son traitement. Nous dégagerons ensuite les grandes problématiques et présenterons les diverses solutions technologiques actuellement en développement et celles qui nous semblent les plus intéressantes à suivre. Cette revue de la littérature nous permettra d'établir une stratégie à suivre pour mener à bien ce projet de recherche.

Dans une seconde partie nous présenterons les matériels et méthodes utilisés au cours de ce projet de doctorat. Les modes opératoires généraux des différentes composantes du procédé développé comme les décharges plasma ou le réacteur PECVD, seront détaillés. Les principes de fonctionnement des outils d'analyses des différentes phases (gaz, liquide, solide-surface) seront également résumés dans cette partie.

Dans la troisième partie seront présentés les résultats concernant le traitement du polluant modèle (l'acide 4-chlorobenzoïque) par deux types de décharges plasmas : une décharge à arc glissant (Glidarc) et une décharge à barrière diélectrique (DBD). L'objectif ici est d'identifier la technique de décharge la plus efficace à utiliser dans la suite des travaux. Ce chapitre a fait l'objet d'un article scientifique publié dans la revue internationale « *Chemical engineering and Processing: Process Intensification* ».

Dans le chapitre 4, l'influence du type de matériau utilisé pour la plaque d'écoulement du film liquide dans le réacteur à film fin à DBD a été étudiée. Les résultats regroupent des analyses de morphologie de la décharge (par caractérisation iCCD), physique (puissance, etc.), des analyses de la phase gaz et liquide et une identification des sous-produits issus de la dégradation du polluant modèle. Ce chapitre a également fait l'objet d'un article soumis dans la revue internationale « *Industrial and Engineering Chemistry Research* ».

Dans la cinquième partie nous chercherons à mieux comprendre les différents phénomènes mis en jeu dans le procédé grâce à un modèle couplant transport et réactions chimiques. Ce modèle sera utilisé pour valider les mécanismes proposés dans les chapitres précédents pour expliquer les résultats expérimentaux et évaluer le flux de radicaux produits par la décharge.

Dans la sixième et dernière partie des résultats, nous montrerons les résultats obtenus concernant le développement du procédé de dépôt de surface du catalyseur par PECVD puis sur l'utilisation finale de ce dépôt dans le procédé de traitement de l'eau. Une partie de ces résultats a été utilisée afin d'écrire un article sur l'activité antibactérienne de ce dépôt. Cet article a été soumis dans la revue internationale « *Biointerphases* ».

Ce manuscrit s'achèvera enfin par une conclusion générale reprenant les principaux résultats et avancements de ce projet de recherche et dégagera les perspectives futures à suivre afin d'optimiser au mieux les différents blocs (décharge, matériau, dépôt catalytique) de ce procédé de traitement de l'eau.

Chapitre I : Étude bibliographique du projet de doctorat : traitement de l'eau et procédé plasma.

Introduction du chapitre I.

Dans ce chapitre nous allons réaliser une revue de la littérature sur la problématique associée au traitement de l'eau et aux diverses solutions technologiques actuellement en cours de développement pour y répondre. Dans cet état de l'art nous chercherons à dégager les grandes tendances actuelles et la meilleure stratégie à adopter pour répondre aux défis présents et futurs de l'accès à l'eau potable. Ce chapitre se décompose en trois grandes parties : (i) La problématique de l'eau douce, (ii) les nouvelles technologies développées pour répondre au défi d'avenir du traitement de l'eau, notamment les décharges plasmas et les catalyseurs, (iii) la technologie de dépôt de surface permettant la production de surfaces à hautes propriétés ajoutées (notamment catalytiques), applicables aux procédés de traitement de l'eau.

1. L'eau : ressources, enjeux et protections.

1.1. Ressources mondiales.

L'eau est présente à la surface de la Terre sous ses trois états physiques : solide, liquide et gazeux. Il s'agit d'une ressource à quantité limitée (1400 millions de km³). On la retrouve dans différents compartiments environnementaux tels que les océans et mers (363 millions de km³), les glaciers, les sols (nappes phréatiques) ou encore l'atmosphère (c'est d'ailleurs l'un des gaz responsables de l'effet de serre). Il existe une circulation de la ressource entre ces différents compartiments, on parle du cycle de l'eau ou cycle hydrologique (cf. Figure 1). Tous ces compartiments sont donc dépendants les uns des autres et leurs problématiques le sont également. L'eau présente à la surface de la Terre est composée à 97,5% d'eau salée (essentiellement les mers et les océans). L'eau douce ne constitue donc que 2,5% du volume total [1]. La majeure partie de celle-ci est sous forme de glace (cf. Figure 2) [1]. Il ne reste donc qu'une infime partie constituée par les eaux souterraines et les eaux superficielles (lacs, rivières, etc.) accessible et disponible à la consommation du vivant.

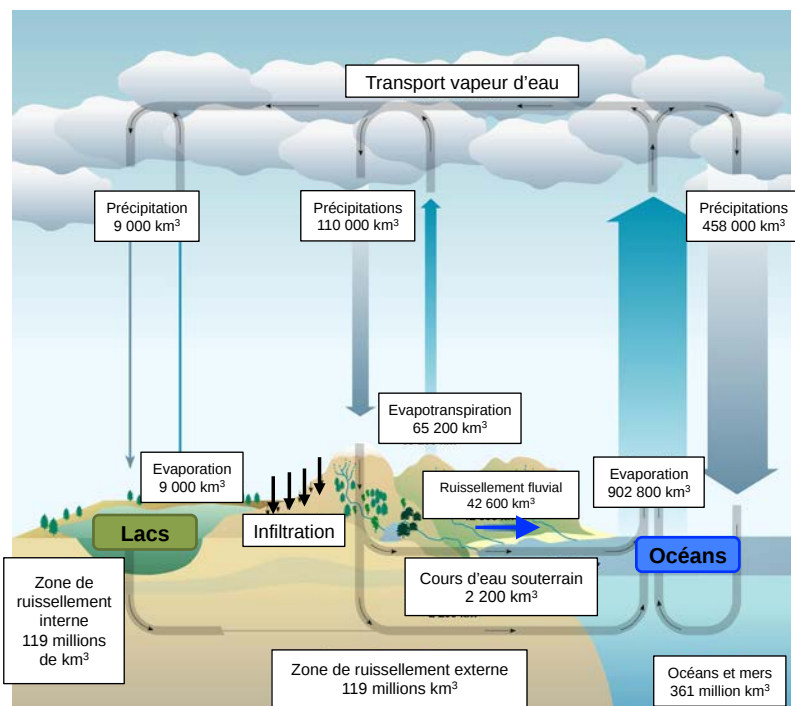


Figure 1: Cycle Hydrologique [1,2].

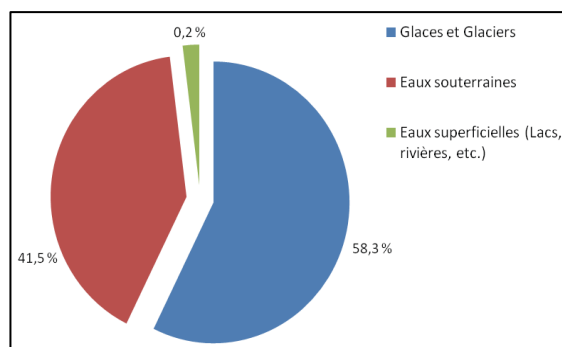


Figure 2: Répartition du volume d'eau douce sur Terre [1].

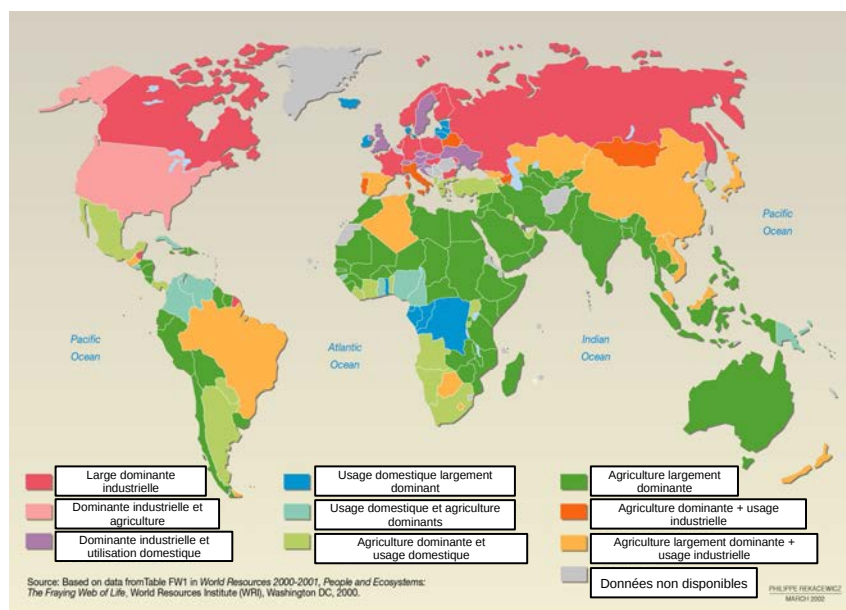


Figure 3: Usages de l'eau à travers le monde (www.unep.org).

Cette même eau douce est utilisée par les hommes pour différents usages : l'agriculture principalement, l'industrie et la consommation. Ces usages sont également disparates à la surface du globe (cf. Figure 3). On voit que dans les zones « en développement » du globe comme l'Afrique, l'usage de l'eau est principalement agricole, alors que dans les zones développées l'usage est essentiellement industriel. Ces différents usages amènent des problématiques différentes. En effet il est plus simple de restreindre l'accès à l'eau à certaines industries (notamment textiles) qu'aux ressources alimentaires d'un pays.

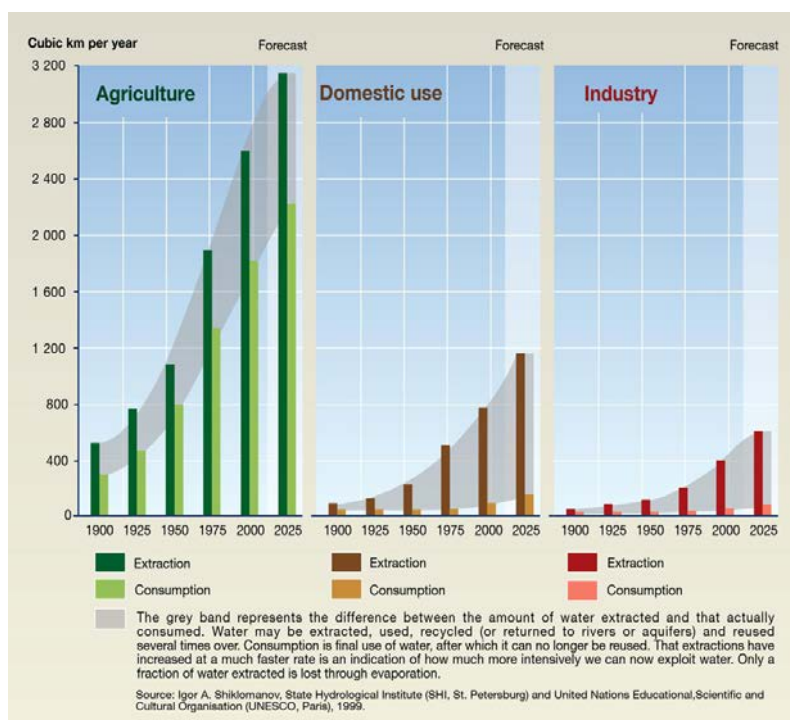


Figure 4: Evolution de la consommation par usages [3].

Les productions industrielle et agricole étant grandissantes, la demande en eau suit la même tendance. La Figure 4 montre un scénario de l'évolution de la consommation en eau à l'horizon 2025. Les prévisions nous indiquent que d'ici 12 ans, les prélèvements augmenteront de près de 50%, alors que dans le même temps la ressource disponible, elle, liée au réchauffement climatique, ne fera que diminuer [3]. Les conséquences de cette « surconsommation » sont déjà visibles : des zones auparavant épargnées par la sécheresse sont aujourd'hui victimes de pénuries. C'est le cas par exemple en France où de nombreuses zones souffrent, notamment en été, de sécheresses régulières dues au pompage massif de la ressource et au faible renouvellement de la nappe phréatique lors des pluies hivernales.

La sécheresse n'est pas la seule conséquence de cette augmentation. En effet, les eaux utilisées en industrie et/ou en agriculture sont ensuite déversées dans l'environnement aquatique. Ces eaux usées peuvent ainsi contaminer le milieu par toute sorte de polluants plus ou moins nocifs pour l'écosystème. On retrouve dans ces eaux des métaux lourds, des polluants organiques issus de la

chimie de synthèse ou encore des pesticides issus de l'épandage des terres agricoles. Ces polluants sont difficilement assimilables par l'écosystème, il est donc nécessaire de traiter les eaux usées avec les traitements adéquats afin de limiter leurs impacts sur le milieu.

L'eau est également un vecteur de maladies : l'eau étant un important milieu nutritif, des micro-organismes plus ou moins pathogènes peuvent venir s'y développer. La consommation de cette eau insalubre peut ensuite causer des complications plus ou moins importantes sur la santé humaine (choléra, etc.). Récemment un rapport de l'ONU [4] a souligné que l'accès à l'eau était aujourd'hui un enjeu majeur pour assurer le développement et la sécurité d'une population qui s'élèvera bientôt à 7 milliards d'êtres humains. Il est donc nécessaire de développer des unités de traitements et de distributions capables de répondre aux défis de demain.

1.2. Le traitement de l'eau.

1.2.1. Généralités.

La production d'eau potable, ce n'est pas moins que 500 millions de m³ par mois pour le Canada (30M d'habitants) [5] et la France (60M d'habitants) [6], pour un coût final respectif de 0,14\$ le m³ et de 1,46 € le m³, payé par l'habitant [7].

Les sources de prélèvement d'eau sont diverses, on en distingue trois grandes : (i) les eaux souterraines, (ii) les eaux de surface et (iii) un mélange des deux. La Figure 5 montre la différence flagrante de sources de prélèvement qui existe entre la France et le Canada. La France privilégie les sources souterraines (nappes phréatiques, 53%), alors que le Canada, riche en grands lacs et fleuves, privilégie les sources d'eaux de surface à près de 90%.

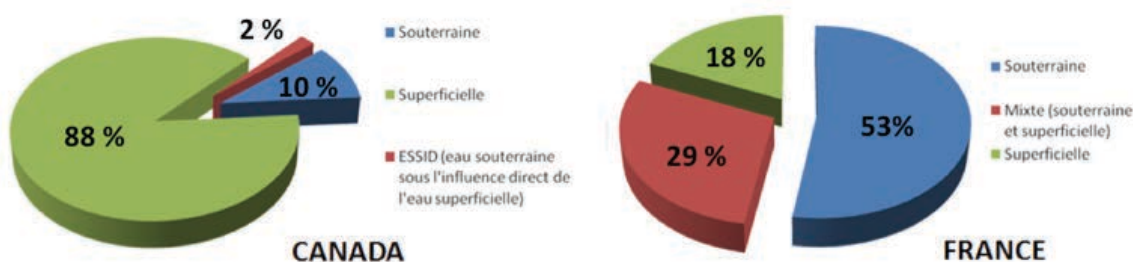


Figure 5: Répartition du type d'alimentation en eau en France et au Canada [5,6].

L'infrastructure et le type de traitement mis en place dans la gestion des eaux usées sont dépendants du type d'eau traitée (eaux urbaines, agricoles, industrielles), la pollution rencontrée étant différente. Ainsi dans une zone à forte densité agricole, les eaux seront principalement chargées en composés azotés (engrais) mais aussi en pesticides. Dans le cas d'eaux industrielles, celles-ci seront principalement chargées en métaux lourds ou en composés organiques issus de la chimie de synthèse. L'infrastructure est aussi dépendante de la taille de l'agglomération qu'elle dessert, les volumes traités (et donc les débits) étant proportionnels au nombre d'habitants. La

Table 1 [8] nous montre la répartition en France des stations de potabilisation en fonction du type de traitement et de la taille de l'infrastructure. On constate que les installations aux traitements les plus poussés (type A3) ne représentent que 3 % du total des installations mais elles représentent près du tiers des débits de production journaliers totaux. Ces données montrent bien la relation entre le volume traité (en rapport avec les agglomérations desservies) et le type de traitement appliqué. Les traitements poussés étant coûteux, il est plus intéressant de les utiliser dans les stations de tailles importantes afin d'optimiser le rapport coût-bénéfice (ici une eau de qualité servie au plus grand nombre). La majorité des stations est cependant de type A1 (filtration et désinfection).

Table 1: Nombre de stations par types de traitement (en France) [8].

Classe de Débit des installations en m ³ /j	Type de traitement							
	A1		A2		A3		N	
	Nombre	Débit (Mm ³ /j)	Nombre	Débit (Mm ³ /j)	Nombre	Débit (Mm ³ /j)	Nombre	Débit (Mm ³ /j)
< 100	6 105	0.26	213	0.01	51	0.002	680	0.03
100 – 1 999	5 967	3.04	571	0.40	150	0.13	143	0.05
2 000 – 9 999	636	2.55	221	0.91	147	0.65	6	0.04
10 000 – 49 999	95	1.77	68	1.31	52	1.00	2	0.03
50 000 – 99 999	6	0.49	2	0.13	12	0.83	0	0
≥ 100 000	1	0.16	1	0.19	11	2.01	0	0
Total	12 810	8.27	1 076	2.94	423	4.63	831	0.14

Mm³/j : millions de m³/j

A1 : Traitement physique simple et désinfection (filtration, désinfection)

A2 : Traitement normal physique, chimique et désinfection (prétraitement, coagulation, floculation, décantation, filtration, désinfection (chloration finale))

A3 : Traitement physique, chimique poussé, affinage et désinfection (prétraitement, coagulation, floculation, décantation, filtration, affinage (charbon actif), désinfection (chloration finale))

N : Non traité

1.2.2. Principes.

Le traitement de l'eau est basé sur l'utilisation de plusieurs procédés chimiques, biologiques et physique. Il y a plusieurs étapes dans le traitement de l'eau. Leur nombre est plus ou moins important en fonction de l'application finale, consommation humaine (usine de potabilisation) ou relargage dans le milieu naturel (stations d'épuration ou STEP). On peut distinguer le traitement de l'eau en trois grandes étapes [9]:

1. Le dégrillage et tamisage : permettent d'éliminer les gros volumes de matières solides (bois, sable, etc.). Un traitement de dégraissage est ensuite effectué afin de retirer les graisses, huiles et autres liquides moins denses que l'eau.
2. La décantation : élimine les matières en suspension (MES). Quand cette étape est trop lente ou n'arrive pas à éliminer la totalité des MES, on effectue un traitement par floculation / coagulation : On ajoute une substance chimique (ex : FeSO_4) afin que les MES s'agglomèrent et tombent par gravité au fond du bassin. Ce traitement est effectué pour un type particulier de MES : les colloïdes, particules de diamètre inférieur à 200 nm. Les boues recueillies sont ensuite traitées séparément.
3. Le traitement biologique : effectué sur lit de sable (en présence ou non de charbon actif), cette étape permet de dégrader biologiquement les molécules organiques. C'est l'étape de clarification, elle peut être précédée par une pré-oxydation (avec de l'ozone). Après ce traitement vient la désinfection par des composés chlorés ou de l'ozone. Cette étape est en général limitée par la présence de molécules réfractaires à la dégradation biologique.

La Figure 6 résume les différentes étapes du traitement de l'eau classique.

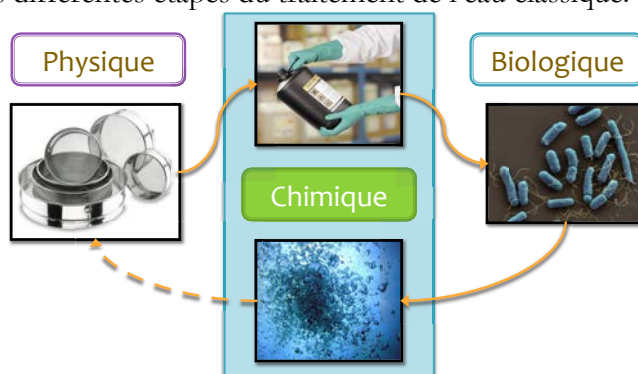


Figure 6: le traitement de l'eau classique [9].

Concernant la production d'eau potable, l'étape 3 peut être suivie par des traitements plus poussés comme la filtration (micro, ultra ou nano) qui permet d'éliminer les éventuelles molécules organiques ou microorganismes persistants. Toutefois les coûts liés à la mise en place

de ce type de procédé et au remplacement des filtres sont importants, ce qui explique son utilisation peu répandue.

Enfin, l'étape finale est l'ajout de chlore à l'eau qui sera acheminée dans le réseau de distribution. La présence de chlore permet de maintenir une qualité microbiologique dans les canalisations et éviter la formation de biofilms. Il limite donc la reviviscence des microorganismes durant l'acheminement de l'eau potable, de l'usine au consommateur. Le chlore est ici proposé comme agent rémanent car il est le seul à posséder cet effet, comparativement au traitement « classique » de désinfection à l'ozone ou aux UV (cf. Table 2) [9]. Cependant le chlore est de moins en moins utilisé dans l'étape d'oxydation ou pré-oxydation car il présente un inconvénient majeur : Il peut réagir avec certaines molécules organiques pour former des organochlorés [10,11].

Table 2: Effet bactéricide et rémanent des différents composés utilisés dans le traitement de l'eau [9].

	O ₃	Cl ₂	ClO ₂	Chloramines	UV
Effet bactéricide	+++	++	++	+	++
Effet rémanent	0	+	+	++	0

1.2.3. Limitations.

Hormis son coût, le traitement de l'eau est confronté à d'autres types de limitations. En effet, les traitements actuels permettent de lutter efficacement contre les pollutions communes, mais ils apparaissent aujourd'hui limités face à des polluants qu'on dit « émergents » et souvent réfractaires. Ces molécules sont très peu biodégradables mais aussi résistantes à l'oxydation par l'ozone (oxydant le plus fort utilisé à ce jour). Ces produits non dégradés se retrouvent donc directement dans l'eau de consommation. Les molécules réfractaires ne sont pas le seul problème, des microorganismes pathogènes passent également au travers de certains traitements. Par exemple, même si ce chiffre tend à diminuer, le nombre de cas d'épidémies de gastroentérite dues à l'ingestion d'une eau impropre à la consommation n'est pas nul. Comme nous le montre la Figure 7 [12], le nombre d'habitations desservies par une eau ne répondant pas aux normes microbiologique atteint encore 3,8% du parc en 2008. Au Canada, en 2000, une contamination du réseau par la bactérie *E. Coli*, a causé la mort de 7 personnes et rendue près de 2300 autres malades dans la ville de Walkerton [13].

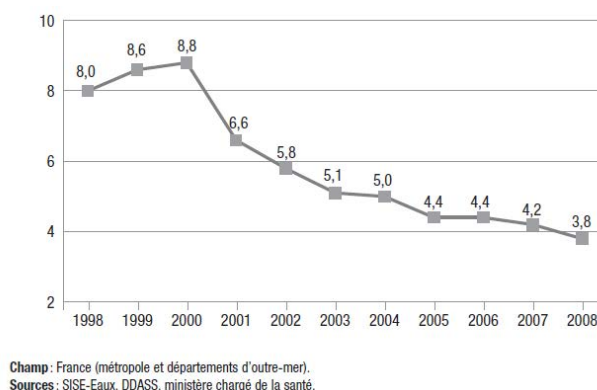


Figure 7: Proportion de la population française desservie par une eau non conforme aux paramètres microbiologiques entre 1998 et 2008 (en %) [12].

1.3. Problématique des micropolluants.

1.3.1. Généralités.

Définition : « Ensemble de substances qui, en raison de leurs toxicités, de leurs persistances, de leurs bioaccumulations, de leurs très faibles concentrations dans l'eau (de l'ordre du nanogramme ou du microgramme par litre) sont de nature à engendrer des nuisances » [14].

Les micropolluants sont une classe particulière de polluant. Le plus souvent d'origine anthropique, produits ou sous-produits de l'industrie chimique, leurs existences et surtout leurs effets néfastes commencent à peine à être connus. Ces micropolluants peuvent également être formés au cours du traitement de l'eau lui-même. Ainsi, il a été démontré que l'utilisation de chlore dans les procédés d'oxydation pouvait conduire à la formation d'organochlorés non dégradables et stables à l'oxydation [15]. Ces propriétés les rendent donc persistants dans les eaux de consommation. Par exemple les phénols et chlorophénols, utilisés pour la synthèse en pharmacologie et parfumerie, s'avèrent être des molécules extrêmement réfractaires à l'ozonation et forment rapidement des sous-produits d'oxydation stables [16]. Cette résistance à l'ozonation classique s'explique par la haute sélectivité de la réaction par l'ozone. S'agissant de molécules mono ou poly substituées, de cycles ou bien de doubles liaisons, les constantes de réactions peuvent varier jusqu'à un facteur 10^5 [17].

Malgré leurs faibles concentrations dans l'environnement ces micropolluants ont, de par leur caractère réfractaire à la biodégradation, une tendance à s'accumuler dans l'organisme vivant de la faune et de la flore aquatique [18] : on parle de bioaccumulation. Suivant la place de l'animal dans la chaîne alimentaire, la dose polluante peut être plus ou moins forte : macro vertébrés et amphibiens > invertébrés > micro-organismes.

Depuis près d'une vingtaine d'années, des études visent à démontrer le caractère toxique, xenobiotique de ces polluants [19,20]. Ces polluants ont un « faible impact » à très faible concentration, mais, une fois bioaccumulés ils montrent des effets écotoxiques non négligeables. La concentration de ces polluants est si faible qu'il est difficile de connaître avec exactitude leurs seuils de toxicité. Les évaluations du caractère toxique et de la dangerosité d'une famille de polluants ne sont pas simples non plus. Par exemple, Czaplika et al.[21] ont montré que la toxicité des para-chlorophénols est plus élevée que celle des méta et ortho-chlorophénols, ce qui tend à démontrer qu'au sein d'une même famille de polluant il existe des différences dans les effets toxiques. La migration des micropolluants d'un organisme à l'autre, peut les conduire à être présents dans l'organisme humain [22]. La Figure 8 montre le devenir des micropolluants dans le milieu naturel.

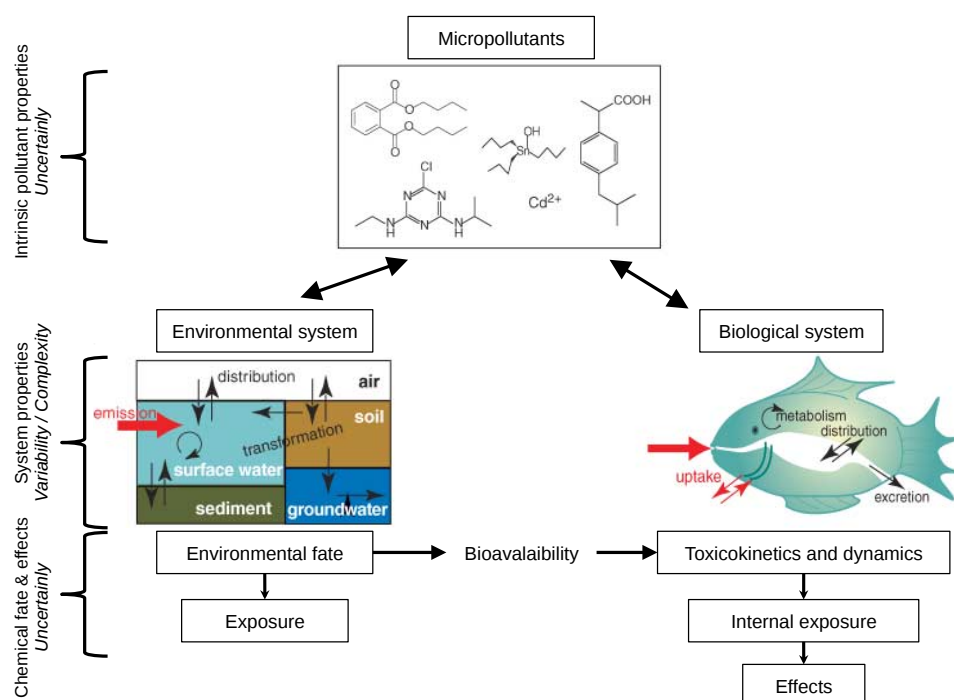


Figure 8: Devenir des micropolluants dans l'écosystème [23].

Une grande partie de ces polluants, notamment ceux issus de l'industrie pharmaceutique, ont la capacité de perturber le système endocrinien de l'individu [24–26]. Par exemple, depuis quelques années les populations de poissons et d'amphibiens se féminisent à cause notamment de la présence d'hormones féminines de synthèses dans les cours d'eau [25].

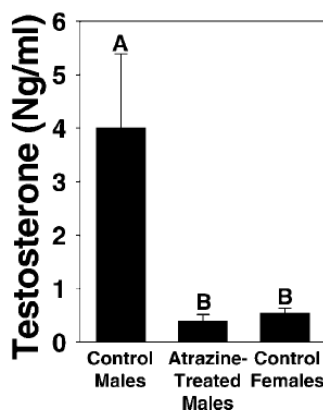


Figure 9: Effet de l'atrazine sur les grenouilles mâles [25].

La Figure 9 [25], montre l'impact de l'atrazine (un pesticide) sur une population mâle de grenouilles africaines (*Xenopus laevis*). On voit que la présence d'atrazine réduit de manière conséquente la quantité de testostérone.

La législation (notamment en France avec la Directive Cadre Européenne sur l'Eau (DCE) de 2000) tente de fixer des normes directement en lien avec les limites de quantification des appareils d'analyses utilisés. Les progrès dans les techniques d'échantillonnage et d'analyse aidant, les normes sont cependant de plus en plus strictes. Malgré cela, en 2009 une étude sur la présence de micropolluants dans les rivières européennes a montré que les concentrations étaient encore bien au-dessus des normes fixées par la DCE [27]. Près de 10 ans après la première directive, le problème des micropolluants n'est toujours pas réglé.

Dans le cadre de ce doctorat, nous nous sommes intéressés à une famille particulière de polluants : les chloro-aromatiques et notamment l'acide 4-chlorobenzoïque, choisi comme polluant modèle.

1.3.2. Cas particulier de la classe des chloro-aromatiques.

1.3.2.1. Historique et utilisations.

Les chlorophénols (CPs) et les acides chlorobenzoïques (CBAs) sont une famille de composés constitués d'un ou plusieurs noyaux aromatiques et d'un ou plusieurs atomes de chlore fixés à ce même noyau aromatique. On retrouve ces composés dans de nombreuses réactions de synthèses de chimie organique où ils jouent les rôles d'intermédiaires, c'est le cas par exemple de l'acide 2-chlorobenzoïque qui intervient dans la fabrication de fongicides et d'anti-inflammatoires. Ils sont également retrouvés en tant que produits finaux ; le pentachlorophénol (5 atomes de chlore sur le site aromatique) est par exemple utilisé comme agent protecteur du bois. Sa présence est importante dans des régions du monde comme le Québec. De façon plus générale, les chlorophénols qui comportent peu d'atomes de chlore servent principalement à la synthèse de phénols plus substitués en chlores ou d'autres dérivés chlorés.

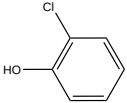
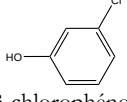
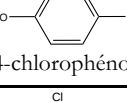
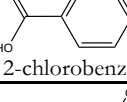
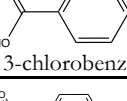
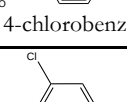
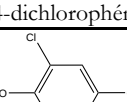
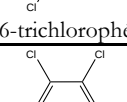
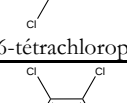
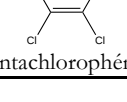
On peut citer comme sources potentielles d'émissions de ces polluants :

- les peintures, vernis et agents de préservations (bois, cuirs, etc.).
- les produits pharmaceutiques, les colorants ou la fabrication de dérivés chlorés.
- la dégradation d'autres substances chimiques (par exemple le 4-CBA est un métabolite du bezafibrate, un anti-cholestérol).
- les résidus de combustions de bois et d'ordures ménagères.
- les résidus issus de la chloration de l'eau potable (substances humiques, acides carboxyliques naturels).
- les composés issus de la dégradation des PCB (polychlorobiphényles)

On peut classer les chlorophénols et les dérivés aromatiques chlorés en fonction du nombre croissant d'atomes de chlore. Ce nombre joue un rôle majeur dans les propriétés physico-chimiques mais également toxique de la molécule.

La Table 3 ci-dessous liste les principaux CPs et CBAs et se veut non-exhaustive:

Table 3: Principaux chlorophénols et dérivés aromatiques chlorés

Cl	Formule chimique	CAS #	Physico-chimie	DL ₅₀
1	 2-chlorophénol	95-57-8	T ^o _{fusion} : 9,8°C T ^o _{ebullition} : 174°C Solubilité : 28,5 g.L ⁻¹	670 mg.kg ⁻¹ (oral, rat)
	 3-chlorophénol	108-43-0	T ^o _{fusion} : 31-34°C T ^o _{ebullition} : 214°C Solubilité : 27,7 g.L ⁻¹	570 mg.kg ⁻¹ (oral, rat)
	 4-chlorophénol	106-48-9	T ^o _{fusion} : 40-45°C T ^o _{ebullition} : 220°C Solubilité : 27 g.L ⁻¹	670 mg.kg ⁻¹ (oral, rat) 1500 mg.kg ⁻¹ (dermale, rat)
	 acide 2-chlorobenzoïque	118-91-2	T ^o _{fusion} : 138-140°C T ^o _{ebullition} : 285°C Solubilité : soluble dans l'eau chaude	2300 mg.kg ⁻¹ (intrapéritonéal, rat)
	 acide 3-chlorobenzoïque	535-80-8	T ^o _{fusion} : 153-157°C T ^o _{ebullition} : 274-276°C Solubilité : < 1g.L ⁻¹	750 mg.kg ⁻¹ (intrapéritonéal, rat)
	 acide 4-chlorobenzoïque	74-11-3	T ^o _{fusion} : 238-241°C T ^o _{ebullition} : 274-276°C Solubilité : soluble dans l'eau chaude	1170 mg.kg ⁻¹ (oral, rat)
2	 2,4-dichlorophénol	120-83-2	T ^o _{fusion} : 42-43°C T ^o _{ebullition} : 209-210°C Solubilité : 4,5 g.L ⁻¹	47 mg.kg ⁻¹ (oral, rat) 790 mg.kg ⁻¹ (dermale, mammifère)
3	 2,4,6-trichlorophénol	88-06-2	T ^o _{fusion} : 64-66°C T ^o _{ebullition} : 246°C Solubilité : 0,8 g.L ⁻¹	820 mg.kg ⁻¹ (oral, rat) 700 mg.kg ⁻¹ (dermale, mammifère)
4	 2,3,4,6-tétrachlorophénol	58-90-2	T ^o _{fusion} : 63-66°C T ^o _{ebullition} : 164°C Solubilité :	250 mg.kg ⁻¹ (dermale, lapin)
5	 Pentachlorophénol	87-86-5	T ^o _{fusion} : 165-180°C T ^o _{ebullition} : 310°C Solubilité : 9,6 .10 ⁻³ g.L ⁻¹	27 mg.kg ⁻¹ (oral, rat)

1.3.2.2. Les normes dans l'eau de surface.

Selon le guide des normes à suivre pour une eau potable (édité par les Nations Unis) [28], la concentration en chlorophénols ne doit pas excéder 9 à 200 µg.L⁻¹ (9 µg.L⁻¹ pour le pentachlorophénol et 200 µg.L⁻¹ pour le 2,4,6-trichlorophénol). Il n'existe cependant pas de normes clairement définies dans le cas des autres chlorophénols car la présence de composés

comme le 2/3/4-chlorophénol est essentiellement due à la formation de sous-produits d'oxydation du phénol par l'hypochlorite (ClO^-). La concentration en chlorophénols, toutes formes confondues dans l'environnement, est généralement inférieure au $\mu\text{g.L}^{-1}$. Selon la NQep (Norme de Qualité environnementale provisoire), la limite maximale de concentration en chlorophénols dans les eaux de surfaces (lacs, étangs, rivières, etc.) est de $2 \mu\text{g.L}^{-1}$.

1.3.2.3. Toxicité des chlorophénols.

La Figure 10 est tirée d'une fiche sur les chlorophénols, éditée par l'agence de l'eau Seine-Normandie [29]. Elle représente le temps de demi-vie des chlorophénols dans les différents compartiments aquatiques. Le temps de demi-vie correspond au temps nécessaire à la disparition de 50% du composé initial. Les composés monochlorés n'y sont pas représentés, il n'y a exclusivement que les composés di, tri et pentachlorés (PCP). Les temps de demi-vie de ces composés peuvent varier de quelques jours à une dizaine d'années. Le 2,4,5-TCP par exemple, présente un temps de demi-vie de 10 ans dans le compartiment eau. Ce temps relativement important peut s'expliquer par la présence de ce même composé dans le compartiment sédiment (demi-vie de près d'un an), il peut donc diffuser (loi de *Fick*) du sédiment à la colonne d'eau (et inversement). Dans ces conditions le sédiment agit comme une source diffuse de TCP. Concernant la toxicité des produits, la Table 3 en dresse une bonne vision grâce à la DL_{50} . Plus le nombre d'atomes de chlore sur le cycle aromatique est important plus la DL_{50} est faible, c'est-à-dire que la dose nécessaire pour tuer 50% de la population visée est faible. Une faible DL_{50} traduit donc une forte toxicité. La Figure 11 (reprise également du même document que la Figure 10) représente la toxicité du PCP en fonction des organismes vivants. On remarque que dans le cas du PCP, il s'agit principalement d'une toxicité aiguë, c'est-à-dire qu'elle est due à l'exposition directe d'une quantité importante de produit. Les effets chroniques (dus à l'exposition diffuse dans le temps) sont cependant plus difficiles à quantifier ce qui explique l'absence de données dans le cas des humains.

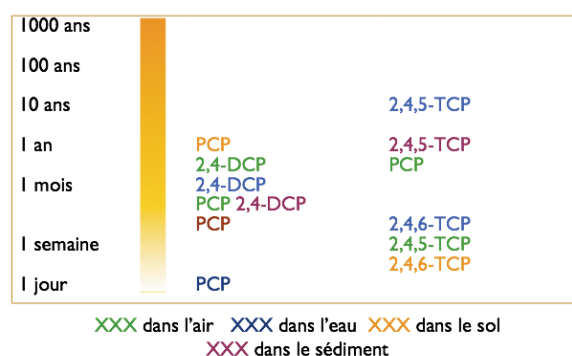


Figure 10: Temps de demi-vie des chlorophénols dans l'environnement [29].

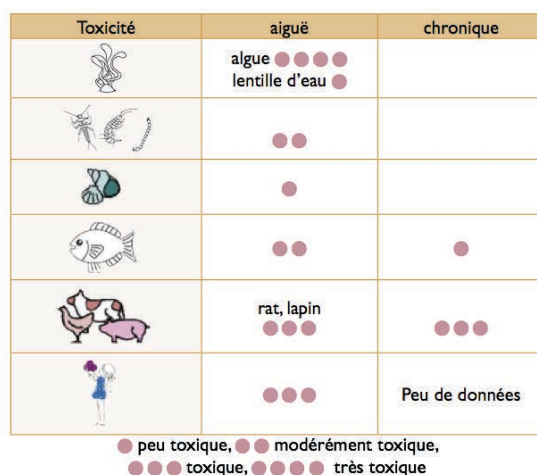


Figure 11: Toxicité du PCP chez différents organismes [29].

1.3.2.4. Principales voies d'expositions aux chlorophénols.

La Figure 12 montre les principales voies d'expositions de l'Homme aux chlorophénols ainsi que les organes touchés [29]. Les principaux organes touchés sont ceux qui assurent une fonction vitale (cœur, poumons, etc.), ce qui reste cohérent avec la forte toxicité rencontrée dans le cas de certains chlorophénols. Les deux principales voies d'expositions aux CPs sont l'air et l'eau (récréation et consommation). Ce sont donc les deux milieux où il faut éliminer les CPs. Dans le cadre de ce document nous nous cantonnerons cependant au compartiment eau.

Mode d'exposition (importance relative, + à +++)		-
		++
		+++
Organes et/ou fonctions atteints		Appareil digestif Irritation muqueuses Poumon, peau Cœur, foie, rein, système nerveux
	C	D'après études sur souris en laboratoire
	PE	Informations insuffisantes
	DI	Informations insuffisantes

Figure 12: Voies d'exposition au PCP [29].

Nous avons vu que le traitement de l'eau utilisé actuellement montre des limitations dans le traitement des micropolluants. Ceux-ci étant non éliminés, ils sont « libérés » dans le milieu naturel ou le réseau de distribution à des concentrations infimes (ng.L^{-1}) mais parfois suffisantes pour avoir un impact significatif sur la santé humaine. Dans la partie suivante nous présenterons de manière détaillée une des solutions proposées pour répondre à ce nouveau challenge du traitement de l'eau : les procédés d'oxydation avancée.

2. Les procédés d'oxydation avancée.

2.1. Généralités.

Les procédés d'oxydation avancée (ou POA) ont été développés à l'issue d'un constat : l'ozone (procédé d'oxydation le plus poussé actuellement) montre une certaine sélectivité dans les réactions d'oxydation (c'est-à-dire qu'il attaque préférentiellement un type de liaison dans la molécule) [17,30]. De ce fait il est plus ou moins sensible aux composés rencontrés au cours du traitement de l'eau. Il a donc fallu trouver un composé non-sélectif et dont le pouvoir oxydant est plus important que celui de l'ozone. Pour cela les recherches se sont orientées vers un composé issu de la décomposition de l'ozone, le radical hydroxyle $\text{HO}^\bullet$ [31]. Le pouvoir oxydant de $\text{HO}^\bullet$ est bien supérieur à celui de O_3 [32], respectivement de 2,80 V et 2,07 V. Le principe de base de ces « nouveaux » procédés est donc de produire directement et en quantité significative des radicaux $\text{HO}^\bullet$. Pour cela il existe différents type de production de radicaux [33,34] : par voie chimique (type procédé fenton, ajout de fer en présence de peroxyde d'hydrogène [35,36]), physico-chimique (dissociation par rayonnement de H_2O_2 par exemple [37,38]) ou encore physique (par décharge électrique plasma [32,39–42]). Le domaine de recherche des POA est en pleine expansion comme le démontre la Figure 13 issue de *Web of Science*. On remarque que le nombre d'articles concernant l'utilisation des POA dans le traitement des chloroaromatiques, est croissant avec les années.

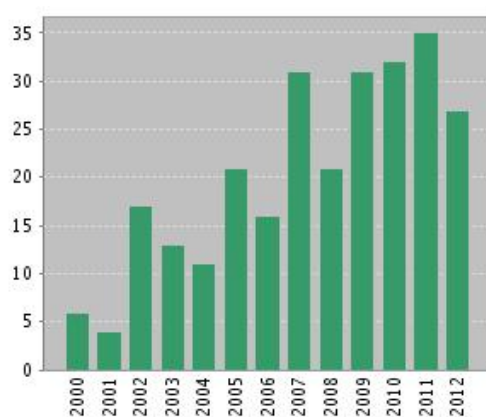


Figure 13: Évolution du nombre d'articles sur les POA appliqués aux chloro-aromatiques (source : Web of Science).

La Table 4 ci-dessous reprend le mécanisme de formation des radicaux $\text{HO}^\bullet$ dans différents POA existants.

Table 4 : Mécanisme de formation des radicaux dans différents POA

POA	Mécanisme de production des $\text{HO}^\bullet$
Procédé <i>Fenton</i>	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}^\bullet + \text{HO}^-$
H_2O_2 / UV	$\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{HO}^\bullet$
O_3 / UV	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_3 \xrightarrow{h\nu} \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{HO}^\bullet + \text{O}_2$
O_3 + catalyseur	$2\text{HO}^- + 2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{HO}^\bullet + 2\text{O}_2 + \text{O}_2^-$
Décharge plasma (en oxygène)	$\text{O}_2 + e^- \rightarrow 2\text{O}^\bullet \xrightarrow{\text{O}_2} \text{O}_3$ $\text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{H}^\bullet + \text{HO}^\bullet + e^-$ $\text{H}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet \xrightarrow{\text{HO}_2^\bullet} \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{O}_2+h\nu} 2\text{HO}^\bullet + \text{O}_2$

Le principe et la source d'énergie nécessaire à la formation des radicaux hydroxyles diffèrent selon le procédé. Les principes généraux des principaux POA sont les suivants :

- Photocatalyse : La source d'énergie de ce procédé vient comme son nom l'indique des photons. Les photons vont réagir sur une surface ou particule semi-conductrice comme le silicium, le TiO_2 [43,44] ou le ZnO [45,46] par exemple. Le photon, dont l'énergie est supérieure au gap entre la bande de valence et la bande de conduction du matériau, va produire une paire électron-trou en étant absorbé. La réaction de formation des radicaux hydroxyles entre le matériau « activé » et l'oxygène ou l'eau est de type oxydo-réduction. Il y a donc ici deux mécanismes de production des $\text{HO}^\bullet$.
- Procédé *Fenton* : Il met en jeu la réaction d'oxydo-réduction entre le couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ et H_2O_2 . Il a pour effet de produire deux types de radicaux, $\text{HO}^\bullet$ et $\text{HOO}^\bullet$. La réaction de production du $\text{HOO}^\bullet$ a pour effet de régénérer le Fe^{2+} ce qui en fait un procédé autoalimenté si la concentration en H_2O_2 est suffisante et nécessite donc de faible quantité de fer.
- L'ozonation catalytique : Ce procédé utilise la réaction de décomposition de l'ozone en radicaux (Table 4). L'ozone est essentiellement produit dans des réacteurs plasma dédiés à cet effet, souvent des décharges couronnes [47]. Un catalyseur, souvent un métal [48] ou oxyde métallique type MnO_2 [49] ou CeO_2 [50] par exemple, est utilisé. Le catalyseur a ici

pour rôle d'accélérer cette réaction de décomposition de l'ozone en milieu aqueux. Ce POA est basé sur une technologie déjà existante (l'ozonation).

- Le plasma froid : Cette technologie est déjà utilisée dans les générateurs d'ozone [47]. La source d'énergie est électrique. Par application d'une tension, on augmente l'énergie cinétique des électrons dans le champ électrique [32,42]. La formation des espèces radicalaires dans le milieu est ici due aux collisions élastiques et inélastiques ayant cours dans la décharge. Une fois la décharge amorcée, la formation des différentes espèces est également due à des réactions chimiques radicalaires, de recombinaisons ou de désexcitations.

Les quatre procédés présentés ci-dessus présentent chacun leurs avantages mais également leurs inconvénients. La Table 5 regroupe les principaux résultats issus de la littérature et montre les principaux avantages et limitations des différents procédés.

Table 5: Comparatif avantages / limitations de différents AOPs

Procédé	Avantages	Limitations	Ref.
Photocatalyse	-Simplicité de fonctionnement. -Peut fonctionner à la lumière visible. -Actif sur un large spectre de molécules.	-Turbidité de la solution (limite l'efficacité quand elle est trop élevée). -Dépendance au pH (PZC). -Potentiel dissolution du catalyseur si pH trop acide. -Dépendance à la forme de la molécule (préférentiellement ionique). -Meilleure dégradation à forte concentration initiale de polluant (sélectivité).	[51–53]
Fenton	-Utilisation sur de larges volumes -Simplicité d'utilisation -Pas d'influence de la turbidité -Régénération du fer possible. Réutilisation.	-pH-dépendant (réaction ayant lieu dans un domaine de pH restreint : entre 3 et 5). Limite le traitement de certains composés basiques par exemple. -Nécessite l'ajout de Fer ET de H₂O₂. -Effet inhibiteur si trop de H₂O₂ ou Fe²⁺. Un seul couple Fe²⁺/H₂O₂ optimal. -Influence de la matrice (formation d'hydroxydes de fer ou autres sels capables de sédimenter). -Nécessite une étape de récupération du catalyseur (fer).	[16,35,36]
Ozonation catalytique	-S'appuie sur un procédé existant à l'échelle industrielle (générateur d'ozone).	-Solubilité limitée de l'ozone dans l'eau (1 g.L⁻¹ à 0°C). Sensible à la température. -Sensible au pH, à pH 7 et au-dessus, la réaction de décomposition de l'ozone est rapide. À pH acide elle est faible. - Ozonation catalytique intéressante pour eaux acides.	[31,54,55]
Décharge plasma	-Utilise plusieurs voies de production des radicaux : impact électronique, réactions radicalaires, etc. -Formation de H₂O₂ -Formation d'ozone -Formation d'UV -Ajout possible d'un catalyseur comme TiO₂.	-Technologie jeune. -Plusieurs géométries (pointe-plan, plan-plan, couteau cylindre, immergée, interface gaz-liquide, gaz). -Transfert limité des espèces réactives oxygénées (ROS) de la phase plasma à la phase liquide. -Nécessite une forte énergie pour obtenir une dégradation complète du polluant. -dépendant de la conductivité de la solution. Entre 10-80 µS.cm⁻¹, valeur optimale. Au dessus, compensation rapide du champ électrique (diminution de la longueur du streamer). À faible conductivité, la décharge est limitée également.	[32,56–60]

Nous l'avons vu dans cette table comparative, il existe différents types de procédés d'oxydation avancée. La liste ne se veut pas exhaustive, des procédés comme la cavitation ou la radiolyse ont par exemple été sciemment omis. Grâce à ce comparatif il est possible de déceler les forces et faiblesses de chaque procédé. La photocatalyse par exemple n'utilise qu'une seule source énergétique pour produire des radicaux et nécessite obligatoirement la présence d'un catalyseur solide (fixe ou particulaire). De plus il n'existe que deux schémas réactionnels de formation des radicaux : L'oxydation du dioxygène et/ou la réduction de l'eau. Le cas du procédé Fenton est aussi à débattre, en effet il est très facile à mettre en œuvre et la mise à échelle est simple.

Cependant il réclame l'ajout de deux composés chimiques Fe^{2+} et H_2O_2 (ce qui a un coût) et potentiellement une étape d'élimination du fer résiduel. Les deux techniques qui semblent les plus prometteuses sont l'ozonation catalytique et les décharges plasma. L'ozonation catalytique parce qu'elle s'appuie sur une technologie existante et industrialisée, les recherches devant principalement s'axer sur le choix du ou des catalyseurs. Cette technologie utilise un générateur d'ozone, principalement composé d'une décharge plasma (type couronne). Comme il a pu être vu dans le Table 4, l'ozone est la seule espèce stable produite par la décharge en atmosphère d'oxygène, mais le coût énergétique est important comparé à la production [61]. Or, au sein de la décharge plasma contenant de l'oxygène, des radicaux type $\text{O}^\bullet$, $\text{H}^\bullet$ et $\text{HO}^\bullet$ sont directement créés. Cependant ces espèces étant très réactives, elles disparaissent rapidement après leurs apparitions du fait de réactions de recombinaisons ou de réactions chimiques avec les molécules voisines (principalement oxydation). La décharge plasma est donc une technologie intéressante pour la production de radicaux, elle ne nécessite en outre aucun ajout chimique et utilise diverses voies pour former ces radicaux. Comme précisé dans la table comparative (Table 5) les deux principaux inconvénients de cette technologie sont : le coût énergétique qui peut être élevé et le nombre important des géométries et types de décharges (couronne, barrière diélectrique, Glidarc, spark, pointe plan, etc.).

2.2. Les décharges non thermiques à pression atmosphérique.

2.2.1. Généralités.

Initialement utilisées dans le traitement de surface, puis par la suite dans le traitement des gaz [62–64], l'utilisation des décharges plasma à pression atmosphérique pour la dépollution des eaux usées est relativement récente. Ce procédé se base sur la génération dans le plasma, en phase gazeuse, d'espèces oxydantes hautement réactives comme $\text{HO}^\bullet$, $\text{O}^\bullet$. Selon la nature du gaz et la puissance de la décharge, d'autres types d'espèces peuvent être formées comme $\text{NO}^\bullet$ (plasma dans l'air, formation de NO_x) [32,39,42,65–67]. Comme il a été exposé dans la partie précédente (cf. I.2.1) l'avantage de ce type de procédé vis-à-vis des procédés « concurrents » comme le procédé *Fenton*, la photocatalyse du peroxyde d'hydrogène, etc., est qu'il ne nécessite pas d'ajouts de produits chimiques en milieu aqueux. La formation initiale des radicaux étant basée sur des réactions physico-chimiques (photodissociation, recombinaison radicalaire, etc.) directement reliées aux paramètres de la décharge (tension, puissance, fréquence, etc.) [32,39,68,69]. En effet, les décharges plasma produisent des électrons libres qui, par collisions inélastiques, créent des molécules réactives (espèces réactives et excitées) avec les constituants en phase gazeuse et en phase liquide si il y a lieu. L'augmentation de la tension par exemple a pour effet d'augmenter

l'énergie cinétique de chaque électron et donc le taux de dissociation des molécules présentes dans la phase plasma. Des photons sont également émis lors du processus de retour à l'état stable des espèces excitées. On a donc un « nuage » réactif (électrons, photons, radicaux, ions, etc.). Ces particules peuvent également, par diffusion ou collision avec la surface du liquide (électrons aqueux par exemple [70]), créer des molécules réactives stables en phase liquide [65,71,72], comme H₂O₂. Le peroxyde d'hydrogène est ensuite susceptible d'être dissocié par le rayonnement UV de la décharge pour former des radicaux hydroxyles.

Il existe une grande variété de décharges utilisées pour la dépollution des eaux usées et la dégradation des polluants réfractaires à l'ozone. On peut citer par exemple les décharges à arc soufflé [73] (gliding arc discharges ou Glidarc), les décharges étincelles (spark discharges) et, plus couramment utilisées, les décharges couronnes dans lesquelles on retrouve les décharges à barrière diélectrique. Ces décharges sont produites soit en phase gazeuse, soit directement en phase aqueuse où elles nécessitent une tension de claquage plus importante pour être amorcées [74], elles consomment donc plus d'énergie qu'une décharge en phase gaz.

L'utilisation des décharges plasma dans le domaine de la dépollution donne des résultats intéressants, notamment pour l'oxydation de certains micropolluants réfractaires à l'ozone. Les études montrent que le composé initial est rapidement éliminé mais surtout que le taux de minéralisation est important (peu de sous-produits). La Table 6 montre le taux de dégradation de différents composés et la géométrie de décharge associée au traitement. L'efficacité énergétique a été calculée comme suit [75] (eq.1):

$$Y[g.kwh^{-1}] = \frac{C_0[g.L^{-1}] \times V[L] \times conversion[\%] \times 0,01}{P[kW] \times t[h]} \quad (eq.1)$$

La formule de la conversion étant (eq.2):

$$conversion[\%] = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (eq.2)$$

où C₀ et C_f sont respectivement les concentrations du composé avant et après traitement. Dans la littérature, l'efficacité énergétique est communément calculée en se plaçant à 50% de dégradation du polluant. L'efficacité est alors notée G_{50%} et est calculée selon l'équation (eq.3):

$$G_{50\%}[g.kWh^{-1}] = \frac{\frac{C_0}{2}[g.L^{-1}] \times V[L]}{P[kW] \times t_{\frac{1}{2}}[h]} \quad (eq.3)$$

avec t_{1/2} le temps nécessaire à l'élimination de 50% du polluant et V le volume de la solution de concentration C₀.

Table 6: Efficacité énergétique pour différents type de géométries de décharges et résumé des principaux résultats.

Géométrie décharge	Polluant (C ₀ (mg.L ⁻¹))	Conversion (%)	Minéralisation (%)	G _{50%} (g.kWh ⁻¹)	Remarques	Ref.
Décharge pulsée dans oxygène	2,4-DCP* (100)	100 (après 42 min à 26 kV, Q _{O₂} : 2L.min ⁻¹)	Non spécifié	1,07	Efficacité annoncée de 1,19 g.kWh ⁻¹ mais pas de précision sur l'expression utilisée. Formation de 6 sous-produits aromatiques dont 4-CP, 2,6-DCP et 4-chlorocatechol. Traitement amélioré quand tension et fréquence augmente.	[76]
Décharge pulsée dans l'oxygène	4-CP** (100)	87 (après 30 min avec une décharge de 52.5 W, Q _{O₂} : 2L.min ⁻¹)	Non spécifié	environ 1	Formation d'hydroquinone, 4-chlororesorcinol, 4-chlorocatechol mais aussi 2,4-CP. Dégradation similaire avec un débit de 2L.min ⁻¹ ou 2,67 L.min ⁻¹ . Formation d'ozone dissous et H ₂ O ₂ qui participent à la dégradation du 4-CP	[77]
Pointe-plan (fil de tungstène) et plaque acier inox (distance 40 mm) dans l'air	4-CP (26)	20 (après 2h de traitement)	Non spécifié	0,06	HO [•] principalement consommé par la réaction de recombinaison (formation H ₂ O ₂) ce qui limite la réaction directe avec les molécules organiques car cela nécessite une étape de diffusion. Utilisation du fer améliore le procédé (fenton-like)	[78]
Décharge Glidarc milieu gaz-liquide (électrode en acier / laiton et aluminium)	4-CP (500)		89 après 76 min (à 230 W dans l'air)		Formation d'acides due à la dissolution des oxydes d'azotes (diminue le pH et augmente la conductivité). La dégradation est meilleure avec des électrodes en acier : Dissolution du fer en solution et effet fenton. Avec une diminution du pH la réaction fenton est plus performante.	[79]
DBD-décharge pulsée / O ₂	Pentoxy-filline (100)	92 après 60 min		34	La vitesse de dégradation est plus élevée pour de faibles concentrations initiales. Augmenter la fréquence de pulse augmente la vitesse de dégradation mais pas l'efficacité énergétique. Potentialité du plasma en tant que prétraitement	[75]

*2,4-DCP : 2,4-dichlorophenol

**4-CP : 4-chlorophenol

Comme on peut l'observer dans cette table, l'efficacité énergétique est dépendante de plusieurs paramètres comme la géométrie du système, le type de polluant et le gaz plasmagène. Celle-ci peut varier de plus d'un ordre de grandeur en fonction de ces différents paramètres. En général, l'utilisation d'oxygène, ou d'une atmosphère à forte humidité relative, favorise la formation de radicaux et donc la dégradation du polluant. Cependant l'utilisation d'un gaz plasmagène différent de l'air ambiant augmente le coût du procédé (achat du gaz, installation étanche, sécurité, dangers d'explosions, etc.). M. A. Malik a effectué une revue de littérature sur les différentes géométries de plasma et leurs efficacités associées aux traitements des effluents [80]. La Table 7 est tirée de cette revue.

Table 7: Comparaison des différentes décharges en fonction de leurs efficacités énergétiques [80].

Efficacité énergétique	Efficacité énergétique relative (sans unité)	Géométrie
	Entre 10000 et 1000	2000 : pulvérisation d'eau en PCD dans l'air, PCD dans l'oxygène au-dessus d'un film fin d'eau. Pulvérisation d'eau dans une DBD pulsée dans l'oxygène
		1000 : PCD dans l'air au-dessus d'un film fin d'eau
	Entre 1000 et 100	400 : DBD pulsée dans l'air au-dessus d'un film fin d'eau, pulvérisation d'eau dans un arc soufflé pulsé dans l'oxygène.
		100 : décharges DC dans l'air au-dessus d'un film fin d'eau
	Entre 100 et 10	50 : HS-PCD + multiples prétraitements
		20 : PSSD dans l'eau avec un bullage d'air, PCD à la surface de l'eau en argon ou oxygène, UV et ozone en post décharge DBD dans l'air.
		10 : PCD et micro-bullage d'oxygène, DD pulsé avec bullage d'air
	Entre 10 et 1	5 : PCD dans l'eau avec bullage d'oxygène
		4 : PSSD dans l'eau
		3 : HS-PCD, MWD dans l'eau avec bullage d'air
		2 : PCD dans l'eau avec bullage d'air, RFD dans l'eau
	Entre 1 et 0,1	1 : PCD dans l'eau, PCD à 3 mm au-dessus de l'eau, CGDE, AC-Glidarc
		0,7 : DD
	Entre 0,1 et 0,01	0,07 : GDE

PCD : Décharge Couronne Pulsée, **DBD** : Décharge à Barrière Diélectrique

AC : Courant Alternatif, **DC** : Courant Direct, **HS** : Série Hybride, **DD** : Décharge à Diaphragme

PSSD : Décharge Pulsée Streamer et Spark, **RFD** : Décharge à Radio Fréquence,

CGDE : Électrolyse par Contact d'une Décharge Luminescente

MWD : Décharge Micro-Ondes

Dans cet article, l'efficacité énergétique relative (EER) a été calculée en prenant comme référence le réacteur PCD. Les valeurs d'EER sont le rapport de $G_{50\%}$ du procédé considéré sur celui de référence c'est-à-dire du PCD. Ainsi il y a trois ordres de grandeur entre une décharge PCD dans l'eau et au-dessus d'un film d'eau. Les décharges filamenteuses (DBD, PCD) semblent également avoir une plus grande efficacité. Les géométries les plus efficaces sont celles intégrant un film d'eau dans leurs procédés. Cette géométrie permet en effet, en limitant l'épaisseur du film d'eau, de maximiser les espèces en contact entre la phase gaz réactive et la phase liquide à traiter [81]. On retrouve majoritairement dans cette géométrie deux types de configurations : cylindre et plan (Figure 13). En film fin, l'objectif est de réduire l'épaisseur du film au maximum. Cependant l'un des problèmes récurrents de ce type de configuration vient des interactions électrostatiques entre la décharge et le film. Ces interactions perturbent la décharge (homogénéité, puissance) et par conséquent l'efficacité énergétique du procédé [82].

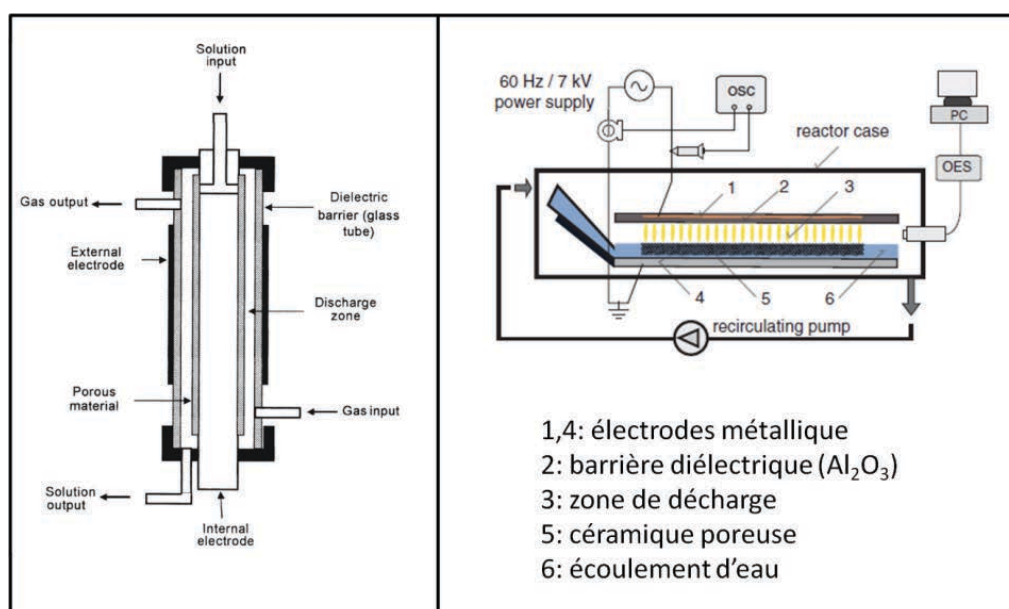
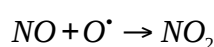
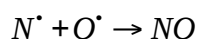
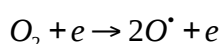
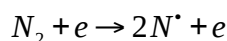


Figure 14: Configuration film tombant cylindres coaxiaux (gauche) [83] et plan (droite) [82].

2.2.2. Particularité des décharges atmosphériques dans l'air.

Nous avons vu dans la Table 4 les principales réactions de formation des radicaux dans une décharge plasma mais essentiellement avec l'oxygène. Les décharges en air ambiant ou traité (séché par exemple) ont une chimie un peu différente et d'autres types d'espèces peuvent être produites dans la phase plasma. On retrouve principalement en plus des radicaux hydroxyles et de l'ozone des espèces telles que le monoxyde d'azote (NO) ou le dioxyde d'azote (NO₂). Le mécanisme de production de ces espèces est le suivant :



La formation des NO_x dans la décharge consomme l'oxygène atomique O[•] nécessaire à la formation de l'ozone. Lorsque la formation de NO_x a lieu dans la décharge, on parle d'empoisonnement de la décharge. Il est donc nécessaire de limiter la formation de cette espèce. Pour cela comme on le voit sur le schéma réactionnel, il faut limiter la dissociation de N₂. Une des possibilités est de limiter l'énergie de la décharge. Les énergies de dissociation de N₂ et O₂ étant respectivement de 945,42 kJ.mol⁻¹ et 498,40 kJ.mol⁻¹ à 298 K (source : *NIST*) il est théoriquement possible en maîtrisant l'énergie de la décharge de ne dissocier que le dioxygène.

2.2.3. Paramètres clés de la décharge.

Afin de maximiser l'efficacité énergétique du système il est nécessaire de contrôler plusieurs paramètres de la décharge :

- La fréquence et la tension : Elles influent directement sur l'énergie introduite dans le système. Lorsque la fréquence et/ou la tension augmente, l'énergie augmente. Une tension minimale, appelée tension de claquage ou tension d'amorçage, est nécessaire pour que l'énergie cinétique des électrons soit suffisante pour ioniser le milieu et déclencher la décharge plasma.
- Le pH : En solution non tamponnée, un pH basique ou neutre augmente la densité de radicaux HO[•] dans la décharge [66] comparativement à une solution acide dans les mêmes conditions. Cependant, à pH basique, la présence de HCO₃⁻ et CO₃²⁻ présents naturellement, ou par la minéralisation des molécules organiques sont des inhibiteurs de radicaux HO[•] [84]. Même si les expériences en eau distillée ou déionisée permettent de se

comparer à la littérature, il peut être nécessaire de tamponner la solution afin de limiter les effets (positifs ou négatifs) liés au pH.

- La conductivité : La diminution du pH et la concentration de certains ions comme NO_3^- (s'il y a production de NO_x) provoquent une augmentation de la conductivité de la solution. La littérature ne rapporte pas d'influence notable de celle-ci sur la dégradation des polluants lors de l'utilisation d'une décharge en phase gazeuse. La seule influence apparente est dans le cas de décharge en phase liquide, où la conductivité du liquide agit directement sur la propagation de la décharge. À notre stade il n'est donc pas nécessaire de maintenir constante la conductivité de la solution. Elle reste cependant, par la simplicité d'analyse, une mesure intéressante pour connaître l'évolution ionique du milieu traité.
- Le débit d'écoulement : Celui-ci influe directement sur le « temps de passage » du liquide sous la décharge. Il régie également le nombre de cycles de traitement qu'effectue la solution en un temps donné dans le cas d'un fonctionnement par recyclage. Le débit ne doit cependant pas être trop faible au risque de ne pas irriguer suffisamment les canaux ayant pour conséquence l'assèchement de certains canaux et donc diminuer l'efficacité de traitement. La surface plus ou moins uniforme du film d'eau n'a pas d'influence sur la diffusion des espèces en phase aqueuse [85].
- La distance inter-électrode ou le gap : Variable de 2 à une quinzaine de millimètres. Un gap trop grand limite la dégradation du polluant car les espèces à courte durée de vie en phase gazeuse sont « consommées » avant de diffuser [86]. Cependant la distance inter-électrodes est limitée techniquement. Si elle est trop faible on court le risque de déposer une fine pellicule d'eau sur l'électrode haute tension à cause des perturbation de l'écoulement dues à la décharge. Cette pellicule augmente le risque de passage à l'arc du système et l'endommagement du diélectrique. Si elle est trop grande, selon la loi de *Paschen*, la tension de claquage nécessaire au déclenchement de la décharge devient très élevée voir impossible à atteindre.

Afin d'améliorer l'efficacité énergétique du procédé plasma, il est aussi possible d'utiliser un catalyseur en couplage avec la décharge.

2.2.4. Types de catalyseurs utilisés dans les procédés de dépollution par plasma.

On retrouve dans la littérature divers types de catalyseurs aux fonctionnements différents. Cette diversité est majoritairement due aux multiples sources énergétiques que produit la décharge

plasma. On retrouve principalement le TiO_2 , qui utilise ici le rayonnement UV produit par la décharge comme source d'énergie pour produire des $\text{HO}^\bullet$ (cf.I.2.1). On retrouve également des catalyseurs utilisés dans les procédés type *Fenton* ou *Fenton-like* comme le Fe^{2+} ou Cu^{2+} . Ici c'est le H_2O_2 produit par la recombinaison des radicaux $\text{HO}^\bullet$ qui est utilisé. On retrouve également beaucoup d'oxydes métalliques tels que Al_2O_3 ou MnO_2 utilisés dans l'ozonation catalytique. Ici c'est la formation d'ozone en phase aqueuse par la décharge plasma qui est la source des radicaux, le catalyseur venant dans ce cas accélérer la décomposition de l'ozone en radicaux (cf.I.2.1). La Table 8 est un comparatif de plusieurs études utilisant un catalyseur dans les procédés de décharges, celle-ci regroupe également les principaux résultats observés.

Table 8: Comparatif de procédés de décharges plasmas utilisant un catalyseur et principaux résultats des études

Géométrie décharge <i>Catalyseur</i>	Polluant C_0 (mg.L ⁻¹)	Conversion (%)	Minéralisation (%)	$G_{50\%}$ (g.kWh ⁻¹)	Remarque	Réf.
Glidarc (air humide) Fe^{2+} (5,6 à 56 mg.L ⁻¹)	BPA* (28)	100 (30 min)	74 (60 min)	0,022 0,035 (cata)	1,5 kW de puissance de décharge. Réaction fenton avec H ₂ O ₂ mais aussi formation de radicaux phenoxyes par action du Fe ³⁺ sur BPA. Formation de complexes Fe ³⁺ -organiques, puis décomposition par photolyse	[73]
Décharge pulsée (O ₂) TiO ₂ (50 mg.L ⁻¹)	4-CP** (100)	90% (cata, 12 min)	58% 82% (cata)	0,95 2,15 (cata)	Adsorption du 4-CP sur le catalyseur. Présence de TiO ₂ améliore la formation de H ₂ O ₂ et O ₃ . Traitement moins efficace à forte conductivité car recouvrement des trous photogénérés h _{vb} ⁺ par les ions de la solution.	[87]
Décharge pulsée (air) Fe^{2+} (0,6 à 5,6 mg.L ⁻¹) + Al ₂ O ₃	Phénol (5)	72 88 (cata)			Quantité optimale de Fe ²⁺ : 2,8 mg.L ⁻¹ Polarisation de Al ₂ O ₃ qui forme des décharges locales dans le liquide et augmente la dégradation du phénol. Un flux en sens contraire entre le liquide et le gaz augmente le transfert de masse des espèces réactives du gaz vers le liquide (turbulence).	[88]
Décharge pulsée en phase aqueuse Fe ₃ O ₄ (100 mg.L ⁻¹)	4-CP (100)		58 83 (cata)	0,95 1,87 (cata)	Réaction Fenton à la surface de la particule Fe ₃ O ₄ , structure spinelle de la magnétite fournit Fe ²⁺ . Reformation de Fe ²⁺ à la surface de la magnétite par réaction photo- fenton (UV générés par la décharge)	[89]
Décharge pulsée en phase aqueuse (O ₂) Charbon actif (0,5 g.L ⁻¹)	4-CP (100)	environ 97 (avec et sans cata)		1,6 (cata)	Décomposition de H ₂ O ₂ et O ₃ à la surface de CA, régénération du catalyseur par plasma, désorption des molécules dégradées et adsorbées en surface. Quantité optimale de CA : 0,5 g.L ⁻¹ , au-dessus efficacité diminue	[90]

*BPA : Bisphenol A

**4-CP :4-chlorophenol

2.2.4.1. L'argent : un potentiel catalyseur ?

Dans le cadre de ce projet de recherche nous avons fait le choix d'utiliser l'argent métallique comme catalyseur. L'argent est un métal noble, utilisé depuis près d'un millénaire pour ses propriétés bactéricides. Cependant le mécanisme lié à cette activité antibactérienne est encore incertain [91]. Même si le caractère cytotoxique des ions métalliques Ag^+ a été démontré par l'expérience [92]. Chen et al. démontrent dans leur étude [93] que des sels insolubles tels que AgCl (donc exempt d'ions Ag^+ en solution) montrent également un caractère bactéricide. Dans cette même étude, ils mettent en avant le fait que le mécanisme de cytotoxicité de l'argent n'est pas seulement provoqué par une réaction chimique entre l'argent et les micro-organismes. En effet, en utilisant un inhibiteur de radicaux libre, ils se sont aperçus que l'argent permettait également de produire des espèces oxygénées réactives telles que $\text{HO}^\bullet$, qui elles, attaquent les parois des bactéries. Ces observations ont été confirmées par Chang et al. [94]. On trouve quelques traces dans la littérature de l'utilisation de l'argent comme catalyseur dans les procédés d'ozonation catalytique. Ces études démontrent le potentiel de ce métal comme accélérateur de la réaction de décomposition de l'ozone [95,96]. D'autre part, dans le cadre du projet canadien auquel ce projet de recherche est également rattaché, le but est de développer des surfaces aux propriétés antibactériennes pour une utilisation dans le milieu médical. Dans cette application l'argent, par son activité bactéricide, montre également un véritable potentiel.

2.2.4.2. Préparation et forme du catalyseur.

Le catalyseur peut se présenter sous différentes formes. Sous forme ionique comme c'est le cas pour les catalyseurs « Fenton » ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$), sous forme d'oxyde (TiO_2) ou encore sous forme catalyseur + support (par exemple Ru/CeO_2). Dans le cadre de l'utilisation d'un catalyseur dans le traitement d'une solution aqueuse, il présente un inconvénient : il faut l'éliminer de la solution. Dans ces conditions les catalyseurs sous les formes ioniques sont à éviter. Dans le cas de sels solubles comme FeCl_3 par exemple, l'étape de récupération est quasi impossible et l'eau traitée se retrouve polluée avec une concentration plus ou moins importante en catalyseur. Les oxydes métalliques étant quasi insolubles en milieu aqueux, ils sont privilégiés pour le traitement de l'eau : une simple étape de décantation et/ou de filtration est suffisante pour éliminer le catalyseur du milieu aqueux. Pour limiter encore ces étapes d'élimination du catalyseur il est également possible de le fixer sur un support. Il existe par exemple des techniques d'immobilisation du catalyseur que l'on appelle « packed-bed » ou « fixed-bed » pour lit garni. Dans cette configuration le conteneur (par exemple une colonne d'ozonation) est rempli d'un catalyseur (principalement un oxyde type Al_2O_3). Ce lit fixe peut être en position verticale ou horizontale. On peut également retrouver les ensembles catalyseur-support sous forme de

matrices poreuses et compactes. Dans ce cas le catalyseur est sous forme d'un bloc fixe solidaire du bâti de traitement et comme dans la Figure 14, le liquide s'écoule à travers le support poreux. C'est généralement la forme retrouvée dans la littérature. C'est également une configuration intéressante pour augmenter la surface spécifique du catalyseur métallique, les oxydes types Al_2O_3 , CeO_2 etc. ayant à l'origine des surfaces spécifiques importantes.

Une autre voie pour fixer le catalyseur est de réaliser un dépôt par voie sèche ou humide. Il est possible de déposer directement le catalyseur à la surface du matériau : c'est le cas par exemple de TiO_2 . Il est également possible de déposer une matrice polymère contenant le catalyseur. Dans le cadre de notre projet de recherche, c'est cette option que nous avons choisi d'explorer.

Pour notre projet de recherche nous avons fait le choix d'utiliser un réacteur PECVD pour le dépôt du catalyseur dans sa matrice polymère. Dans la présentation des techniques de dépôt, nous nous cantonnerons donc à la voie sèche et plus précisément le dépôt par voie plasma ou PECVD.

3. Le traitement de surface par dépôt chimique en phase vapeur type PECVD.

3.1. Généralités.

Dans la partie I.2.2 nous vous avons présenté les décharges non thermiques à pression atmosphérique. Les décharges plasmas sont à l'origine principalement utilisées pour le dépôt de surface. On retrouve comme dans les décharges plasma pour le traitement de l'eau, différents types de décharge : magnétron, sputtering, PECVD capacitif et inductif, etc. Dans cette partie nous nous intéressons principalement aux réacteurs plasmas de type PECVD dédiés au dépôt de couches minces. Les dépôts par plasma se réalisent en général sous vide (à des pressions de travail inférieures à 10^{-2} Torr). Le procédé PECVD présente plusieurs avantages :

- Possibilité de fonctionnaliser le matériau (modification chimique) en surface sans modifier les propriétés internes ou l'aspect de surface de celui-ci.
- Possibilité d'obtenir une chimie de surface spécifique, dépendamment du type de gaz plasmagène (ou vecteur) utilisé et du précurseur gazeux, mais également de la pression et de l'énergie introduites dans le système.
- Faible consommation énergétique pour activer une surface (environ 1kW/m^2)
- Chimie propre : ne nécessite pas de solvants organiques car les réactions chimiques se passent par voie sèche en phase gazeuse.

On le retrouve principalement dans l'industrie automobile et l'électronique, mais aussi dans les domaines où le dépôt de couches minces à hautes propriétés est requis.

Il a diverses applications :

- Décapage ou gravure de la surface : nettoyage de la surface des résidus de pollution par utilisation d'un plasma à l'oxygène, argon ou hydrogène par exemple. Il existe deux types de décapages : physique et chimique. Le décapage physique sera plutôt réalisé avec de l'argon (un atome lourd) qui par collision élastique avec la surface, vient arracher des atomes de surface. Le décapage chimique est plutôt réalisé avec un plasma à l'hydrogène, plus léger celui-ci vient se fixer à des atomes d'oxygène par exemple afin de former des molécules plus volatiles en surface. Celles-ci sont ensuite évacuées par le système de pompage du réacteur.
- Activation de surface : Création d'espèces radicalaires à la surface du matériau qui peuvent réagir entre elles ou avec les espèces en phase gazeuse. On parle de création de liaisons pendantes (en anglais « Dangling Bond »).
- Fonctionnalisation : Permet le greffage de molécules fonctionnelles sur le matériau. Un plasma oxygène aura tendance à oxyder la surface du matériau en formant des fonctions type alcool $-OH$ ou cétone $=O$.

3.2. Paramètres clés du dépôt PECVD.

Comme dans le cas des décharges plasma à pression atmosphérique, les procédés de dépôt par PECVD sont dépendants de plusieurs paramètres. La variation de chacun de ces paramètres agit sur une ou plusieurs propriétés du dépôt (structure, vitesse de dépôt, rugosité, etc.). L'ensemble de ces paramètres donne au procédé PECVD une grande modularité et permet d'optimiser au mieux le dépôt recherché en fonction de ses besoins. Les principaux paramètres à contrôler lors du dépôt PECVD sont les suivants :

- Le gaz précurseur : il peut s'agir d'un gaz monomoléculaire ou d'un mélange gazeux. Dans ce cas, il est possible de contrôler la concentration des espèces présentes dans le dépôt (incorporation d'oxygène par exemple) en contrôlant le ratio d'entrée de chaque gaz dans le système.

- La tension de polarisation: elle va directement agir sur l'énergie cinétique des espèces ioniques présentes dans la phase plasma. Elle peut être soit naturelle (on parle de self-bias), due à l'accumulation de charges négatives à la surface du porte-substrat, souvent présent en plasma capacitif, soit imposée par un générateur de tension. Une tension de polarisation V_b (pour Bias voltage) négative, augmente l'énergie cinétique des ions positifs de la phase plasma, ceux-ci vont alors être accélérés et impacter la surface avec une énergie plus importante. Une tension V_b positive va accélérer les ions négatifs, les électrons et repousser les ions positifs. Cette situation peut être intéressante dans le cadre par exemple du nettoyage au niveau des parois de l'intérieur du réacteur, où le plasma est habituellement moins dense. Dans leur étude, Ouchabane et al. [97] ont démontré que la structure et la vitesse de dépôt type Diamond-like Carbon (DLC) étaient directement reliées à la tension de polarisation dans le réacteur PECVD.
- La pression: elle doit être suffisamment élevée afin de favoriser les réactions en phase gazeuse et ainsi limiter le bombardement ionique. Cependant elle ne doit pas non plus être trop importante au risque d'initier des réactions de nucléation qui conduisent à la formation de poudre en phase gazeuse. Une pression élevée dans le réacteur engendre une augmentation du nombre de collisions en phase plasma et influe directement sur la répartition d'énergie des ions. Plus les collisions sont nombreuses et plus la répartition d'énergie est importante. Une pression faible (5-10 mTorr) permet d'obtenir une répartition d'énergie limitée [98], les ions ont ainsi quasi tous la même énergie.
- La température du substrat: elle influe sur les réactions en surface du matériau, pouvant ainsi favoriser la mobilité et la désorption d'espèces adsorbées. Une température élevée va par exemple augmenter l'ablation ou la désorption d'espèces comme l'hydrogène en surface du dépôt.
- La puissance: le dépôt plasma étant dépendant des mécanismes de fragmentation des précurseurs en phase gazeuse, une augmentation de la puissance du champ d'excitation conduira à l'augmentation du phénomène de dissociation des précurseurs et donc à une augmentation du nombre d'espèces réactives en phase gazeuse. La puissance du plasma va donc avoir un impact sur le taux de fragmentation de l'espèce primaire (monomère) et sur l'énergie des ions fragments formés.

- Géométrie du système de dépôt : le volume de l'enceinte, la position du substrat par rapport au plasma et la zone d'introduction des précurseurs modifient le paramètre de transport des espèces intervenant dans le processus de dépôt. Cependant dans les réacteurs de dépôt utilisés en recherche, la géométrie d'ensemble est fixe. Il n'y a guère que la position du substrat vis-à-vis du plasma qui peut être modifiée. Cela indique également que les dépôts peuvent être différents d'un réacteur à l'autre, cette situation limite donc la transposée simple des paramètres de dépôt d'un réacteur à l'autre.
- Le paramètre de Yasuda (Figure 15) [99] : c'est sans doute le paramètre le plus important pour le dépôt de couches minces par plasma. Il est défini comme étant le rapport de la puissance (W) en Watts sur le flux molaire (F) en mol.min^{-1} et la masse molaire (M) de l'espèce considérée (en g.mol^{-1}) (paramètre Yasuda = W/FM). On peut distinguer deux grands régimes :
 - o Régime déficient en énergie : dans ce cas la puissance est insuffisante pour convertir la quantité totale de monomère. Le monomère est donc faiblement fragmenté. La vitesse de dépôt augmente et la couche de polymère est peu réticulée et ressemble beaucoup au monomère original.
 - o Régime déficient en monomère : dans ce cas la quantité de monomère est le facteur limitant de la polymérisation. Il est en général totalement converti et la couche de polymère ne ressemble plus au monomère, plus réticulée. La vitesse de dépôt est dans ce cas faible.
 - o Régime compétitif : Dans ces conditions il existe une compétition entre le régime déficient en monomère et le régime déficient en énergie. Ce sont les conditions optimales pour une vitesse de dépôt importante.

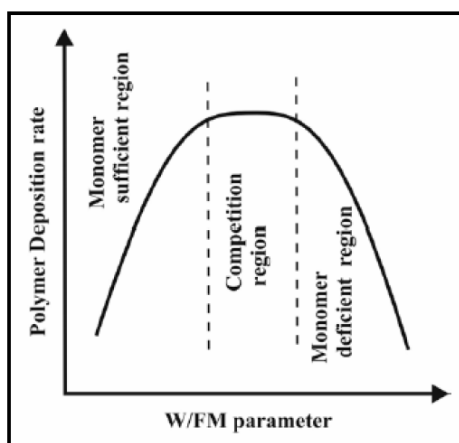


Figure 15: Régime de dépôt de la polymérisation par plasma [99].

Dans le cadre du projet de recherche, comme spécifié en partie I.2.2.4, nous souhaitons réaliser une matrice polymérique (à base de carbone donc) permettant de fixer le catalyseur en surface du bâti d'expérimentation. Cette matrice doit donc répondre à certains critères :

- Bonne résistance mécanique : Le dépôt doit résister aux forces de cisaillement imposées par le film d'eau liquide.
- Résistance à la corrosion : Le dépôt polymère doit résister à l'oxydation par l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, les radicaux hydroxyles mais aussi les acides nitrites ou nitreux.
- Stable dans le temps à température ambiante
- Déposable par PECVD

Pour répondre à ces critères, nous avons choisi le dépôt carbone de type Diamond-like Carbon (DLC), dont nous allons détailler les différentes propriétés et caractéristiques dans la partie suivante.

3.3. Le dépôt Diamond-like Carbon.

3.3.1. Généralités.

Le Diamond-Like Carbon ou DLC est un matériau polymère constitué essentiellement de carbone et d'hydrogène. La particularité de ce matériau, comparé à d'autres polymères hydrogénocarbonés, est liée à la configuration du carbone au sein du polymère. Celui-ci existe sous forme tétraédrique (liaison C-C de type σ), on parle d'hybridation sp^3 et sous forme plan trigonal sp^2 (liaison de type π , $C=C$). On caractérise le DLC par le ratio sp^3/sp^2 , mais également par la concentration en hydrogène dans le polymère. Dans le cas du DLC, les atomes A de la figure sont essentiellement d'autres carbones qui sont eux-mêmes reliés à d'autres carbones (cf. Figure 16). Le DLC est principalement utilisé comme dépôt protecteur du matériau cible, notamment à cause de ses propriétés anticorrosion et d'inertie chimique [100]. On le retrouve dans l'informatique, l'automobile et plus récemment dans le biomédical [101]. Depuis près d'une

vingtaine d'années on s'intéresse également à ses excellentes propriétés tribologiques (dureté, anti-abrasion, faible coefficient de friction, etc.) [102].

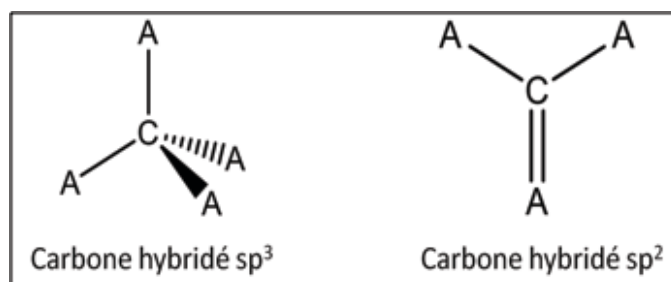


Figure 16: Hybridation du carbone dans le DLC

On retrouve dans la littérature une large gamme de dépôts qui ont l'appellation de DLC. En fonction de la variation du rapport sp^2/sp^3 et de la concentration en hydrogène dans le film, les films présentent des propriétés différentes (dureté, résistance à l'abrasion, inertie chimique ou force d'adhérence au substrat). Robertson [103] a proposé un diagramme ternaire (Figure 17) (fonction du taux de liaisons sp^2 , sp^3 et de la concentration en hydrogène) pour classifier les différents types de dépôts. Chaque type de DLC a des propriétés qui lui sont propres, la Table 9 est tirée d'une revue de la littérature réalisée par Hainsworth et al. [104] et regroupe les principales caractéristiques des différents dépôts DLC. Le DLC ayant le caractère le plus dur et l'inertie chimique la plus grande est de type ta-C (ta, pour tétraédrique, donc fortement sp^3). Ce type de structure est celle qui se rapproche le plus du diamant (100% des liaisons C-C sont de type sp^3).

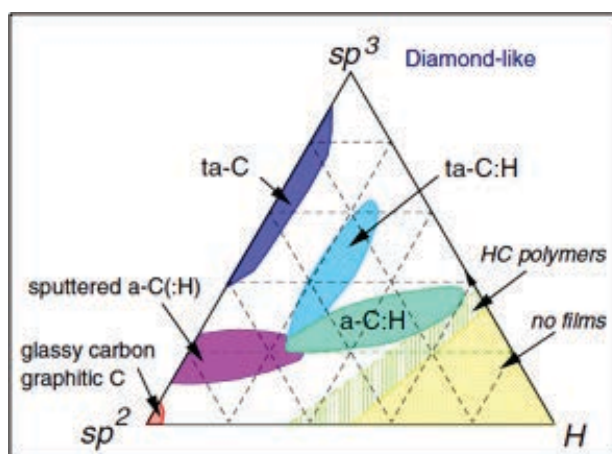


Figure 17: Diagramme ternaire du Diamond-like Carbon [103].

Table 9: Caractéristiques classiques des différents types de dépôts DLC [104].

Structure	sp ³ (%)	[Hydrogène] (%)	Densité (g.cm ⁻³)	Module de Young (GPa)	Ténacité à la rupture (MPa m ^{1/2})	Stress résiduel (GPa)	Dureté (GPa)
Diamant	100	0	3,515	1144	3,4		100
Graphite	0	0	2,267	9-15			0,2
a-C :H (hard)	40	30-40	1,6-2,2	140-170	1,2-1,6	1-3	10-20
a-C :H (soft)	60	40-50	1,2-1,6	50	2,9-3,3	≈1	<10
ta-C	80-88	0	3,1	757		<12	40-90
ta-C :H	70	30	2,35	300		8,4	≤50

Hormis les propriétés tribologiques (dureté, résistance à l'abrasion, etc.) du DLC, une autre propriété intéressante, comme dit précédemment, est la résistance à la corrosion. C'est dans la littérature médicale que l'on retrouve le plus d'études se rapportant au caractère anti-corrosion du DLC. Malheureusement il est rare que sa structure (ta-C, a-C:H, etc.) soit clairement spécifiée. On peut cependant observer une tendance : dans tous les cas les auteurs observent une amélioration.

- En potentiométrie, le courant de corrosion est diminué d'un facteur 2 à 10 [105–107]. Plus le courant de corrosion est proche de 0 et plus le matériau est résistant à la corrosion, les valeurs observées sont de l'ordre du nA (10⁻⁹ A).
- En corrosion statique (immersion constante dans un milieu aqueux par exemple), la concentration des ions métalliques issus de la surface et relargués dans l'environnement, est diminuée d'un facteur 2 à 10⁵ [105,108].

Les auteurs rapportent également que la présence d'une interface de type silicium ou un dérivé tel que le nitrure de silicium SiN_x améliore encore les propriétés anticorrosion du DLC [109,110].

3.3.2. Mécanisme de formation du DLC.

Le mécanisme exact de formation du DLC, et notamment sa forme la plus dure (ta-C) est encore aujourd'hui en discussion. Les auteurs s'accordent sur le fait que les ions C⁺, avec une énergie autour de 100 eV, sont les principaux responsables d'une haute teneur en carbone sp³. Le modèle de formation et croissance du DLC proposé est celui de la « subplantation » ou « low energy subsurface implantation », terme proposé par Lifshitz et al. [100]. Il s'agit d'une première étape de sous-implantation ou de bombardement, puis de densification par relaxation (Figure 18) [100,111]. Cependant ce mécanisme n'est valable que pour des DLC de type ta-C, ta-C:H ou a-C.

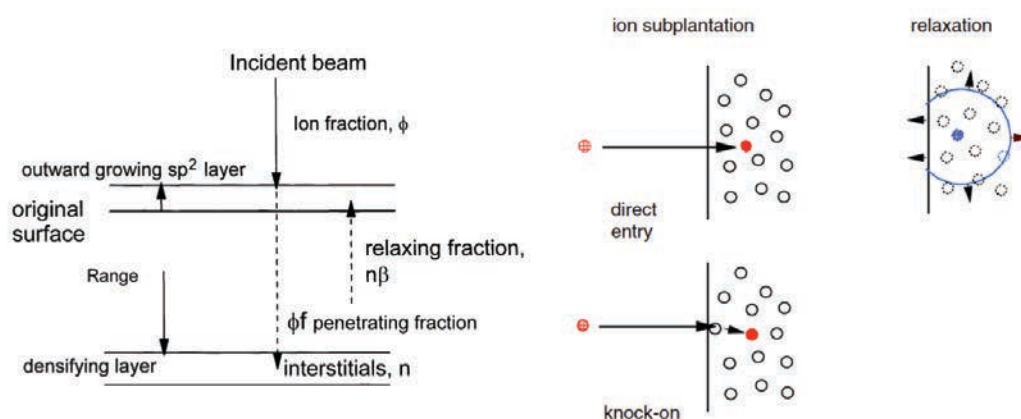


Figure 18: Mécanisme de formation du ta-C [100,111].

Dans le cas de DLC de type a-C:H, le mécanisme est quelque peu différent (Figure 19). Le dépôt croît par recouvrement des liaisons pendantes en surface. Ce recouvrement s'effectue par addition radicalaire. La pénétration d'hydrogène sous la surface du film vient couper des liaisons carbone-hydrogène. Cette coupure crée des liaisons pendantes au cœur du dépôt, qui peuvent ensuite être recouvertes par addition d'un ion hydrogène ou de l'implantation d'un ion carbone. Dans le cas du recouvrement de la liaison pendante par un atome de carbone, le dépôt se densifie.

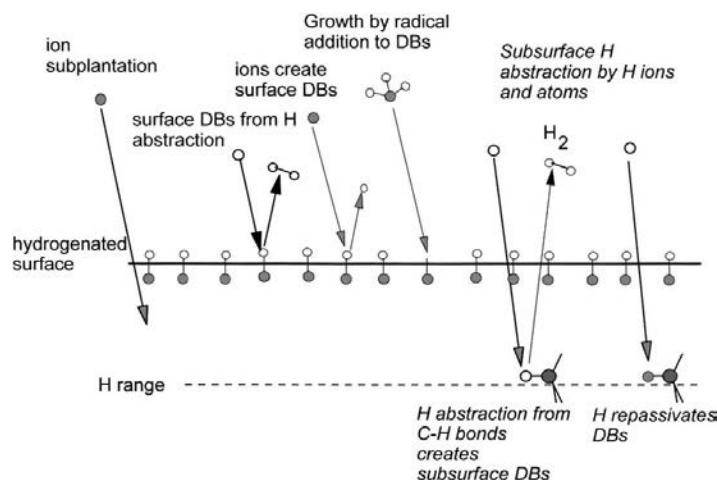


Figure 19: Mécanisme de formation du DLC de type a-C:H [100].

3.3.3. Problématique de l'adhérence dépôt-substrat.

Le principal inconvénient de ce type de dépôt est qu'en fonction du support sur lequel il est déposé, les risques de délamination sont plus ou moins importants. En effet, la présence d'une forte concentration de liaisons sp^3 de type C-C augmente le stress interne à l'interface dépôt-substrat [100]. Le stress interne est également lié à l'épaisseur du dépôt. Ainsi il existe une valeur

maximale d'épaisseur à ne pas dépasser afin d'éviter la délamination du dépôt. Cette épaisseur maximale est donnée selon l'expression [103] (eq.4) :

$$h = \frac{2\gamma E}{\sigma^2} \quad (\text{eq.4})$$

où h est l'épaisseur de la couche (en m), γ l'énergie nécessaire à la fracture de surface (en J.m⁻² ou Pa.m), σ le stress résiduel (en Pa) et E le module de Young (en Pa). La dureté et donc dans une certaine mesure le module de Young, étant tout les deux dépendants de la concentration de carbone sp³, il s'agit donc d'établir un compromis entre les propriétés recherchées et la stabilité du dépôt.

Il existe des stratégies permettant de réduire ou de limiter le stress résiduel (σ) et donc d'améliorer l'adhérence et l'épaisseur maximale du dépôt. Tout d'abord en fonction des propriétés du dépôt recherchées, il y a la possibilité d'opter pour un dépôt de type a-C:H (stress résiduel de 1-3 GPa) avec une dureté de 10-20 GPa ou encore dans l'idéal ta-C:H (stress résiduel de 8, dureté de 50 GPa) (Table 9). Une augmentation de la concentration en hydrogène dans le film réduit le stress résiduel.

La première étape est donc de connaître le type de film que l'on souhaite obtenir. Par la suite il est possible d'employer d'autres stratégies afin de réduire encore le stress résiduel. Celles-ci sont regroupées dans le Table 10 qui reprend les stratégies employées pour réduire le stress et les principaux résultats obtenus.

Table 10: Stratégies d'amélioration de l'adhérence du DLC

Stratégie employée dans la réduction du stress résiduel	Principaux résultats
Technique de dépôt utilisée <i>(pour information : dans notre projet de recherche, un réacteur PECVD est utilisé)</i>	Le dépôt par arc cathodique permet d'obtenir des DLC à forts caractères sp^3 et adhérent [100].
Relaxation thermique	Chauffer le dépôt entre 500-600°C permet de réduire le stress interne (pour les DLC tétraédriques). Pour les DLC a-C:H, ce chauffage se traduit par un départ d'hydrogène et la perte des propriétés DLC du dépôt [103].
Dépôt d'une interface entre le substrat et le DLC	Interface à base de Si, Cr ou W améliore l'adhérence du DLC. La formation d'un carbure, notamment SiC, permet de réduire le stress interne en absorbant le stress compressif. C'est la stratégie la plus utilisée actuellement [100,103,109,112,113].
Implantation ionique	Il s'agit de créer artificiellement une interface de carbure dans les premières couches du substrat. Pour cela, on implante des ions C^+ puis on débute la phase de dépôt. Il s'agit d'une nouvelle technique pour le dépôt DLC : Plasma-Based Ionic Implantation and Deposition (PBIID) [114].

3.3.4. Paramètres clés du dépôt DLC par plasma PECVD.

Les différentes étapes (nettoyage de la surface, dépôt potentiel d'une intercouche) et les paramètres utilisés lors du dépôt du DLC (nature des gaz, puissance et la pression) ont une influence sur la structure, le stress, l'adhérence et les propriétés finales du DLC. La Table 11 synthétise les principaux effets de ces paramètres. Il résume également les plages de valeurs généralement utilisées lors du dépôt.

Table 11: Paramètres clés du dépôt DLC

	Paramètre	Plage proposé	Principales influences	Réf.
	Décapage	Ar / O ₂ (16/4 sccm) Puissance: 100-200W Temps: 5-20 min Pression: 10-50 mTorr	Permet d'éliminer les dernières traces de matières organiques à la surface. Améliore l'adhérence du DLC sur acier 316L en éliminant les couches d'oxydes de chrome et fer [115].	[109,113,115,116]
Lors de la phase de dépôt du Diamond-like Carbon	Gaz	CH ₄ / H ₂ (2/8 sccm)	L'ajout de H ₂ dans le mélange gazeux permet un décapage doux et constant de la surface. Il permet également de créer des liaisons pendantes (dangling bounds) sur et sous la surface du film [100].	[117,118]
	Puissance	50-250 W non pulsé	Lier au débit de gaz et à la pression, la puissance joue sur le taux de dissociation des espèces en phase gazeuse.	[97,116,117,119]
	Pression	10-50 mTorr (1,3-6,5 Pa)	Influence directement l'énergie des ions dans le plasma. Plus la pression est grande et plus l'énergie des ions est faible et difficilement contrôlable. Une pression de 10 mTorr permet d'obtenir une distribution d'énergie plus étroite [98].	[112,113,116,120]
	Tension de Biais	0-1000 volts en DC ou AC	Influence directement l'énergie cinétique des ions qui se déposent en surface. Une tension de biais fortement négative facilite la formation d'un DLC fortement sp ³ . À une tension trop élevée cependant, la formation de liaisons sp ² est favorisée. Le film devient alors devient graphitique.	[97,109,112,113,119,120]

3.3.5. Dopage du film DLC avec un catalyseur.

Le DLC a longtemps été principalement reconnu pour ses propriétés de résistance à l'abrasion et sa stabilité thermique. Il y a donc une large utilisation de ce type de dépôt dans des domaines comme l'automobile, la fabrication d'outils de coupe ou l'électronique (protection des têtes de lecture de disques durs magnétiques). Aujourd'hui, les usages du DLC se diversifient et on voit apparaître une multitude de nouvelles fonctionnalités attribuées au DLC. Par exemple, de récentes études ont été réalisées sur les propriétés résultant du dopage du film par des hétéroatomes comme le platine [121], le fluor [122] ou bien encore l'argent [123]. Dans le cadre de notre projet de recherche nous nous focaliserons essentiellement sur le dopage du film DLC par l'argent, catalyseur choisi pour le procédé (cf. I.2.2.4.1).

Il existe diverses techniques de dopage du film DLC par des atomes d'argent. Parmi celles-ci on peut citer la pulvérisation cathodique (ou « sputtering » en anglais), l'implantation ionique ou encore la pulvérisation d'une solution à base d'argent en surface du film.

La pulvérisation d'une solution à base d'argent est intéressante car elle est peut coûteuse. Il est également possible de maîtriser avec précision la concentration voulue en argent dans le film en contrôlant la teneur en argent dans la solution. La solution est généralement une suspension de nanoparticules d'argent contenue dans un solvant facile à évaporer [124,125]. Le principal inconvénient de cette configuration est que le catalyseur se trouve essentiellement en surface du matériau. Il est donc sensible aux interactions avec le milieu (lixiviation, abrasion, etc.). Il est également possible d'effectuer un dépôt de plusieurs couches de nanoparticules, chacune séparée de l'autre par une intercouche de DLC [125]. Ce type de dépôt est cependant long à réaliser.

Une autre solution simple, et nécessitant moins de maintenance, est le dépôt par « sputtering ». Dans cette technique une cible d'argent (fil, disque, etc.) est directement intégrée à l'intérieur de l'enceinte du réacteur. Une tension négative est imposée à la cible d'argent afin que les ions positifs au sein du plasma bombardent la cible. Par collision inélastique, les ions arrachent des atomes d'argent de la surface de la cible. Ces atomes sont ensuite « intégrés » à la phase plasma et se déposent en surface du matériau. Dans ces conditions il est possible de réaliser un « dépôt » des atomes d'argent et du film DLC simultanément.

L'implantation ionique est également une technique intéressante. Combinée au dépôt plasma elle offre la possibilité de réaliser une stratification de la quantité de nanoparticules dans le film [126]. Cette technique n'est cependant utile que pour des dépôts avec une épaisseur suffisante (supérieure à 1 μm) permettant de compenser la taille des nanoparticules (de l'ordre de 50 nm de diamètre). Nous avons vu dans la partie I.3.3.3 que l'épaisseur du dépôt était limitée par l'adhérence, le type de substrat et la technique de dépôt employée. Avec les moyens mis en œuvre

au sein du laboratoire et l'application finale du dépôt, il n'est ni possible ni utile d'obtenir des dépôts d'une épaisseur supérieure à la centaine de nanomètres. Dans ces conditions la technique de sputtering est à privilégier pour notre application.

3.3.5.1. Influence du dopage à l'argent sur les propriétés du DLC.

La littérature a démontré que l'ajout d'un hétéroatome dans la structure du DLC va influencer les propriétés de celui-ci. Dans cette partie nous nous focaliserons principalement sur l'influence de l'argent sur les propriétés, notamment mécaniques, du DLC.

Nous avons vu que l'une des problématiques principales du film DLC est liée au stress engendré dans le film au cours du dépôt. Ce stress a pour conséquence de limiter l'adhérence au substrat et l'épaisseur du dépôt. Wang et al. [127] ont démontré que l'incorporation d'argent au cours du dépôt DLC réduisait le stress dans le film. Ce phénomène est dû selon Choi et al. (et confirmé par Wu et al.) [128,129] à la formation d'une phase amorphe d'argent métallique qui agit comme un tampon, absorbant le stress compressif du film DLC. Plus le pourcentage d'argent augmente dans le film et plus le stress diminue (Figure 20). Cependant Choi et al. ont observé que la phase amorphe n'existe que pour des pourcentages d'argent de l'ordre de 1 à 8%. Au delà l'argent se trouve sous forme cristalline cubique face centré (phase 111 et 200) [130]. Le stress compressif étant la conséquence de deux phénomènes : (i) les liaisons C-C dans le film sont plus courtes que ne le prévoit la théorie (liaison « libre »), (ii) les angles entre les différentes liaisons ne sont également pas à leurs valeurs théoriques (ex : $109,8^\circ$ théoriquement pour liaison C-C sp^3). Li et al. [131] ont donc proposé une autre explication : l'incorporation d'éléments étrangers (du silicium dans leur étude) permettrait d'espacer les liaisons carbones et donc de se rapprocher d'une situation d'équilibre. Cette incorporation aurait donc pour conséquence de réduire le stress compressif dans le film.

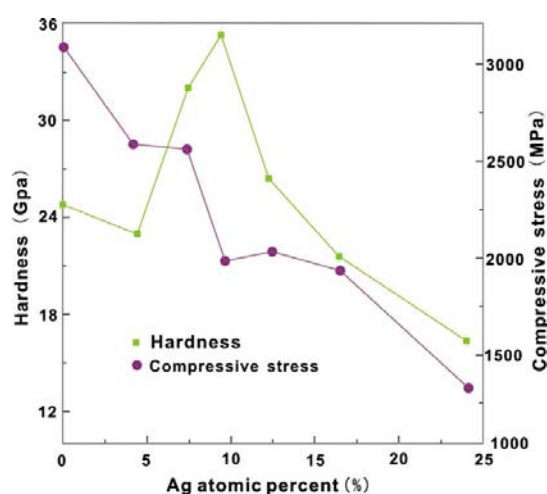


Figure 20: Évolution du stress et de la dureté d'un film DLC (a-C:H) en fonction de la concentration en argent [127].

La dureté du film est également impactée par le dopage d'hétéroatome. Celle-ci diminue quand la concentration en argent augmente dans le film DLC [126]. Ce résultat est dû à un phénomène de graphitisation du film : la formation de liaisons carbone de type sp^2 est favorisée. L'incorporation d'atomes d'argent dans le film DLC réduirait également la connectivité des atomes de carbone dans le réseau matricielle [132]. Ceci ayant donc pour conséquence de limiter la cohésion du film et de réduire la dureté moyenne.

Wang et al. [127] ont constaté que l'adhérence du film au substrat augmentait avec le dopage d'argent et ont attribué cela à une modification de la compatibilité interfaciale entre la matrice DLC et le substrat. Cette modification étant due à la présence de nanocristaux d'argent qui faciliteraient le glissement entre le dépôt et les joints de grain du substrat (ici silicium).

Concernant l'activité de l'argent dans le dépôt DLC, on retrouve dans la littérature principalement des études dans le domaine du biomédical et des biomatériaux. Ces résultats sont principalement axés sur l'activité antibactérienne de l'argent. Nous avons vu dans la partie dédiée à l'argent (I.2.2.4.1) que cette activité était potentiellement due en partie à la formation de ROS. Il est donc possible d'établir, avec précaution, un parallèle entre l'activité bactérienne observée dans la littérature et l'activité catalytique.

Morrison et al. [133] ont testé un dépôt DLC à base d'argent réalisé par ablation laser. Ils ont démontré qu'après 72 heures les colonies de *Staphylococcus warneri* (Gram positif) avaient diminué de près de 50% avec l'utilisation du dépôt Ag-DLC. Ils ont également observé que l'addition de platine Pt, en plus de l'argent, améliorait les résultats. Près de 90% des colonies ont été éliminées après 72h. Cette meilleure performance, les auteurs l'ont expliqué par un phénomène de corrosion galvanique qui a lieu entre l'argent et le platine. Cette corrosion a pour conséquence d'accélérer le départ en solution des ions Ag^+ . Chekan et al. [134] ont également observé une diminution d'un facteur 3 de l'activité bactérienne de *Staphylococcus aureus* (Gram positif également) après 24h. Malheureusement dans ces deux études les auteurs n'expliquent pas le mécanisme antibactérien de l'argent. Pour finir, Marciano et al. [125] ont réalisé des dépôts multicouches de DLC contenant des nanoparticules d'argent. Les nanoparticules ont été déposées par pulvérisation sur un dépôt DLC puis recouvertes par un autre dépôt DLC de 25 nm afin de les fixer. Les auteurs ont montré que près de 68% des colonies d'*Escherichia coli* avaient été éliminées après un contact de 3h consécutives avec une surface Ag-DLC contenant 4 niveaux de nanoparticules. L'élimination après 24h était de près de 30% et équivalente à l'activité antibactérienne du dépôt DLC non dopé. Les auteurs n'ont cependant pas exposé les résultats obtenus en fonction du nombre de couches de nanoparticules.

La faible quantité de ces résultats permet néanmoins de mettre en avant le potentiel applicatif du dépôt DLC dopé à l'argent. La mise en évidence d'une activité antibactérienne montre bien la réactivité de ce type de dépôt.

Le peu d'études publiées au sujet de l'utilisation du dépôt Ag-DLC démontre également le caractère original de notre démarche scientifique.

Conclusion du chapitre I.

Les défis de l'accès à une eau potable et de qualité sont encore aujourd'hui nombreux à relever. Ce chapitre nous a permis de mettre en évidence les principales problématiques que rencontrent actuellement les procédés de traitement des eaux comme la persistance de certains produits ou la formation de sous-produits (notamment organochlorés). Il a également permis de détailler les solutions technologiques actuellement en cours de recherche et de dégager quelques stratégies intéressantes comme par exemple l'utilisation d'une décharge plasma directement au-dessus d'un film d'eau à traiter.

Nous avons également vu que l'utilisation d'un catalyseur en couplage du traitement de l'eau par décharge plasma serait un moyen efficace de réduire les coûts énergétiques du procédé. Notre choix s'est dirigé vers l'argent métallique qui montre une certaine activité catalytique et antibactérienne. Cette double activité augmenterait le potentiel applicatif de notre procédé. Diverses stratégies d'immobilisation du catalyseur existent comme par exemple la mise en place d'une matrice poreuse ou l'utilisation de nanoparticules insolubles. Nous avons cependant fait le choix de nous orienter vers la fixation du catalyseur par le dépôt plasma d'une couche mince carboné (DLC) dans laquelle il serait immobilisé. Cette couche devra posséder des propriétés intéressantes pour notre procédé comme la résistance à la corrosion ou à l'abrasion (durée de vie allongée).

En conclusion, cette revue de la littérature nous a permis d'établir avec plus de précisions le design souhaité du procédé et la stratégie à suivre. L'organigramme général du projet ainsi que des différentes sous-parties associées se trouvent ci-après en Figure 21, Figure 22, Figure 23 et Figure 24.

Les chapitres suivants décriront le matériel ainsi que les méthodes utilisées et les résultats obtenus au cours de ce doctorat.

Organigramme du projet de doctorat.

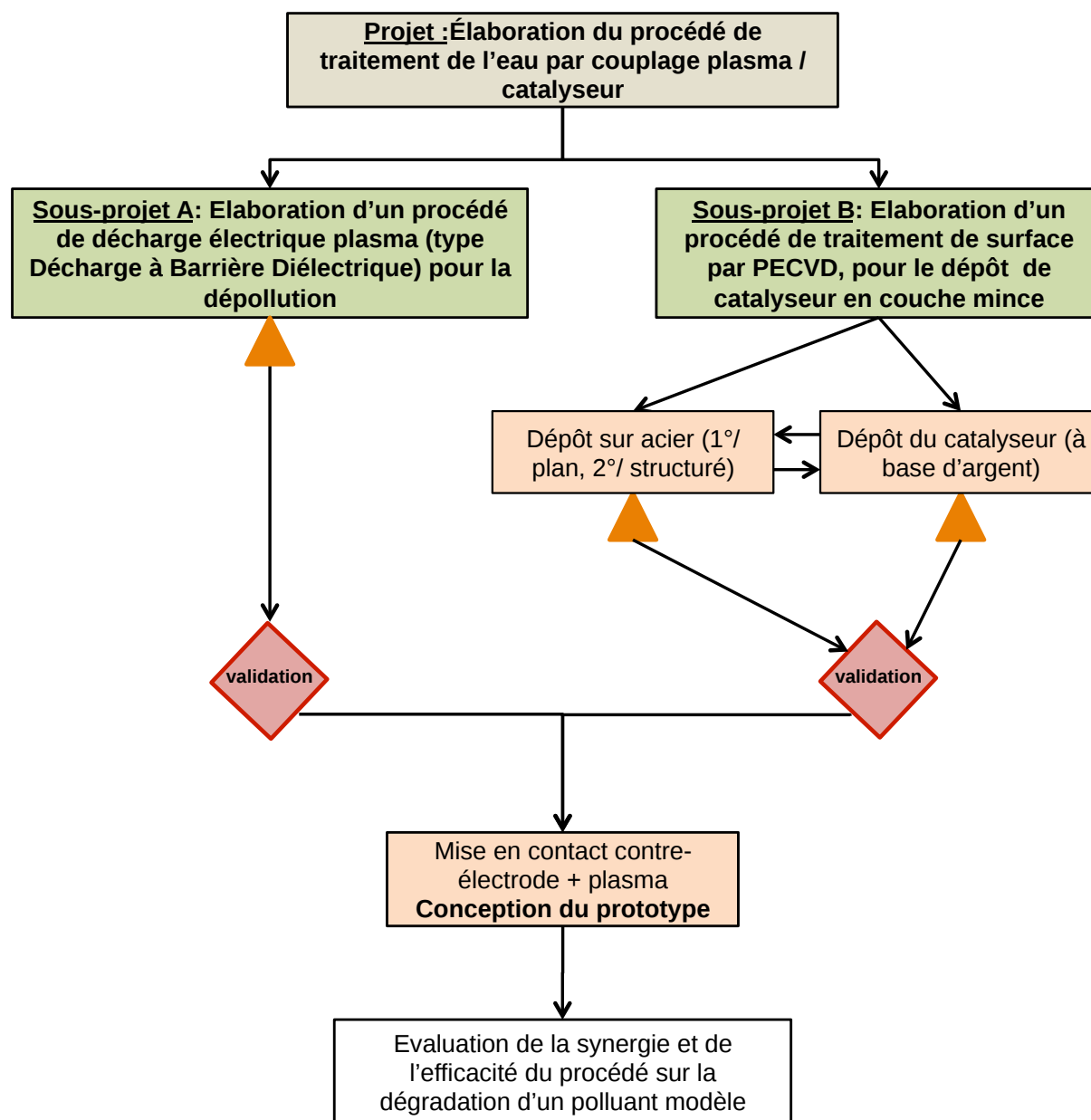


Figure 21: Organigramme général du projet (les triangles oranges renvoient aux différentes sous-parties détaillées dans les figures 22, 23 et 24)

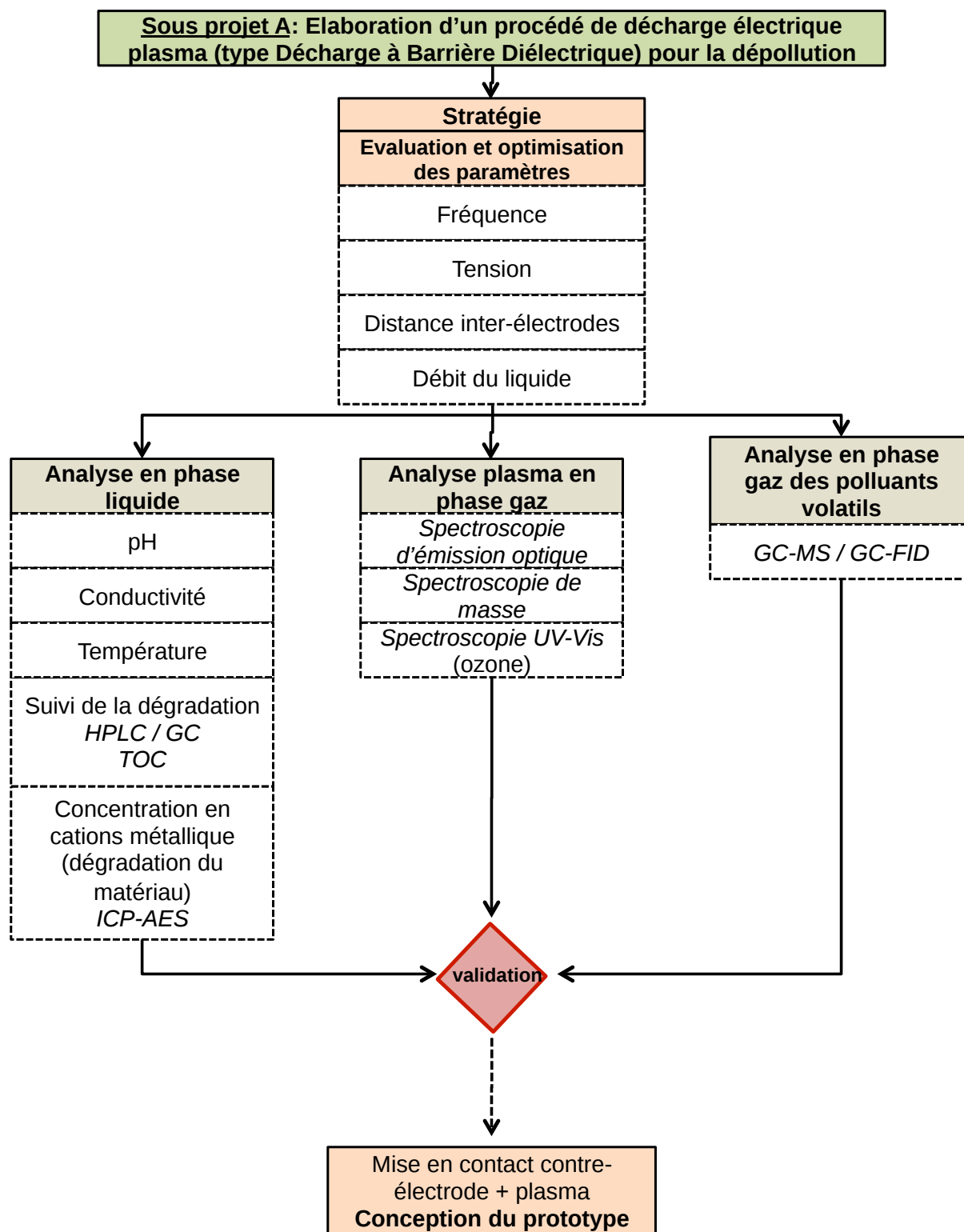


Figure 22: Organigramme du sous-projet dédié au développement du procédé de décharge

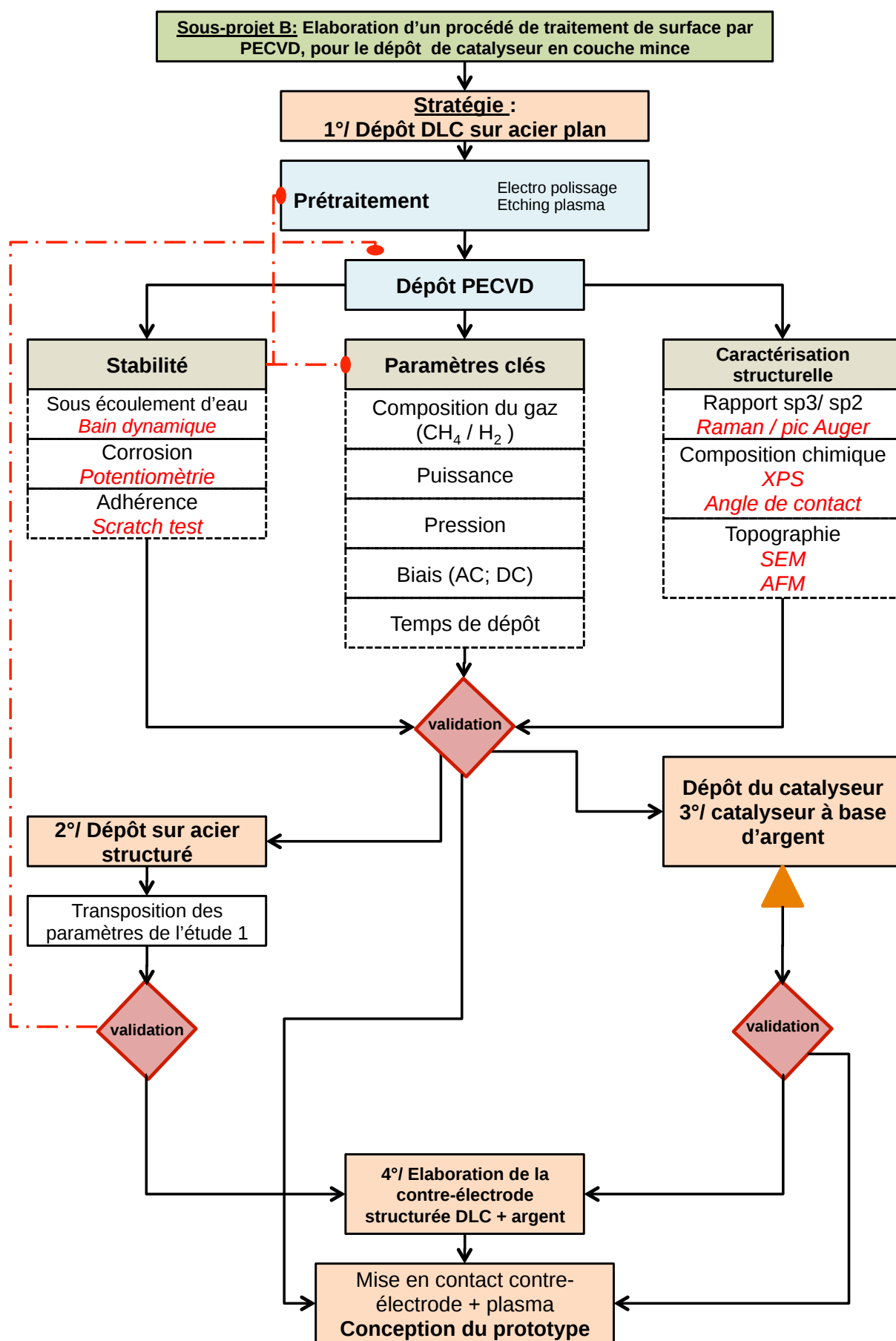


Figure 23: Organigramme du sous-projet dédié au développement du dépôt catalytique 1/2

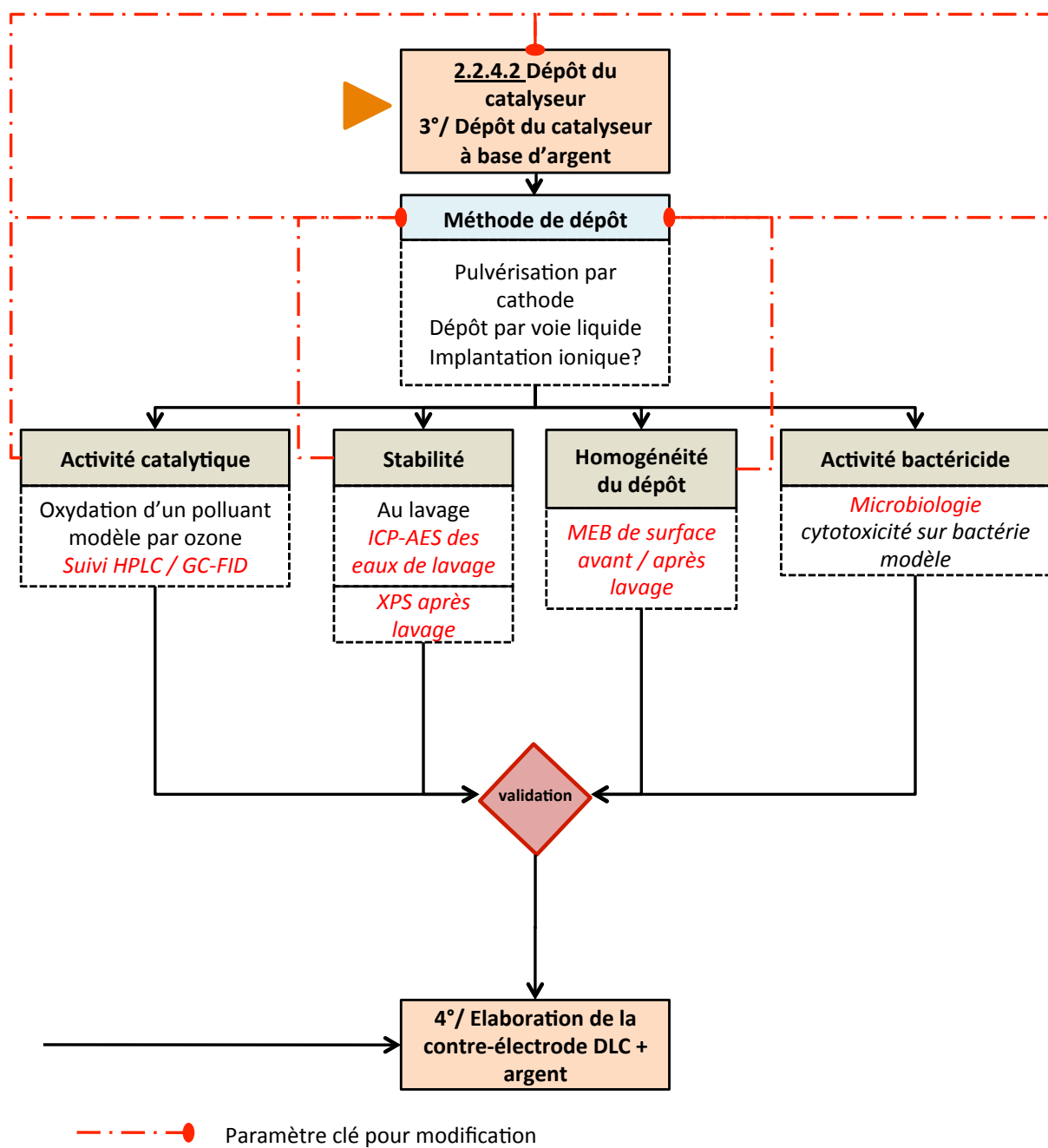


Figure 24: Organigramme du sous-projet dédié au développement du dépôt catalytique 2/2

Chapitre II : Matériels et méthodes

Introduction du chapitre II.

Dans le cadre de nos travaux nous avons utilisé deux procédés de décharge plasma dédiés au traitement de l'eau et un procédé plasma dédié au dépôt de couche mince. Dans la partie qui suit, nous détaillerons les deux types de décharge développées au sein du Laboratoire de Génie des Procédés Plasma et Traitement de Surface de l'UPMC ainsi que le procédé de dépôt par voie plasma utilisé au sein du Laboratoire de Biomateriaux et Bioingenierie de l'Université Laval. Dans une seconde partie nous développerons le mode opératoire mis en œuvre dans le cadre des expériences de traitement de l'eau. Nous détaillerons également les techniques d'analyse utilisées afin d'étudier la phase liquide (sous-produits, ions, etc.) mais aussi la phase gaz (diagnostic plasma). Nous aborderons enfin les techniques d'analyses et de préparation mises en place dans le cadre de l'étude des couches minces développées par plasma au sein du LBB, comme l'XPS ou la potentiométrie.

1. Les différents procédés plasma.

1.1. Le procédé de décharge plasma dédié au traitement de l'eau.

Le procédé développé au sein du laboratoire s'appuie sur l'utilisation d'une décharge plasma couplée à une plaque d'écoulement permettant un écoulement contrôlé, en film. Sur cette plaque est déposé par procédé plasma type PECVD, un dépôt catalytique type Diamond-like Carbon (DLC) + argent. L'intérêt de ce procédé est de permettre un contact optimal entre la décharge plasma, le film d'eau et le dépôt catalytique. Le système est composé d'une décharge plasma, d'une plaque d'écoulement, d'un réservoir de solution à traiter et d'une pompe péristaltique permettant le transport de la solution. La Figure 25 schématise le principe du procédé. Le système fonctionne en recyclage, c'est à dire que la solution circule en circuit fermé. Durant un temps de traitement donné, la solution effectue plusieurs passages que nous appellerons cycles. Le nombre de cycles est donc directement dépendant du débit de la pompe péristaltique et du volume de solution. Le débit utilisé a été optimisé au cours des expériences avec le Glidarc, puis fixé à 188 mL.min^{-1} (débit optimal) dans les expériences en DBD. Le volume de solution quant à lui est de 50 et 100 mL pour les expériences en Glidarc, et de 100 mL pour les expériences en DBD.

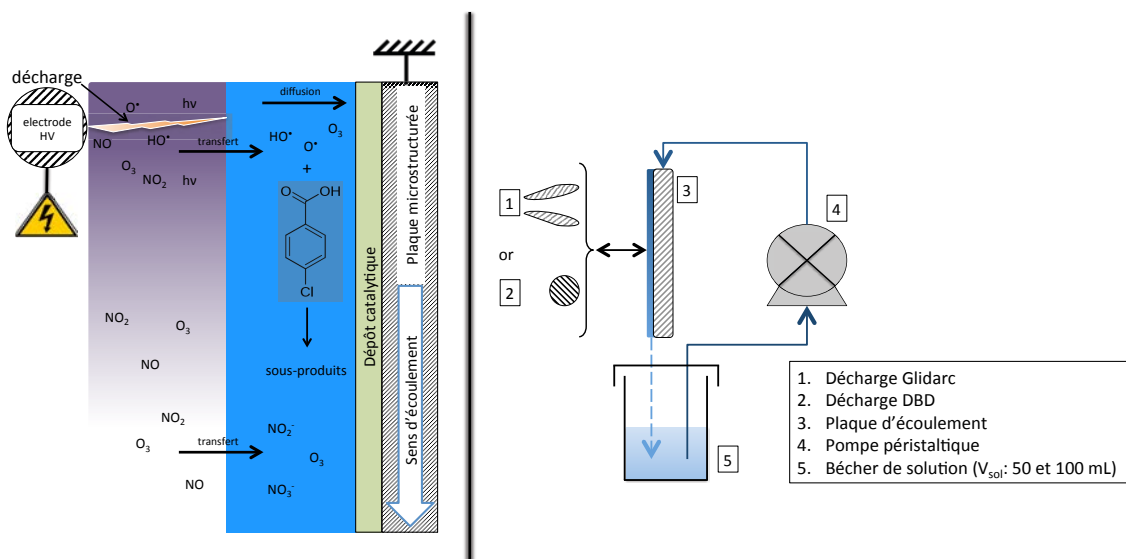


Figure 25: Principe du procédé et mode opératoire.

1.1.1. La décharge à arc glissant ou « Glidarc ».

Nous avons utilisé au laboratoire une décharge à arc glissant ou Glidarc (modèle *Calvatron*, STT). La décharge se compose de deux fils de tungstène faisant office de haute tension. Entre ces deux électrodes va être appliqué un potentiel électrique dont la puissance est de 16 W. Un gaz plasmagène, ici de l'air, est soufflé entre ces deux électrodes. La distance entre la buse (sortie de la décharge plasma, cf. Figure 26) et la plaque d'écoulement (dont nous parlerons dans la partie dédiée à cet effet) a été étudiée. La décharge plasma ou « langue du plasma » devant être en contact avec la solution, la distance buse-plaque est limitée à cette condition. Le débit de gaz est fixé par un ventilateur situé dans le bâti du *Calvatron* et délivre un débit Q_{gaz} de $13.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. L'intérêt d'une décharge Glidarc est qu'elle n'est liée ni au matériau ni à la géométrie sur lesquels elle est appliquée ce qui en fait un procédé très intéressant pour un grand nombre d'applications et notamment le traitement de l'eau.

La Figure 26 représente le schéma du procédé plasma dédié au traitement de l'eau utilisant la décharge Glidarc.

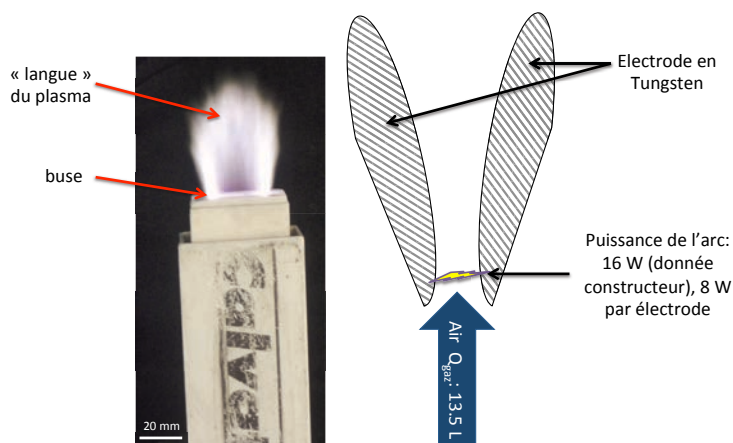


Figure 26: Procédé de décharge Glidarc.

1.1.2. La décharge à barrière diélectrique (DBD).

Afin d'améliorer notre procédé plasma dédié au traitement de l'eau nous avons également développé un autre type de décharge dite à barrière diélectrique ou DBD. Le procédé reste inchangé, seul le système de génération des radicaux (la décharge) change (Figure 25). La décharge à barrière diélectrique est composée de trois parties : (i) une électrode haute tension (appelée anode), (ii) une électrode reliée à la masse (appelée cathode) et (iii) un ou deux matériaux diélectriques situés entre l'anode et la cathode. Dans notre procédé, l'anode est un cylindre en laiton de longueur 61 mm et de diamètre 12 mm. Celle-ci est recouverte d'un cylindre diélectrique en alumine (Al_2O_3 , $\epsilon_r = 10,6$ à 25°C) de même longueur, et de diamètre 17 mm, l'épaisseur du diélectrique est de 2,5 mm. La principale différence avec le Glidarc décrit précédemment et la DBD vient de la cathode. Dans le cas du Glidarc, la décharge est directement soufflée sur la plaque d'écoulement et la solution. Pour la DBD le champ électrique est généré entre l'anode (électrode en laiton) et la plaque d'écoulement (matériau métallique conducteur : acier ou laiton) qui joue le rôle de cathode. En présence d'eau sur la plaque d'écoulement, le système possède un double diélectrique (alumine sur l'anode et eau sur la cathode). Dans les conditions d'expériences l'épaisseur du liquide (et donc du diélectrique) varie cependant en fonction du débit de la pompe péristaltique, de l'inclinaison et du caractère hydrophile de la surface. Un des paramètres importants dans le cas d'une DBD est l'espace inter-électrode (« gap »). Cet espace est limité par l'interaction électrostatique entre l'eau en écoulement et l'électrode haute tension. Si l'espace est trop faible, l'eau peut venir se déposer sur l'électrode en alumine et créer un pont entre l'anode et la cathode. Ce pont a pour conséquence le passage rapide de la décharge au régime d'arc. L'espace ne doit pas non plus être trop important sans quoi la tension nécessaire à l'allumage et au maintien de la décharge sera trop importante (loi de *Paschen*). Au cours de nos expériences, l'espace « optimal » répondant aux deux critères a été fixé à 2,5 mm. Cette distance est contrôlée à l'aide d'une table de translation en y munie d'une vis micrométrique. La Figure 27 rassemble les diverses informations concernant la décharge DBD.

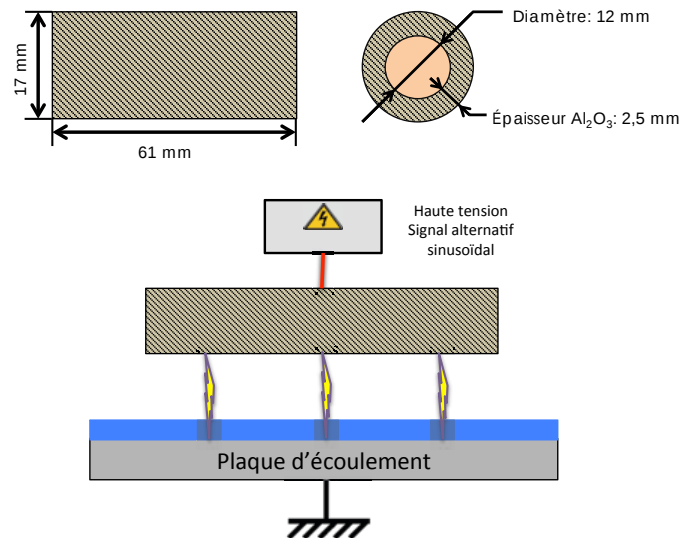


Figure 27: Procédé de décharge à barrière diélectrique (DBD).

1.1.3. La plaque d'écoulement.

Dans le cadre de ces travaux de recherche, nous avons travaillé en étroite collaboration avec le laboratoire de Réactivité et Génie des Procédés (LRGP) de Nancy. Dans le cadre de cette collaboration, ils nous ont fourni leur technologie de contrôle d'un écoulement liquide. Cette technologie est basée sur l'utilisation d'une plaque (ici métallique) sur laquelle a été usinée des micro-canaux. Le matériau de base de la plaque est de l'acier inox 316L poli ou du laiton poli, sur lequel est gravé des micro-canaux de 1 mm de large et 0,2 mm de profondeur. Ces micro-canaux sont gravés par micro-usinage mécanique à haute vitesse. La largeur des arêtes entre deux micro-canaux est de 0,5 mm. Les dimensions totales de la plaque sont de 130 x 70 mm, et l'épaisseur de la plaque est de 9 mm pour l'acier 316L et 7 mm pour le laiton. Cette plaque est surmontée d'un distributeur par lequel l'eau est acheminée jusqu'aux micro-canaux. Un cache métallique se charge de forcer la sortie du liquide uniquement par les micro-canaux afin d'assurer un contrôle de l'écoulement et de limiter la formation de chemins préférentiels. La Figure 28 représente la géométrie de la plaque d'écoulement.

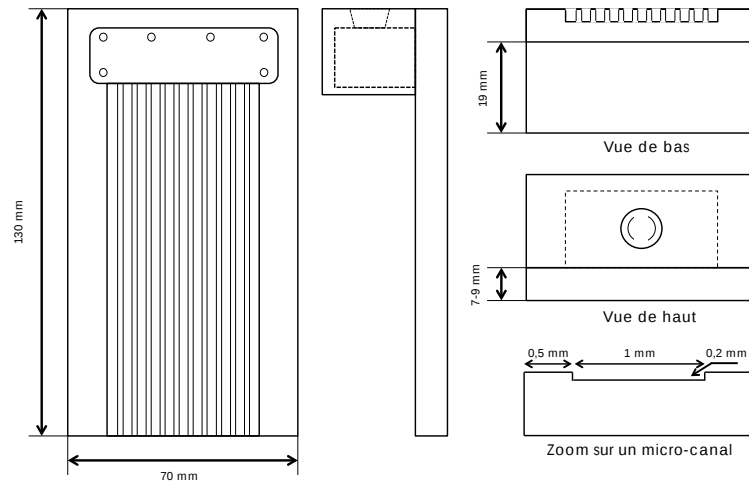


Figure 28: Schéma en vue éclatée de la plaque d'écoulement du LRGP.

1.2. Le procédé plasma dédié au dépôt de couche mince de Diamond-like Carbon (DLC).

Dans le cadre des travaux de cotutelle, nous avons été amenés à développer au sein du LBB de Québec un réacteur plasma dédié au dépôt de couche mince de DLC. Le réacteur utilisé est issu de la société *Plasmionique* basée à Montréal (modèle *FLR-1200*). Il s'agit d'un réacteur dit PECVD pour Plasma Enhance Chemical Vapor Deposition (ou Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma), semi-industriel (porte substrat de 4 pouces soit environ 10 cm), totalement commandé par une interface logiciel programmée sous *labview*. La source plasma est de type RF (13.56 MHz) et la puissance maximale de la source est de 1200 W. Un module de polarisation à haute fréquence variable (0-40 kHz) a également été ajouté au porte substrat. Ce module permet d'imposer une tension contrôlée à l'échantillon. Afin d'obtenir une pression de travail de l'ordre de 10^{-6} Torr, une pompe mécanique et une pompe turbo sont utilisées simultanément. L'ensemble du système pompe turbo + source RF plasma est refroidi par la circulation d'eau thermostatée à 20°C. Une vanne tiroir (ouverture – fermeture) permet de contrôler la pression dans la chambre de travail. Le contrôle du débit des gaz en entrée de la chambre de travail est assuré par l'intermédiaire de débitmètre de marque *SIERRA*. L'ouverture des valves d'entrée de chaque gaz est assurée par des valves pneumatiques, il est donc nécessaire de brancher le système à une arrivée d'air sec comprimé. Ce même air est également utilisé pour refroidir le porte substrat.

Concernant la nature des gaz utilisés, ils sont au nombre de quatre :

- L'argon Ar, utilisé dans les étapes de nettoyage (en combinaison avec l'oxygène) et de préparation de l'échantillon (etching : élimination de la couche d'oxyde).
- L'oxygène O₂, exclusivement utilisé pour le nettoyage de l'échantillon avant dépôt et du réacteur après dépôt.

- L'hydrogène H_2 , utilisé dans l'étape de préparation de l'échantillon (création de liaisons pendantes) mais également durant le dépôt DLC afin de favoriser la rupture de liaisons C-H, C-C et optimiser la croissance de la couche DLC par densification.
- Le méthane CH_4 , utilisé comme précurseur du carbone dans la couche DLC. Le méthane a été préféré à d'autres gaz comme l'acétylène C_2H_2 pour son caractère moins dangereux (l'acétylène est un gaz hautement inflammable). De plus il est plus simple d'obtenir un haut taux de pureté avec le méthane. Son principal inconvénient est que, ne possédant qu'un seul carbone, la vitesse de croissance de la couche DLC est très faible.

Les différentes étapes du procédé de dépôt seront résumées dans la partie dédiée au dépôt DLC. La Figure 29 reprend le design du réacteur dédié au dépôt DLC. Nous retrouvons dans l'ordre :

1. L'interface graphique sous *labview* qui contrôle l'allumage, la puissance du plasma et le mode de décharge (pulsé ou continu). Il contrôle également le débit des gaz, la température et la position du porte-substrat. Et enfin la fréquence de pompage de la pompe turbo ainsi que la pression de travail dans la chambre.
2. La source d'énergie principale du système, qui permet de démarrer la pompe mécanique, la pompe turbo et d'alimenter le système en énergie. C'est ici que se trouve le bouton d'arrêt d'urgence.
3. Le contrôleur manuel du module RF de la décharge ainsi que la boîte d'accord.
4. Le contrôleur de température permettant de réguler manuellement la température du porte-substrat.
5. Le contrôleur d'ouverture-fermeture manuel de la vanne tiroir.
6. Le générateur haute fréquence pour le contrôle de la tension de biais au porte substrat. Il s'agit d'une tension alternative, cependant seule la composante continue de la tension est mesurée à l'aide d'un voltmètre. Cette tension peut être soit positive ou négative en fonction des branchements aux bornes du porte substrat.
7. Les valves pneumatiques et les débitmètres de contrôle des gaz. C'est aussi ici que se trouve la vanne de remise à l'atmosphère du système. Celle-ci est reliée à une bouteille d'azote, plus économique que l'argon.
8. La source RF (13.56 MHz) pour le plasma ICP (inductive couple plasma). La source est séparée de la chambre par une fenêtre en quartz.
9. La chambre de travail, conçue en acier 316 L. Celle-ci est munie de trappes par lesquelles il est possible d'installer des modules complémentaires comme une cible métallique (similaire à du sputtering) ou encore des outils d'analyses comme une fibre

optique reliée à un spectromètre. L'entrée de la chambre est munie d'une petite fenêtre de visualisation.

10. Le module de positionnement du porte-substrat. Il est basé sur le principe d'une vis sans fin. C'est aussi ici que se trouve le module de branchement du générateur de tension de biais.

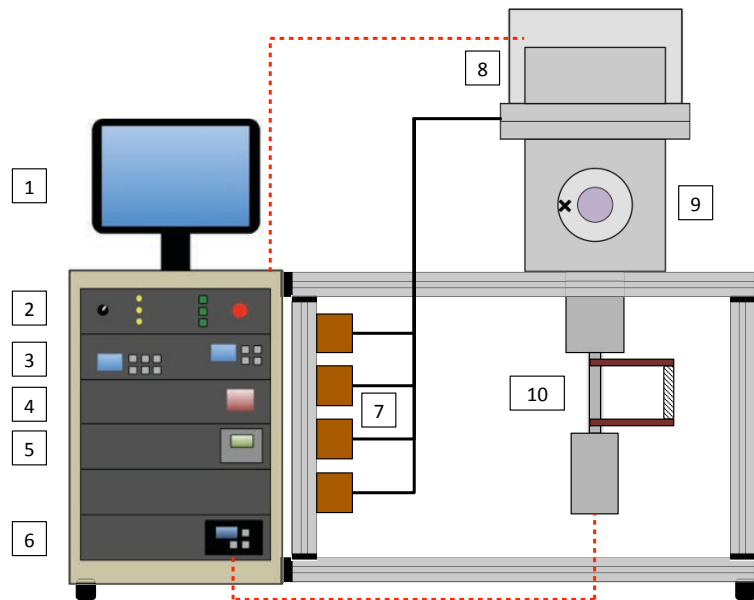


Figure 29: Schéma du procédé de couche mince assisté par plasma (PECVD) de la société *Plasmionique*.

Au fil des travaux de recherche un module de dépôt d'argent a été ajouté au procédé. Il s'agit d'une cible d'argent métallique constituée d'un fil d'argent, pénétrant par le côté droit de la chambre plasma. Ce fil est mis sous tension négative afin d'augmenter la puissance de bombardement des ions présents dans la phase plasma durant le dépôt (technique de sputtering). Le fil est également chauffé afin d'optimiser le départ des atomes d'argent et d'éviter la formation d'une couche protectrice hydrogénocarbonée.

2. Protocole expérimental mis en œuvre dans les expériences de traitement de l'eau.

2.1. La préparation des échantillons.

Le polluant modèle choisi pour les expériences de dégradation est l'acide 4-chlorobenzoïque (*p*CBA ou 4-CBA), à une concentration de 0,2 à 0,3 10^{-3} mol.L⁻¹. Les détails sur cette molécule sont présentés en annexe 2.

Le volume initial de solution utilisé lors des expériences de dégradation par décharge plasma est de 50 mL (Glidarc) et 100 mL (DBD). La solution est placée dans un récipient en verre muni de deux entrées, une pour le pompage du liquide par la pompe péristaltique et une seconde pour la récupération. Après traitement des solutions par les décharges Glidarc et DBD, le volume de

solution est recueilli dans un flacon de 40 mL pour les différentes analyses en phase liquide. Un volume (environ 2 mL) est prélevé des 40 mL pour une analyse de la concentration résiduelle du polluant par Chromatographie Liquide Haute Pression (ou Performance) (HPLC). Afin d'obtenir une valeur qui soit la plus précise possible, les échantillons sont analysés **au maximum dans les 8h** suivant l'expérience. Le volume restant est ensuite utilisé dans l'ordre qui suit : (1) analyse par chromatographie ionique, (2) analyse du pH et conductivité, ceci afin de limiter les contaminations transverses entre les différentes techniques. Dans certains cas (notamment lors de l'utilisation de la plaque de laiton), les volumes restant sont utilisés pour une analyse de la concentration en cations, par spectrométrie d'absorption atomique par flamme et en Carbone Organique Total (COT) par COT-mètre. Les volumes finaux sont conservés au réfrigérateur pour d'éventuelles analyses supplémentaires.

2.1.1. Estimation du taux d'évaporation de la solution dans les expériences Glidarc.

L'utilisation du Glidarc va souffler et chauffer la solution de manière plus importante qu'avec une décharge DBD. Afin de mesurer le taux d'évaporation la masse de solution est mesurée avant (environ 100 g) et après expérience. Le polluant utilisé, ici l'acide 4-chlorobenzoïque étant peu volatil ($K_H = 8,03 \cdot 10^{-8} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$), une évaporation importante de la solution peut conduire à une augmentation de la concentration du polluant en solution. On peut parler ici de surconcentration qui amène, si elle n'est pas corrigée, à surestimer la concentration finale résiduelle. Connaissant la masse de solution au départ et en fin de traitement, il est possible de calculer un « coefficient d'évaporation » noté D et dont la formule est (eq.1) :

$$D = \frac{m_f}{m_0} = \frac{V_f}{V_0} \quad (\text{eq.1})$$

où m_f et m_0 sont respectivement les masses finale et initiale de la solution. Si on admet que la masse volumique de la solution est égale à la masse volumique de l'eau ($\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$), et que celle-ci ne change pas au cours du traitement, alors le rapport des masses est égal au rapport des volumes.

Le taux d'évaporation dans le cas des expériences en DBD a également été calculé mais celui-ci n'excédant pas 3%, le facteur de dilution a été jugé négligeable.

2.1.2. Détermination de la concentration résiduelle en polluant et taux de dégradation.

L'analyse HPLC nous permet de remonter à la valeur de la concentration en 4-CBA dans la solution (cf. II.2.2.1). Afin d'être le plus précis possible, une solution de concentration C_0 correspondant à la concentration initiale de la solution utilisée pour le traitement plasma, est

injectée dans l'HPLC. Le taux de dégradation (Tx) est ensuite donné par l'expression suivante (eq.2) :

$$Tx(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (\text{eq.2})$$

où C_t correspond à la concentration résiduelle en 4-CBA après un temps de traitement t .

Dans les expériences en Glidarc avec des volumes de solution de 50 mL, le facteur D (cf.II.2.1.1) a été ajouté à l'équation (eq.3) :

$$Tx(\%) = \frac{C_0 - D \times C_t}{C_0} \times 100 \quad (\text{eq.3})$$

2.2. Les outils analytiques mis en œuvre dans la phase liquide.

2.2.1. Chromatographie Liquide Haute Performance (dite HPLC).

2.2.1.1. Principe.

La chromatographie liquide haute performance est une technique séparatrice permettant de discriminer les différentes molécules (majoritairement organiques) d'une même phase (aqueuse principalement), par leur affinité plus ou moins importante avec une phase solide (ici la colonne). Dans le cadre de la HPLC, les différents composés sont séparés en fonction de leurs polarités respectives.

On distingue trois parties dans le système chromatographique :

-La phase stationnaire : Dans le cas d'une HPLC, la phase stationnaire (ou colonne HPLC) est constituée d'un gel de silice (polymère $\text{Si}(\text{OH})_4$) qui peut être rendu apolaire en y greffant des groupement hydrophobe. Dans notre étude, nous avons utilisé une colonne type C18 (gel de silice avec un greffage d'octadécyles (18 atomes de carbone)). On parle ici de phase inverse, les composés les plus apolaires auront une affinité plus importante avec la colonne. Leur temps de rétention sera donc plus important et ils sortiront en fin de chromatogramme.

-La phase mobile, ou l'éluant : Il peut être polaire ou apolaire en fonction du type de colonne utilisée. Par convention, une colonne apolaire est utilisée avec une phase mobile polaire et inversement. Certaines HPLC sont munies de deux ou trois pompes ce qui permet de préparer des mélanges d'éluants ou bien encore d'effectuer des gradients d'élution au cours de l'analyse. Le but est ici de modifier le caractère plus ou moins polaire de la phase mobile et de jouer sur les temps de rétentions des différents constituants.

Il est à noter que l'utilisation de phases mobiles apolaires est devenue rare du fait de la dangerosité de ce type d'éluant (Cyclohexane, benzène, etc.). De plus, il a également été démontré qu'une phase stationnaire polaire (i.e. gel de silice) est moins stable dans le temps ce qui va limiter la reproductibilité des résultats.

-Le détecteur : Une fois les molécules séparées il est nécessaire de les identifier. Cette identification peut se faire de manière directe par un détecteur type spectromètre de masse (MS) : La molécule est fragmentée et la masse de chaque fragment est mesurée. On obtient alors un spectre de masse, signature de la molécule considérée. On peut également effectuer une identification de type indirecte avec un détecteur UV-Vis ou barrette de diode. Ce type de détecteur va émettre un signal lumineux à une certaine longueur d'onde (typiquement entre 190 et 350 nm pour les détecteurs UV). La différence entre un détecteur à lampe UV-Vis et un détecteur à barrette de diode vient de la plage de longueurs d'ondes. Une barrette de diode va émettre une lumière à toutes les longueurs d'ondes et le détecteur va collecter un signal correspondant à chacune de ces longueurs d'ondes « en temps réel ». Un détecteur à lampe UV ne va effectuer l'analyse qu'à une longueur d'onde définie à l'avance. Dans le cas des détecteurs UV-Vis ou diode, on mesure l'absorbance de la molécule à la longueur d'onde définie. Il est donc nécessaire d'identifier au préalable la molécule que l'on souhaite étudier en l'injectant seule (faire un blanc réactif). Le principal intérêt de ce type de détecteur est que l'intensité du signal (i.e. l'air du pic) est directement proportionnelle à la concentration de la molécule en solution. Après un étalonnage adéquat il est possible de connaître précisément la concentration du composé en solution. Ce type d'analyse permet de détecter des concentrations de l'ordre du μM ($10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$). Il est important de préciser que le signal et la limite de quantification sont directement liés à la molécule et à son coefficient d'absorption à la longueur d'onde considérée (typiquement, les aromatiques absorbent autour de 254 nm). Afin d'obtenir un signal qui soit le plus précis possible il est obligatoire d'utiliser des éluants qui n'absorbent pas à la longueur d'onde du composé.

2.2.1.2. Utilisation au sein du laboratoire.

Au cours de nos expériences, nous avons utilisé une colonne type C18, ainsi qu'une phase mobile constituée de 50% de méthanol et de 50% d'un mélange eau/acide acétique (92/8). L'eau est acidifiée afin de conserver la forme acide du pCBA. Les paramètres d'analyses sont regroupés sur la Figure 30. La courbe d'étalonnage du pCBA est représentée Figure 31.

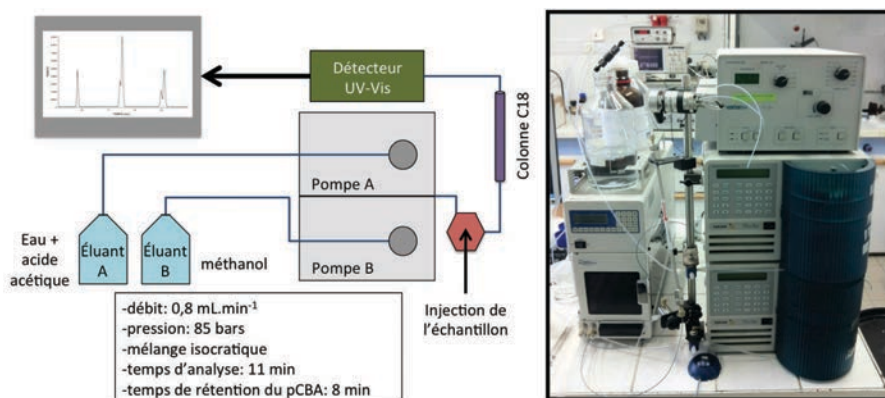


Figure 30: Paramètres d'analyse par HPLC et schéma de l'appareillage.

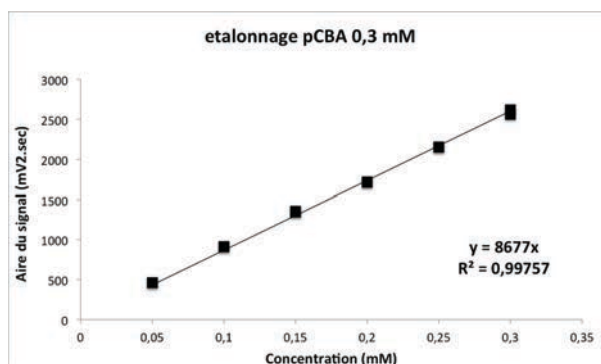


Figure 31: Courbe d'étalonnage du pCBA.

2.2.2. La chromatographie ionique.

2.2.2.1. Principe.

Le principe de la chromatographie ionique est similaire à celui de la chromatographie HPLC. Il s'agit ici de séparer les différents ions présents en solution. On distingue deux types de chromatographie ionique, celle dédiée aux cations et celle dédiée aux anions. Les seules différences viennent de la colonne et de l'éluant utilisés. Dans notre étude nous avons utilisé une colonne dédiée à l'analyse des anions. L'analyse de cations a été effectuée par spectroscopie d'absorption atomique et sera détaillée dans la partie II.2.2.6. Dans le cas de la chromatographie ionique l'intensité du signal de sortie de l'anion, que l'on caractérise par l'aire du pic, est directement proportionnelle à sa concentration. La chromatographie ionique est donc une méthode d'analyse qualitative et quantitative [135].

2.2.2.2. Utilisation au sein du laboratoire.

La chromatographie ionique utilisée est de modèle *Metrohm 883 Basic IC plus I* avec une colonne *Metrostep A supp 4. 250/4.0*. (Figure 32). L'éluant utilisé ici est un mélange de NaHCO_3 ($1,7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) et de Na_2CO_3 ($1,8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$). L'acide sulfurique ($0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) est utilisé pour la suppression chimique. Un des paramètres importants dans la chromatographie ionique est le débit d'élution. Ce débit influence les temps de rétentions de chaque espèce mais également la

résolution du chromatogramme (séparation de pic, largeur, etc.). Dans nos analyses nous avons utilisé un débit d'élution constant de $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. La conductivité ionique de référence était de $14,7 \pm 0,4 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Les temps de rétentions des différents anions considérés et identifiés sont regroupés dans la Table 12 ci-dessous. Un exemple de chromatogramme obtenu est présenté Figure 33.

Table 12: Temps de rétention des anions considérés.

Anion	Temps de rétention (min)
chlorure Cl^-	5,47
nitrite NO_2^-	6,36
nitrate NO_3^-	8,67

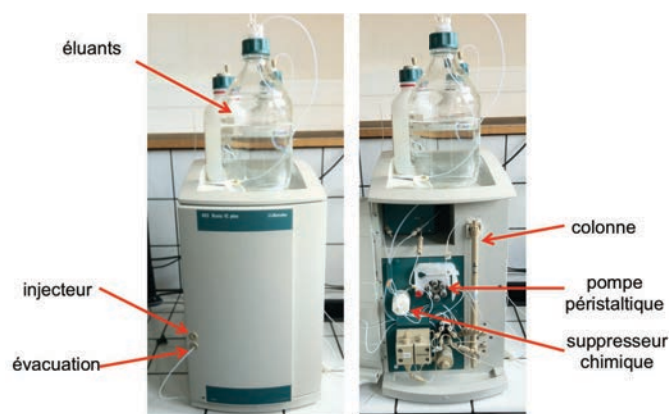


Figure 32: Appareil de chromatographie ionique.

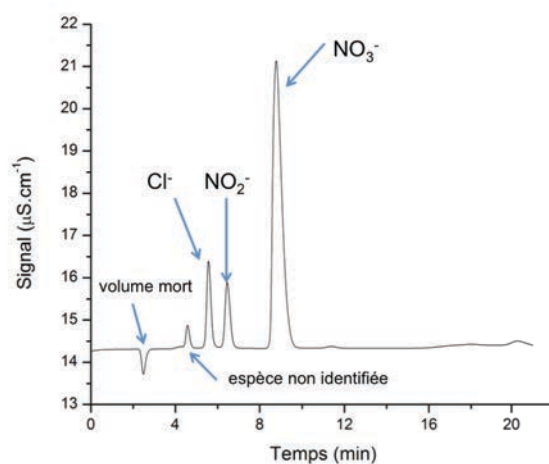


Figure 33: exemple d'un chromatogramme obtenu par chromatographie ionique.

La Figure 34 représente les courbes d'étalonnage des différents anions considérés. Le premier pic positif (aux alentours de 4,3 min) n'a jamais été clairement identifié mais d'après les travaux de thèse de Diane Gumuchian, il pourrait s'agir d'acide formique et d'acide acétique.

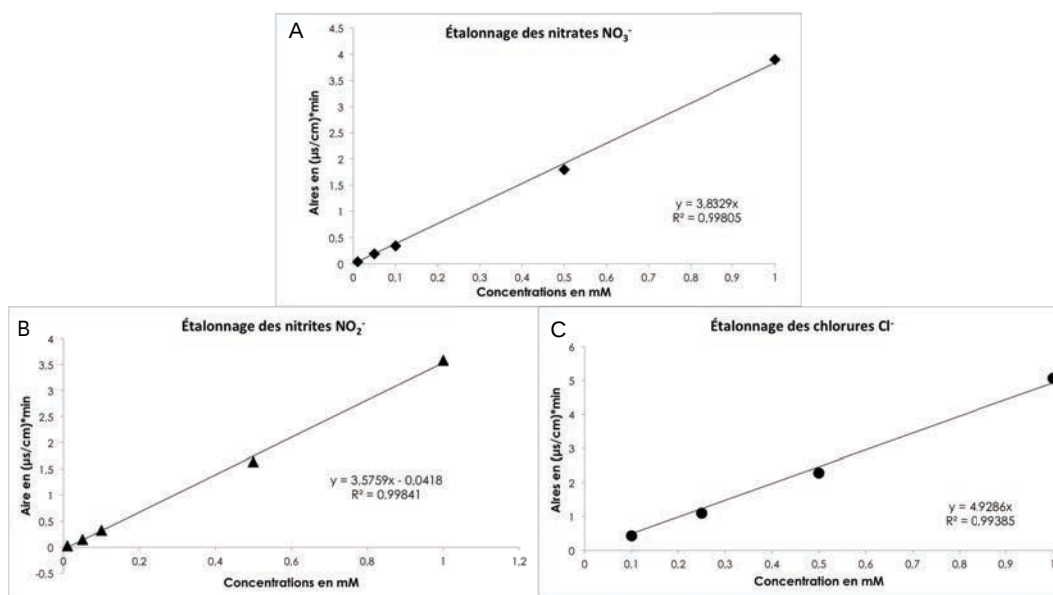


Figure 34: Droite d'étalonnage des nitrates (A), nitrites (B) et chlorures (C) par chromatographie ionique.

2.2.3. La chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse.

Afin d'identifier certains sous-produits issus de la dégradation du 4-CBA. Des analyses utilisant une chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse, appelée LC-MS, ont été réalisées. La méthode d'analyse utilisée est en tout point similaire à celle utilisée pour les analyses par HPLC, seul le détecteur est différent. On obtient dans ces conditions un chromatogramme quasi identique à celui de la HPLC (les temps de rétentions des espèces ne changent pas). Il est ainsi possible pour chaque pic observé à la HPLC, de connaître le rapport m/z du constituant et ainsi remonter à sa structure chimique. Dans le cas du 4-CBA, la présence de chlore facilite l'analyse des spectres de masses car les atomes de ^{35}Cl et de son isotope ^{37}Cl aux proportions 75/25, sont facilement identifiables. De ce fait la présence de sous-produits organochlorés est plus facilement détectée.

2.2.4. pH-métrie et conductimétrie.

Des mesures du pH de la solution ont été réalisées après chaque traitement afin de déterminer l'évolution de la concentration en espèce H^+ en fonction des différents paramètres étudiés. Des mesures de la conductivité ont également été effectuées, l'évolution de la conductivité ionique étant directement liée à la concentration des différentes espèces ioniques (cations / anions) en solution. Les deux appareils de mesures utilisés sont de marque *Mettler Toledo* avec une électrode *Inlab 413* et *Inlab 740* pour respectivement le pH et la conductivité.

2.2.5. Chromatographie en phase gazeuse (GC-FID / GC-MS).

2.2.5.1. Principe.

Le principe de la GC reste identique au principe de la chromatographie en phase liquide dans le sens où il s'agit d'une technique séparatrice. Les échantillons sont ici analysés sous forme gazeuse. Si l'échantillon est liquide initialement, il est volatilisé dans l'injecteur. L'échantillon est ensuite transporté dans la colonne chromatographique par un gaz vecteur, inerte (argon, azote, hélium). Les molécules sont séparées dans le système en fonction de deux propriétés physico-chimiques : leurs températures d'ébullitions (T_{eb}) et leurs polarités. Ainsi pour une même famille de composés, par exemple les alcanes, les temps de rétentions des molécules seront rangés dans le même ordre que les T_{eb} : Les plus basses températures d'ébullition sortiront en premières puis ensuite les plus hautes. Le gaz vecteur joue le rôle d'éluant et la température (et notamment son gradient) permet de séparer les molécules. Afin d'obtenir une bonne résolution du chromatographe, le paramètre clé est le gradient de température. Un gradient de température faible permet de bien séparer chaque produit, cependant cela peut avoir pour conséquence d'étaler le signal de chaque produit dans le temps rendant l'analyse complexe. Un fort gradient permet d'affiner les pics mais augmente le risque de chevauchement des temps de rétention de deux produits. En cas de mélange (composés de différentes familles), l'ordre n'est pas directement relié à la température d'ébullition mais au couple T_{eb} - polarité. Dans ce cas le choix de la colonne est important afin d'obtenir un chromatographe bien résolu. Un autre paramètre est la température du four où se trouve la colonne. Cette température doit être suffisamment élevée afin de permettre aux différents composés volatilisés de migrer correctement dans la colonne sans se recondenser. La température finale du four doit donc être légèrement supérieure à la plus haute T_{eb} de l'échantillon. Une forte température de four permet également de « nettoyer » la colonne d'éventuelles impuretés, cependant elle est limitée par la résistance thermique de la colonne GC (résistance thermique de la phase active). Enfin le dernier paramètre important est la température de l'injecteur, celle-ci doit impérativement être supérieure (d'au moins 5°C) à la plus haute T_{eb} contenue dans la solution. Une température d'injection trop faible limitera la volatilisation des composés contenus dans la solution [136].

2.2.5.2. Utilisation au sein du laboratoire.

Nous avons procédé à des analyses complémentaires des solutions afin d'identifier d'éventuels sous-produits visibles par chromatographie en phase gazeuse (ou GC). L'intérêt d'une GC couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) est que la fragmentation et l'identification de sous-produits est bien plus simple. La bibliothèque des spectres de masses est bien plus fournie. Cependant il est impossible d'injecter directement une solution aqueuse en GC-MS sous peine

d'endommager le détecteur. Lors de nos analyses nous avons donc utilisé deux techniques d'extraction, la SPME pour Solid Phase Micro Extraction et la SPE pour Solid Phase Extraction [137]. En amont des analyses en GC-MS, nous avons utilisé la GC couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID). Tout d'abord dans un esprit de disponibilité et d'économie : la GC-FID étant directement disponible au laboratoire, elle était donc utilisable en tout temps, la GC-MS quant à elle faisait partie d'une prestation externe. Ensuite, n'ayant pas de méthode d'analyse prédéfinie pour nos échantillons, la GC-FID nous a permis d'en développer une et de l'optimiser. Les seules différences entre les deux GC étant le détecteur (FID et MS), la méthode d'analyse développée est théoriquement transposable d'un appareil à l'autre.

Les solutions contenant du 4-CBA traité ou non traité ainsi que du 1-Heptanol, ont été analysées par GC-FID (*Varian GC-430*) à l'aide d'une colonne CP-sil 8 (légèrement polaire) de 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm . Les deux programmes d'analyses du 1-Heptanol et du 4-CBA sont détaillés dans la Table 13 ci-dessous :

Table 13: Méthodes utilisées en GC-FID pour l'analyse des solutions de 4-CBA traité et 1-Heptanol.

	Méthode 4-CBA (sous-produits)	Méthode 1-Heptanol
Gaz vecteur (nature / débit)	He (4 mL.min ⁻¹)	He (4 mL.min ⁻¹)
Détecteur (température, gaz et débits)	350°C He : 28 mL.min ⁻¹ H ₂ : 30 mL.min ⁻¹ Air : 300 mL.min ⁻¹	350°C He : 28 mL.min ⁻¹ H ₂ : 30 mL.min ⁻¹ Air : 300 mL.min ⁻¹
Température injecteur	280°C	185°C
Programme de température du four	Départ : 110°C Gradient : 20°C.min ⁻¹ Finale : 300°C Stabilisation : 5 min Temps d'analyse : 14,5 min	Départ : 50°C Gradient : 15°C.min ⁻¹ Finale : 185°C Stabilisation : 5 min Temps d'analyse : 14 min

2.2.6. Spectrophotométrie d'absorption atomique four.

Afin de mesurer les cations présents en solution (notamment lors de l'utilisation de la plaque d'écoulement en laiton), nous avons réalisé des analyses par spectrophotomètre d'absorption atomique (Figure 35). Cette technique permet de réaliser des mesures qualitatives et quantitatives en solution, un étalonnage préalable est cependant requis et l'élément recherché doit être connu. Il s'agit d'une technique d'analyse basée sur des méthodes optiques (loi de Beer-Lambert) : l'absorption de photons par des atomes à l'état fondamental. L'atome dans son état de base absorbe l'énergie lumineuse à une longueur d'onde spécifique et passe à un état d'excitation.

L'énergie lumineuse est fournie par une lampe à cathode creuse, qui émet à la longueur d'onde d'absorbance spécifique de l'élément désiré.

Le contact entre les atomes et la source lumineuse est assuré par la cellule d'absorption. Cette cellule est dans notre cas un four en graphite, l'échantillon y est introduit puis subit trois phases : le séchage, la décomposition et l'atomisation. Durant l'étape d'atomisation, le four atteint de très hautes températures (2550 °C). La lumière émise par la lampe à cathode creuse traverse le four et est captée par un détecteur à sa sortie. L'atténuation de l'intensité du rayonnement de la lampe qui traverse le tube du four en graphite, due à l'absorption par les atomes, est alors mesurée. Le détecteur mesure la quantité de lumière absorbée et le converti en signal électronique. Ce signal est ensuite traité et la quantité de l'élément considéré (c'est à dire la concentration de l'échantillon en solution) dans l'échantillon est déterminée. Cette technique utilise principalement des échantillons sous forme liquide et permet d'obtenir des limites de quantification d'élément de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$ (ou ppb dans le cas de solutions aqueuses).

Dans notre étude, les échantillons issus des traitements utilisant la plaque en laiton (Cu/Zn/Pb) ont été analysés par cette technique. Quelques échantillons utilisant la plaque en acier (Cr/Fe) ont également été analysés par cette technique mais du fait de la très faible concentration en cations (souvent inférieure à la limite de quantification), nous avons considéré que le relargage (et donc le vieillissement) de la plaque était nul.

Les analyses ont été réalisées par E. Aubry, du laboratoire BIOEMCO (UPMC, Paris) avec l'aide d'un appareil de *Thermo* (anciennement *Unicam*), modèle 989 QZ.

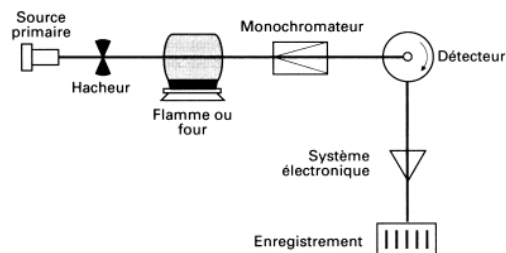


Figure 35: Principe de fonctionnement du spectromètre d'absorption atomique (source : Mines Paristech, équipe hydrodynamique et réactions).

2.3. Les outils analytiques mis en œuvre dans la phase gaz et diagnostique du plasma.

2.3.1. Analyseur d'ozone.

Un analyseur d'ozone (*ANSEROS GM-6000-pro*) a été utilisé afin de déterminer la concentration d'ozone formé par la décharge DBD. Le débit d'entrée de gaz dans l'analyseur (ici de l'air ou de

l'oxygène) a été fixé à 150-200 mL.min⁻¹. Les concentrations mesurées sont données en g_{O₃}/m³. Le principe de quantification de l'ozone repose sur l'absorption dans l'ultraviolet. Une lampe basse pression à vapeur de mercure fournit une radiation UV fixée à 253,7 nm (maximum d'absorption de O₃). Deux cuves sont utilisées : une cuve de référence et une cuve d'analyse. Les cuves sont en quartz ($\lambda_{\text{cutoff}} = 190 \text{ nm}$), de manière à ne pas absorber le rayonnement UV émis. La cuve de référence fait office de zéro d'absorbance, la totalité du rayonnement UV est récupérée. La cuve d'échantillonnage contient l'ozone à analyser, celui-ci va absorber une partie du rayonnement UV émis par la lampe. En connaissant l'absorbance de référence I_0 et l'absorbance de l'échantillon I , il est possible de remonter à la concentration en ozone par la loi de Beer-Lambert. La Figure 36 propose un schéma de l'analyseur d'ozone.

Il est nécessaire d'effectuer un « préchauffage » de l'appareil (20 min environ) afin que la lampe UV atteigne une température stable.

Au cours des mesures, l'appareil engage lui-même des auto-zéros afin de maintenir une précision sur la mesure. Ces autos-zéros automatiques ont lieu toutes les 6h ou si la différence de température du milieu avec celle du dernier auto-zéro dépasse les 4 °C.

La sortie du gaz analysé s'effectue directement à l'arrière de l'appareil. Celle-ci est munie d'un catalyseur permettant d'éliminer l'ozone résiduel. Le gaz de sortie peut donc être relâché dans la pièce sans précautions particulières.

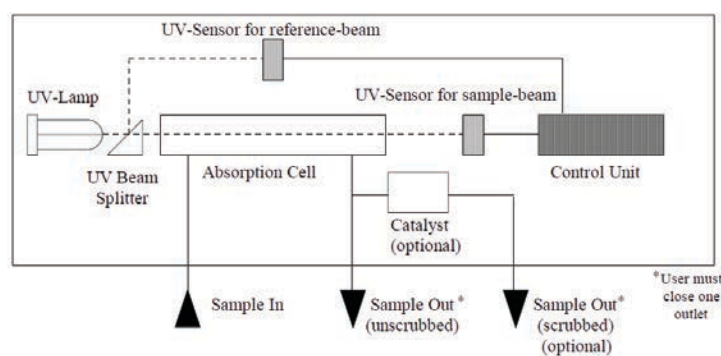


Figure 36: Schéma explicatif du fonctionnement de l'analyseur d'ozone (Source: *ANDEROS*).

2.3.2. Tubes colorimétriques d'analyse des gaz.

Des tubes colorimétriques (*Gastec*) ont été utilisés afin de mesurer les concentrations en NO/NO₂, HNO₃ ainsi que O₃. Pour cela, le tube colorimétrique est connecté à une pompe de prélèvement *Gastec* adaptée et calibrée pour pomper le même volume de gaz. Les tubes colorimétriques indiquent la concentration du gaz en ppm. Chaque tube contient un réactif spécifique qui, en présence de la molécule cible (NO+NO₂), ozone, etc., va réagir et former un produit coloré. Cependant il existe des réactions interférentes, par exemple : la mesure de l'ozone est perturbée par l'existence d'une réaction chimique entre le réactif et le NO₂. De ce fait il faut

être prudent quant à l'utilisation des tubes et la cohérence des résultats. Dans nos travaux les mesures réalisées avec les tubes *Gastec* seront considérées comme semi-quantitatives.

2.3.3. Spectrométrie d'émission optique ou OES.

Afin de réaliser un diagnostic des décharges plasmas (Glidarc et DBD) nous avons utilisé la spectrométrie d'émission optique (OES). Cette technique non invasive et facile à mettre en œuvre permet de détecter les espèces réactives d'un plasma en analysant la lumière émise par la décharge. Dans une décharge plasma, les molécules ou atomes sont excités, leur retour à l'état stable se traduit par l'émission d'un photon dont l'énergie dépend de la transition électronique mise en jeu. Ainsi il est possible, en étudiant les spectres d'émission, de remonter aux espèces présentes dans la décharge plasma. Le principe de la technique repose sur l'excitation d'une espèce atomique ou moléculaire qui se traduit par le passage d'un électron d'un niveau d'énergie inférieur (E_i) vers un niveau d'énergie supérieur (E_j). Une fois porté au niveau excité, l'électron aura tendance à retourner à nouveau, par cascade radiative, vers un niveau d'énergie inférieur (phénomène de relaxation), plus stable. Cette désexcitation donne lieu à l'émission de photons, dont les longueurs d'ondes sont caractéristiques de l'élément émetteur et des écarts d'énergie entre les niveaux. Les transitions permises entre deux niveaux sont gouvernées par les règles de sélection suivantes :

- 1) $\Delta l = \pm 1$ (moment angulaire orbital),
- 2) $\Delta J = 0 \pm 1$ (moment cinétique total : $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$)
- 3) $\Delta S = 0$ (spin total des électrons)
- 4) $\Delta L = 0 \pm 1$ (moment angulaire orbital total).

Dans nos travaux, un spectromètre d'émission optique (*Spectrapro-500i*, *Action Research Corporation*) muni d'un détecteur CCD (*Spectrum*) a été utilisé. Des mesures ont été réalisées avec un réseau 1200 et 3600 ainsi qu'une ouverture de fente variant de 10 à 100 μm . Afin de maximiser le rapport signal / bruit, chaque acquisition de spectre a été effectuée par une accumulation de 10 mesures.

2.3.4. Caméra rapide à capteur iCCD.

2.3.4.1. Principe.

Dans le cadre de l'analyse de la DBD, nous avons utilisé une caméra rapide à capteur CCD intensifié. Les capteurs iCCD (intensified Charge-Coupled Device ou en français, Dispositif intensifié à Transfert de Charge) sont formés d'une mosaïque d'un même élément semi-conducteur, sensible à la lumière. Chaque « case » de la mosaïque est nommée photosite, un capteur CCD va transformer les photons qu'il reçoit en paires électron-trou par effet

photoélectrique dans le substrat semi-conducteur. Il va ensuite collecter les électrons dans le puits de potentiel maintenu à chaque photosite. Le nombre d'électrons collectés est alors proportionnel à la quantité de lumière reçue.

À la fin de l'exposition, les charges sont transférées de photosite en photosite par le jeu de variations de potentiel cycliques appliquées aux grilles (bandes conductrices horizontales, isolées entre elles par une couche de SiO_2) jusqu'au registre horizontal. Ces charges sont alors transformées en tension par l'intermédiaire de la capacité d'une diode « flottante » ($C = Q/U$, où Q est la quantité de charge en coulombs, C la capacité en Farads et U le potentiel associé en volts). La tension est alors proportionnelle au nombre d'électrons collectés. Cette tension est ensuite filtrée à l'extérieur du CCD par un circuit à « double échantillonnage corrélé » avant d'être amplifiée et numérisée. C'est le module d'intensification (le i de $i\text{CCD}$).

Grâce à ce système il est possible d'étudier des phénomènes émettant très peu de lumière (couramment utilisé en astrophysique) mais également des phénomènes nécessitant un temps de pose très faible, ce qui est le cas des décharges plasmas à pression atmosphérique. Grâce à ce type d'outil il est possible d'obtenir des images dont le temps de pose n'excède pas la dizaine de nanosecondes.

2.3.4.2. Utilisation au sein du laboratoire.

Dans le cadre de notre étude sur la décharge DBD, nous avons pu réaliser des acquisitions avec un temps de pose minimal équivalent à un dixième de période à 2000 Hz, soit 50 μs . Des acquisitions avec un temps de pose plus long ont également été réalisées afin d'observer la potentielle homogénéité de la décharge plasma à la surface du liquide. La caméra nous a été gracieusement prêtée par le Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM). La caméra est de marque *Princeton Instrument*, modèle PI-MAX 2. Les mesures $i\text{CCD}$ ont été réalisées grâce à l'aimable collaboration du Professeur X. Duten. La Figure 37 reprend l'exemple de l'acquisition d'une décharge plasma à 2000 Hz sur acier /eau avec un temps de pose de 50 μs .

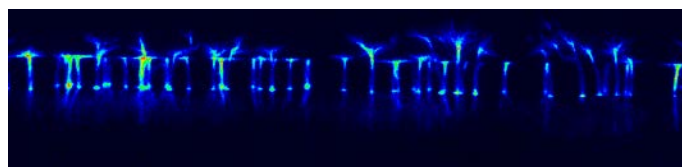


Figure 37: exemple d'acquisition d'une image de la décharge DBD par caméra $i\text{CCD}$.

2.3.5. Mesure de l'énergie de la décharge DBD par la méthode de Lissajous.

Un des autres paramètres importants à connaître dans une DBD est l'énergie consommée par période. Afin de déterminer cette énergie, nous avons utilisé la méthode utilisant la figure de

Lissajous (courbe charge-tension). Pour cela il est nécessaire de mettre en série la décharge DBD avec un condensateur de capacité C dont la valeur doit être supérieure à celle du condensateur équivalent C_{eq} du système DBD. Le circuit équivalent de mesure est détaillé en Figure 38. L'estimation de la capacité C_{eq} du condensateur équivalent au système DBD peut s'effectuer en résolvant l'équation suivante (eq.4):

$$C_{eq} = \epsilon \times \frac{S}{e} \quad (\text{eq.4})$$

où ϵ correspond à la permittivité du matériau (équivalent à la constante diélectrique), S la surface en regard des deux armatures du condensateur (dans notre cas on peut considérer la surface comme un rectangle dont la longueur est égale à celle de l'électrode, soit 61 mm et la largeur équivalente à 1/10 du diamètre de l'électrode, soit 1,7 mm) et e correspond à la distance entre les deux armatures du condensateur. Dans nos conditions il s'agit de l'espace inter-électrode du réacteur DBD, soit 2,5 mm. Dans notre estimation du condensateur C_{eq} , nous considérerons que le milieu est essentiellement constitué d'air, de ce fait la valeur de ϵ est équivalente à la permittivité du vide ϵ_0 soit $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$. Après application numérique de l'équation, nous obtenons une valeur approchée de C_{eq} égale à 0,37 pF.

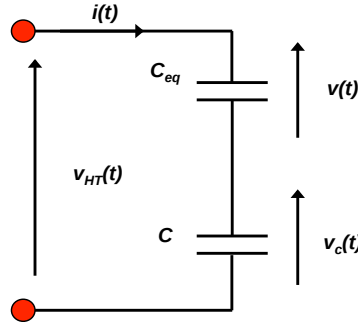


Figure 38: Circuit électrique équivalent du montage expérimental pour la mesure de l'énergie par la méthode de Lissajous.

La figure de Lissajous est obtenue en traçant l'évolution de la charge du condensateur en fonction de la tension $v(t)$. La charge mesurée par le condensateur C peut être déduite à partir de la tension $v_c(t)$.

La puissance active instantanée de la décharge est donnée par la relation suivante (eq.5) :

$$p(t) = v(t) \times i(t) = v(t) \times \frac{dq}{dt} \quad (\text{eq.5})$$

avec $v(t)$ et $i(t)$ respectivement la tension et le courant de décharge, et q la charge électrique. Comme le condensateur C est en série avec la décharge (C_{eq}), on a donc (eq.6) :

$$\frac{dq}{dt} = \frac{dq_c}{dt} = C \times \frac{dv_c}{dt} \quad (\text{eq.6})$$

v_c étant la tension aux bornes du condensateur C, celle-ci est bien inférieure à v_{HT} car C doit être bien supérieur à C_{eq} (au moins d'un facteur 1000). En respectant la loi d'additivité des tensions, on obtient donc (eq.7) :

$$v(t) = v_{HT}(t) - v_C(t) \approx v_{HT}(t) \quad (\text{eq.7})$$

La puissance instantanée du système DBD devient donc (eq.8) :

$$p(t) = v(t) \times i(t) = v_{HT}(t) \times C \times \frac{dv_C}{dt} \quad (\text{eq.8})$$

En partant de l'expression de la puissance active instantanée il est possible de calculer la puissance active, exprimée comme étant l'intégrale sur une période T, de la puissance active instantanée multipliée par l'inverse de la période. La relation est la suivante (eq.9) :

$$P = \frac{1}{T} \times \int_0^T p(t) dt = f \times \int_0^T v_{HT}(t) \times C \times dv_C \quad (\text{eq.9})$$

On en déduit donc que l'énergie consommée par période de la décharge DBD est (eq.10) :

$$E = P \times T \int_0^T v_{HT}(t) \times C \times dv_C = C \times \int_0^T v_{HT}(t) \times dv_C \quad (\text{eq.10})$$

L'intégrale de l'équation ci-dessus correspond à la surface entourant la figure de Lissajous. En calculant la surface de la figure de Lissajous il est donc possible de connaître l'énergie consommée par période. Puisqu'il y a deux décharges (respectivement en alternance positive et négative) durant une période, la quantité d'énergie calculée par cette méthode est la somme de l'énergie consommée par les deux décharges. **Il est important de spécifier que les tensions v_{HT} et v_c affichées sur l'oscilloscope, sont mesurées par des sondes munies d'un diviseur de tension. Il est donc impératif de multiplier la tension affichée par les facteurs de division des sondes respectivement de 2000 et 1000 pour la haute tension v_{HT} et la tension aux bornes du condensateur v_c .**

Afin de déterminer la bonne valeur du condensateur à utiliser, nous avons effectué plusieurs mesures avec des condensateurs de capacités différentes. Le condensateur idéal a été choisi dans la gamme de capacité où l'énergie mesurée est stable (i.e est indépendante de la valeur de la capacité). Nous avons établi des courbes de tendances montrant l'évolution de l'énergie du système en fonction de la capacité C du condensateur. La Figure 39 montre cette évolution.

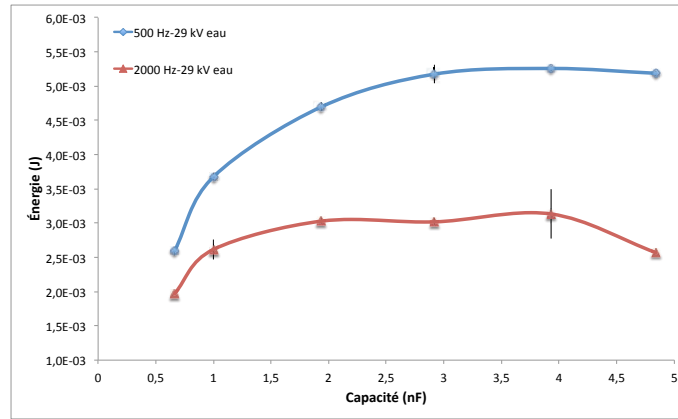


Figure 39: Évolution de l'énergie mesurée en fonction de la capacité du condensateur. Conditions expérimentales : 29 kV, 500 et 2000 Hz sinusoïdale, $Q_{\text{eau}} = 190 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, présence d'eau, espace inter-électrode : 2,5 mm.

Comme on le constate sur la figure ci-dessus, la valeur en énergie a tendance à se stabiliser pour une gamme de capacités s'étalant de 2 à 5 nF. Dans ces conditions un condensateur d'une capacité de 3 nF a été choisi pour la suite des expériences.

Un programme sous *Labview*® a été développé au sein du laboratoire LGPPTS par l'intermédiaire de B. Pelat et de D. Gumuchian afin de calculer de manière automatique l'aire de la figure de Lissajous et la valeur de l'énergie de la décharge correspondante. Cette valeur correspond à la moyenne de l'énergie calculée sur 100 périodes, c'est à dire 100 figures de Lissajous. Les facteurs correctifs des différentes sondes (i.e diviseurs de tension) sont intégrés dans le calcul final de l'énergie et de la puissance absolue du système. Grâce à ce système il a été possible de suivre l'énergie du système tout au long du traitement.

3. Protocole expérimental mis en œuvre dans les expériences de dépôt de couche mince DLC par PECVD.

3.1. Préparation des échantillons.

Dans le cadre des dépôts de couches minces DLC, nous avons utilisé deux types de substrat : du silicium et de l'acier 316L. Le problème majeur du DLC est son adhérence à la surface du substrat. Il est aujourd'hui clairement établi que la présence de Si en surface améliore grandement l'adhérence et la cohésion du dépôt à la surface du matériau [100]. De ce fait, l'utilisation de silicium comme témoin nous a permis dans un premier temps d'évaluer les paramètres clés du dépôt comme la pression de travail, le mélange de précurseur et la tension de biais. Puis dans un second temps, il nous a été utile afin de déterminer les causes des différents problèmes rencontrés (absence de dépôt en surface de l'acier, délamination post remise à l'atmosphère, etc.). Avant les étapes de dépôt, chaque substrat a subi une ou plusieurs étapes de prétraitement.

3.1.1. Nettoyage des échantillons.

Les échantillons de silicium et d'acier 316 L ont été nettoyés de la manière suivante : ils sont trempés dans 3 types de solvants différents sous ultrasons durant 10 min puis séchés à l'air comprimé entre chaque bain. Le premier bain est effectué dans l'acétone, le second dans l'eau déionisée puis enfin dans le méthanol. L'objectif de ces bains (surtout dans le cas de l'acier 316L) est d'éliminer les traces de graisses d'usinage ou les contaminations organiques dues aux transports et stockages des matériaux.

3.1.2. Electropolissage.

Après l'étape de nettoyage aux solvants, les échantillons de silicium sont prêts à être utilisés. Le cas des substrats en acier 316 L est plus complexe. En effet, l'équipe du Professeur D. Mantovani en travaillant sur le dépôt de couche fluorocarbonée au LBB a démontré que la présence d'une forte couche d'oxyde (céramique) était néfaste à la formation d'un film polymère stable et qu'elle pouvait être la cause de phénomènes de corrosion post-dépôt [138]. Ils ont donc développé un système d'électropolissage (Figure 40) afin de réduire et lisser la couche d'oxyde formée en surface de l'acier. Le but de cette étape est donc de réduire la rugosité de la surface et de la passiver, en la rendant plus homogène et uniforme. L'électropolissage est effectué en immergeant l'échantillon dans un mélange de 50% V/V de glycérol (99+%), 35% V/V d'acide phosphorique (85%) et 15% V/V d'eau déionisée, chauffé à 90°C. Entre les deux électrodes (échantillon : anode et référence : cathode), distantes de 7 cm, on impose un courant de 1,5 A durant 3 min. Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau déionisée et séchés à l'air comprimé.

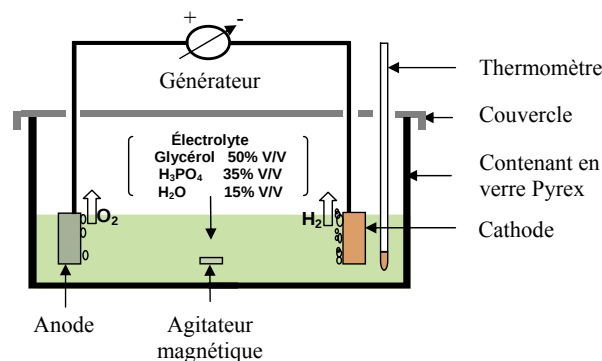


Figure 40: Schéma de la cellule d'électropolissage (LBB-U. Laval).

3.1.3. Bain d'acides.

Après cette étape d'électropolissage, les échantillons d'acier subissent un bain d'acides. Les échantillons électropolis sont trempés durant 30 secondes dans une solution d'acides sous agitation chauffée à 50°C. La solution d'acides utilisée est composée de 10% V/V d'acide nitrique

concentrée à 70%, 2% V/V d'acide fluorhydrique concentrée à 50% et 88% V/V d'eau déionisée. Ce type de traitement permet d'éliminer de la surface tous les contaminants encore présents (contaminants organiques, inorganiques comme certains phosphates issus de l'électropolissage, oxydes) et d'exposer une surface « fraîche ». Cette dernière est cependant immédiatement réoxydée au contact avec l'air : une nouvelle couche d'oxyde, mince et homogène est alors formée.

3.2. Protocole de dépôt DLC utilisé au sein du LBB-U.Laval.

Après l'étape de prétraitement des échantillons, ceux-ci sont introduits dans la chambre du réacteur plasma PECVD. La pompe mécanique primaire est alors démarrée afin d'obtenir le vide primaire (environ 2 Torr). Quand la pression désirée est atteinte, la pompe turbo est alors démarrée à la fréquence maximale autorisée (963 Hz). Le pompage du vide secondaire dure en moyenne 1h afin d'obtenir un vide résiduel de l'ordre de 10^{-6} Torr. Le vide résiduel atteint, les différentes étapes du processus de dépôt peuvent être effectuées. La Table 14 résume ces différentes étapes.

Table 14: Paramètres de traitement plasma lors des différentes étapes de dépôt DLC.

Etape	Gaz plasmagène (débit sccm) (Standard Cubic Centimeter per Minute)	Puissance (W)	Pression dans la chambre (mTorr)	Durée (min)	Tension de biais (volts)
Nettoyage	Ar (16) / O ₂ (4)	150	50	15	Non
Etching Ar	Ar (20)	100	50	25	Oui (-100)
Etching H ₂	H ₂ (10)	100	50	15	Oui (-150)
Dépôt DLC	CH ₄ (7) / H ₂ (28)	130	10	variable	Oui (variable)

Les différents objectifs de chaque étape ont préalablement été décrits dans le chapitre I.

3.3. Les outils analytiques mis en œuvre dans l'étude des dépôts.

3.3.1. Ellipsométrie.

Afin d'évaluer l'épaisseur des couches minces de DLC réalisées par plasma PECVD, nous avons utilisé un ellipsomètre (*HORIBA Jobin Yvon*) muni d'un spectromètre *iHR320*. De manière très simplifiée, le principe de fonctionnement de l'ellipsomètre est basé sur le changement de polarisation de la lumière lorsqu'elle est réfléchi sur une surface. Un faisceau lumineux dit faisceau incident est polarisé linéairement à l'aide d'un polariseur. Une partie de ce faisceau est absorbée par la surface (faisceau absorbé) alors qu'une autre est réfléchi sur l'échantillon, on l'appelle le faisceau réfléchi. La réflexion et l'absorption de ce faisceau sur la surface du matériau vont modifier son état de polarisation. Le faisceau réfléchi passe ensuite dans un analyseur puis est conduit à l'aide d'un miroir vers une fibre optique reliée à un spectromètre. C'est grâce à ce

principe que découle la très grande sensibilité de la mesure ainsi que la large gamme d'applications. L'ellipsomètre ne mesure donc que deux paramètres : l'état de polarisation du faisceau lumineux et l'intensité du rayonnement réfléchi. Les paramètres physiques de l'échantillon analysé comme l'indice de réfraction ou l'épaisseur de la couche mince sont issus de modèles mathématiques d'interactions onde-matière. La Figure 41 schématise le principe de fonctionnement de l'ellipsomètre.

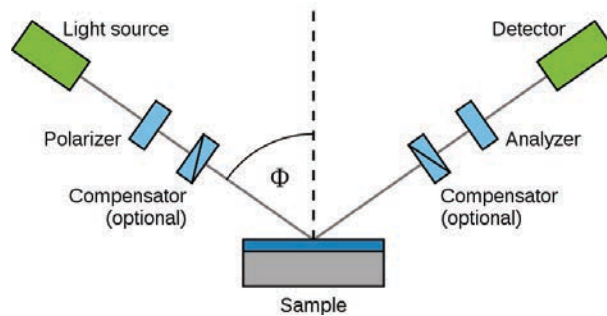


Figure 41: principe de fonctionnement d'un ellipsomètre.

Dans nos travaux sur l'étude des couches de DLC sur substrat acier et silicium, nous avons utilisé un modèle double couche suivant le schéma suivant (Figure 42) : 1^{ère} couche correspondant au substrat (Silicium ou acier 316L), 2^{ème} couche correspondant au dépôt DLC-TI (bibliothèque des modèles du logiciel *Deltapsi 2*). La première couche, ou référence, est réalisée en effectuant une mesure d'un substrat vierge (Si ou acier 316L). Afin de faciliter les calculs du simulateur qui cherche les meilleurs paramètres permettant de caler le modèle utilisé avec la réalité de la mesure, il est possible de limiter la plage des épaisseurs considérées. Dans nos travaux nous avons limité les épaisseurs obtenues comme étant inférieures au micromètre : soit de 100 Å à 10 000 Å.

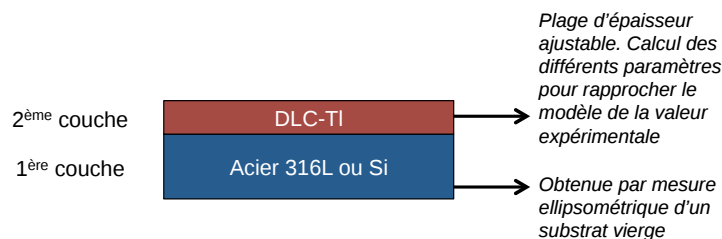


Figure 42: Modèle double couche utilisé lors des mesures ellipsométriques des dépôts DLC.

3.3.2. Spectrométrie photoélectronique X.

La spectrométrie photoélectronique X permet de déterminer la composition d'une couche dans ses premiers nanomètres. C'est donc une technique adaptée à l'étude des couches minces déposées par plasma. Un canon électronique vient bombarder une cible métallique (cathode en aluminium ou magnésium) afin d'en exciter les atomes. Lors du retour à un état stable, les atomes vont alors émettre un photon d'énergie correspondant à la différence d'énergie entre l'état excité et l'état stable. L'énergie et la nature des photons sont donc dépendantes de la nature de la cathode, celle-ci peut être en aluminium (monochromatique) ou magnésium (polychromatique)

d'énergies respectives 1486,6 eV et 1253,6 eV. Ce rayonnement de photons X est alors dirigé vers la surface du matériau. Lors du bombardement de la surface par les rayons X, les atomes sont ionisés par effet photoélectrique. L'énergie du rayonnement X est de l'ordre de l'énergie d'ionisation des électrons de cœur. C'est donc essentiellement les électrons des couches internes de l'atome qui sont expulsés. Le principe de la spectrométrie photoélectronique X est résumé sur la Figure 43.

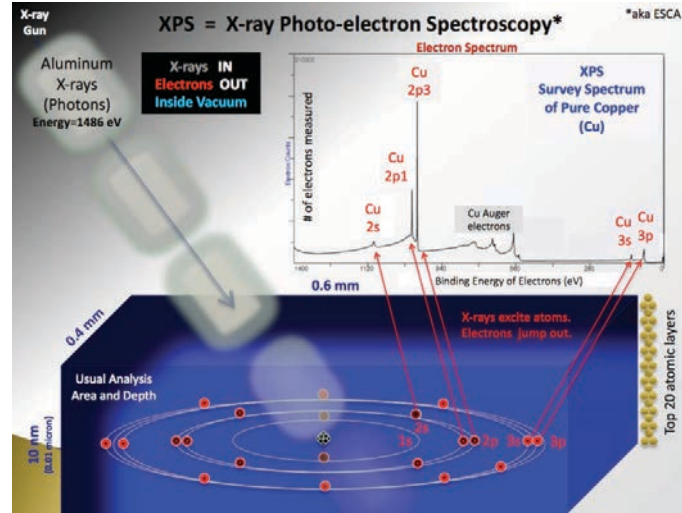


Figure 43: Principe de fonctionnement de la spectroscopie photoélectronique par rayons X.

L'énergie cinétique des électrons $E_{\text{cinétique}}$ est directement mesurée et, par simple calcul, il est possible de remonter à l'énergie de liaison caractéristique de l'atome par la relation d'Einstein (eq.11) :

$$E_{\text{liaison}} = h\nu - (E_{\text{cinétique}} + \phi) \quad (\text{eq.11})$$

où l'énergie du photon $h\nu$ dépend de la source (Al ou Mg) et Φ dépend du spectromètre (énergie nécessaire pour extraire l'électron du vide, cette énergie peut être considérée comme négligeable)

La spectrométrie photoélectronique par rayons X fonctionne selon deux modes de résolution : balayage (basse résolution) et haute résolution. Le mode balayage (ou survol) permet de remonter aux concentrations relatives des espèces dans la couche. Le spectromètre balaye toute la plage énergétique des électrons (de 0 à 1400 eV) (Figure 44). Il en résulte un spectre caractéristique des atomes présents en surface du matériau. Il est alors possible, en connaissant les coefficients correcteurs (coefficients d'émission des atomes), de remonter à la concentration relative atomique de la couche étudiée. Le second mode est la haute résolution, le spectromètre travaille sur une faible plage d'énergie, typiquement une dizaine d'électronvolts, ce qui augmente la résolution du signal. Un spectre haute résolution permet d'identifier et de quantifier les liaisons chimiques entre atomes (Figure 45). Pour exemple, une bande du carbone à 285 eV correspondra principalement à des liaisons C-C alors qu'une bande à 288 eV correspondra plus à des liaisons type C-O, C=O.

Les bandes de l'atome sont plus ou moins déplacées (on parle aussi de *shift*) en fonction de l'électronégativité de l'atome voisin. Si l'électronégativité de l'atome voisin est plus grande, la bande est déplacée vers les hautes énergies, si elle est plus faible, vers les basses énergies. Les principales énergies de liaisons que nous étudierons sont regroupées dans la Table 15. Il est important de signaler que cette technique ne permet de détecter que des éléments dont le nombre Z est égal ou supérieur à 3 (à partir du Lithium).

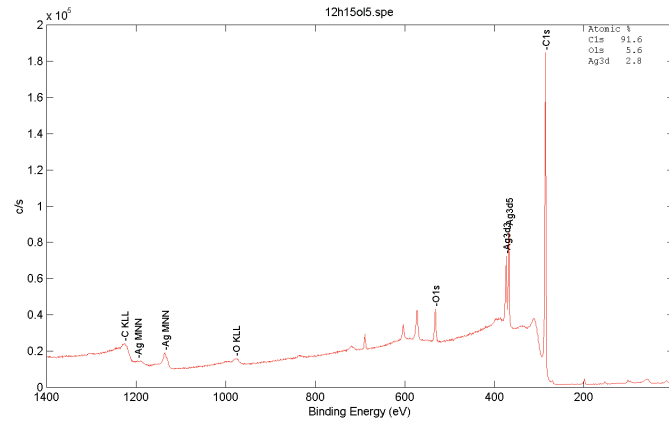


Figure 44: Exemple de survol en XPS. Échantillon Ag-DLC sur acier.

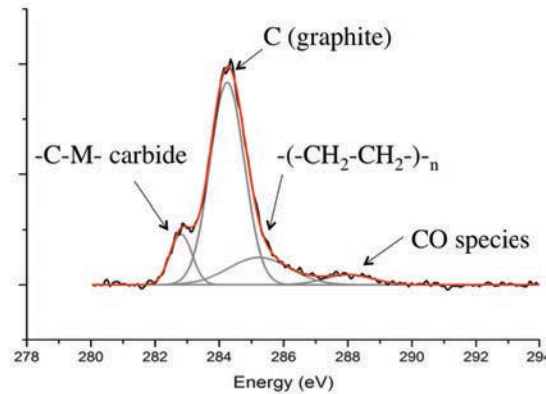


Figure 45: exemple d'un spectre haute résolution du carbone par spectroscopie XPS.

Table 15: Principales énergies de liaisons considérées dans les analyses XPS.

Atome	Liaison	Énergie de liaison (cathode Ka Al) (eV)
Carbone	Survol 1s	284,8
	C-C	285
	C-OH / C-O	286
	C=O	288
	C-Si	282,4-282,8
Oxygène	Survol 1s	531
	O-C	532,5
	O=C	531
Argent	Survol 3d	368 eV

3.3.3. Microscopie électronique à balayage.

Cette technique non destructive, dont le principe est basé sur l'interaction électrons-matière, permet d'obtenir des images en 2D ou 3D des matériaux. Cette technique utilise l'émission d'électrons secondaires ou rétrodiffusés par le matériau et permet de voir les contrastes de composition chimique du matériau en plus de sa morphologie. Elle est considérée comme non destructive car elle n'altère pas ou très peu l'échantillon. Cependant, il est souvent nécessaire d'effectuer un dépôt d'une fine couche de matière conductrice (carbone ou or par exemple) afin d'améliorer les propriétés électriques de l'échantillon. De ce fait, l'échantillon ne peut être réutilisé par la suite pour des analyses de composition de surface par exemple.

3.3.3.1. Principe.

Un faisceau incident d'électrons balaie la surface de l'échantillon en donnant naissance à un spectre de particules ou rayonnements : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger ou rayons X. Plus spécifiquement les électrons secondaires sont formés lors d'un choc entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon : un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome, provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier. Ces électrons ont généralement une faible énergie (environ 50 eV) et proviennent des couches superficielles des échantillons (les 10 premiers nanomètres environ). Ces électrons permettent d'obtenir des informations sur la topographie des échantillons. Les électrons rétrodiffusés eux sont dus à la diffusion inélastique des électrons du faisceau incidente suite à leur interaction avec les noyaux des atomes de l'échantillon. Ces électrons, possédant une énergie plus élevée (jusqu'à 50 keV) comparée aux électrons secondaires, proviennent d'une profondeur plus importante de l'échantillon. Ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon : les atomes les plus lourds (ceux ayant un nombre important de protons) réémettront plus d'électrons que les atomes plus légers. Cette particularité est utilisée pour l'analyse en électrons rétrodiffusés. Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillantes que les autres : c'est le contraste de phase. Cette méthode permet de mesurer l'homogénéité chimique d'un échantillon et d'effectuer une analyse qualitative.

3.3.3.2. Utilisation au sein du laboratoire.

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée au cours de cette étude afin d'évaluer la morphologie des échantillons, ainsi que la présence de micro-défauts (zones de fort stress, délaminations) au sein de la couche. Pour les analyses des échantillons, un microscope *Zeiss ULTRA 55* équipé d'un canon d'émission d'électrons à effet de champ assisté thermiquement a été utilisé. Cet appareil, disponible au sein du Laboratoire Interfaces et Systèmes

Electrochimiques (LISE) de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris, France), permet d'obtenir des images avec une résolution pouvant aller jusqu'au nanomètre. Le canon à émission de champ utilise une cathode métallique en forme de pointe très fine et applique une tension de l'ordre de 2 à 7 kV entre la pointe et l'anode. Cela permet la production d'un champ électrique très intense (environ 10^7 V.cm^{-1}) à l'extrémité de la cathode (pointe). Les électrons sont alors extraits de la pointe par effet tunnel. Le principal avantage des canons à émission de champ est une brillance théorique (rapport du courant émis par la source au produit de la surface de la source par l'angle solide) très élevée ainsi qu'une meilleure maîtrise de la stabilité de l'émission.

3.3.4. Microscopie à Force Atomique ou AFM.

La Microscopie à Force Atomique ou AFM permet d'étudier la topographie des surfaces avec une sensibilité pouvant atteindre la résolution atomique. Le principe de fonctionnement est basé sur la mesure des forces d'interactions entre une pointe sonde de très petite dimension (rayon de courbure d'environ 10 nm) et la surface de l'échantillon. Les forces mises en jeu sont de type Van der Waals, répulsives à très courte distance (répulsions électrostatiques des nuages électroniques) et attractives à plus longue portée (1-10 nm) auxquelles peuvent s'ajouter d'autres types de forces comme les forces électrostatiques, capillaires ou l'adhésion moléculaire. D'un point de vue expérimental, la pointe est solidaire d'un micro-levier (cantilever) et est approchée au voisinage de la surface. Les déflexions du levier, induites par les forces s'exerçant entre la pointe et la surface, sont détectées par la mesure du déplacement d'un spot laser sur un photo-détecteur (Figure 46). La pointe (ou l'échantillon selon les montages expérimentaux) est déplacée à l'aide d'un système de céramiques piézo-électriques qui permet d'ajuster la distance pointe-surface (hauteur z) et de positionner la pointe dans un plan (x, y) parallèle à la surface.

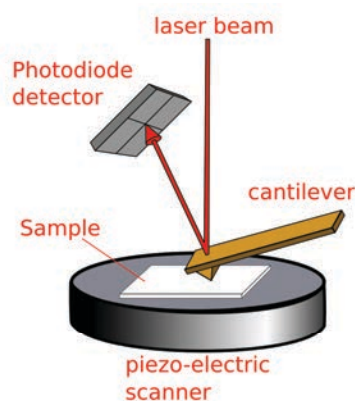


Figure 46: principe de fonctionnement de la pointe AFM (Source *FreeSBI*).

Deux modes de mesure peuvent être utilisés :

- En mode contact : la pointe est amenée en contact avec la surface. La pointe balaie ensuite la surface en maintenant une déflexion constante du levier. Les images de la

topographie sont obtenues en enregistrant les déplacements verticaux (z) de la pointe en fonction de sa position (x, y) sur la surface. On distingue un mode contact intermittent (Tapping Mode) pour lequel l'amplitude de l'oscillation est ajustée de façon à réaliser un contact pointe-surface intermittent, et un mode non contact vibrant où on sonde les forces de Van der Waals à longue portée.

- En mode oscillant : le levier est mis en oscillation au voisinage de sa fréquence de vibration propre. La topographie de la surface est obtenue en mesurant les variations d'amplitudes ou de fréquences de l'oscillation lors du balayage de la pointe sur la surface. Les modes oscillants permettent de réduire les contacts pointe-surface, et donc limiter l'endommagement de la pointe ou de la surface. Ces modes sont généralement utilisés pour l'imagerie des surfaces molles, d'objets en interaction faible avec la surface ou pour éviter la dégradation de la pointe lors de l'imagerie de surfaces dures.

3.3.5. L'angle de contact.

Une des caractéristiques du vieillissement d'un dépôt sur une surface est la modification de ses propriétés hydrophile / hydrophobe. La technique de l'angle de contact est couramment utilisée pour identifier les propriétés de mouillabilité de l'extrême surface d'un matériau (quelques Angströms). Une mesure par angle de contact est donnée par l'angle tangent que fait une goutte d'un liquide avec une surface solide. Cette mesure permet d'évaluer la tension à l'interface solide-liquide aussi appelée énergie de surface. La forme d'une goutte à la surface d'un solide est contrôlée par trois paramètres (Figure 47) : (i) la tension interfaciale solide-liquide (γ_{SL}), (ii) la tension interfaciale solide-vapeur (γ_S) et (iii) la tension interfaciale liquide-vapeur (γ_L).

Ces trois grandeurs sont reliées par l'équation de Young : $\gamma_S - \gamma_{SL} = \gamma_L \cdot \cos\theta$

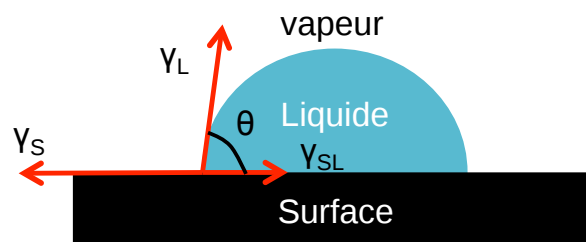


Figure 47: Force régissant l'équilibre d'une goutte posée sur une surface.

L'angle ainsi mesuré donne l'information sur le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface : une valeur faible de l'angle de contact ($\theta < 90^\circ$) indique une surface mouillable donc hydrophile, tandis qu'une grande valeur ($\theta > 90^\circ$) indiquera un matériau peu mouillable, donc hydrophobe.

3.3.6. Voltammétrie.

Les dépôts à base de DLC étant censés montrer une résistance à la corrosion plus importante que celle de l'acier, nous avons cherché à quantifier cette valeur par voltamétrie. Pour cela, il existe un appareil que l'on nomme un potentiostat qui permet d'appliquer un potentiel à un système et de mesurer le courant résultant. Grâce à cet appareil, il est possible d'imposer et d'accélérer certaines réactions d'oxydo-réductions et ainsi remonter au « potentiel et courant de corrosion ». Son intérêt principal est sa rapide mise en œuvre. En effet, dans le cas d'un matériau très résistant à la corrosion, il est parfois nécessaire d'attendre plusieurs mois avant d'observer un début de corrosion.

Le montage voltammétrique est en deux parties : (i) une cellule d'analyse, siège de l'expérience et (ii) un potentiostat pour modifier la tension appliquée.

Dans la cellule d'analyse il y a trois électrodes (Figure 48) :

- une électrode de travail : la réaction de transfert d'électrons a lieu à sa surface. C'est dans notre cas le matériau à tester : **les dépôts à base de DLC sur substrat d'acier 316L**.

- une électrode de référence : Elle possède un potentiel spécifique et constant ce qui permet d'appliquer un potentiel défini avec précision à l'électrode de travail. Le potentiostat ne permettant que d'imposer une différence de potentiel entre les deux électrodes (travail et référence), l'électrode de référence est donc très importante pour la précision de la mesure. Dans notre étude **l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (ECS, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$) dont le potentiel E_{ECS} est égal à 241 mV**.

- Une contre-électrode : Elle permet d'assurer le passage du courant dans la cellule ainsi que la mesure. Ici la contre-électrode est double et est constituée de deux tiges de carbone graphite.

Enfin en dernière partie on retrouve dans la cellule la solution électrolytique. Elle permet d'assurer le flux de courant entre les différentes électrodes par transport des ions. Elle permet également de simuler le milieu corrosif dans lequel le matériau (dépôt DLC) est potentiellement utilisable. Dans le domaine des biomatériaux par exemple, il s'agit généralement de milieux simulant les fluides corporels comme la solution de *Hank* ou de *Ringer*. Dans nos expériences nous avons utilisé **une solution à base de PBS (Phosphate Buffered Saline, composition donnée dans la Table 16)**. Nous avons choisi le PBS car dans le cadre du projet plus vaste du DLC à l'Université Laval (M. Cloutier), une des applications concerne les biomatériaux. Une solution d'eau déionisée a été testée mais, ne contenant pas d'ions, le passage du courant était rendu quasiment impossible et de ce fait l'expérience ne pouvait être réalisée.

Le potentiostat que nous avons utilisé au cours de nos expériences est de marque *Princeton Applied Research*, modèle *VersaSTAT 3*.

Table 16: Composition du système de voltammétrie et du milieu corrosif.

Composant	Nature
Électrode de travail	Dépôts DLC sur SS 316 L
Électrode de référence	Calomel saturé
Contre-électrode (x2)	Graphite
Solution électrolytique	PBS (NaCl : 8 g.L^{-1} ; KCl : $0,20 \text{ g.L}^{-1}$; $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $1,78 \text{ g.L}^{-1}$; KH_2PO_4 : $0,27$; pH : $7,4$

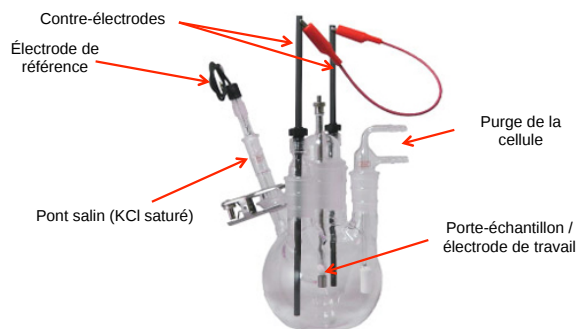


Figure 48: Composition de la cellule de voltammétrie.

Chapitre III : Étude de l'influence de la décharge plasma sur l'efficacité du procédé.

Introduction du chapitre III.

Ce chapitre est composé de deux parties : la première partie concerne principalement le diagnostic de la phase gaz des décharges plasmas Glidarc et DBD. Dans cette partie des mesures qualitatives des espèces excitées par spectroscopie d'émission optique (OES) et des mesures quantitatives des espèces stables par spectroscopie UV et colorimétrie ont été réalisées. Une étude spécifique de la décharge Glidarc, sur la distance optimale entre la buse du plasma et le film liquide, est également présentée dans cette partie. La seconde partie présente une étude comparative des deux décharges dans la dégradation d'un polluant modèle, le 4-CBA. Cette étude est essentiellement consacrée aux processus ayant lieu en phase liquide. Les résultats de cette étude ont fait l'objet d'un article paru dans une revue à comité de lecture nommée « *Chemical engineering and processing : Process intensification* ». La seconde partie de ce chapitre correspond donc au contenu de cet article, mis en forme pour les besoins de la thèse.

1. Résultats préliminaires.

1.1. Étude des espèces actives générées par les décharges Glidarc et DBD.

1.1.1. Mesure qualitative des espèces excitées par spectroscopie d'émission d'optique.

1.1.1.1. Décharge Glidarc.

En prélude des analyses en phase liquide, une étude sur les espèces présentes dans la décharge Glidarc a été menée. Afin de déterminer les différentes espèces excitées présentes en phase gaz lors de la décharge, une étude par spectrophotométrie d'émission optique (OES) a été réalisée. Dans cette étude, la fibre optique a été focalisée autant que possible au centre de la langue du plasma Glidarc, c'est-à-dire à environ 2 cm de la buse. Le centre a été choisi afin d'être le plus représentatif des espèces présentes en phase gazeuse. L'analyse a été effectuée dans l'air ambiant sans contact avec un liquide. La littérature [57,67,139] a d'abord été étudiée afin de déterminer les potentielles espèces produites par la décharge plasma. Les résultats obtenus par l'expérience ont ensuite été comparés à cette littérature.

Tu et al. [67] ont réalisé une étude par spectroscopie OES d'une décharge de type Glidarc avec comme gaz vecteur un air sec et un air humide. Les résultats de l'étude montrent qu'en fonction des conditions (air sec et air humide), les intensités des espèces présentes dans la décharge plasma sont différentes. La présence d'air humide augmente la concentration d'espèces comme $\text{HO}^\bullet$ et donc le signal correspondant. Ainsi ils ont détecté 5 types d'espèces : tout d'abord les $\text{HO}^\bullet$ avec

les transitions $A\ ^2\Sigma \rightarrow X\ ^2\Pi$ ($v' : 0 ; v'' : 0$) dont la gamme spectrale est comprise entre 305 et 320 nm. Il y a ensuite N_2 dans le second système positif, transition $C\ ^3\Pi_u \rightarrow B\ ^3\Pi_g$ dont la gamme spectrale est comprise entre 300 et 400 nm, les raies associées au premier système négatif $N_2^+ B\ ^2\Sigma_u^+ \rightarrow X\ ^2\Sigma_g^+$ sont très faibles. Les raies observées entre 200 et 300 nm sont attribuées à NO dans le système γ , transition $A\ ^2\Sigma^+ \rightarrow X\ ^2\Pi$. Ils observent également les raies atomiques de l'oxygène à 777 et 846 nm. Enfin, ils observent également les raies d'émission associées à l'aluminium qui est le matériau utilisé pour leurs électrodes. Si nous faisons le parallèle avec notre système, nous devrions observer des raies correspondant au matériau de nos électrodes, le tungstène W à 400,8 nm.

Par l'analyse du spectrographe balayant la plage de longueur d'onde 190 à 900 nm, il a été possible d'identifier quatre zones distinctes (Figure 49). La première zone s'étend de 230 à 305 nm et correspond aux bandes associées aux espèces azotées type NO. Entre 270 et 300 nm cependant, la littérature n'est pas claire, ici les raies seraient associées à plusieurs espèces comme O_2^+ , CO ou encore N_2 . De part sa complexité celle-ci ne sera pas exploitée au cours de notre étude. La seconde zone s'étend de 305 à 325 nm, c'est principalement la zone des bandes d'émission du radical $HO^\bullet$. La troisième s'étend de 325 à 340 nm et correspond une nouvelle fois aux espèces azotées. Enfin la dernière zone, aux alentours de 760 nm correspond aux bandes de l'oxygène. Les bandes relatives au tungstène W sont absentes. Ce résultat est surprenant car l'érosion des électrodes ne peut être évitée. L'absence de ces bandes peut s'expliquer par une faible concentration en tungstène dans la phase gaz (rapport signal/bruit trop faible) ou une énergie de décharge insuffisante pour exciter le tungstène. Une autre explication serait que, du fait du positionnement de la fibre au centre de la décharge, il soit impossible d'observer ces bandes alors qu'il pourrait être possible de les observer en positionnant la fibre optique au plus près des deux électrodes là où l'arc électrique est créé.

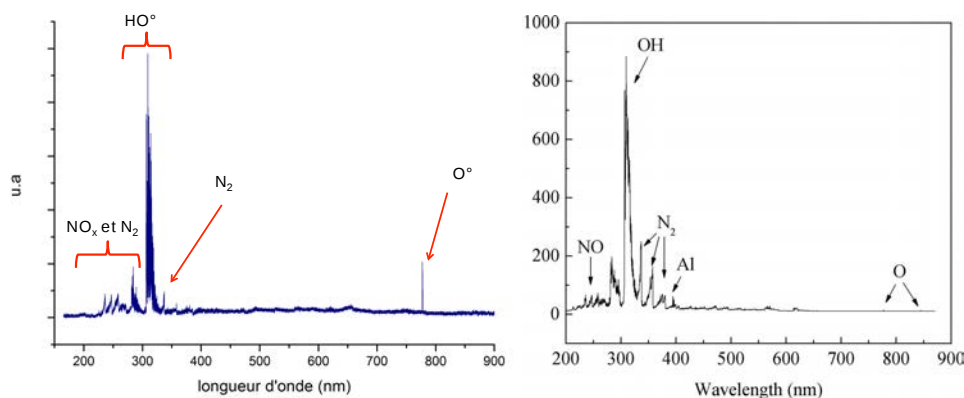


Figure 49: Spectrographe global (190-900 nm) de la décharge Glidarc en conditions sèches. (ouverture de la fente : 10 μ m, temps d'exposition 1s, nombre d'accumulation : 10, réseau : 1200) (gauche) et spectrographe global d'un plasma glidarc dans l'air (Tu et al.) [67] (droite).

Nous avons ensuite cherché à déterminer les raies et les transitions associées qu'il nous était possible d'observer. Pour cela nous avons utilisé le livre de Pearse et Gayton [140] et sélectionné les raies potentielles en fonction de leurs intensités relatives (qui varie de 0 à 10, 10 étant très intense). La Table 17 regroupe les raies potentielles de chaque espèce ainsi que la transition et l'intensité relative associée. Enfin une colonne signale si celle-ci est observée ou non.

Table 17 : Comparaison entre les raies expérimentales observées par OES et la littérature.

Molécule	Longueur d'onde de la raie (nm)	Système			Intensité relative (sans unité)	Observation	Littérature [57,67,139]
		Transition électronique	v'	v''			
N ₂	337,1	C ³ Π → B ³ Π	0	0	10	oui	oui
	357,7		0	1	10	non	non
	375,5		1	3	10	non	non
NO (double raie)	226,9/226,2	A ² Σ ⁺ → X ² Π	0	0	8	non	non
	237,0/236,3		0	1	10	oui	oui
	247,9/247,1		0	2	10	oui	oui
	259,6/258,7		0	3	9	oui	oui
OH	306,3	A ² Σ → X ² Π	0	0	10	oui	oui
	306,7						
	307,8						
	308,9						

De manière générale, les raies identifiées au cours de l'expérience OES sur le Glidarc sont également observées dans la littérature. Il est donc possible de considérer que la décharge plasma utilisée dans le cadre de l'expérience produit des espèces similaires aux autres systèmes de la littérature, c'est-à-dire des espèces oxydantes comme HO•, O• et des espèces azotées (NO).

1.1.1.2. Décharge DBD.

À cause de contraintes techniques liées au bâti expérimental de la décharge DBD comme la faible distance (gap) séparant l'électrode haute tension et la masse (2,5 mm) et la difficulté d'accès à la décharge, les mesures par spectroscopie OES n'ont pu être réalisées sur la décharge DBD dans l'air. Cependant si l'on se base sur la littérature les principales raies observées dans la phase gaz appartiennent à N₂ dans le 1^{er} système négatif (B²Σ_u⁺ → X²Σ_g⁺) et le 2nd système positif (C ³Π → B ³Π) [141–143] (Figure 50). On remarque ici que le radical hydroxyle est absent. Ceci peut s'expliquer si l'humidité relative de l'air est faible voir nulle (air séché au préalable par exemple), cependant il s'agit dans ces études d'air ambiant et donc contenant une certaine humidité relative. Dans l'étude de Baroch et al. [82] le système utilisé est presque comparable au nôtre car il s'agit

d'une décharge DBD au dessus d'un film liquide d'eau, contrôlé par un matériau poreux. Dans cette étude également, les radicaux hydroxyles ne sont pas observés malgré le fait que la décharge ait lieu au-dessus d'un film d'eau. Les auteurs Matsui [144] et Katayama [145] ont démontré par des mesures OES et LIF que dans certaines conditions (néon + vapeur d'eau), les radicaux hydroxyles pouvaient être formés mais non-excités, l'énergie du système étant insuffisante pour atteindre les niveaux d'énergies rotationnelles (à 308,9 nm par exemple). L'absence de radicaux hydroxyles sur le spectre d'émission optique n'est donc pas nécessairement synonyme d'une absence de l'espèce en phase gazeuse. Le constat est identique pour l'espèce NO, absente également en spectrométrie d'émission optique, bien que sa présence soit avérée par la détection de NO_x en phase gazeuse (cf. III.1.1.2.2).

Potentiellement les mêmes espèces sont présentes en Glidarc et en DBD. Dans le cas de la DBD cependant, l'énergie pourrait ne pas être suffisante pour exciter certaines molécules comme HO[•] et NO, qui demeureraient alors indétectables en spectroscopie d'émission optique.

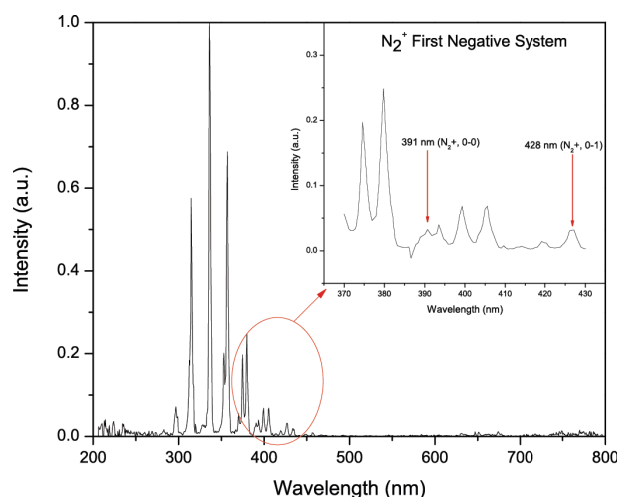


Figure 50: Spectre OES d'une décharge plasma DBD dans l'air à pression atmosphérique [142].

1.1.2. Mesure quantitative des espèces stables dans la phase gaz.

Des mesures des espèces stables NO_x et O₃ ont été effectuées lors des expériences par Glidarc et DBD. Des analyses semi-quantitatives par tube Gastec© sensibles aux NO_x ont été réalisées pour les décharges Glidarc et DBD. Les mesures d'ozone ont été réalisées par Gastec© pour le Glidarc et par spectroscopie UV pour la DBD. À l'aide de ces concentrations il est ensuite possible de calculer des rendements de production des différentes espèces actives stables (ozone et NO_x) en g.kWh⁻¹. Pour cela il faut avant tout convertir les données de ppmv à g.m⁻³ par l'équation suivante (eq.1) :

$$C_x[g.m^{-3}] = \frac{M_x[g.mol^{-1}] \times C_x[ppmv] \times 10^{-3}}{V_M[L.mol^{-1}]} \quad (eq.1)$$

où M_x est la masse molaire du constituant X (dans le cas des NO/NO₂, nous avons considéré une valeur moyenne de 38 g.mol⁻¹), et V_M le volume molaire du gaz qui est égal à 24,1 L.mol⁻¹ quelque soit le gaz considéré à $T = 293$ K et $P = 1$ atm. Par la suite afin de remonter au rendement (en g.kWh⁻¹) on utilise l'équation (eq.2) :

$$R_x [g.kWh^{-1}] = \frac{C_x [g.m^{-3}] \times Q_{gaz} [m^3.h^{-1}]}{P [kW]} \quad (eq.2)$$

où R_x est le rendement de production de l'espèce X, P la puissance de la décharge (kW) (dans ces expériences, les puissances respectives des décharges Glidarc et DBD étaient de 16 et 7,5 W), Q_{gaz} le débit de gaz utilisé (dans le cas du Glidarc il est égal à 13,5 L.min⁻¹ ou 0,81 m³.h⁻¹).

1.1.2.1. Décharge Glidarc.

Dans le cas du Glidarc le prélèvement a été réalisé après 1 min de décharge par aspiration du gaz au niveau de l'extrémité de la langue du plasma à l'aide d'une pompe (*Reciprotor*, modèle 406 G, Q_{pompe} : 1 L.min⁻¹). Le prélèvement de gaz a été effectué ensuite à la sortie de la pompe. Le débit de la pompe étant bien inférieur à celui du Glidarc, il est possible de considérer que les concentrations mesurées en sortie de la pompe correspondent aux concentrations moyennes dans la décharge Glidarc. Les mesures par tubes Gastec© de la décharge Glidarc ont indiqué que la concentration en NO_x (NO et NO₂) était supérieure à la gamme de quantification du tube, soit 250 ppmv. Aucune concentration en ozone n'a pu être déterminée à l'aide du tube Gastec© correspondant, les concentrations étant inférieures aux limites de quantification (20 ppmv).

1.1.2.2. Décharge DBD.

Dans le cas de la DBD, le réacteur à film tombant a été placé dans une enceinte close balayée par de l'air à un débit Q_{air} de 1 L.min⁻¹. Les mesures ont été réalisées sur une décharge à 2000 Hz, 29 kV (pic-pic), allumée durant 30 min afin d'atteindre le régime stationnaire de la décharge, avec un film d'eau (V : 100 mL, Q_{eau} : 190 mL.min⁻¹). La sortie de l'enceinte a été connectée à deux bulleurs en série contenant de l'eau déionisée afin de piéger les NO_x sous forme de NO₃⁻ et NO₂⁻ (Figure 51). Les eaux de la plaque d'écoulement ainsi que celles des deux bulleurs ont ensuite été analysées par chromatographie ionique afin de déterminer la concentration en NO₃⁻ et NO₂⁻. Dans le cas des mesures par l'analyseur d'ozone, celui-ci a été directement connecté à la sortie de l'enceinte.

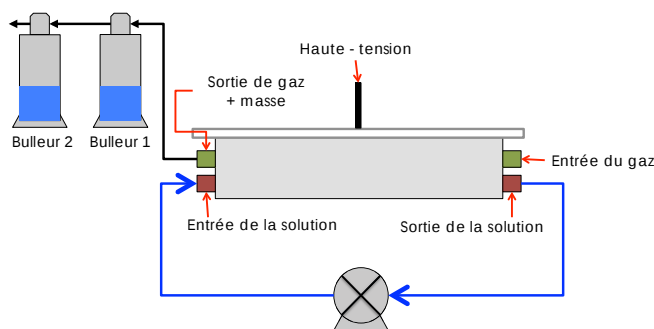


Figure 51: Montage expérimental pour la mesure des NO_x dans l'enceinte étanche (DBD)

L'analyse a montré l'absence de nitrites et de nitrates dans les eaux des deux bulleurs. L'essentiel des NO_x a donc été transféré dans l'eau circulant sous la décharge. Une concentration moyenne de 2,35 mM de NO_3^- a été mesurée, soit un transfert de $2,35 \cdot 10^{-4}$ mol de NO_x de la phase gazeuse vers la phase liquide. Au cours de l'analyse aucun nitrite n'a été détecté.

Durant 30 min, à raison d'un débit Q_{air} de $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 30 litres de gaz se sont écoulés. La concentration en NO_x dans le gaz est donc de $7,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}_{\text{gaz}}^{-1}$ ou encore $0,3 \text{ g}_{\text{NO}_x} \cdot \text{m}^{-3}$ (188 ppmv environ). La concentration mesurée en ozone par spectroscopie a été de $2,2 \text{ g}_{\text{O}_3} \cdot \text{m}^{-3}$ soit 1041 ppmv.

1.1.3. Comparaison des décharges DBD et Glidarc.

Les mesures par spectroscopie d'émission optique ont montré que les radicaux hydroxyles et les oxydes d'azote sont détectés par OES uniquement dans la décharge Glidarc. Ce qui pourrait s'expliquer par le fait que la décharge DBD n'est pas suffisamment énergétique pour exciter ces deux molécules. En effet des mesures physico-chimiques ont montré que les oxydes d'azote sont bien présents en phase gazeuse dans les deux types de décharge.

La Table 18 regroupe les rendements en espèces stables (ozone et NO_x) obtenus dans le cas du Glidarc et de la DBD. On remarque que dans le cas du Glidarc, le rendement de production des NO_x en phase gazeuse est près de dix fois plus important que dans le cas de la DBD. Ce résultat est cohérent avec la littérature : comparé à un filament DBD, l'arc électrique généré lors de la décharge Glidarc est plus thermique donc plus favorable à la production de NO_x . La conséquence de cette forte production de NO_x est la quasi suppression de la production d'ozone. Dans le cas de la DBD en revanche, la production moindre de NO_x s'accompagne logiquement d'une production élevée d'ozone. Les décharges DBD sont d'ailleurs très utilisées dans l'industrie pour la production de l'ozone.

Table 18 : Concentrations et rendements de production des espèces en phase gazeuse dans les deux types de décharges.

Décharge	[NO _x] (g _{NO_x} .m ⁻³)	R _{NO_x} (g _{NO_x} .kWh ⁻¹)	[O ₃] (g _{O₃} .m ⁻³)	R _{O₃} (g _{O₃} .kWh ⁻¹)
Glidarc	> 0,39	>19,7	< 4,2.10 ⁻²	< 2,1
DBD (2000Hz, 29kV)	0,3	2,38	2,2	17,6

1.2. Optimisation de la distance entre la buse et le film liquide dans le procédé Glidarc.

Dans le cadre de travaux préliminaires, la distance entre les électrodes où l'arc plasma est initialement généré (la « buse ») et le film liquide, a été optimisée. La Figure 52 suivante montre l'évolution de la dégradation du 4-CBA (50 mL, 0.2 mM, Q_{liquide} : 74 mL.min⁻¹, temps de traitement 15 min) en fonction de la distance buse-liquide. On remarque que la distance optimale est environ de 14 mm avec un taux de dégradation maximal de 34%. En effet, à une distance de 10 mm le taux de dégradation n'est que de 28% et au-delà de 14 mm, plus la distance buse-liquide augmente et plus le taux de dégradation du 4-CBA diminue. Il n'est ainsi plus que de 2% pour 34 mm.

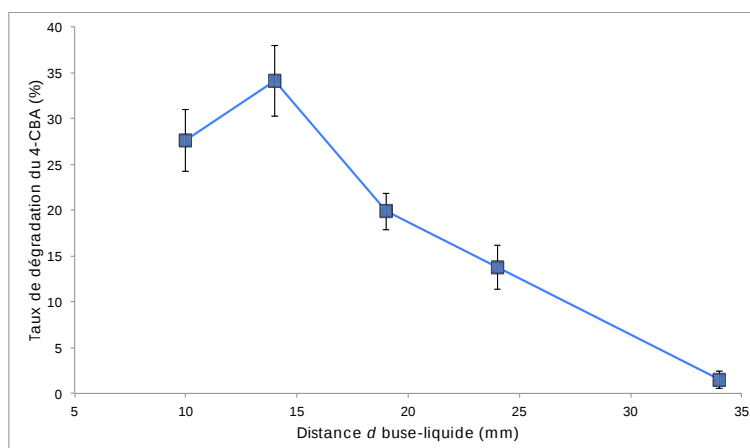


Figure 52: Évolution de la dégradation du 4-CBA en fonction de la distance buse-liquide. Conditions expérimentales: Q= 74 mL.min⁻¹; [4-CBA] = 0.2 mM; volume : 50 mL ; temps de traitement : 15 min.

Dans le procédé Glidarc, l'efficacité du traitement est directement liée au flux d'espèces oxydantes transférées de la phase gazeuse (ou plasmagène) à la phase liquide. Le flux de soluté j transféré entre un milieu liquide et un milieu gazeux répond à l'équation mathématique suivante (*Théorie des deux films, Lewis et Whitman*) [146,147] :

$$\phi_{GL} = K_G \times S \times (P_j^\infty - P_j^*) = K_L \times S \times (C_j^* - C_j^\infty)$$

où ϕ_{GL} est le flux de matière de l'espèce j entre la phase gazeuse et la phase liquide (en mole.s⁻¹), K_G et K_L respectivement les coefficients de transfert de l'espèce j dans la phase gazeuse (en mole.s⁻¹.m⁻².Pa) et dans la phase liquide (en m.s⁻¹), S la surface d'échange en m², P_j^∞ et P_j^* respectivement les pressions partielles (en Pa) de j dans le gaz et à l'équilibre thermodynamique

avec le liquide de concentration C_j^∞ , et enfin C_j^∞ et C_j^* les concentrations (en mole.m^{-3}) de j dans le liquide et à l'équilibre thermodynamique avec le gaz de pression partielle P_j^∞ . Afin d'augmenter le flux ϕ_{GL} il faut : (i) soit augmenter la surface d'échange, (ii) soit augmenter le gradient de concentration ($P_j^\infty \gg P_j^*$ par exemple), (iii) soit augmenter les coefficients de transfert K_G et K_L . Il a été démontré lors d'études précédentes que la présence d'espèces réactives à courte durée de vie ($\text{HO}^\bullet$, $\text{O}^\bullet$, $\text{NO}_2^\bullet$, etc.) dans une décharge Glidarc est corrélée à la position spatiale dans la langue du plasma [57]. Généralement plus on se trouve près des électrodes (localisées dans la buse) plus la concentration (et donc P_j^∞) en espèces réactives à courte durée de vie est importante. Au-delà, des processus de recombinaison et de neutralisation se produisent et conduisent à la disparition de ces espèces. Il est donc nécessaire, afin de maximiser la concentration en espèces réactives à courte durée de vie, de travailler avec une distance buse-liquide faible. Ce phénomène explique en partie pourquoi le taux de dégradation du polluant diminue lorsqu'on augmente la distance buse-liquide.

La décharge crée également à la surface du liquide des mouvements convectifs, dus d'une part à une différence de température entre le gaz et le liquide mais également à une agitation mécanique due à la vitesse du gaz plasmagène [148]. Ceux-ci assurent une agitation à l'interface gaz-liquide qui a pour conséquence de réduire les résistances à l'interface et l'épaisseur des couches limites (δ_L et δ_G) et notamment réduire la valeur du nombre de *Sherwood*. Plus la distance entre la buse et le liquide est faible plus les phénomènes convectifs et mécaniques sont importants et donc plus l'agitation est importante.

Toutes ces raisons expliquent pourquoi la dégradation du polluant est plus faible à une grande distance buse-liquide.

On remarque cependant sur la Figure 52 une diminution de la dégradation à trop faible distance (10 mm). Ce résultat met en avant un autre phénomène : à trop faible distance le débit de gaz est trop important et va « chasser » le film liquide, réduisant ainsi la surface d'échange S entre le gaz et le liquide. Dans cette condition la décharge a uniquement lieu sur une zone sèche ou peu alimentée en liquide. Pour cette raison l'efficacité du procédé va diminuer.

En conclusion, cette expérience nous a permis d'établir que la distance optimale buse-liquide dans nos conditions est de 14 mm.

Dans cette partie préliminaire ont été détaillés des résultats qui ne sont pas présentés dans l'article qui suit. Il a été démontré que la distance buse-liquide est un paramètre important pour l'efficacité du traitement, avec une valeur optimale de 14 mm. L'étude par spectroscopie d'émission optique (OES) a permis d'établir de façon qualitative l'inventaire des espèces

présentes produites par la décharge Glidarc et a confirmé la présence de NO et HO[•]. Enfin des mesures des espèces stables en phase gazeuse ont également été réalisées et ont démontré que la décharge Glidarc favorise la production des NO_x par rapport à l'ozone, le phénomène opposé étant observé en décharge DBD. Les expériences qui sont détaillées dans la suite de ce chapitre concernent le traitement d'une solution d'acide para-chlorobenzoïque par les deux types de décharges. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication.

2. Avant-propos.

Treatment of 4-chlorobenzoic acid by plasma-based advanced oxidation processes

LESAGE Olivier^{a,*}, FALK Laurent^b, TATOULIAN Michael^a, MANTOVANI Diego^c and
OGNIER Stéphanie^a

^aLaboratoire de Génie des Procédés Plasma et Traitement de Surfaces (LGPPTS), UPMC

11, rue pierre et marie curie, 75005 Paris, France

^b Laboratoire des Réactions et Génie des Procédés (LRGP), ENSIC

1, rue Grandville BP 20451, 54001 Nancy Cedex, France

^cLaboratoire de Biomatériaux et Bioingénierie (LBB), UL

10, rue de l'Espinay, G1L 3L5 Québec, Canada

*Corresponding author :

email : olivier-lesage@chimie-paristech.fr

tel : +33-1-44-27-68-22

Publié dans la revue *Chemical engineering and processing : Process intensification*, Elsevier

Soumis le 4 décembre 2012

Révisé le 27 mai 2013

Accepté le 14 juin 2013

2.1. Résumé.

Les études ont démontré que certains polluants montrant un caractère résistant à l'oxydation classique, étaient encore présents en sortie des procédés de traitement de l'eau dits conventionnels. De ce fait, une nouvelle classe de procédé a été développée pour répondre à cette problématique : les procédés d'oxydation avancées ou POA. Notre procédé est basé sur l'utilisation d'une décharge électrique (Glidarc et DBD) comme source de radicaux HO[•]. Dans notre procédé les radicaux sont produits directement à la surface d'un film liquide. Les premiers résultats obtenus sur la dégradation d'un polluant modèle, le 4-CBA ou *p*CBA, ont montré que la DBD était plus efficace que le Glidarc, avec une efficacité respective de 0,87 g.kWh⁻¹ pour la DBD contre 0,16 g.kWh⁻¹ pour le Glidarc. Cependant il apparaît que des réactions secondaires dues à la corrosion du matériau limitent la dégradation du polluant. De plus, la présence de nitrates en fin de traitement met en évidence la formation de NO_x dans la décharge (DBD et Glidarc) et la possible formation de sous-produits nitrogénés.

Mots-clés : Procédé d'Oxydation Avancée (POA), Chimie du plasma, Glidarc, Décharge à Barrière Diélectrique, acide 4-chlorobenzoïque (*p*CBA).

Abstract

Studies show that oxidation resistant pollutants are present after conventional water treatment systems. Nowadays a new class of oxidation processes is studied: advanced oxidation processes. Our process is based on the use of an electrical discharge (Glidarc and DBD) to produce HO[•], which are generated on the surface of a thin film of water. The first results show that the DBD is more efficient than the Glidarc with a degradation efficiency of the target pollutant (4-chlorobenzoic acid (*p*CBA)) of about 0,87 g.kWh⁻¹ for DBD and 0,16 g.kWh⁻¹ for gliding arc discharge. However, it appears that secondary reactions due to corrosion of the metallic micro-structured plate cause slower degradation of the pollutant. Moreover, the presence of nitrates in solution after treatment indicates the formation of NO_x in the discharge and the possible formation of nitrogenous oxidation by-products.

Key words: Advanced Oxidation Process, Plasma chemistry, Glidarc, Dielectric Barrier Discharge, 4-chlorobenzoic acid (*p*CBA).

2.2. Introduction.

The fight against micropollutants is becoming a priority in most countries. Micropollutants are a special class of compounds which have a toxic effect at very low concentration ($\mu\text{g.L}^{-1}$ to ng.L^{-1}). Some micropollutants such as carbamazepine (hospital effluents), phenols (industrial wastes) or dyes (textiles emissions), present human health risks (genotoxic, reprotoxic and carcinogen) [23]. Due to their relative resistance towards conventional wastewater treatment plants (WWTPs) and purification plants (PPs), many of these compounds are found released into the environment or into the system of drinking water supply [24]. A study of Loos et al. [27] shows that priority organic micropollutants (Water Framework Directive, 2000/60/CE) contaminated 90% of the Europeans rivers. In aquatic environment, these contaminants can be bioaccumulated by fauna (fishes, shellfishes or zooplanktons) [23] and may reach concentration close to EC_{50} . Due to the relative diversity of sources of pollution and the difficulty to reduce global emissions, it is necessary to upgrade wastewater treatment processes. The first reason of the difficulty to eliminate this type of compounds comes from their relative resistance towards conventional oxidants (e.g. O_3 , ClO), the formation of stable oxidation by-products (e.g. organochlorine) [10,149] and their biorefractory character that limits the efficiency of biological process. Because of this, researchers are developing new processes (Advanced Oxidation Processes, AOPs) based on the production of hydroxyl radical $\text{HO}^\bullet$, which is a stronger oxidant than conventional ones with the second highest oxidation potential after fluorine. Due to an unpaired electron, hydroxyl radical has many advantages:

- i) Very high reaction kinetic (around 10^8 M.s^{-1})
- ii) Non-selective opposed to ozone [17]
- iii) React with a wide range of organic and non-organic pollutants [31]
- iv) No persistence or residues in aqueous phase (short-life of 10^{-9} s)

Among AOPs are fenton-process [35], catalytic ozonation [95] with metallic, oxides or ionic substrates and photocatalysis H_2O_2 / UV [38]. The main drawback of these processes is the need for chemicals reagents or soluble catalyst to produce radical species. The minor drawback is the use of only one type of reaction to produce radical species (UV dissociation of H_2O_2 , catalytic decomposition of O_3 , etc.).

Electrical discharges or non-thermal plasma discharges are another type of AOPs. They are already used to produce ozone in the classical ozone generator by the reactions (1-2) in oxygen gas and (1-5) in air gas:





In the presence of water, $HO^{\bullet}$ radical can be also produced (6-7):



In this study, a non-thermal plasma discharge is used to produce active species in air. This process has two main advantages: no chemical reagents are needed to produce active species and not only $HO^{\bullet}$, but also O_3 , $O^{\bullet}$, $HO_2^{\bullet}$, $h\nu$, among others, are generated [32,150]. Literature shows very attractive results in the use of electrical discharges to treat pollutants such as phenol and derivatives [83,151]. However, the main limitation of these processes is the poor mass transfer of active species from gas phase to the liquid phase [39,80]. A second major limitation is the formation of NO_x in the non-thermal plasma when air is used as gas. It exists different types of electrical discharge like spark discharges, gliding arc discharge, corona discharge with or without a dielectric. They have some advantages and drawbacks. In this study, we have used two types of these discharges. The first discharge is the gliding arc discharge or Glidarc. It is a system that generates plasma by the contact of a blowing gas and an electric arc. The main advantage of this system is that the generation of the plasma discharge is not disturbed by the contact of the plasma with the water media. The second discharge is a dielectric barrier discharge, it is a corona discharge generated between two electrodes and one or two of this is covered by a dielectric material like glass or ceramic. It is known that this type of discharge needs a low energy to perform. However, the media (water in our case) between the two electrodes directly influences the generation of the discharge.

Recent papers about the utilisation of Glidarc [152,153] and DBD [154] discharges in air, as potential processes for the water treatment, have been published. The aim of this study is to compare the behaviour of these two processes of discharge over a same solution of pollutant. In the literature, the comparison of different processes is complicated due to the disparity of the parameters (nature of the pollutant, concentration, matrix, etc.). In this paper, the discharges and the water are contacted in the same way using a falling film of water (Figure 53). The use of a thin water film may increase the mass transfer between gas phase (reactive phase) and liquid phase (treated phase) and therefore improves the contact between reactive species and pollutants [81]. The NO_x production of the both processes has been compared and the influence of this one over the performance of the degradation of the pollutant has been studied.

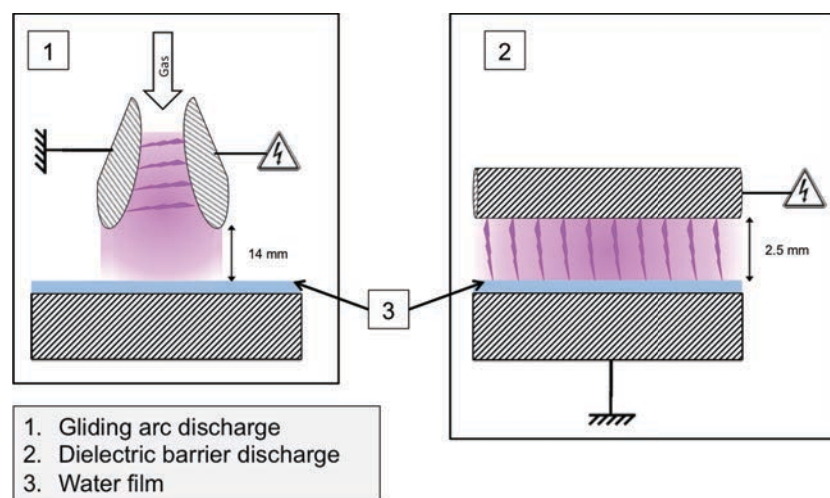


Figure 53 : Design of the system of the two plasma discharges.

A metallic micro-structured plate was used to obtain a thin and uniform water film. To the best of our knowledge, there is no published literature about the influence of the degradation of a metallic support during a treatment process. For this reason, the deterioration of the metallic part of the system (i.e. the micro-structured plate) was measured and correlated with the efficiency of the process. At the end, a possible mechanism was proposed to explain this relation. The 4-chlorobenzoic acid (*p*CBA) was chosen as the model pollutant as it is refractory toward ozone. Among the model pollutants used in the literature dealing with AOPs (e.g. catalytic ozonation), the *p*CBA is often used as a probe for hydroxyl radical [55,155] due to his low kinetic of reaction with ozone ($k_{o_3/pCBA} = 0.5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{OH/pCBA} = 5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). It is also easy to follow his degradation during the process by rapid and low cost techniques (i.e. HPLC, ionic chromatography). For these reasons the *p*CBA appears to be a relevant model compound to demonstrate the improvement of our process against classical ozonation.

The *p*CBA is formed during the biodegradation of PCB [156], It is also a metabolite of pharmaceutical products such as Bezafibrate (anticholesterol) [157] and is used in industrial processes as a synthesis intermediate for dyes or adhesives. It also seems to have a genotoxic activity [158].

2.3. Materials and methods.

2.3.1. The water treatment reactor.

The reactor consists of two parts. The first part is the device for the production of the electrical discharge in atmospheric pressure. Two types of discharges are used in this work: A commercial gliding arc discharge (tungsten wires, power: 16 W (sinusoidal 50 Hz), blowing gas: air, distance between the nozzle and the water: 14 mm, *Calvatron*®, *STT*) and a dielectric barrier discharge (DBD) (dielectric: alumina, tension: 29 kV peak-to-peak voltage, frequencies: 500-2000 Hz,

sinusoidal) Table 19. In the case of the DBD, the power is measured by calculating the area of a Lissajous figure obtained from the applied voltage and integrated charge. As shown in Figure 53, in the glidarc, air is blown at high velocity between two divergent electrodes made of tungsten. The arc formed between the two electrodes is blown creating a “plasma jet”. In the DBD, the discharge is generated in the gaseous gap between the high voltage electrode and the surface of the water. The discharge consists of filaments or streamers whose lifetime is very short (10^{-7} - 10^{-9} s). A dielectric material (alumina) is used to limit the current density needed to create the breakdown in the gas phase [47]. One of the most important parameter on the DBD discharge is the gap between the high voltage electrode and the ground electrode. In this study, the gap is fixed at 2,5 mm.

The second part is the water circulation system. A peristaltic pump is used to recirculate the water solution in the system (Figure 54). To control the formation of the water film, a micro-structured plate (d=130 x 70 mm) made of brass (around Cu (60%) / Zn (40%) + 2% of Pb) is used. Micro-channels (depth = 0,2 mm, width = 1mm) are etched on the plate to obtain a uniform flow of water. The recirculation flow rate was varied between 35 to 200 mL.min⁻¹ for experiment with glidarc and was fixed at 200 mL.min⁻¹ for experiments with DBD.

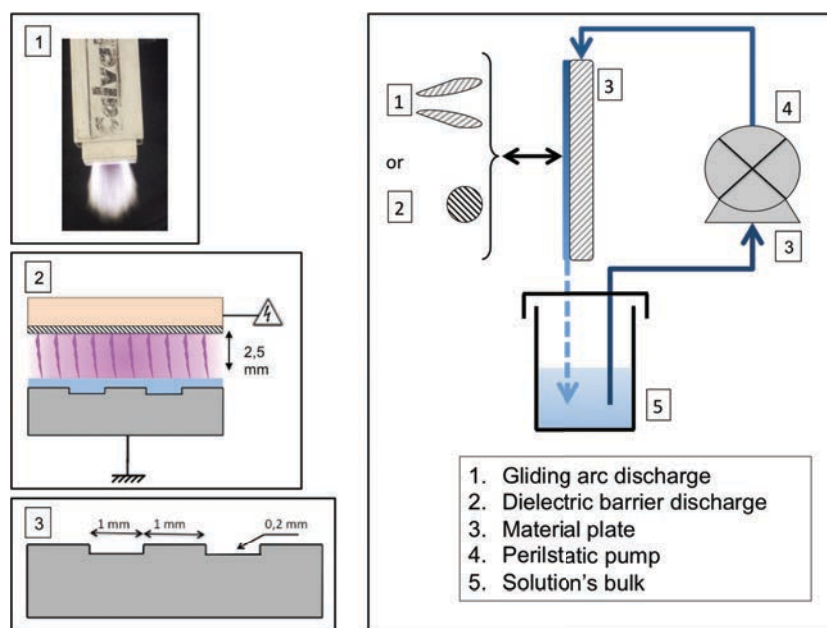


Figure 54 : Experimental setup of the plasma process dedicated to the water treatment.

2.3.2. Solution preparation and analysis techniques.

Solutions of *p*CBA (98% purity, Merck) and distilled water were used in experiments. The concentration of *p*CBA were 0,2 for glidarc experiments to $0,3 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ for DBD experiments. Solutions were prepared in distilled water. The initial pH of the solution was around 3,8 due to the pKa. The volume of the treated solution is 100 mL in DBD experiments and 50

mL in the Glidarc experiments. The treatment time was fixed to 15 min for Glidarc and was ranged from 15 to 60 min for DBD experiments. The experimental parameters are summarized in Table 19.

The concentration of *p*CBA was determined by HPLC (*Varian ProStar* with *Agilent Pursuit 5 C18* 150 x 4,6 mm) in methanol (HPLC gradient) / water + 8% acetic acid (isocratic, Q: 0,8 mL.min⁻¹, time = 11 min) at a wavelength of 254 nm.

The conversion of *p*CBA is calculated by the equation (8):

$$\frac{C_i - C_f}{C_i} \times d \quad (8)$$

Where C_i is the initial concentration of the *p*CBA and C_f the final concentration after the treatment. d is the evaporation coefficient, it is defined by V_f (mL) / V_i (mL) where V_i is initial volume of the solution and V_f is final volume of the solution after the treatment.

The yield for pollutant degradation was named Y (in grams per kilowatts-hours) and it was calculated by the equation (9):

$$Y[g.kWh^{-1}] = \frac{C_0[g.L^{-1}] \times V_i[L] \times R[\%] \times 0,01}{P[kW] \times t[h]} \quad (9)$$

Where C_0 is the initial mass concentration of the pollutant in grams per liter, V_i the volume of the solution in liter, t the time of treatment in hours, P the power of discharge in kilowatts and R the conversion of the pollutant in percent.

The initial pH of the solutions (*p*CBA and water) and the pH after treatments processes are measured by a pH-meter (*Mettler Toledo, inlab® 418*). Analyses of the metallic species in solution (Cu and Zn) were performed by Atomic Absorption Spectrometry (*Thermo Scientific, Solaar M*).

Concentrations of nitrates (NO₃⁻) and nitrites (NO₂⁻) in solution were measured by ionic chromatography (*Metrohm 883 Basic IC plus*) with the *Metrosep A Supp 250/4.0* column, and mobile phase with 1,7 mM of NaHCO₃ and 1,8 mM Na₂CO₃, the flow rate was 1 mL.min⁻¹.

Table 19 : Experimental parameters for the two discharges configurations.

Type of discharge	Gliding Arc discharge	Dielectric Barrier discharge
Power	16 W	2,5 – 5 W
Frequency	50 Hz	500 – 2000 Hz
Gas flow rate	13.5 L.min ⁻¹	No
Recirculation flow rate (mL.min ⁻¹)	35 – 195	200
Treatment time (min)	15	15 – 60

2.4. Results and discussion.

2.4.1. Glidarc discharge.

2.4.1.1. Effect of the recirculation flow rate.

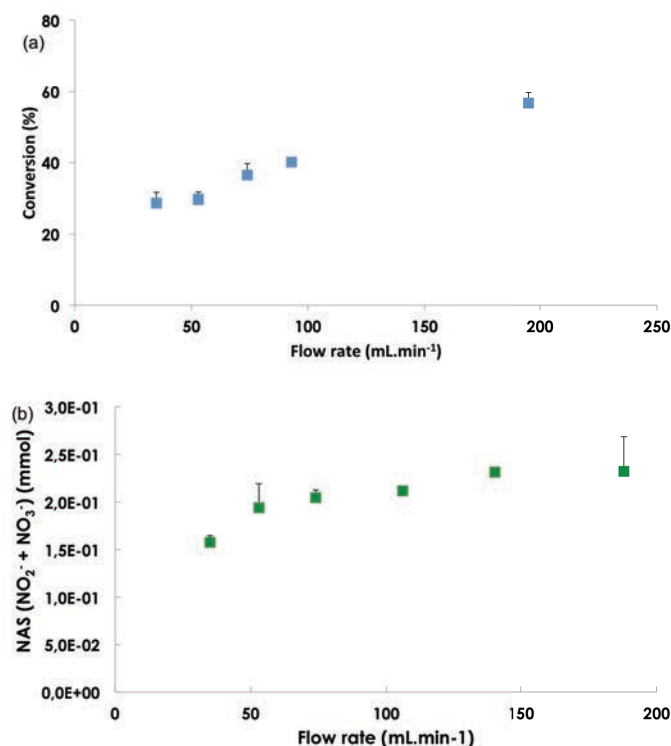


Figure 55 : Evolution of the pollutant degradation (a) and the amount of NAS (b) with the flow rate ([*p*CBA]=0,2 mM, volume: 50 mL, treatment time: 15 min).

Different flow rates were tested during the experiments with glidarc. The treatment time was fixed at 15 minutes. Figure 55 shows the pollutant conversion and the amount of nitrogenated anionic species after treatment for the different recirculation flow rates. For convenience, we will subsequently call NAS the nitrogenated anionic species (NAS: NO₃⁻ + NO₂⁻). The pollutant removal increases when the flow rate rises: at a low flow rate (35 mL.min⁻¹), the system reaches 30% of *p*CBA removal against 60% at 195 mL.min⁻¹ (Figure 55a). In the same way, the concentration of NAS increases also with the flow rate. The amount of NAS is respectively 0,16 and 0,23 mmol at 35 and 188 mL.min⁻¹ (Figure 55b). The presence of NAS is directly related to the production of NO_x species (predominately NO₂ [57]) in the gas phase and their transfer to the liquid phase where they can react with HO[•] and H₂O to form predominantly nitric acid (reactions 10 and 11) [72,73]:



A measurement of NO and NO₂ concentration in the gas was made by a colorimetric method (*Gastec* tubes). A concentration of NO_x species up to 250 ppm was quantified. The colorimetric method with *Gastec* tubes is not really accurate. Because the production of gaseous active species by the discharge is constant during the time, the increase of NAS concentrations when the flow rate increases can be explained by the increase of their mass transfer from gas to water. This increase of mass transfer is directly related to the increase of the recycling of the solution. In the same way, the transfer of oxidant species increases with the flow rate. The evolution of the conversion rate of the *p*CBA with the flow rate is therefore consistent. The quasi linearity of the evolution of the conversion of *p*CBA with the flow rate indicates that better results may be obtained at higher flow rates. The flow rate is therefore a relevant parameter for future optimization of the process.

The presence of NAS in the solution is a real problem. First of all, these species are toxic for the aquatic environment and the human health [28]. In the case of NO₃⁻, the concentration should not exceed 50 mg.L⁻¹ for drinking water [28], but in this study, the concentration is 199 mg.L⁻¹ at 188 mL.L⁻¹. Moreover, these species can also react with *p*CBA or intermediate reaction products to form organic nitrogenated compounds such as nitrocompounds, which are also toxic. In fact, the solution became progressively yellow during the treatment: this could be due to the formation of aromatic nitro compounds.

Finally, the absorption of NO_x into water causes an increase of H⁺ concentration in the solution. This should be avoided as an acidic pH prevents the decomposition of ozone [159]. For an utilisation in a wastewater treatment plant (WWTP), these species must be limited.

2.4.1.2. Corrosion of the material.

To ensure a good water quality, it is necessary to avoid the leaching of environmentally hazardous metallic elements from the brass plate. The concentration of Cu and Zn elements were therefore measured for each experiment. Figure 56 shows the concentration of Cu and Zn elements for the different flow rates.

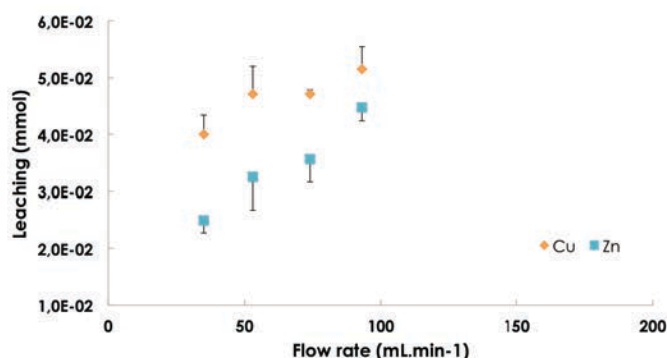


Figure 56 : Evolution of cationic species copper (◆) and zinc (■) ($[pCBA] = 0,2 \text{ mM}$, volume: 50 mL, treatment time: 15 min).

As observed previously in the case of NAS species, the leaching of metallic species (mainly Cu^{2+} and Zn^{2+}) increases with the flow rate (Figure 56). The amount of metallic substances rises from $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}$ for Zn^{2+} and $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}$ for Cu^{2+} to $4,48 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}$ for Zn^{2+} and $5,15 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}$ when the flow rate increases from 35 to 93 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$. The presence of metallic species in solution due to the plasma treatment can be explained by corrosion of the metallic support by active species in solution. This hypothesis is consistent with the noted evolution with the flow rate. The mass transfer of active species increase with the flow rate, therefore the quantities that can react with the surface are higher, therefore the leaching of the metal is more important.

To understand the nature of corrosion reactions, experiments were conducted in distilled water (i) with the brass plate, using the previously described set-up with a recirculation rate of 25 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, and (ii) without the brass plate. In the latter case, the discharge was directly blown over the water solution contained in a simple glass recipient. pH, NAS species and metallic elements were measured at different treatment times (5 to 20 min). The distance between the nozzle and the surface of water was 30 mm in both cases.

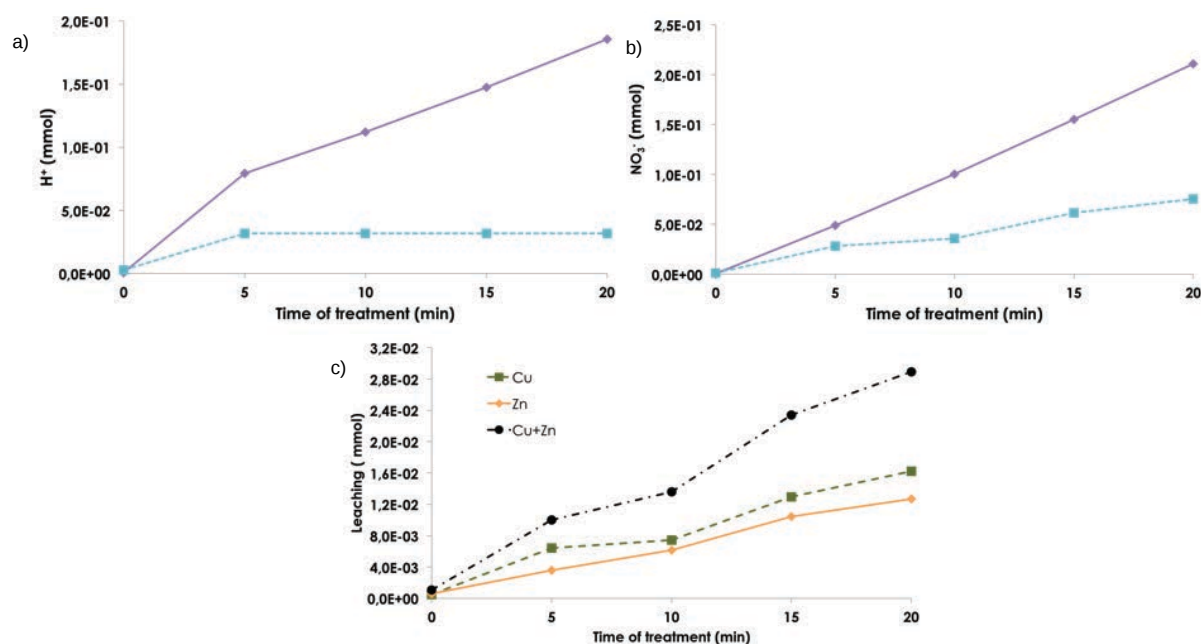
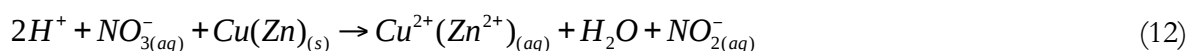


Figure 57: Evolution of H^+ (a), NO_3^- (b) in non-corrosive (◆) and corrosive (■) and metal elements (c) in solution in the corrosive material (distilled water, volume: 50 mL, flow rate: 25 mL.min⁻¹).

Figure 57 shows the evolution of the amount of H^+ , NO_3^- , Cu and Zn during treatment time. In the experiment using the glass vessel (symbol ◆, Figure 57a-b), the amount of NO_3^- increases linearly with the treatment time to reach $2,11 \cdot 10^{-1}$ mmol after 20 min. At the same time, the amount of H^+ increases also almost linearly to $1,86 \cdot 10^{-1}$ mmol. The ratio between H^+ and NO_3^- being close to 1, this result confirms that the increase of H^+ in the solution is mainly due to the transfer of NO_2 from the gas phase to the liquid phase (reactions 10 and 11). In experiments with the brass plate (symbol ■, Figure 57a-b), the amount of NO_3^- increases also linearly with time to reach $7,53 \cdot 10^{-2}$ mmol after 20 min. The increase is less rapid compared to the experiment with the glass vessel. The reason can be that the efficiency of mass transfer is different according to the configuration. On the opposite, the evolution of H^+ is very different. The amount of H^+ reaches $3,15 \cdot 10^{-2}$ mmol after the first 5 minutes, then the pH remains constant during the next 15 min. The results show therefore that H^+ are consumed in some reactions. The leaching of Cu and Zn elements (Figure 57c) may be due to the corrosion of brass in the presence of NO_3^- and H^+ (12):



According to the equation above NO_2^- should be produced in the solution in addition to Cu^{2+} and Zn^{2+} . While the amount of NO_2^- was low ($5,84 \cdot 10^{-4}$ mmol) with the glass vessel, the quantitative formation of NO_2^- ($8,74 \cdot 10^{-3}$ mmol after 20 min) was actually observed when the brass plate is used. Table 20 shows the amount of NAS ($NO_3^- + NO_2^-$), H^+ and metallic elements (Zn+Cu) measured after 20 min in the experiment using brass plate. It is assumed that NO_2^- comes only

from the reaction of NO_3^- with the surface. As already said, the transfer of one mole of gaseous NO_2 gives one mole of NO_3^- and one mole of H^+ in solution. Thereby, the difference between the amount of NAS ($\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$) and the amount of H^+ measured in the solution should correspond to the amount of H^+ consumed by reaction (12).

Table 20: Mass balance of the ionic species after treatment of distilled water in the presence of the microstructured brass plate after 20 min.

NAS (mmol) (1)	H^+ measured (mmol) (2)	(1)-(2)= H^+ consumed (mmol)	$\text{Zn}^{2+}+\text{Cu}^{2+}$ (mmol)	Ratio $\text{H}^+_{\text{cons}} / (\text{Zn}^{2+}+\text{Cu}^{2+})$
$8,40.10^{-2}$	$3,15.10^{-2}$	$5,25.10^{-2}$	$2,89.10^{-2}$	1,81

The ratio between the amount of H^+ consumed and the amount of Zn^{2+} and Cu^{2+} produced was then calculated. A value of 1.81, close to the theoretical ratio of 2 predicted by the reaction 12 is obtained. This result demonstrates therefore that the presence of H^+ and NO_3^- in solution causes the degradation of easily corrodable metals (i.e. Cu-Zn alloy). The consequences are the formation of NO_2^- and the leaching of metal elements in the solution.

2.4.1.3. Influence of corrosion on the efficiency of the process.

The efficiency of the plasma process relies on the production of reactive oxygenated species (ROS) such as $\text{HO}^\bullet$ radicals. Hydrogen peroxide (H_2O_2), which is formed by the recombination of $\text{HO}^\bullet$, was measured in the two experiments presented previously to characterize the production of ROS. With the glass vessel the H_2O_2 concentration reaches 100 mg.L^{-1} after 20 min. On the contrary, H_2O_2 is below the detection limits ($2,0 \text{ mg.L}^{-1}$) when the brass support is used. This difference is too important to be explained by the fact that the mass transfer of plasma species is not the same in the two configurations. Two phenomena can be proposed to explain the low concentration of H_2O_2 when brass support is used:

- The NO_2^- formed by corrosion of brass can be oxidized by $\text{HO}^\bullet$ or H_2O_2 to form NO_3^- :



- Another reaction consuming H_2O_2 may be the formation of metallic oxides at the surface of the brass support by the following reaction:



The formation of an oxide layer on the surface of the brass plate where the plasma plume licks the film of water is actually observed (Figure 58). A study of Bellakhal et al. [160] about the

nature of oxides formed on a brass surface after a glidarc discharge in humid air shows that the main species are composed to CuO and ZnO layers.

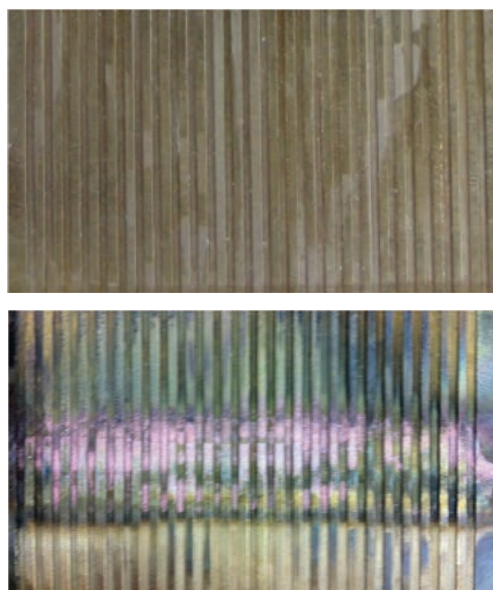


Figure 58: Brass plate before (a) and after (b) several experiments.

Because they consume reactive oxygenated species (ROS) such as $\text{HO}^\bullet$ and H_2O_2 (reactions 13-14), these corrosion reactions will limit the degradation efficiency and the mineralization of organic pollutants. When a solution of *p*CBA was treated in the same experimental conditions, the conversion was 64% with the glass vessel and only 20% with the brass plate, thus confirming the negative influence of corrosion on the process efficiency. A direct comparison is however difficult because the solution and the discharge are brought into contact differently in the two systems.

To conclude the presence of NO_x in the gas phase should be reduced. In fact, NO_x species, especially NO_2 , transfer easily into water. The consequences are the acidification of the solution and the presence of undesirable nitrate ions. Such environment creates also a favorable situation for corrosion, leading to the leaching of metal ions and the formation of nitrite ions NO_2^- , which are toxic and can consume reactive oxygenated species (ROS) such as $\text{HO}^\bullet$ and H_2O_2 (reactions 13-14). This will limit the degradation efficiency and the mineralization of organic pollutants.

It is known that gliding arc discharge generates important amount of NO_x . When air is use as the carrier gas, NO_x can be formed from the well-know gas reactions (16) and (17) [72,73]:



For this reason, experiments were realized with a Dielectric Barrier Discharge (DBD) in the second part of the study. DBD is a type of corona discharge usually used in common industrial

ozone generator. Corona discharge is known to be a low power electrical discharge [47]. The production of NO_x in the gas phase can be better controlled.

2.4.2. Dielectric Barrier Discharge.

2.4.2.1. NO_x production and the efficiency of the process.

*p*CBA solutions were treated in both systems (DBD and Glidarc) using a recirculation rate of 188 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. In the case of experiments with DBD discharge, 3 frequencies were tested for the same applied voltage (29 kV). The treatment times were respectively 15, 30 and 60 minutes for 2000, 1000 and 500 Hz in order to have the same number of periods *p*. The number of periods *p* (Table 21) is given by the following equation:

$$p = T \times f \quad (18)$$

Where *T* is the treatment time in seconds and *f* the frequency in hertz.

To compare the two systems, the same experimental conditions (volume: 100 mL and concentration: 0.3 mM of *p*CBA) were used. Figure 59 shows the efficiency of pollutant degradation *Y* and the production of NAS (P_{NAS}) in the solution for the different conditions. P_{NAS} is the amount of NAS produced in solution per energy unit ($\text{g}_{\text{NAS}}\cdot\text{kWh}^{-1}$). The results obtained previously with glidarc are also represented for comparison.

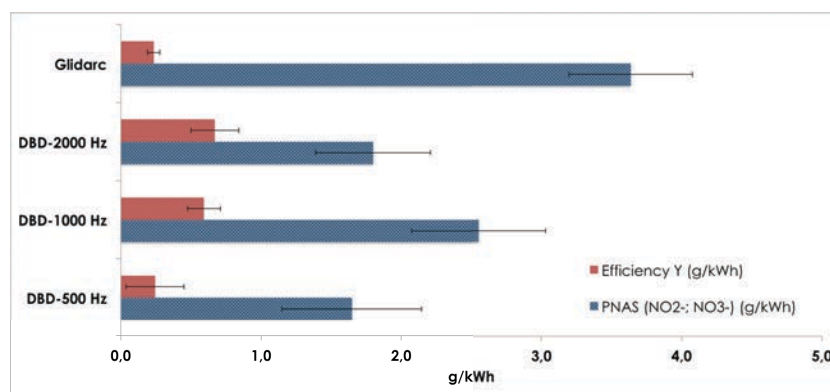


Figure 59: Effect of the nature and the frequency of the discharge on the efficiency of the process *Y*, and on the production of NAS P_{NAS} (Glidarc: [*p*CBA] = 0,3 mM, 100 mL, treatment time: 15 min; DBD: [*p*CBA] = 0,3 mM, 100 mL, treatment time: 60 min (500 Hz), 30 min (1000 Hz) and 15 min (2000 Hz).

The lowest efficiency is obtained with the glidarc ($Y = 0,23 \text{ g}\cdot\text{kWh}^{-1}$). With the DBD, the efficiency is higher and is between 0,24 at 500 Hz to 0,67 $\text{g}\cdot\text{kWh}^{-1}$ at 2000 Hz. The conversion of the pollutant is then improved when the DBD is used as the discharge. The reason is that for the same energy injected in the discharge, the production of active oxygenate species is better in the DBD discharge compared to the glidarc discharge. In fact, the Glidarc is known to favor the production of active nitrogenated species to the detriment of oxygenated species.

The results indicate indeed that NAS production is higher when Glidarc is used as the discharge. The NAS production is 3.64 g.kWh^{-1} for the glidarc and 1.65, 2.56 and 1.80 g.kWh^{-1} for the DBD at 500, 1000 and 2000 Hz respectively. These results confirm that the use of a DBD helps to reduce the formation of gaseous NO_x . Compared to the glidarc discharge the production of NAS is reduced from 30 to 50% depending on the frequency used for the DBD discharge.

Another hypothesis to explain the better efficiency of DBD is the generation of oxygenated active species directly at the surface of the solution due to the direct contact with the streamers. For example, $\text{HO}^\bullet$ may be produced from the dissociation of water by the collision of a free electron (7) [32].

However no matter the discharge (DBD and Glidarc) used, no mineralization of the pollutant (i.e. conversion of the pollutant to H_2O and CO_2 equivalent) was observed. A possible explanation is that the intermediate conversion products which can be nitrocompounds or carboxylic acids as acetic or formic acid (observed by ionic chromatography) shall compete with *p*CBA for the reactions with $\text{HO}^\bullet$.

Concerning the influence of the frequency in DBD experiments, results and associate errors were too high to bring out the influence of the discharge frequency on the production of NAS species. The production of NAS was similar for the three frequencies, respectively 1.65 ± 0.5 , 2.55 ± 0.5 and $1.8 \pm 0.4 \text{ g.kwh}^{-1}$ for 500, 1000 and 2000 Hz. For the efficiency Y , it decreased with the frequency as follows: $2000 > 1000 > 500 \text{ Hz}$ with respectively 0.67 ± 0.17 , 0.59 ± 0.12 and $0.24 \pm 0.20 \text{ g.kwh}^{-1}$. However, because the experiments at the three frequencies were not carried out at the same energy density (Table 21), it is not possible to see if there is an influence of the frequency. In fact, it is generally observed that the efficiency decreases when the energy density increases due to competitive reactions involving intermediate oxidation products [74].

Table 21: Power, Energy density and number of periods p of the different plasma processes.

Discharge	Treatment time T (sec)	Power (W)	Energy density (10^4 J.L^{-1})	p (10^4)
DBD-500 Hz	3600	2.5	9	180
DBD-1000 Hz	1800	4	7.2	180
DBD-2000 Hz	900	6.8	6.1	180
Glidarc	900	16	29	4.5

2.4.2.2. Leaching of the metallic substrates.

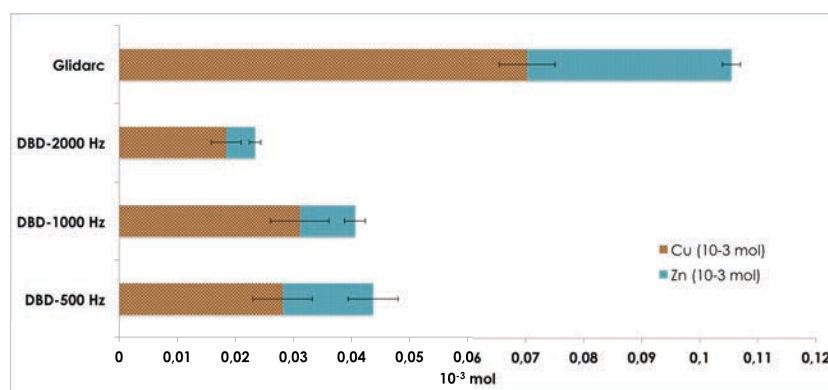


Figure 60: Evolution of the cationic species in solution during the plasma process (Glidarc: $[pCBA] = 0,3 \text{ mM}$, 100 mL, treatment time: 15 min; DBD: $[pCBA] = 0,3 \text{ mM}$, 100 mL, treatment time: 60 min (500 Hz), 30 min (1000 Hz) and 15 min (2000 Hz)).

Figure 60 shows the amounts of the metallic species in the solution after the different plasma treatments. In the part III.2.4.1.2, it was demonstrated that the presence of Cu and Zn in the solution is caused by corrosion of the metallic brass plate. The total amount of metallic species (Cu+Zn) in solution is $1,05 \cdot 10^{-1} \text{ mmol}$ for the Glidarc discharge against a maximum value of $4,38 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}$ for the DBD at 500 Hz. The corrosion is therefore less important in the case of DBD. Table 22 shows the average corrosion rate (mol.h^{-1}) and the concentration of NAS measured in solution at the end of the treatment. The results indicate that the average corrosion rates are roughly five times lower in the case of DBD compared to Glidarc. In parallel, the concentration of NAS is roughly times higher with the glidarc (2.6 mmol.L^{-1}) compared to DBD (average value of 0.6 mmol.L^{-1} for the three frequencies tested). This confirms that the reaction (12) involving H^+ and NO_3^- (part 2.4.1.2) may be the predominant corrosion reaction.

Concerning the influence of the frequency used in DBD experiments on the amount of leached metallic species, the amount of $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$ in solution tends to increase when the frequency decreased. This can be explained by the fact that the treatment time increases when the frequency decreases (60 minutes at 500 Hz, 30 minutes at 1000 Hz and 15 minutes at 2000 Hz). Indeed, the longer the treatment time, the higher the amount of NO_3^- ions able to react with the brass surface.

Table 22: Average corrosion rate of the different plasma processes and parameters.

Discharge	Treatment time (hour)	Concentration of NAS species (10^{-4} mol.L $^{-1}$)	Average corrosion rate (10^{-4} mol.hour $^{-1}$)
DBD-500 Hz	1	7,12	0,44
DBD-1000 Hz	0,5	7,96	0,80
DBD-2000 Hz	0,25	4,88	0,94
Glidarc	0,25	25,74	4,2

2.5. Conclusion.

In this study the influence of two types of discharges in the degradation of a target pollutant (*p*CBA) has been investigated. A high power discharge (Glidarc) and a low power discharge (DBD) were used. In term of scalability properties, the major advantage of the glidarc discharge is that the discharge being blown on the liquid surface, there is no influence of the liquid. On the contrary, in the DBD process, the liquid to be treated acts as a dielectric and therefore the discharge properties can be profoundly affected by the liquid properties (such as conductivity for example). The results presented in this study have however clearly showed that the glidarc discharge is not suitable for the treatment of water. Indeed, in the glidarc discharge, high concentrations of NO_x in the gas phase lead to high concentrations of NO₃⁻ in the solution and a decrease of pH that can limits the transfer of oxygenated species such as ozone. Another problem related to the important presence of nitrate is the corrosion of the brass material. Besides the leaching of metallic species, which are toxic for the human health and the aquatic environment, this reaction produces NO₂⁻ that can consume reactive oxygen species such as H₂O₂ or HO[•].

By using a dielectric barrier discharge, the production of NO_x in the gas phase was lower and the efficiency of the process was enhanced by a factor 3, compared to the glidarc process. However, in our experimental conditions, the production of NO_x remained high and corrosion still occurred. To improve the efficiency of the DBD process it is therefore necessary to:

- (i) reduce the production of gaseous NO_x. In this study, the change of the discharge frequency between 500 and 2000 Hz did not allow to modify significantly the NO_x production. However, the high versatility of the discharge, due to the possibility to modify further the frequency and the voltage provides a large potential to control different key parameters such as NO_x and ROS inside the discharge.
- (ii) protect the flowing support against corrosion. This study showed indeed that the corrosion of support appears as one of the major limitation of the process. In this study, the corrosion caused by the presence of NO₃⁻ and H⁺ in solution was highlighted. But it

is possible that other corrosion reactions caused by reactive oxygen species such as hydrogen peroxide occur in the DBD system.

In the future work, an investigation of the influence of material support will be performed. To enhance the conversion of the target pollutant (40% in the DBD process) and its mineralization (presently no mineralization is observed), a catalytic coating will be realized. This coating will have two key aspects:

- Enhance the mineralization reaction of the organic pollutant
- Protect the support from the corrosion reactions

Conclusion du chapitre III.

Au cours de ce chapitre deux décharges aux fonctionnements différents ont été utilisées. Le but était de déterminer le potentiel d'utilisation de chacune de ces décharges dans le procédé de traitement de l'eau. Il a été déterminé par diagnostique spectroscopique que les espèces à courte durée de vie $\text{HO}^\bullet$ et $\text{NO}^\bullet$ étaient excitées en phase plasma uniquement dans le cas du Glidarc. En présence d'air il est actuellement impossible d'éviter la production de NO_x que ce soit en DBD ou en Glidarc. La production de NO_x par la décharge Glidarc est cependant près de dix fois plus importante qu'en DBD ($19,7 \text{ g.kWh}^{-1}$ en Glidarc contre $2,4 \text{ g.kWh}^{-1}$ en DBD).

L'un des facteurs limitants dans les réacteurs plasma est le transfert de masse d'une phase à l'autre, en l'occurrence de la phase gaz (plasma) à la phase liquide (solution). La Table 23 compare le transfert des NO_x dans le cas de la DBD et du Glidarc.

Table 23: Comparaison des rendements de productions en NO_x pour les deux décharges.

Décharge	Glidarc	DBD (2000 Hz)
Phase gaz	$>19,7 \text{ g.kWh}^{-1}$	$2,38 \text{ g.kWh}^{-1}$
Phase liquide	$3,64 \text{ g.kWh}^{-1}$	$1,80 \text{ g.kWh}^{-1}$
Transfert gaz-liquide (ratio liquide / gaz)	$< 18\%$	76%
Efficacité de dégradation du <i>p</i> CBA	$0,23 \text{ g.kWh}^{-1}$	$0,67 \text{ g.kWh}^{-1}$

Les deux décharges montrent deux fonctionnements différents : Dans le cas du Glidarc, il y a un fort rendement de NO_x ($P_{\text{NO}_x}^\infty$ important) mais une faible capacité de transfert du gaz vers le liquide (18%). Dans le cas de la DBD le rendement de NO_x est faible mais le réacteur a une très bonne capacité de transfert (près de 80%). Dans la DBD le processus pouvant expliquer un meilleur transfert serait que l'agitation est meilleure dans la zone située sous la décharge (i.e. surface d'échange). En effet, à chaque impact électronique, la zone de contact du streamer avec le liquide est soumise à une agitation due d'une part à l'onde de choc de l'impact ; et d'autre part à

des mouvements convectifs depuis la zone d'impact (chaude) vers les zones froides de la solution. Ces micro-agitations ont lieu sur la totalité de la surface de l'électrode haute tension ce qui assure une surface d'échange où l'agitation est constante.

Concernant les efficacités en terme de dégradation du polluant modèle, elles sont peu différentes, 0,23 et 0,67 g.kWh⁻¹ pour respectivement le Glidarc et la DBD. Concernant la production de radicaux HO• dans les deux décharges, elle est, d'après la littérature, sensiblement du même ordre de grandeur dans les deux types de décharge [161]. Contrairement au cas des espèces azotées, le transfert des radicaux HO• de la phase gazeuse vers la phase liquide serait donc similaire dans les deux types de décharge. L'hypothèse est que la solubilité élevée des radicaux HO• ($K_{H,HO} = 3.10^1$ M.atm⁻¹ contre K_{H,NO_x} entre 10⁻² et 10⁻³ M.atm⁻¹ (ici il y a deux valeurs $K_{H,NO}$ et K_{H,NO_2})) permet un transfert rapide et efficace dans les deux décharges.

Au final les résultats obtenus avec la décharge DBD sont en deçà de ce que nous souhaitions : elle produit moins de NO_x ce qui est une amélioration vis à vis du Glidarc mais malheureusement à cause d'une très bonne capacité de transfert, la quasi totalité des NO_x produits en phase gaz sont transférés en phase liquide. La différence d'efficacité entre le Glidarc et la DBD est donc plus faible que prévue. L'idéal serait de pouvoir transférer uniquement les espèces à courte durée de vie qui nous intéressent (HO•, O•). Le transfert des NO_x (peu solubles) du gaz vers le liquide étant à priori moins favorable que celui des radicaux HO• (très solubles) un flux de gaz permettant de chasser les espèces peu solubles pourrait être une solution.

Les expériences présentées dans ce chapitre ont également montré par ailleurs que l'utilisation d'un matériau corrodable pour la contre-électrode pouvait avoir un impact négatif sur l'efficacité du procédé.

Les réactions de corrosion qui ont lieu à la surface de la contre-électrode, plutôt que d'avoir une activité catalytique sur les réactions d'oxydations du *p*CBA (ou 4-CBA), produiraient au contraire des espèces pouvant piéger les espèces oxydantes comme HO• ou O₃. Ces réactions de corrosion au-delà de provoquer un vieillissement prématuré de l'électrode vont limiter la quantité disponible d'oxydants pour la dégradation du polluant ciblé.

En conclusion, afin d'assurer une efficacité maximale du procédé de traitement de l'eau par décharge plasma, la décharge à barrière diélectrique est à privilégier au détriment du Glidarc, trop énergétique et producteur de NO_x. Par ailleurs il apparaît impératif de limiter voir d'éliminer les

réactions de corrosion qui peuvent avoir lieu à la surface de la contre-électrode. Dans ces conditions nous avons décidé de privilégier l'utilisation d'une contre-électrode en acier 316L, considérée comme inoxydable, pour la suite du projet de recherche. Celle-ci est certes plus difficilement usinable comparée au laiton mais elle présente une très bonne résistance à la corrosion ainsi qu'une conductivité électrique intéressante (caractéristique importante pour la décharge DBD). L'utilisation de cette plaque ainsi que la comparaison avec le laiton seront l'objet du prochain chapitre de cette thèse.

Chapitre IV : Étude de l'influence du matériau de la contre-électrode sur l'efficacité du procédé.

Introduction du chapitre IV.

Dans le chapitre III deux types de décharges plasmas ont été étudiés. Les résultats ont montré que dans le cadre de notre application, la décharge DBD était la plus performante. Cependant les travaux ont révélés que des réactions de corrosion avaient lieu à la surface du matériau et que celles-ci pouvaient limiter l'efficacité du procédé. Dans ce chapitre un autre type de matériau a été utilisé pour la contre électrode afin d'évaluer l'influence de ces réactions de surface sur l'efficacité du procédé. Le matériau choisi est de l'acier 316L résistant aux réactions de corrosion. La première partie de ce chapitre correspond aux résultats publiés dans un article scientifique soumis à la revue « *Industrial and Engineering Chemistry Research* ». Ces résultats incluent les aspects physiques de la décharge DBD (mesure d'énergie, iCCD), hydrodynamique du fluide et dégradation du polluant. Dans une seconde partie une étude des sous-produits de dégradation sera présentée. Dans cette seconde partie se trouve également une étude de l'influence du gaz plasmagène sur la dégradation du 4-CBA. Enfin, les résultats de la dernière étude physique de la décharge, réalisée par caméra iCCD seront présentés. Ces résultats ont permis de caractériser avec plus de précision la décharge DBD à deux fréquences distinctes (500 et 2000 Hz) et de remonter à l'énergie associée à un filament de décharge.

1. Avant-propos.

Degradation of 4-chlorobenzoïc acid in a thin falling film dielectric barrier discharge reactor.

O. Lesage^{1,2*}; T. Roques-Carmes³; J.M. Commenges³, X. Duten⁴; M. Tatoulian¹; S. Cavadias¹; D. Mantovani²; S. Ognier¹

¹ Laboratory of Génie des Procédés Plasma et Traitements de Surface (LGPPTS), Chimie Paris-UPMC Paris 6, France

² Laboratory of Biomaterials and Bioengineering (LBB), UL Quebec city, Canada

³ Laboratory Réactions et Génie des Procédés (LRGP), ENSIC, Nancy, France

⁴ Laboratory of Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM), University of Paris 13, Paris, France

*corresponding author:

email olivier-lesage@chimie-paristech.fr

tel: +33-1-44-27-68-22

Soumis dans la revue *Industrial and Engineering Chemistry Research*, ACS

Soumis le 7 novembre 2013

Révisé le 6 avril 2014

Accepté le 14 mai 2014

1.1. Résumé.

Un tout nouveau procédé plasma de type DBD a été utilisé pour dégrader un polluant modèle, l'acide 4-chlorobenzoïque (4-CBA). L'influence du type de matériau directement en contact avec la solution a été examinée. Des simulations sous *Fluent* et des acquisitions d'images par iCCD ont permis d'étudier le comportement hydrodynamique de la solution et l'aspect physique de la décharge. Les résultats ont montré que l'utilisation de l'acier (SS) permettait d'obtenir de meilleurs résultats que l'utilisation du laiton (B). La dégradation du 4-CBA après 1h de traitement sous décharge plasma était respectivement de 80 et 50% pour SS et B. La présence de NO_x produits par la décharge ainsi que les réactions de corrosion qui ont lieu à la surface du laiton limitent la dégradation du 4-CBA. Il est possible d'observer deux sous-produits majoritaires à l'HPLC dont l'un a une structure identifiée par LC-MS : il s'agit de l'acide 4-chlorosalicylique ou de l'acide 4-chlorohydroxybenzoïque. Au final, la fréquence de la décharge a été réduite afin de diminuer la production de NO_x .

Abstract

The degradation of 4-chlorobenzoic acid (4-CBA) in water was performed using an innovative plasma DBD process. The influence of the material directly in contact with the solution was examined. The hydrodynamics behaviour of the solution and physical aspect of the discharge were studied by *Fluent* simulation and iCCD acquisition, respectively. Analyses showed that the use of stainless steel (SS) resulted in a better efficiency of the process compared with brass (B). The degradation of 4-CBA was 80% and 50% for SS and B respectively, after 1h of plasma discharge. The presence of NO_x in the plasma discharge and corrosion reaction occurs on the brass surface limited the degradation of the 4-CBA. It was possible to observed two main byproducts and identified the 4-chlorosalicylic acid or 4-chlorohydroxybenzoic acid. Ultimately, the discharge frequency was reduced to limit the production of NO_x species.

Key words: Advanced Oxidation Process; surface reactions; hydroxyl radicals; dielectric barrier discharge; iCCD acquisition; hydrodynamic simulation.

1.2. Introduction.

For the last ten years, the pressure on the worldwide freshwater supplies has considerably increased, leading to stricter governmental policies over these resources to reduce human environmental impact [162]. Anthropogenic halogeno-organics compounds such as dyes or pesticides pollute aquatic ecosystem and freshwater. These molecules are often considered as endocrine disrupters, toxic, persistent and refractory to classical water treatment processes [23,24,163]. To provide a solution to this problem, processes promoting the production of radical

species such as hydroxyl radicals are being developed. The main characteristics of hydroxyl radicals are (i) a high reactivity towards a large spectrum of compound ($k_{\text{HO}} \approx 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), (ii) a non-selectivity, (iii) its utilisation does not need an elimination post treatment due to its non-residual character [16,164]. There are different classes of Advanced Oxidation Processes (AOPs) such as photocatalysis [38,165], fenton-based process [36], catalytic ozonation [48] and plasma-based process [39,56]. Table 24 lists the major advantages and drawbacks of the different AOPs.

Table 24: Main characteristics of the different AOPs.

Technique	Advantages	Drawbacks	Ref.
Photocatalysis	simple, easy scale-up	high sensibility to the turbidity needs a stable catalyst such as TiO_2	[38,166]
Fenton-based process	low cost	pH-dependent, addition of chemical products (H_2O_2 and iron)	[35,167]
Catalytic ozonation	ozone production is a mature technology	needs a stable catalyst, pH-dependent, low O_3 mass transfer, low O_3 production yield.	[159,168]
Plasma-based process	no addition of chemical products several reactive species ($h\nu$, e^- , $\text{HO}^\bullet$, $\text{O}^\bullet$, etc.)	“new” technology	[56,60,148]

The main advantage of the plasma-based process comes from the production mode of the radical species. Oxidant radical species such as $\text{HO}^\bullet$ are produced directly by the discharge and there is therefore no need to add a chemical compound such as H_2O_2 . A key point for the efficiency of plasma-based AOPs is the interaction between the liquid phase and the plasma phase. The plasma-liquid interface should be as high as possible since a key point for the process efficiency is the mass transfer from the plasma phase to the liquid phase. According to Malik [80] the configuration where the discharge takes place over a solution thin film showed the best potential. In this study, a thin falling film reactor (water film thickness $< 1 \text{ mm}$) is used. In this configuration, the water to be treated flows on a grounded plate and the DBD discharge takes place in the gaseous gap between the water surface and the high voltage electrode (Figure 61). Furthermore it has been shown that adding a fixed catalyst can improve the plasma-process efficiency [169–171]. Thanks to the use of a falling thin film, the contact between the plasma, the liquid and the catalyst is optimized.

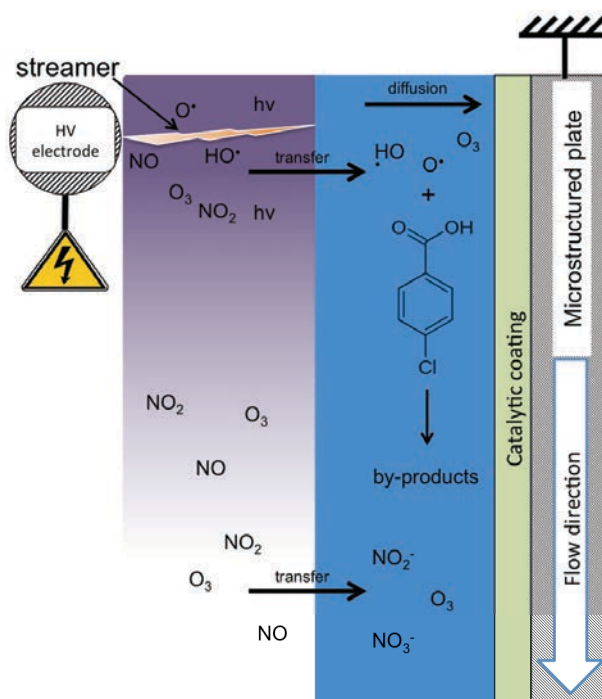


Figure 61 : Principe of the falling thin film plasma-based process.

In this study, the degradation of the 4-chlorobenzoic acid (4-CBA), in the thin falling film plasma reactor has been studied. The influence of two process parameters that are the discharge power and the frequency of the applied high voltage signal has been investigated. The influence of the material nature constituting the flowing plate material has been also studied. Finally, the frequency influence of the AC high voltage has been studied.

1.3. Materials and methods

1.3.1. Experimental setup

The reactor consists of a dielectric barrier discharge (DBD) generated in the gaseous gap between the high voltage electrode and the water surface (Figure 62). The discharge consists of filaments or streamers whose lifetime is very short (10^{-7} - 10^{-9} s) [47]. The gap between the high voltage electrode and the ground electrode was fixed at 2,5 mm. To control the formation of a water thin film, a micro-structured plate (brass or SS316L) is used. The channels on their front surface were grooved by high-speed mechanical micromachining. The width and depth of the channels were 1 mm and 0.2 mm respectively, with 0.5 mm wide separating [172]. The recirculation flow rate was fixed at $188 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ during the experiments.

A 4-CBA (99%+, *Merk*) solution (0,3 mM) was prepared in 1L of distilled water. The initial pH of the solution was around 3,7 without buffer. For experiments, 100 mL of the initial 4-CBA solution (0,3 mM) was used. The treatment times were 0, 15, 30, 60 and 120 min. After treatment, an aliquot ($\sim 1\text{mL}$) was taken and analysed by HPLC. The rest of the solution was used for further analysis. The experimental conditions are resumed in Table 25.

Table 25: Experimental conditions of the study.

Flowing plate materials	Brass – stainless steel 316 L
Voltage	29 kV (peak to peak)
Frequencies	500 – 2000 Hz
Treatment time	15 to 120 min
4-CBA concentration	0.3 mM
Volume of treated solution	100 mL
Recirculation flow rate	188 mL.min ⁻¹

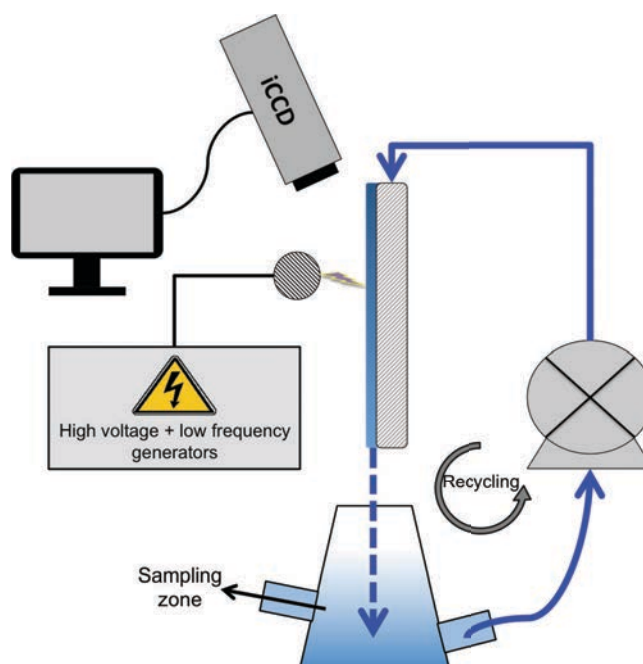


Figure 62 : Principe of the plasma-based process.

For each experiment, the total amount of energy which was injected during the process per solution liter was calculated. This amount is named energy density (ED) and is calculated with the following equation (e1):

$$ED = \frac{P \times t}{V} \quad (e1)$$

where **ED** is the energy density in kJ.L⁻¹, **P** the discharge power in kJ.s⁻¹, which is measured by the Lissajous' method, **t** the treatment time in seconds and **V** the solution volume in liters.

1.3.2. Analytical methods

1.3.2.1. Solution analysis

4-CBA concentration was measured by HPLC (*Varian*, C18 pursuit (*Agilent*), water (+8% acetic acid) /MeOH, Q: 0,8 mL.min⁻¹). Cl⁻, NO₂⁻ and NO₃⁻ were measured with an ion chromatograph

(Metrohm 883 Basic IC plus I, column Metrostep A Supp 4. 250/4.0). Cu^{2+} , Zn^{2+} or Fe^{2+} were determined by Flame Atomic Absorption Spectroscopy (FAAS). pH (Mettler Toledo) of the solution was systematically measured after experiment.

1.3.2.2. Intensified Charge-Coupled Device (iCCD) camera measurements

The DBD discharge was characterized by using an intensified Charge-Coupled Device (iCCD) camera. The acquisitions were performed during times corresponding to one or ten periods of the applied AC high voltage. For each experiment, 16 acquisitions were made, allowing the calculation of the mean and the standard error number of streamers.

1.4. Results and discussion

1.4.1. Study of the physical aspects of the process.

1.4.1.1. Hydrodynamics of the water flow on the micro-structured plates

The water flow over the micro-structured plate was characterized to determine the minimum flow $Q_{\min}$ allowing the water to overflow the micro-channels and form a planar liquid film. This flow configuration is indeed a necessary condition to obtain a good distribution of the DBD filaments over the surface of the water to be treated.

Since the minimum overflowing flow rate $Q_{\min}$ depends on the surface wettability and since this material property can change during the experiments due to oxidation reactions, experiments consisting in measuring $Q_{\min}$ for different values of contact angle were performed. To obtain a difference in term of the substrate wettability (i.e contact angle), solutions with different ratio ethanol/water were prepared. A microstructured plate in stainless steel was used during the experiments. Data are resumed in Table 26.

Table 26: Evolution of the contact angle and $Q_{\min}$ for different ratio of ethanol / water.

Ratio ethanol / water (v/v)	Contact angle (°)	$Q_{\min}$ (mL.min ⁻¹)
0	73	300
25	52	126
40	34	90
75	15	90
100	0	162

Results revealed that the value of $Q_{\min}$ decreased with a decrease in the contact angle θ . To compare the hydrodynamics of the water flow on brass and stainless steel plates, the evolution of the stainless steel and brass wettability before and after a typical treatment ($Q_{\text{water}} = 188 \text{ mL.min}^{-1}$, discharge: 29 kV, 2000 Hz, time: 15 min) was determined.

Both materials initially exhibited a contact angle close to 90° , which is the limit value between a hydrophobic material ($CA > 90^\circ$) and a hydrophilic material ($CA < 90^\circ$). Both materials presented a slightly hydrophilic character, with a contact angle close to 90° , before any plasma treatment (as-received). After one minute of the plasma discharge, the contact angle fell to 13° and 11° for brass and stainless steel respectively. Other authors have already observed an increase of the metallic material hydrophilicity when a plasma discharge is generated in a wet atmosphere at the surface of these materials due to the formation of oxides [160,173]. Due to the fact that discharge remained on during the treatment time, it is possible to consider a constant hydrophilic character during the treatment for the both material with a contact angle of $12 \pm 1^\circ$. According to the results presented in Table 26, taking a value of 15° for the water contact angle, the flow rate must be $90 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ at the minimum so that the water overflows the micro-channels. A value of $190 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ was then chosen for experiments to ensure that a planar liquid film is formed on the micro-structured plates.

1.4.1.2. Power of the discharge

Figure 63 shows the evolution of the discharge power in function of the treatment time. The results show that the discharge power is constant and independent of the electrode nature during the entire 120 minutes of treatment for a frequency of 500 Hz. At 2000 Hz, the power is roughly constant only in the case of the stainless steel electrode. For the brass plate, the power was slightly constant (with the associate errors). The difference could come from a modification of the electrical properties of the brass electrode surface due to the formation of an oxide layer on its surface, or a modification of the solution conductivity during the treatment.

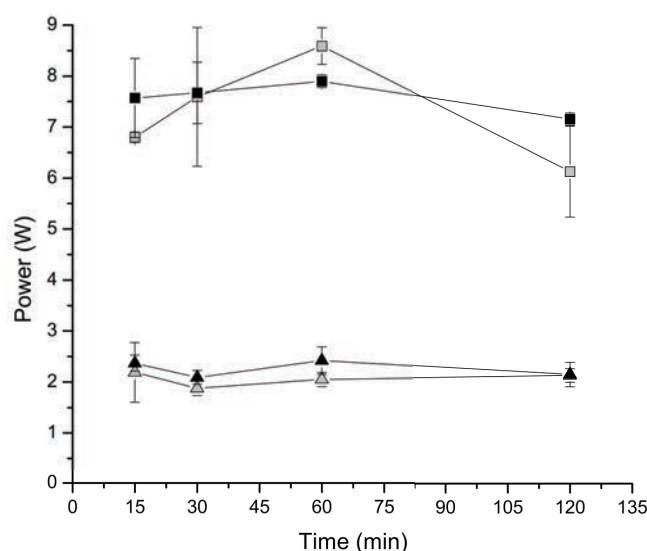


Figure 63 : Evolution of the discharge power during the treatment time on stainless steel (■ 2000 Hz ▲ 500Hz) and brass (□ 2000 Hz △ 500 Hz) (conditions: 29 kV, C_o : 0.3 mM).

1.4.1.3. Distribution of discharge filaments over the water surface

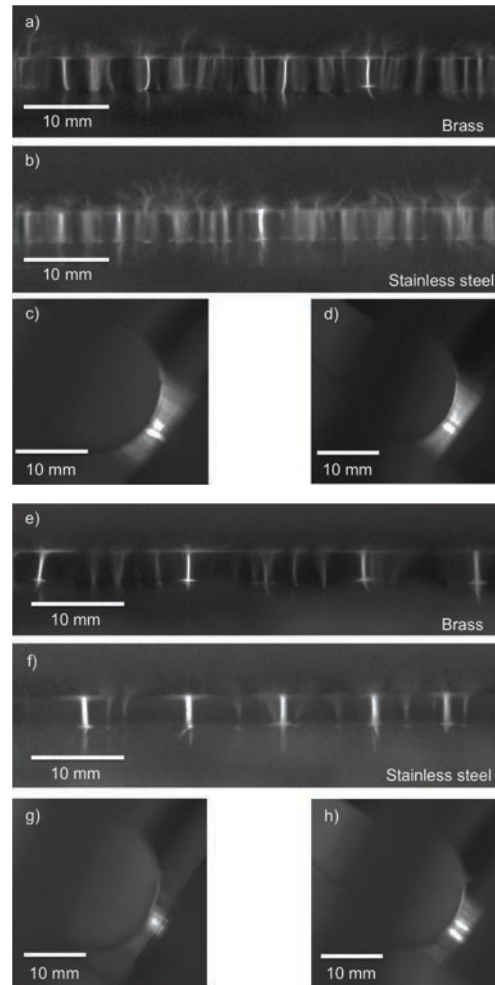


Figure 64 : CCD images of the discharge at 2000 Hz (brass a),c) and stainless steel b), d)) and 500 Hz (brass e), g) and stainless steel f), h)) (conditions: 29 kV, acquisition time: 0.5 ms (2000 Hz) and 2 ms (500 Hz)).

Observations with a CCD camera were carried out to characterize the streamers distribution on the water film surface for brass and stainless steel micro-structured electrodes.

The side views (Figure 64 c), d)) indicate that the axial distribution of the streamers at the surface of the high-power electrode is similar, whatever the conditions, with the highest density of streamers observed at the lowest distance between the HV electrode and the flowing surface (2.5 mm). At 2000 Hz, the front views (Figure 64 a), b)) show that the discharge on the surface of the water film is rather homogeneous whatever the nature of the micro-structured counter-electrode. However, the presence of brighter intensity areas indicates that more than one streamer takes place in these areas. These preferential areas for streamer impact are likely positioned over the edges of the micro-structured plate where the electric field are more intense. At a lower frequency (500 Hz, Figure 64 e), f)), this phenomenon is more visible. The discharge is less homogeneous and the streamer impacts are localized preferentially in 4 or 5 areas, depending on the material, separated by a constant distance of around 10 mm. To explain this

difference, the following hypothesis can be proposed: in a DBD discharge, the spatial distribution of filaments is highly dependent of the surface charges deposited on the dielectric surface. During the positive half cycle of the voltage signal applied, the filaments move depending on the dielectric load. Thus, in arrangement of type point-plane, it is observed that the first filament discharge is in the axis of the tip, whereas the following filaments reach the dielectric surface increasingly far from the symmetry axis [58]. This memory effect is directly affected by the time between two discharge filaments. In fact, if this time is short, the charges have no time to spread and the filaments move to new places. In the experimental conditions used in this study, the same energy is deposited per period and this energy is deposited four times faster at 2000 Hz than at 500 Hz. Therefore, at 500 Hz, the charges deposited on the dielectric may have more time to spread on the dielectric surface, causing the filaments to trigger always at the preferential positions.

1.4.1.4. Production of long-life gaseous species.

The production of long-life species by the plasma was characterised by measurements of gaseous ozone O_3 and Nitrogenated Anionic Species ($NAS = NO_2^- + NO_3^-$) in the water. In fact, the evolution of the aqueous nitrogenous species such as nitrates and nitrites is a good information about the production of gaseous NO_x species ($NO_{(g)}$ and $NO_{2(g)}$) by the discharge. Indeed, gaseous NO_x species (mainly NO_2 in the gas phase) transfer from the gas phase to the liquid phase and form NO_2^- and NO_3^- in the liquid phase according to reaction (r1)[174]:



In air, the respective amounts of ozone and nitrogen oxides produced by the discharge depend mainly on the energy injected per liter of gas (Energy Density ED in $J.L_{gas}^{-1}$). As ED does not exceed a critical value of around $400 J.L_{gas}^{-1}$, ozone is the main long-life species and small amounts of nitrogen oxides are produced. For higher values of ED, the discharge poisoning phenomenon occurs causing the decrease of ozone production [47].

At 2000 Hz with the stainless steel plate, gaseous O_3 as well as NO_2^- and NO_3^- ions in water were measured. The reactor was placed in a rectangular box in which an air gas flow rate of $1L.min^{-1}$ was introduced and 100 mL of distilled water was recirculated at $190 mL.min^{-1}$. O_3 was measured in the gas-exiting box using an ozone analyser (*ANSEROS GM-6000-pro*) and the concentrations of NO_2^- and NO_3^- in water after 30 minutes were determined by IC. The results were the following: the ozone concentration stabilized at 1200 ppm after 30 min of discharge and the concentration of NO_3^- in water after 30 minutes was 2.3 mM. Supposing that all the gaseous NO_x transfer in the water, the NO_x concentration in the gas phase can be estimated at 180 ppm. In

our experimental conditions, ozone is therefore the main long-life species produced by the DBD discharge but the production of NO_x is non negligible.

The influence of applied high voltage frequency and the material nature constituting the micro-structured plate on the nitrite and nitrate concentrations in water were then investigated. This time, the DBD reactor was as previously in open system. Figure 65 shows the evolution of nitrogenous anionic species (NAS: $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$) during the treatment of a 4-CBA solution. It can be noted first that the NAS formation was roughly five times higher in the closed system with an air injection at $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. To explain this result it is important to note that the experiment take place in a closed box, the gas in an entire box may be saturated by NO_x species. In this condition, the surface exchange of the gas with the liquid phase is not only close to the discharge but could be the total surface of the flowing plate, unlike the open system where the exchange surface is restricted to the bordering region of the discharge.

At 2000 Hz, the NAS evolution was similar for the two materials, and revealed a linear tendency. The final concentrations after 120 min were 1.76 and 1.52 mM for brass and stainless steel respectively. This result indicates that the NO_x transfer is identical whatever the electrode used and confirms that the water flow and the discharge characteristics at 2000 Hz are identical in both cases.

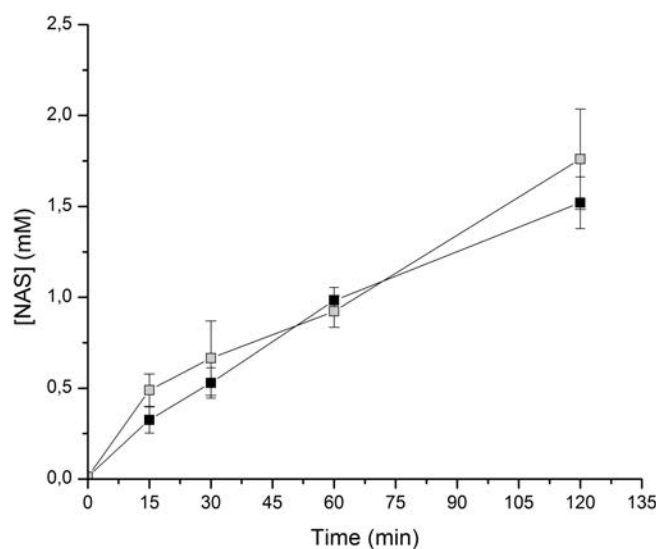


Figure 65 : Evolution of NAS concentration versus the treatment time (conditions: 2000 Hz, 29 kV, stainless steel (black symbols) and brass (grey symbols)).

1.4.2. Treatment of aqueous solutions of 4-CBA

1.4.2.1. Treatment of 4-CBA solution using the stainless steel micro-structured plate.

1.4.2.1.1. Degradation of 4-CBA

Figure 66 shows the evolution of the 4-CBA concentration during the plasma treatment. The concentration decreases rapidly during the first 30 min to reach 55% of degradation. At 60 min, 80% of degradation was reached and 98% after 120 min. After 30 min, the degradation rate may decrease due to an increase of the oxidation by-product concentrations in the solution. Indeed, the presence of organic by-products directly influences the selectivity of the 4-CBA oxidation reaction.

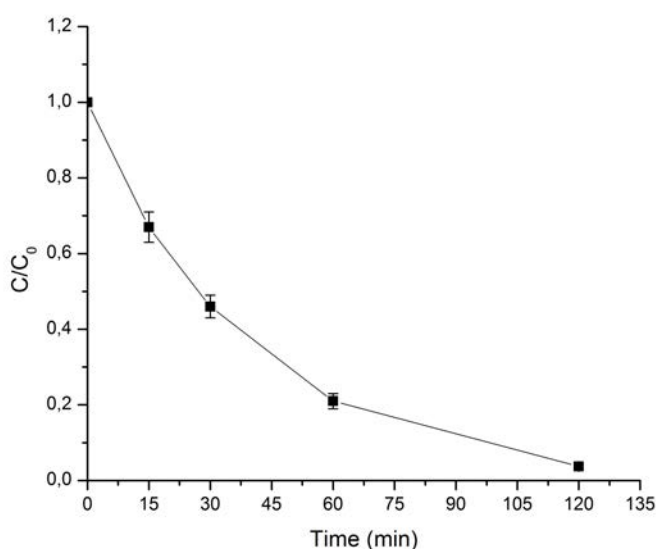


Figure 66: Evolution of the 4-CBA concentration versus the treatment time (conditions: 2000 Hz, 29 kV, C_0 : 0.3 mM, Q: 188 mL.min⁻¹, stainless steel).

To compare different studies using plasma-based AOPs, the efficiency factor at 50% of pollutant degradation ($G_{50\%}$ expressed in g.kWh⁻¹) is generally used. Table 27 summarizes the efficiency factors obtained in several studies dealing with the treatment of phenolic compounds using plasma-based AOPs.

Table 27: G50% values of different electrical discharge processes on derivate aromatic compounds.

Pollutant	Process of degradation	Gas	Initial concentration (mg.L ⁻¹)	G _{50%} (g.kWh ⁻¹)	Ref.
4-CBA	DBD (stainless steel as counter electrode)	air	47	0.624	this study
Phenol	Corona discharge	air	50	5.71	Sano et al.[151]
4-Chlorophenol	Needle-plate pulsed discharge	oxygen	100	0.95	Hao et al. [175]
Phenol	Needle-plate pulsed discharge	oxygen	100	0.89	Hao et al.[175]
2,4-dinitrophenol	DBD	Humid air	100	1.40	Tang et al.[176]
Phenol	DBD	air	94	0.88	Ognier et al.[148]

The results of $G_{50\%}$ revealed that our process is comparable to others studies. Table 27 shows that the values of $G_{50\%}$ are generally around 1 g.kWh⁻¹. These low values can be explained by the refractory character of the pollutants towards oxidation. The differences can be explained by the nature of the target pollutant and its initial concentration, the discharge type (DBD, corona) or the gas used to generate the discharge (air or oxygen). Indeed, the nature of gas influence the reactive species composition [72]. The H₂O₂ production (one of the HO[•] precursor) can be for example improved by the utilization of oxygen or humid air.

1.4.2.1.2. Evolution of chloride concentration and by products identification

The main objective of the plasma process is to directly attempt the total mineralization of the halogeno-compound or to produce oxidative byproducts without chloride, which are easier to biodegrade [177] and show a lower toxicity [177,178] than the primary compound. An analysis of the presence of free chloride in solution was made and compared to the 4-CBA degradation. Due to the presence of a chlorine atom in the *para*-position of the target pollutant (4-CBA), the Cl⁻ ion is a good indicator of the by-product types produced during the process. With the concentration of chloride, it is possible to quantify the global concentration of organochloride compounds. Some authors reported that the C-Cl bond is cleaved in the early stages of the chloro-aromatic degradation mechanism [179,180]. Figure 67 shows the evolution of ratio $([Cl]_t - [Cl]_0) / ([4-CBA]_0 - [4-CBA]_t)$. This ratio is closed to 1 and indicates that the majority of the by-products are non-organochloride compounds for all ED. 4-CBA solution samples were analysed by LC-MS. It was possible to identify only one minor compound (Figure 68, SP2) named 4-chlorosalicylic acid or 4-chlorohydroxybenzoic acid and observed during the HPLC analysis. This product has already been identified by Zona et al. [181] who have used a radiolysis process to oxidize the 4-

CBA. The major by-product (SP1) that was detected by HPLC is still unidentified at the present time.

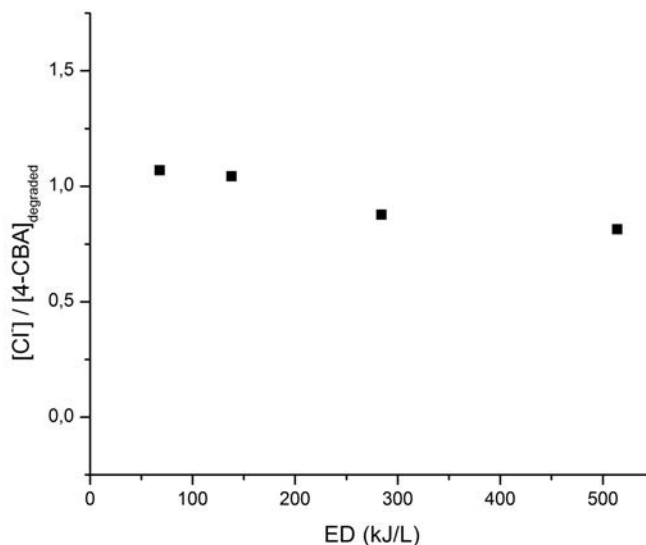


Figure 67: Evolution of ratio chloride / degraded 4-CBA versus the energy density in kJ/L (condition: 29 kV, C_0 of 4-CBA: 0.3 mM, frequency: 2000 Hz, stainless steel).

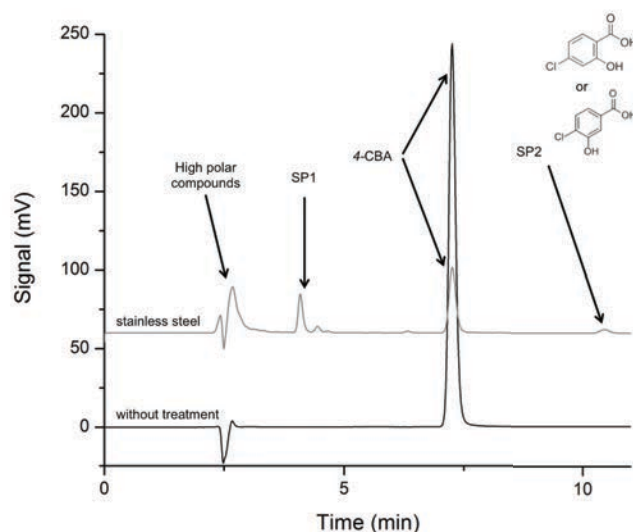


Figure 68 : Typical HPLC chromatograms of 4-CBA treated solutions with stainless steel.

1.4.2.2. Influence of the material constituting the flowing plate

The influence of the counter electrode material was studied using a brass (B) plate instead of the stainless steel (SS) plate. Figure 69 compares the evolution of the 4-CBA concentration for the two plates. The results show that the 4-CBA degradation is faster when the micro-structured plate is in stainless steel. The 4-CBA concentration decreased drastically during the first 15 minutes, from 0 to $33 \pm 4\%$ (SS) and $22 \pm 4\%$ (B). The 4-CBA removals were 80% and 50% after 60 min and 96% and 58% after 120 min for stainless steel and brass respectively.

The nonlinear evolution of the degradation rate could be explained by the same phenomenon occurs in the case of steel (part IV.1.4.2.1.1).

It has been shown in the previous sections that the discharge characteristics and the hydrodynamics of the water film are similar whatever the electrode nature. It is therefore likely that chemical reactions taking place at the electrode surface are responsible of the difference observed in term of pollutant degradation.

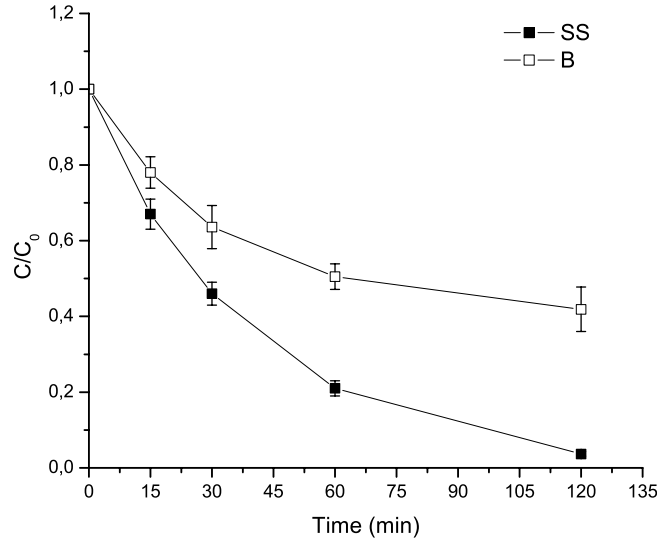


Figure 69: Evolution of 4-CBA concentration versus the treatment time (conditions: 2000 Hz, 29 kV, C_0 : 0.3 mM, Q : 188 mL.min⁻¹, stainless steel (■) and brass (□)).

Figure 70 shows the nitrite and nitrate evolutions. The first observation is that there is no NO_2^- in the treated water when the stainless steel is used. This result can be explained by the reactions with Reactive Oxygen Species (ROS, such as O_3 , $\text{HO}^\bullet$, H_2O_2 , etc.), which consumes nitrite to form nitrate in solution. For example, the NO_2^- reaction with $\text{HO}^\bullet$ produces first $\text{NO}_2^\bullet$ radical (r2), which can further react again with $\text{HO}^\bullet$ to form HOONO (r3). HOONO can finally dissociate to produce NO_3^- and H^+ ions (r4) [182,183]:



Some of the ROS produced with the aim to oxidize the target pollutant (4-CBA) are then consumed by the NO_2^- present in solution. The reaction of NO_2^- with ROS appears therefore as a competitive oxidative reaction and can lower the process efficiency.

When brass is used as the electrode material, nitrites were present in the solution and their concentration increased slightly with time from 0.06 mM at 15 min to 0.19 mM at 120 min. Due to the fact that the discharge produces the same amount of NO_x and ROS in both cases, the presence of NO_2^- in solution when brass is used means that in this case, there is an additional mechanism producing nitrite in the solution. One hypothesis is that a corrosion reaction of the brass takes place (r5-7). This hypothesis was already demonstrated in a previous study [172]:

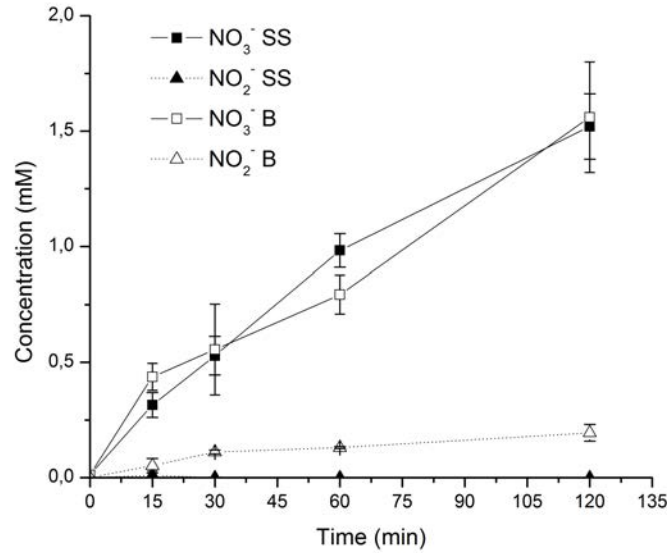
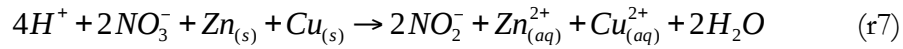
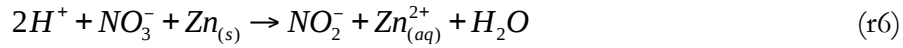
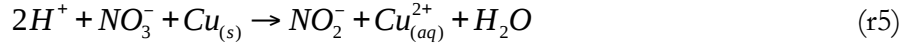


Figure 70: Evolution of NO_2^- and NO_3^- concentrations versus the treatment time (conditions: 2000 Hz, 29 kV, stainless steel (black symbols) and brass (blank symbols)).

Corrosion reaction of the material

To confirm this hypothesis, the solution pH and the cationic concentration (Cu^{2+} and Zn^{2+} for brass and Cr^{3+} and $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ for stainless steel) were measured in the solution. Table 28 shows the pH values and cationic concentration at different times in the case of brass plate. In the case of stainless steel, the pH starts at 3.7, drops to 3 after 15 min and stabilized around 2.8 after 30 min. In the case of brass, the pH was increased during the treatment from 3.7 at the beginning to 4.3 after 120 min. This result indicates that there was a consumption of the H^+ species. The pH evolution in the case of brass plate follows the same tendency than cationic concentration. The pH increase and H^+ concentration decrease with increasing the cationic concentration. This is in agreement with the hypothesis of a corrosion reaction (r5-7).

In both cases (stainless steel and brass), it is possible to calculate the theoretical amount of NO_2^- generated in the liquid due to (i) NO_x transfer and (ii) corrosion. The NO_2^- amount generated in the liquid due to NO_x transfer corresponds to the half amount of NAS according to the reaction r1. According to reactions 6 to 7 the corrosion reaction produces an amount of NO_2^- , which corresponds directly to the amount of cationic metallic species. Then, comparing this value to the experimental value of NO_2^- , the amount of ROS consumed by reactions (r2-4) with NO_2^- can be determined. The results for a treatment time of 120 min are presented in Table 29.

Table 28: Evolution of the pH and cationic specie concentration in the solution during the treatment time (conditions: 2000 Hz, 29 kV, C_0 of 4-CBA: 0.3 mM, brass).

Time	pH	[cationic species] (mM)
0	3.62	0
15	3.62	0.23
30	4.02	0.42
60	4.20	0.60
120	4.3	0.89

Table 29: Amounts of ROS consumed by NO_2^- oxidation in the brass and stainless steel condition at 120 min (conditions: 2000 Hz, 29 kV, C_0 of 4-CBA: 0.3 mM).

Material	$n_{\text{NO}_2^- \text{ transfer}}$ (mmol)	$n_{\text{NO}_2^- \text{ corrosion}}$ (mmol)	$n_{\text{NO}_2^- \text{ measured}}$ (mmol)	$n_{\text{HO}^\bullet}$ consumed by reaction with NO_2^-
stainless steel	$7.6 \cdot 10^{-2}$	0	$7.6 \cdot 10^{-2}$	$7.6 \cdot 10^{-2}$
Brass	$8.8 \cdot 10^{-2}$	$8.9 \cdot 10^{-2}$	$1.9 \cdot 10^{-2}$	$15.8 \cdot 10^{-2}$

The results show that the ROS consumption due to NO_2^- oxidation is twice as high in the case of brass compared to stainless steel. This could explain the difference in the 4-CBA degradation rate between these two materials.

1.4.2.3. Influence of the discharge frequency.

The frequency of the applied high voltage can be used to modulate the power of the discharge and therefore to modulate eventually the production of different species (NO_x , ROS, etc.) [47]. In this study, two frequencies were tested, 500 and 2000 Hz. Figure 71 represents the evolution of the 4-CBA (SS) and NO_3^- concentrations for the two frequencies.

It is observed that for a given energy density, the NO_3^- concentration in the solution at 500 Hz is twice the one at 2000 Hz. To explain this result, it is important to understand how the gaseous NO_x transfer from the gas phase to the liquid phase. Species such as NO_2 are long-life species and the transfer of these species in the water can take place in and outside the streamer region. If we assume that the streamers are identical (same energy) at 500 and 2000 Hz [47], the transfer of active species ($\text{HO}^\bullet$, O_3 , NO_x) in the streamer region should be the same for the two frequencies.

What differs is therefore the transfer outside the streamer region. At 500 Hz, the NO_x transfer outside the streamer region may be higher compared to 2000 Hz due to the longer treatment time at 500 Hz (four times longer than at 2000 Hz). Concerning the 4-CBA removal, results show that there is almost no influence of the frequency on the process efficiency and that the key parameter of the process is therefore the energy density. However, it was expected that the removal efficiency should be lower at 500 Hz compared to 2000 Hz. In fact, according to reaction (r2), the highest is the NO_2^- concentration in solution, the lowest should be the removal efficiency due to the competition between NO_2^- and the target pollutant.

To explain this result, the following mechanism can be proposed. The kinetic constant of the reaction between 4-CBA and ozone being very low ($0.5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), it is likely that the conversion of 4-CBA is only due to the reaction with short-life species (such as $\text{HO}^\bullet$ or $\text{O}^\bullet$). Then the degradation of 4-CBA takes place mainly in the liquid below the streamer channel where the production of short-life species takes place (Figure 72). The 4-CBA removal efficiency depends then on the amount and the utilization efficiency of $\text{HO}^\bullet$ produced in the liquid below the streamer impact. As already stated previously, the streamers being identical at 500 and 2000 Hz, the flux of $\text{HO}^\bullet$ in the water is the same. Concerning the utilization efficiency of the $\text{HO}^\bullet$, it depends on the concentration of NO_2^- ions in the liquid below the streamer impact. If the process efficiency is the same at 500 and 2000 Hz, then the NO_2^- concentration in the liquid below a streamer impact should be the same for the two frequencies. This suggests that at 500 Hz, the NO_2^- ions generated in the liquid phase due to gaseous NO_2 transfer outside the streamer region can not diffuse afterwards in the liquid below the streamer impact because they are rapidly oxidised in NO_3^- . The high ozone production (1200 ppm) supports this explanation: ozone being a long-life species, it will transfer in the liquid phase outside the streamer region such as NO_2 . Considering that the gas-phase concentration of O_3 (1200 ppm) is higher than the one of NO_2 (200 ppm) and that these two compounds have the same solubility [184], the NO_2^- ions can be totally oxidised into NO_3^- by reaction with ozone (r8) [185] in the region outside streamer.



Finally, because there is no increase of the NO_2^- in the solution bulk, this species cannot limit the selectivity of the 4-CBA oxidation reaction.

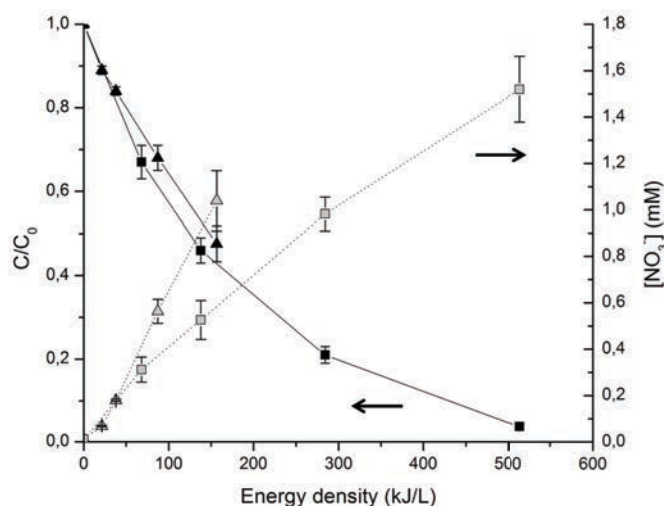


Figure 71: Evolution of 4-CBA concentrations (black symbols) and NO_3^- (blank symbols) versus the energy density (condition: 29 kV, C_0 of 4-CBA: 0.3 mM, frequencies: 500 Hz (Δ) and 2000 Hz ($\square$), stainless steel).

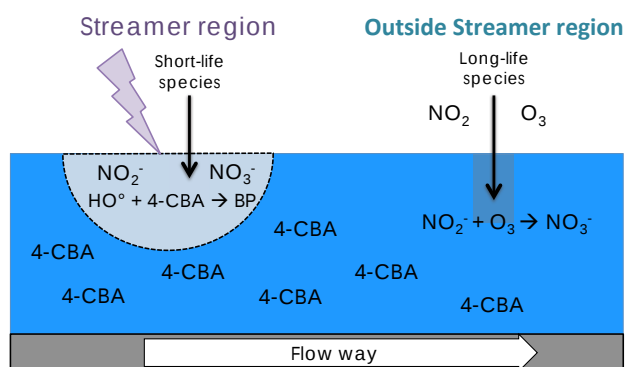


Figure 72 : Schematic mechanism of the coupling transfer-reaction of short and long-life reactive species from the gas phase to the liquid phase.

1.5. Conclusion.

In this study, the influence of the material on the process efficiency has been demonstrated. The utilisation of stainless steel material as flowing surface and counter electrode increase the conversion rate of 4-CBA by the plasma discharge. It was possible to reach to 96% after 120 min at 2000 Hz. When using brass as a flowing surface, the presence of corrosion reactions, which produce NO_2^- , decrease the process efficiency and limit the conversion rate to 58% after 120 min. This result demonstrates that surface reaction can occur in the system and shows the feasibility of using a catalyst on the counter electrode surface. The frequency is not a key parameter to improve the process efficiency. The 4-CBA conversion rate is directly correlated to the energy density that is injected during the treatment time. At a lower frequency (500 Hz) it is possible to reduce the NO and NO_2 production in the discharge but this is result to an increase of the treatment time to reach the same conversion rate as higher frequency. At the present time, it is impossible to not produce NO_x in the discharge when the air is used. For this reason, the

utilisation of pure gas such as oxygen, argon or nitrogen-free gases could increase the process efficiency.

2. Résultats complémentaires.

Après l'écriture et la soumission de l'article à l'éditeur, d'autres études ont été menées concernant l'identification des sous-produits de dégradation du 4-CBA et l'influence du gaz de décharge (notamment l'oxygène) sur l'efficacité du procédé. Une étude plus précise de la décharge par caméra iCCD a été également conduite.

2.1. Identification des sous-produits issus de la dégradation du 4-CBA.

Un des critères d'efficacité du traitement des effluents est le type de sous-produits formés à la fin de celui-ci. La dégradation du polluant primaire peut conduire à la formation de sous-produits plus toxiques. Il est donc nécessaire d'analyser les sous-produits issus de la dégradation du 4-CBA. Une étude visant à identifier et quantifier ces sous-produits a donc été menée. Les travaux de recherche ont consisté d'une part à déterminer la méthode adéquate d'extraction et d'analyse des molécules potentiellement recherchées, et d'autre part à identifier les molécules présentes après le traitement du 4-CBA par la décharge DBD. Pour rappel, le couplage LC-MS a permis uniquement d'identifier le sous-produit minoritaire SP2 comme étant l'acide 4-chlorosallycique ou l'acide 4-chlorohydroxybenzoïque.

2.1.1. Types de sous-produits attendus

La littérature est très pauvre concernant les types de sous-produits obtenus pour la dégradation du 4-CBA par une décharge plasma. Cependant il est possible de faire un parallèle avec des molécules telles que les chlorophénols et notamment le 4-chlorophénol (4-CP). Les structures étant similaires, les sous-produits finaux issus de la dégradation devraient être sensiblement les mêmes. Dans la littérature des molécules telles que le 4-chlorocatechol, l'acide acétique, formique ou oxalique ont été identifiées [79,186]. D'autres auteurs ont démontré que la rupture de la liaison chlore-carbone est l'une des premières étapes de dégradation, le chlore libre peut ensuite réagir avec les molécules en solution [77]. Il est aussi possible de détecter la formation de quinone et hydroquinone en solution [76,77]. Ces sous-produits et leurs structures sont regroupés dans la Table 30. La Figure 73 montre le schéma réactionnel du 4-chlorophénol, une molécule dont la structure est très proche du 4-CBA, au meilleur de notre connaissance il n'existe pas dans la littérature de schéma réactionnel de la dégradation du 4-CBA par décharge plasma [187].

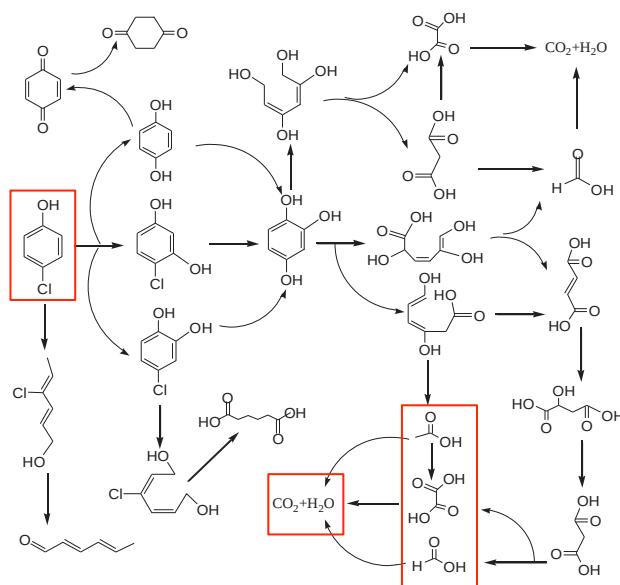


Figure 73: Schéma réactionnel du 4-chlorophénol par décharge plasma pulsé [187].

Table 30 : nomenclature et structure des sous-produits attendus.

Nom	Structure	Masse molaire	T _{eb} (°C)
Acide 4-chlorosalicylique		172,57	321±25
4-chlorophénol		128,55	217-220
4-chlorocatechol		144,56	267±25
Quinone		108,1	108
Hydroquinone		110,1	287
Acide acétique		60,05	118-119
Acide formique		46,03	100,8
Acide oxalique		90,03	365±25

2.1.2. Préparation des échantillons

Les sous-produits présents en solution ont en général une faible concentration. En effet, la concentration maximale possible ne peut dépasser 1 mmol.L⁻¹, en admettant par exemple que

tout le 4-CBA ($0,3 \text{ mmol.L}^{-1}$, 7 atomes de carbone) se soit fragmenté en acide acétique (2 atomes de carbone). Il est donc nécessaire de concentrer les échantillons. Pour cela on a utilisé la technique d'extraction sur phase solide ou SPE. Cette méthode permet d'extraire une molécule de son milieu en l'adsorbant sur un matériau qui présente pour la molécule cible un coefficient d'affinité plus grand que le solvant de départ. On effectue ensuite une désorption en utilisant un éluant pour lequel le coefficient d'affinité avec la molécule cible est plus important. Cette technique permet donc d'extraire et concentrer la molécule. L'extraction permet également de passer d'un milieu aqueux (solution initiale) à un milieu organique, plus commode pour les analyses par GC, et compatible avec la réaction de fonctionnalisation dont nous reparlerons ultérieurement.

Des cartouches SPE de type styrène/divinylbenzène (ENVI-Chrom P, *Supelco*) ont été utilisées. Deux types d'éluant d'extraction ont été utilisés : l'hexane, totalement apolaire et l'acétate d'éthyle, faiblement polaire. 6 mL de solutions échantillons ont été extraites sur cartouches SPE, par la suite les sous-produits ont été désorbés dans 2 mL d'éluants. Le facteur de concentration est donc de trois.

Pour permettre une meilleure détection en GC-FID et GC-MS, une fonctionnalisation par fonction silyles (SiMe_3) a été réalisée (Figure 74) [188]. Cette fonction vient se greffer sur toutes les liaisons H-O en remplaçant l'hydrogène. Dans ces conditions il est donc impératif d'être en milieu organique pour réaliser cette réaction. La solution en phase organique est donc préalablement séchée avec du MgSO_4 (un absorbant) puis 750 μL sont mélangés avec un mélange de 100 μL de BSTFA et 100 μL de pyridine anhydre. Le mélange est ensuite placé dans une étuve à 50°C durant 5 min. Il est ensuite injecté en GC en sortie d'étuve. Des solutions étalons d'acide acétique (10^{-5} M) et de 4-chlorophénol (10^{-5} M) ont subi le processus d'extraction afin de valider la méthode. Ces essais ont indiqué que le rendement d'extraction du 4-chlorophénol est supérieur à 90%. Dans le cas des acides organiques, le rendement d'extraction est très faible, l'analyse GC-MS n'a détecté qu'un très faible signal de l'acide acétique. Ce résultat indique que le protocole utilisé n'est pas totalement adapté à la quantification des acides organiques. En effet la cartouche SPE utilisée (ENVI *Chrom P*) est principalement dédiée aux produits aromatiques et polaires et non aux acides organiques. Pour extraire ce type de composés il est nécessaire d'utiliser des cartouches adaptées comme LC-Si. Dans notre étude, le protocole ne peut permettre qu'une simple identification des acides organiques. Des analyses complémentaires par chromatographie ionique sont nécessaires pour la quantification.

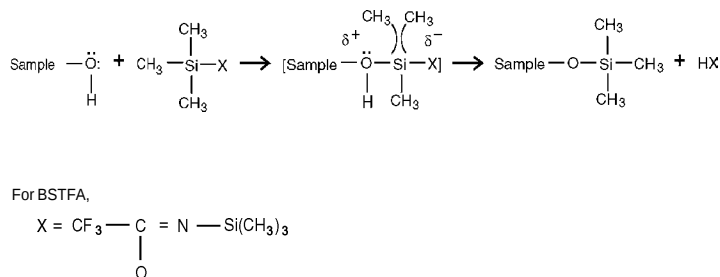


Figure 74: Réaction de silylation d'une fonction HO.

2.1.3. Analyse par chromatographie en phase gazeuse

L'analyse par GC-MS a permis d'identifier la présence de 4-chlorophénol (4-CP) après un traitement de 2h dans les conditions normales à 2000 Hz (Figure 75a, temps de rétention 17,27 min). Ce résultat a ensuite été confirmé par GC-FID en utilisant un étalon externe de concentration 10^{-2} mmol.L⁻¹. Cependant, le 4-CP est présent en solution en très faible quantité (inférieur à 10^{-4} mmol.L⁻¹) ce qui fait de lui un sous-produit minoritaire (la dégradation du 4-CBA après 2h atteint près de 98%). Une solution étalon de 4-CP de concentration 10^{-5} mmol.L⁻¹ a ensuite été analysée par HPLC afin de vérifier si le produit SP1 était le 4-CP. Le résultat s'est avéré négatif, les pics correspondants au 4-CP et au produit SP1 ayant des temps de rétention très différents (Figure 75b). Le 4-CP n'étant d'ailleurs pas détecté par HPLC dans la solution traitée, cela indique que sa concentration est inférieure à la limite de quantification de l'appareil.

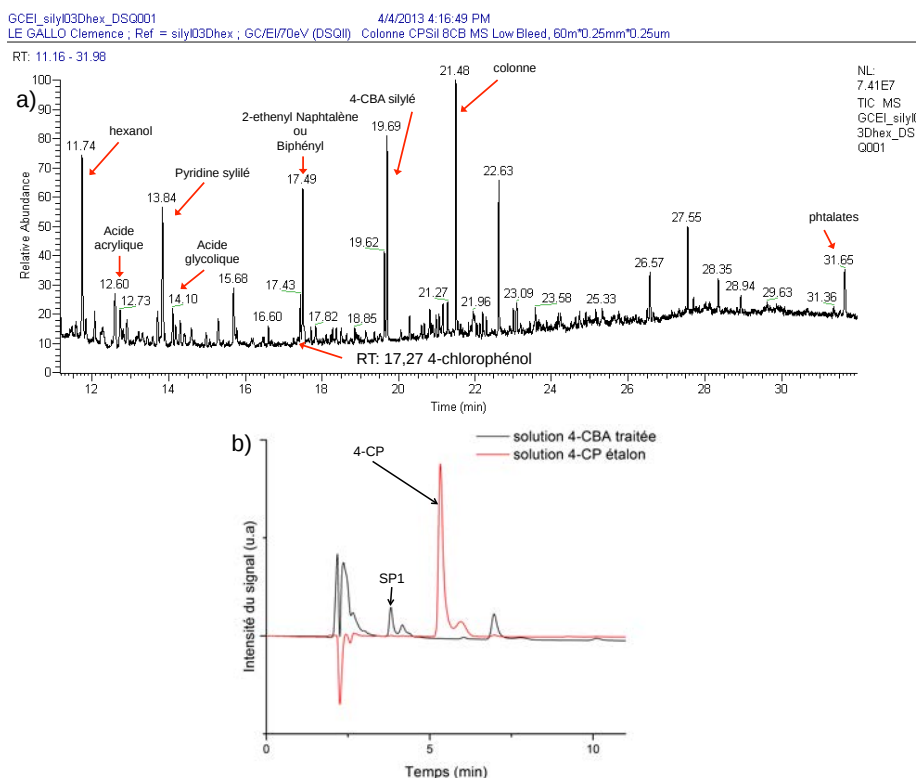


Figure 75: exemple d'analyse GC-MS d'une solution traitée et silylée (a) et analyse HPLC de la solution 4-CBA traitée et d'une solution étalon de 4-CP (b).

Les analyses par GC-MS ont montré également la présence d'acide acétique et d'acide formique. Cependant les temps de rétention respectifs de ces deux molécules sont proches de ceux des solvants utilisés comme l'acétate d'éthyle et l'hexane. Leurs signaux sont donc confondus avec le signal des autres molécules. L'utilisation d'une solution ayant été préalablement fonctionnalisée par silylation n'a pu régler le problème de séparation. Le doute a cependant été levé par des analyses en chromatographie ionique qui ont montré sans ambiguïté la présence des acides acétique et formique jusqu'à des concentrations respectives d'environ $0,04 \text{ mmol.L}^{-1}$ et $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ (Figure 76).

D'autres produits comme les phtalates et des biphényles ont été identifiés en GC-MS. Cependant ces éléments sont également présents dans les blancs ce qui démontre une contamination externe des solutions sans doute due à l'utilisation de cartouches SPE en plastique. La quantification de ces molécules étant complexes il a été difficile de conclure sur la potentielle formation des biphényles et phtalates au cours du traitement du 4-CBA par DBD. Pour limiter la contamination il faudrait utiliser des cartouches SPE en verre, ce qui n'a pu être fait. Dans l'impossibilité de conclure sur la présence éventuelle de ces deux types de molécules nous les avons considérées comme d'origine externe au traitement. D'autres molécules comme l'acide acrylique ou l'acide glycolique ont été identifiés et observés mais leurs présences n'ont pu être confirmées.

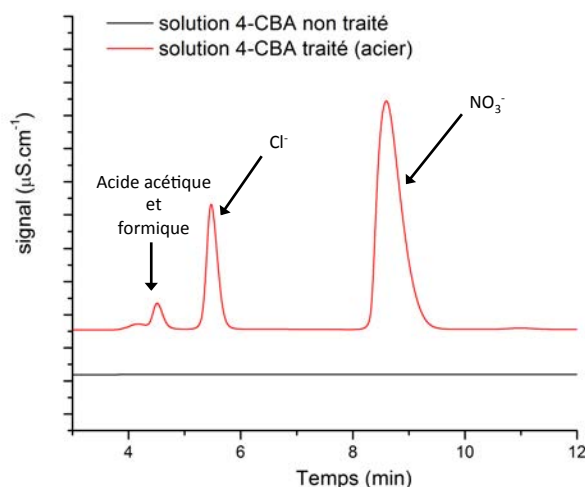


Figure 76: Comparaison des pics obtenus en chromatographie ionique avant et après traitement d'une solution de 4-CBA (conditions: 29 kv, 2000 Hz, 1h, plaque d'acier).

Le radical $\text{NO}^\bullet$ peut également attaquer le cycle aromatique, Dr. Iya-sou Djakaou [189] a pu par exemple observer la formation de 4-nitrophénol (4-NP) en solution après un traitement Glidarc sur une solution contenant du phénol. De part la nature de la cartouche d'extraction utilisée, une molécule de type aromatique nitrée comme le 4-nitrophénol par exemple aurait dû être retenue, cependant aucune molécule nitrée (avec une fonction $-\text{NO}_2$ ou $-\text{NO}$) n'a été identifiée dans les échantillons.

Grâce aux différents outils d'analyses il a été possible d'identifier plusieurs sous-produits. La dégradation du 4-CBA produit donc certains sous-produits de types aromatiques (4-CP) mais également beaucoup de molécules à courtes chaînes carbonées comme l'acide acétique ou formique. Cependant avec les moyens actuellement à notre disposition il n'a pas encore été possible de déterminer si un sous-produit nitrogené était formé lors de la dégradation du 4-CBA. Enfin, des analyses du Carbone Organique Total (COT) permettant de connaître le taux de minéralisation du polluant (transformation en CO_2) n'ont pas montré de variation au cours du traitement ce qui indique qu'à ce jour il n'y a aucune minéralisation du 4-CBA.

2.2. Expérience en atmosphère contrôlée : Dégradation du 4-CBA par DBD dans l'oxygène.

2.2.1. Conditions expérimentales

Des expériences supplémentaires ont été réalisées en utilisant une décharge DBD en atmosphère saturée en oxygène. Pour cela un bâti étanche (Figure 77) a été utilisé. Dans ce bâti, l'oxygène circule à un débit Q_{O_2} : 1 L.min^{-1} . Les caractéristiques de l'expérience sont résumées dans la Table 31 ci-dessous :

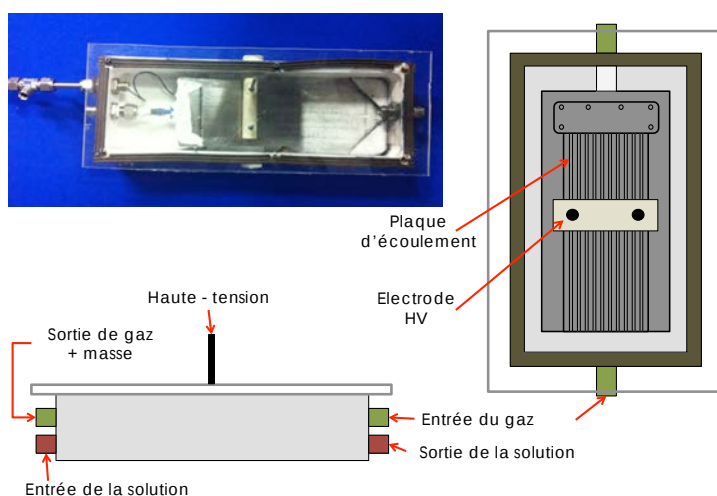


Figure 77: Schéma et photo du bâti étanche.

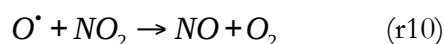
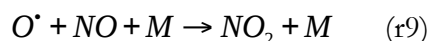
Table 31: Conditions expérimentales de l'expérience en atmosphère contrôlée.

Solution	4-CBA à 0,3 mM, 100 mL
Matériau de la plaque	Acier 316L
Atmosphère	O_2 (1 L.min^{-1})
Décharge	2000 Hz (sinusoïdale, 29 kV)
Distance inter-électrode	$\approx 3 \text{ mm}$
Q_{solution}	190 mL.min^{-1}

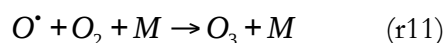
Avant de déclencher la décharge, le système a été mis en « inertage », c'est à dire que tout le système est démarré (pompe, gaz), sans décharge durant 10 min afin d'équilibrer la concentration en oxygène dans le système. La concentration en 4-CBA considérée comme initiale est celle après

inertage, celle-ci étant inférieure en moyenne de 14% à la concentration initiale préparée. Cet écart peut être dû à un stripping de la solution ou une simple dilution dans le système de pompage avec les restes des eaux de rinçage de l'expérience précédente. Il ne s'agit pas ici d'une dégradation simple par l'oxygène car l'analyse HPLC ne montre pas de présence de sous-produits dans la solution après l'inertage.

La puissance de décharge mesurée lors des expériences en atmosphère d'oxygène était de 6,59 W. Pour comparaison, la puissance de décharge dans l'air était de 8 W en moyenne. La concentration en ozone a également été mesurée, elle était dans l'oxygène de $12,06 \text{ g}_{\text{O}_3} \cdot \text{m}^{-3}$ et dans l'air de $2,54 \text{ g}_{\text{O}_3} \cdot \text{m}^{-3}$, soit près de six fois plus élevée. Il est ici possible de mettre en évidence l'effet d'empoisonnement de la décharge par les NO_x . Dans le cas de l'air cet effet poison a pour conséquence de consommer l'oxygène atomique $\text{O} (^3\text{P})$ par les réactions suivantes [59] (r9, r10) :



L'oxygène atomique est donc moins disponible pour former de l'ozone par la réaction suivante [32] (r11) :



2.2.2. Résultats et discussion

Le temps de traitement a varié de 0 à 60 min, la Figure 78 représente l'évolution de la concentration en 4-CBA dans une atmosphère O_2 et en air libre.

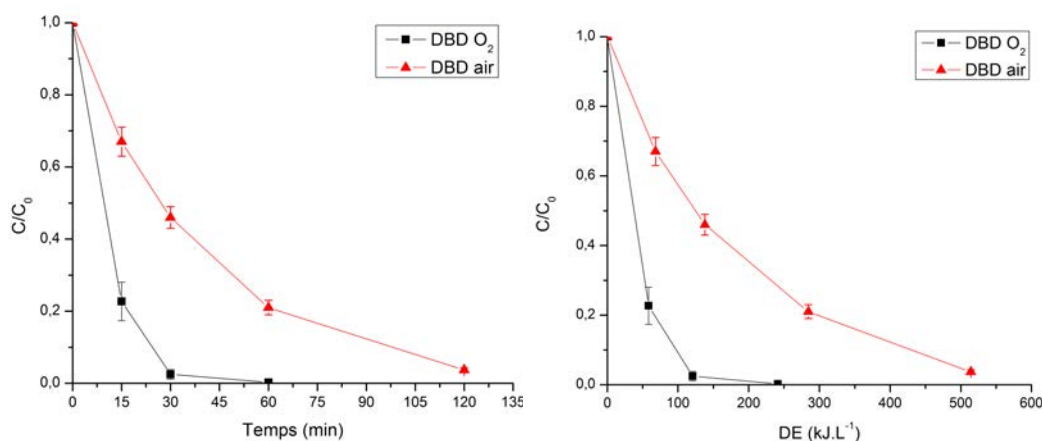


Figure 78: Dégradation du 4-CBA par décharge DBD dans deux atmosphères, air et O_2 (conditions: 29 kV, 2000 Hz, plaque d'acier) en fonction du temps (gauche) et de la densité d'énergie (droite).

En observant les résultats, le traitement sous atmosphère d'oxygène est bien plus rapide que dans l'air. Après 15 min le taux de dégradation est de 77% alors qu'il faut attendre près de 60 min dans le cas de l'air pour obtenir le même résultat. Si on s'intéresse à la densité d'énergie on observe également que le traitement est plus efficace sous oxygène. Pour obtenir une dégradation du 4-

CBA de près de 100% il faut près de 100 kJ.L^{-1} sous oxygène alors qu'il faut cinq fois plus d'énergie dans le cas de l'air. Les concentrations en nitrates et nitrites dans la solution après un traitement de 1h ont été également mesurées. Comme déjà observé précédemment dans le cas de l'air, les nitrites sont absents car la quantité d'espèces oxydantes comme $\text{HO}^\bullet$ ou O_3 présentes dans la solution est suffisante pour oxyder entièrement les nitrites en nitrates. Concernant la concentration en nitrates, elle est près de trois fois plus élevée après 1h de décharge dans l'air que dans l'oxygène avec 0,29 mM et 0,98 mM respectivement dans l'oxygène et l'air. La présence de nitrates dans le cas de l'oxygène implique que le système n'est pas totalement étanche.

Concernant les sous-produits visibles en HPLC, on constate qu'ils sont très différents entre les conditions air et oxygène. Dans le cas de l'oxygène on ne distingue que les sous-produits très polaires correspondant à de petites molécules comme les acides (Figure 79) et un autre sous-produit moins polaire et qui ne correspond pas à ceux observés dans l'air. Le sous-produit SP1 majoritairement présent avec le traitement en air est quasi absent en décharge dans l'oxygène. Ce résultat pourrait indiquer que le sous-produit SP1 est de type nitrogéné. D'autre part, le signal de SP1 augmente avec la densité d'énergie et la dégradation du 4-CBA ce qui indiquerait qu'il s'agit ici d'un sous-produit présentant un caractère beaucoup plus réfractaire aux radicaux hydroxyles et dont la constante de réaction devrait être beaucoup plus faible.

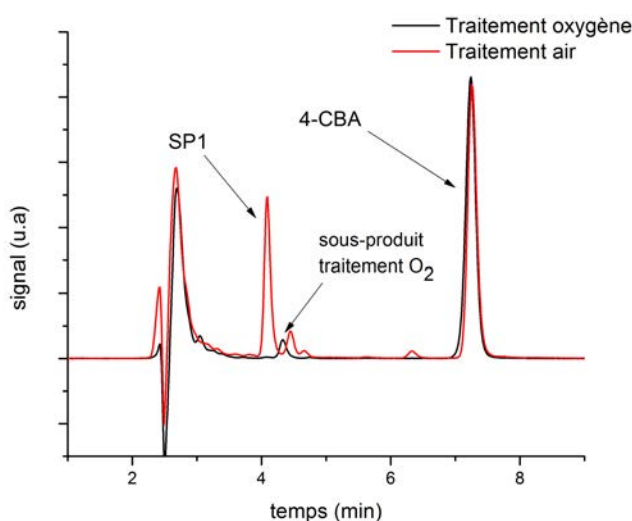


Figure 79: Comparaison des sous-produits en air (60 min) et oxygène (15 min) (décharge 29 kV, 2000 Hz)(chromatogramme HPLC).

L'effet négatif des NO_x sur l'efficacité du procédé a donc été confirmé par la comparaison des résultats obtenus dans l'air et l'oxygène. L'utilisation de l'oxygène permet en effet de réduire la consommation d'énergie d'un facteur 5 environ et de limiter la formation de sous-produits d'oxydation.

2.3. Nouvelles mesures par caméra iCCD : Détermination de l'énergie d'un filament de décharge.

Les mesures par caméra rapide réalisées en avril 2012 et présentées dans l'article « Degradation of 4-chlorobenzoic acid in a thin falling film dielectric barrier discharge reactor » avaient eu pour objectif de caractériser l'homogénéité de distribution des filaments en surface du film liquide à 500 et 2000 Hz et d'étudier une éventuelle influence du matériau sur cette distribution. Les résultats avaient montré que l'influence du matériau sur l'aspect de la décharge était nulle, que la décharge était plus homogène à 2000 Hz qu'à 500Hz et qu'il existait des zones préférentielles d'impacts principalement situées sur les arêtes des microcanaux.

Une nouvelle série de mesures a été effectuée en juin 2013 sur la plaque en acier à 500 et 2000 Hz avec pour objectif de caractériser précisément dans chaque condition le nombre de filaments par période et l'énergie moyenne d'un filament. Pour cela nous avons effectué plusieurs acquisitions d'images durant une période. La Table 32 ci-dessous regroupe les conditions expérimentales que nous avons suivies lors de ces expériences et les résultats associés. Les résultats correspondent à la moyenne de 5 expériences (dans le cas 2000 Hz, il y a 2 périodes par expérience (20x50 μ s) et 1 période pour 500 Hz (40x50 μ s)).

Table 32: Conditions opératoires des expériences par iCCD et résultats associés.

Conditions		Nombre de filaments / période	Énergie de la décharge (mJ)	Énergie d'un filament de décharge (μ J)
fréquence	Temps d'acquisition			
2000 Hz	50 μ s	172 $\pm$ 12	3,03	18 $\pm$ 1,34
500 Hz	50 μ s	98 $\pm$ 21	3,66	37 $\pm$ 8,90

On constate tout d'abord en observant les Figure 80c et e que la décharge à 2000 Hz semble être plus homogène que la décharge à 500 Hz. En effet, sur la Figure 80g (accumulation d'images) on constate que les streamers ne sont pas répartis uniformément à la surface du liquide et qu'il subsiste des zones vides. Ce résultat est en accord avec les observations que nous avons eues lors des expériences de l'année précédente et présentées dans l'article. Concernant le nombre de streamers, à une fréquence de 2000 Hz, il est par période deux fois plus élevé qu'à 500 Hz. L'énergie par streamer est elle deux fois plus élevée à 500 Hz qu'à 2000 Hz. Ce résultat pourrait s'expliquer par une accumulation de charge plus grande à la surface du diélectrique qui aurait pour conséquence de déclencher des streamers plus énergétiques. De manière générale, la décharge déposée par un streamer (qu'on supposera proportionnelle à l'énergie) est d'autant plus élevée que la capacité du diélectrique est élevée [190]. En raison de la géométrie structurée de la plaque d'écoulement, l'épaisseur du film liquide est différente selon que ce film est situé dans un canal (épaisseur : 460 μ m) ou sur une arête (épaisseur : 260 μ m). Or la capacité d'un condensateur

plan est inversement proportionnelle à son épaisseur. La capacité du film liquide au-dessus de l'arête est donc supérieure à celle du film au-dessus du canal : les streamers qui se déclenchent sur le liquide au-dessus de l'arête sont donc plus énergétiques que les streamers qui se déclenchent sur le liquide au-dessus du canal. Or à 500 Hz, les streamers se répartissent sur un nombre restreint de positions préférentielles tandis qu'à 2000 Hz la répartition est beaucoup plus uniforme. À 500 Hz, les streamers ont donc en moyenne une énergie plus élevée car ils se déclenchent plus systématiquement dans les zones où l'épaisseur du film est la plus mince.

Grâce à ces expériences deux régimes de streamers, positif et négatif (Figure 80a-b) ont pu être observés. Le streamer de régime positif a un canal beaucoup plus fin que le streamer négatif, cette différence s'explique par la différence de mode de propagation entre les deux régimes [191]. Dans le cas du streamer en régime positif, il se dirige de l'anode (diélectrique) vers la cathode (plaque+liquide). La tête du streamer est positive et la propagation du streamer est due à des électrons secondaires issues de la photodissociation des molécules en phase gaz. C'est donc un phénomène très localisé ce qui explique que le streamer soit très fin. Dans le cas du streamer en régime négatif, il se propage de la cathode vers l'anode dans le sens des électrons, celui-ci n'a donc pas besoin d'électrons secondaires photo-émis pour progresser ce qui explique que son canal soit beaucoup plus large.

Dans l'article nous avons fait l'hypothèse qu'il y avait le même nombre de streamers par période à 2000 et 500 Hz et qu'ils avaient la même énergie. Les mesures présentées dans ce paragraphe montrent qu'en fait il y a deux fois moins de streamers par période à 500 Hz mais qu'ils sont deux fois plus énergétiques. Si l'on fait l'hypothèse que la production de radicaux hydroxyles est proportionnelle à l'énergie d'un streamer, alors à 500 Hz le flux de radicaux par impact est deux fois plus important qu'à 2000 Hz.

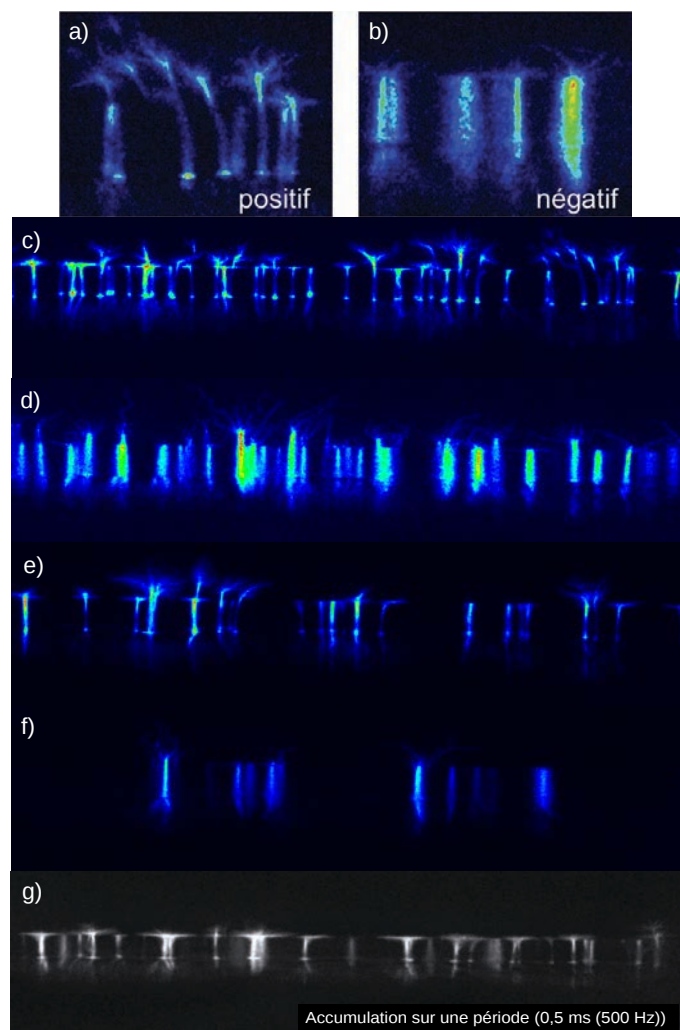


Figure 80: Acquisitions iCCD d'un streamer positif (a), négatif (b) et vue générale 2000Hz positif (c), 2000 Hz négatif (d), 500 Hz positif (e) et 500 Hz négatif (f) (acquisition 50 μ s, 29 kV, acier) et accumulation sur une période (g) (0,5 ms, 500 Hz, 29 kV, acier).

Conclusion du chapitre IV.

Les résultats de ce chapitre ont permis de démontrer qu'il était nécessaire d'utiliser un matériau qui ne soit pas sensible à la corrosion. En effet les réactions de corrosion limitent l'efficacité globale du procédé en consommant les espèces oxydantes. Lorsque la décharge est générée dans l'air, les nitrates, présents en solution suite au transfert des NO_x du gaz vers le liquide, sont majoritairement responsables de la corrosion du laiton. L'utilisation d'un matériau non corrodable tel que l'acier 316 L a ainsi permis de doubler l'efficacité énergétique du procédé (G_{50} : 0,31 g.kWh^{-1} (laiton), 0,62 g.kWh^{-1} (acier)).

Nous avons pu également déterminer deux paramètres clés dans l'efficacité du procédé DBD.

Le premier paramètre clé est la nature du gaz de décharge. En atmosphère d'oxygène contrôlée, l'absence d'azote dans l'atmosphère de travail annule la formation de NO_x et limite la consommation de l'oxygène atomique. De ce fait, l'efficacité du procédé de traitement est améliorée. Cependant l'utilisation d'une décharge dans l'oxygène nécessite une installation

spécifique : chambre étanche, alimentation en oxygène, etc. Dans l'optique d'un procédé à faible coût économique, l'utilisation d'une atmosphère contrôlée est à modérer.

Le deuxième paramètre clé est la densité d'énergie. Dans l'air, les résultats ont en effet indiqué que la dégradation du 4-CBA ne dépend que de la densité d'énergie, indépendamment de la fréquence du signal appliqué. Ce résultat peut signifier que les réactions d'oxydation du 4-CBA ont lieu exclusivement dans le liquide sous le filament de décharge avec une efficacité dépendant de la quantité de $\text{HO}^\bullet$ produits par chaque filament et donc de l'énergie associée. Dans ces conditions l'énergie associée à chaque filament serait similaire à 500 et 2000 Hz. Les expériences par caméra rapide iCCD ont d'ailleurs confirmé que les filaments à 500 Hz n'étaient que deux fois supérieurs aux filaments à 2000 Hz.

Enfin une des conclusions importantes de ce chapitre est qu'il a pu être démontré qu'il existe une interaction plasma-liquide-surface dans notre procédé. Vu les réactions de corrosion qui peuvent avoir lieu, les espèces à longue durée de vie produites par la décharge telles que H_2O_2 , O_3 , ou $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ peuvent atteindre la surface du matériau de la contre-électrode. Ce résultat permet de valider l'étape nécessaire du projet quant au potentiel de couplage dans notre procédé d'un catalyseur déposé à la surface de la contre-électrode.

Afin de valider les hypothèses concernant l'influence de la fréquence, de la concentration en nitrates et nitrites en solution mais également déterminer le flux de $\text{HO}^\bullet$ et l'influence néfaste des réactions de corrosion de surface ; un modèle 1D simulant le système a été développé. Le chapitre V développe la mise au point du modèle, les résultats obtenus ainsi qu'une discussion sur ceux-ci.

Chapitre V: Modélisation du procédé développé: *Modèle diffusion- réaction dans le film liquide.*

Introduction du chapitre V.

Dans le chapitre IV la dégradation du 4-CBA par une décharge DBD a été étudiée. L'efficacité du procédé en fonction de la surface utilisée ainsi que les phénomènes chimiques ayant lieu à la surface du liquide et du matériau ont été étudiés et comparés. Plusieurs différences ont ainsi pu être observées : (i) limitation en terme de dégradation lorsqu'une plaque en laiton est utilisée à la place d'une plaque en acier, (ii) faible influence de la fréquence sur le taux de dégradation. Nous avons donc cherché à développer un modèle représentant le système afin d'estimer certains paramètres comme le flux de radicaux à l'interface décharge-liquide. Ce modèle permettrait également d'étudier certains phénomènes comme la diffusion dans la tranche de liquide ou l'influence des nitrites en solution. Ce chapitre développe les différentes étapes de développement du modèle ainsi que les résultats obtenus.

1. Le modèle.

Nous avons créé un modèle à l'aide du logiciel de calcul d'éléments finis, *COMSOL® 3.5a*, en utilisant le module « chemical engineering » qui permet de résoudre des équations de diffusion-réaction dépendantes du temps. Nous expliciterons dans cette partie la géométrie du modèle, les différentes hypothèses mises en jeu dans celui-ci, ainsi que les différentes réactions intégrées. Le modèle suit l'évolution d'une tranche de fluide en circulation dans le réacteur de traitement (Figure 81). Lors de son passage sous la zone de décharge, la tranche est exposée aux filaments de décharge. L'impact d'un filament de décharge est représenté sous forme de deux flux F_{HO} et F_{NOx} (exprimés en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) pour respectivement les apports en $HO^\bullet$ et en NO_x dans le système. Ces deux flux sont imposés par fonctions créneaux (ou portes). Le détail des hypothèses sera développé dans la partie dédiée (partie V.1.2 et V.2.2.1).

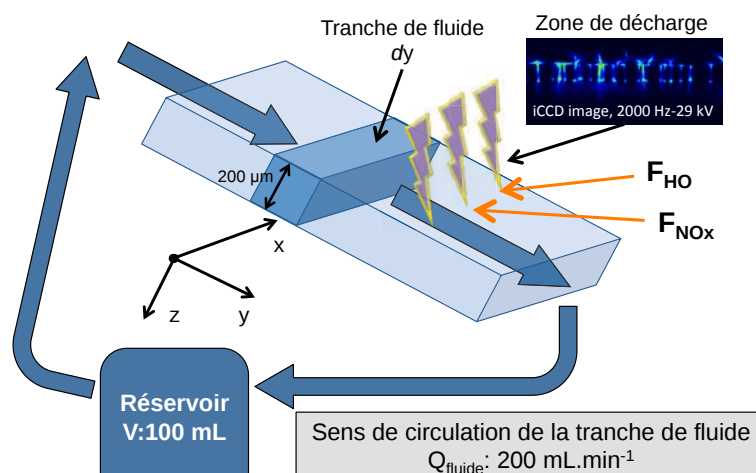


Figure 81: système modélisé

1.1. Modèle et géométrie du système.

1.1.1. Évolution temporelle des espèces.

La Figure 82 représente le schéma du système réel en recyclage et le modèle approximé. Dans le cadre du modèle, nous avons fait l'hypothèse que l'effet de la dilution était négligeable dans le procédé. Cette approximation est justifiée par la démonstration suivante :

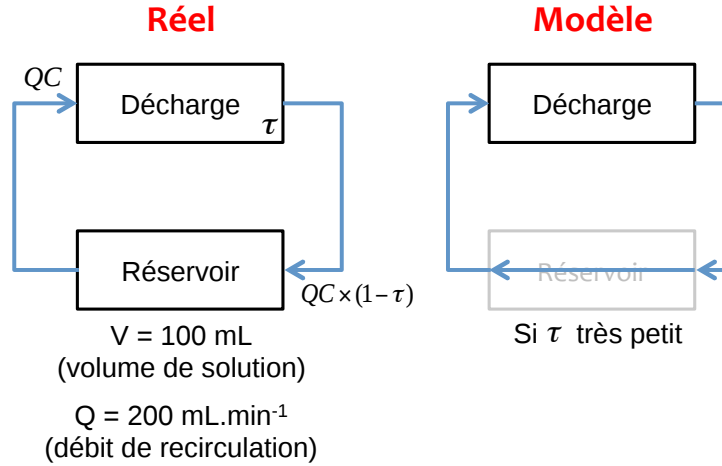


Figure 82: Système réel et modèle équivalent

Le bilan de matière en polluant dans le réservoir s'écrit selon l'équation suivante (eq.1):

$$V \frac{dC}{dt} = -QC + QC \times (1 - \tau) \quad (\text{eq.1})$$

où τ représente le taux de conversion par passe du polluant (sans unité), C la concentration du polluant (mol.L^{-1}), V le volume de solution (en mL) et Q le débit de recirculation (mL.min^{-1}) (cf. Figure 82). En faisant l'hypothèse que τ est constant au cours du temps, l'équation 1 peut être intégrée sur t et on obtient (eq.2):

$$C_{(t)} = C_0 \exp\left(-\frac{Q \times \tau}{V} \times t\right) \quad (\text{eq.2})$$

Dans le chapitre IV, nous avons montré que l'évolution de la concentration du 4-CBA dans le cas de la condition acier suivait une tendance exponentielle décroissante (cf. IV Figure 66) de type $C_{(t)} = C_0 \exp(-A \times t)$ ce qui signifie que τ varie peu au cours du temps dans le procédé. Par ajustement numérique de la courbe, nous avons obtenu un coefficient A de valeur $4,1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. En reprenant l'expression eq.2 ci-dessus avec Q égal à 200 mL.min^{-1} et V égal à 100 mL , on obtient une valeur de τ de $1,24 \cdot 10^{-2}$

Dans ces conditions τ est donc voisin de 0, on peut donc appliquer un développement de *Taylor* sur l'équation 2 qui donne (eq.3):

$$C(t) \approx C_0 \times (1 - \tau)^{\frac{Q \times t}{V}} \quad (\text{eq.3})$$

où $\frac{Q \times t}{V}$ représente le nombre de passage moyen n d'un volume élémentaire de fluide sous la zone de décharge pendant un temps t (que l'on appellera « nombre de cycle », noté n_{cycle}). Un cycle étant équivalent au passage du volume entier de liquide sous la décharge. Connaissant le débit Q (200 mL.min⁻¹) et le volume V (100 mL) de la solution et le temps considéré (en min), pour 15, 30, 60 et 120 min, le nombre de cycles respectifs est donc de 30, 60, 120 et 240. L'équation 3 est l'expression qui serait théoriquement obtenue si l'écoulement de part et d'autre de la zone de décharge dans le réacteur de traitement était de type piston (Figure 83)

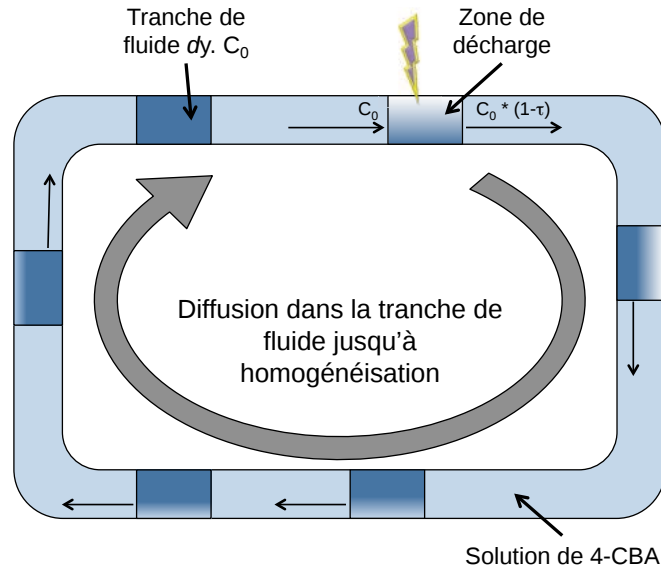


Figure 83: Réacteur de type piston équivalent au procédé

Ainsi, comme le taux de conversion dans la zone de décharge est faible, l'influence de la dilution dans le réservoir peut être négligée. Le réacteur peut ainsi être modélisé en faisant l'hypothèse que l'écoulement du liquide à traiter de part et d'autre de la décharge est du type piston. Dans le modèle développé nous suivrons donc l'évolution au cours du temps d'une tranche fluide élémentaire.

Le passage de la tranche de fluide sous la zone de décharge va avoir pour conséquence le transfert d'espèces chimiques générées par la décharge à l'interface plasma-liquide. La modélisation consistera donc à imposer des flux de matières à l'interface plasma-liquide représentant chaque impact de streamer et à calculer l'évolution temporelle des concentrations de chaque espèce considérée dans le modèle par la résolution de l'équation différentielle de diffusion dépendant du temps (time-dependent diffusion differential equation) suivante (eq.4):

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \times (-D \nabla C_i) = R_i \quad (\text{eq.4})$$

où D est un coefficient de dispersion qui traduit la présence de mouvements de convection dans la tranche dus à l'impact des streamers. R_i est le terme de production et est directement relié aux vitesses de réactions.

Dans l'expérience, les concentrations sont homogénéisées dans le réservoir du procédé. Afin d'assurer une homogénéité du profil de concentration dans le modèle, nous allons allonger la durée de la simulation jusqu'à obtenir un profil de concentration stable sur l'ensemble de l'épaisseur de la tranche fluide.

1.1.2. La géométrie.

Le modèle a été conçu pour suivre l'évolution au cours du temps d'une tranche de liquide de longueur égale à la largeur de la plaque (7 cm), de la largeur égale à la largeur d'un streamer (200 μm) et d'épaisseur égale à l'épaisseur moyenne du film d'eau en circulation sur la plaque, soit 200 μm (Figure 81).

Afin de simplifier le système, nous avons travaillé avec une géométrie en 1D selon l'axe z . Dans cette géométrie, les cotes de la tranche fluide selon x et y sont réduites à dx et dy , les processus de diffusion selon x et y dans ce cas sont négligés. La tranche de liquide est représentée par un segment de 200 μm d'épaisseur constitué de 565 éléments (Figure 84). La densité de maillage sur l'axe z n'est pas constante : aux frontières, à $z = 0$ (interface gaz-liquide) et $z = 200 \mu\text{m}$ (interface liquide-surface), la taille des cellules est de $1.10^{-4} \mu\text{m}$; en sous-domaine, c'est à dire en dehors des frontières, elle est de 0,1 μm .

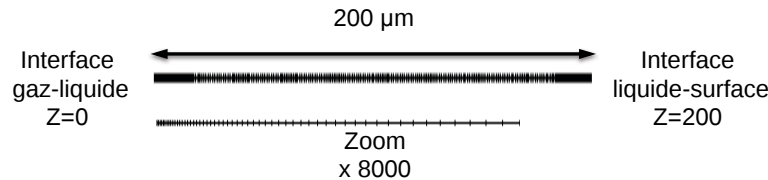


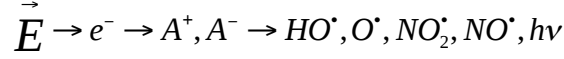
Figure 84: Modèle 1D simplifié et maillage associé (droite)

1.2. Modèle cinétique du transfert de matière à l'interface plasma/liquide.

1.2.1. Modélisation du transfert de matière à l'interface streamer/eau.

Afin de modéliser le transfert de matière à l'interface plasma/liquide, nous faisons l'hypothèse que l'apport d'espèces réactives se fait exclusivement durant l'impact du streamer à la surface du liquide. En 1D temporel, l'interface entre le streamer et le fluide est représentée par une condition limite. Cette condition limite présente deux états : un flux non nul quand la tranche de fluide est exposée à un streamer puis un flux nul quand celle-ci est en dehors de la zone de décharge. La durée des termes de flux de matières en NO_x (NO_3^- et NO_2^-) et $\text{HO}^\bullet$ du gaz au film liquide, notés respectivement F_{NO_x} et F_{HO} a été fixée comme correspondant au temps de vie d'un

streamer, soit 100 ns [47], valeur généralement observée. Cela signifie que dans ce modèle on suppose que la génération des radicaux $HO^\bullet$ est causée par l'impact des espèces chargées (électrons, ions, cations) à la surface de l'eau. La séquence de formation des espèces réactives dans la décharge est la suivante :



où $\vec{E}$ est le champ électrique, e^- les électrons accélérés par le champ et A^+ , A^- les premiers ions initiés par les collisions inélastiques des électrons.

La formation de $HO^\bullet$ dans le film d'eau exposée à la décharge DBD est due à divers phénomènes. Dans la phase gazeuse le filament de décharge produit une large gamme d'espèces comme $O^\bullet$ et $HO^\bullet$. Dans la phase liquide, les $HO^\bullet$ viennent de $HO^\bullet$ générés en phase gazeuse [32] (R1) ou de la réaction de $O^\bullet$ avec l'eau (R2). Les électrons issus de la décharge peuvent également exciter les molécules d'eau et produire des $HO^\bullet$ [32,42](R3). Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



1.2.2. Estimation de la fréquence d'impact d'un streamer à la surface de la tranche fluide.

Il est nécessaire de connaître le nombre de pulses (c'est à dire le nombre d'impacts de streamers) que la tranche de fluide reçoit au cours de son passage sous la décharge. Le nombre de pulses (I) ou fréquence d'impacts d'un streamer à la surface du liquide est calculé selon l'expression suivante (eq.5):

$$I = \frac{N_{streamer \text{ pendant } t_s} \times d_{streamer}}{L_{décharge}} \quad (eq.5)$$

avec $N_{streamer \text{ pendant } t_s}$: nombre de streamers impactant la tranche de fluide durant son temps de séjour t_s sous la décharge.

$d_{streamer}$: diamètre d'un streamer (m)

$L_{décharge}$: Longueur de la décharge (m) selon x

Pour calculer le temps de séjour d'un volume de fluide sous la zone de décharge t_s , il est nécessaire de connaître la vitesse moyenne d'écoulement du fluide ainsi que la largeur de la

décharge. La vitesse moyenne d'écoulement du fluide, notée v_{fluide} , est calculée selon l'expression suivante (eq.6):

$$v_{\text{fluide}} = \frac{Q}{S_{\text{passage}}} \quad (\text{eq.6})$$

Q est le débit, ici nous avons pris un débit de **200 mL.min⁻¹** soit **3,33 cm³.s⁻¹**. La section de passage du fluide est calculée en multipliant la largeur de la plaque, 7 cm, par l'épaisseur du film liquide supposée constante sur l'ensemble de la plaque, soit un seul microcanal de 200 µm de profondeur. Nous obtenons donc une section de passage S_{passage} de **0,14 cm²**, soit une vitesse moyenne d'écoulement v_{fluide} de **24 cm.s⁻¹**. Concernant la largeur de la décharge, si nous considérons que les streamers sont parfaitement alignés sur un axe x dont la position en y correspond au point où l'espace inter-électrode est minimal, la largeur de la décharge est donc le diamètre du streamer. Prenant le diamètre d'un streamer d_{streamer} égal à **200 µm** [47], soit **0,02 cm**. La durée du créneau ou temps de séjour, notée t_s , exprimée en secondes, est calculée selon l'expression (eq.7):

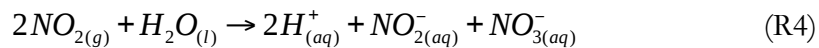
$$t_s = \frac{d_{\text{streamer}}}{v_{\text{fluide}}} \quad (\text{eq.7})$$

Dans nos conditions, t_s est égal à **0,84.10⁻³ s**, soit **0,84 ms**.

Des caractérisations par caméra iCCD de la décharge ont par ailleurs permis de déterminer le nombre moyen de streamers générés par la décharge pendant une période. Celles-ci ont montré qu'à 2000 Hz, 175 filaments impactent la surface durant une période (égale à 0,5 ms). Le diamètre de chaque filament étant de 200 µm, on peut estimer que 294 filaments impactent la tranche de fluide pendant son séjour sous la décharge, $N_{\text{streamer-pendant-ts}}$ **est donc égal à 294**. Prenant le diamètre de chaque filament égal à 200 µm (d_{streamer}) et supposant qu'ils ne se déclenchent pas deux fois au même endroit, la longueur totale développée par les filaments en 0,84 ms est de 5,88 cm. Comme la longueur de la tranche de liquide est de 7 cm (ou $L_{\text{décharge}}$), la probabilité qu'un streamer impacte une position quelconque x de la tranche de liquide est donc de 84% (eq.5). Afin de simplifier le modèle, nous avons fait l'hypothèse qu'un seul filament impactait une position quelconque x de la tranche de liquide durant le temps de séjour t_s sous la décharge.

1.2.3. Détermination du terme de flux F_{NO_x} .

La formation de nitrates et de nitrites en solution est principalement due au transfert de NO_2 de la phase gazeuse à la phase liquide [174](R4).



À l'interface gaz-liquide, les conditions limites pour les espèces $\text{HO}^\bullet$, H^+ , NO_3^- et NO_2^- sont des flux pulsés. Les flux de H^+ , NO_3^- et NO_2^- ont été calculés en partant de la mesure expérimentale dans les conditions acier (29 kV, 2000 Hz) (cf. Chapitre IV) des concentrations en NO_2^- et NO_3^- . La Figure 85 représente les régressions linéaires correspondant à l'évolution de la concentration en NO_3^- et NO_2^- (en mol.m^{-3} ou $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

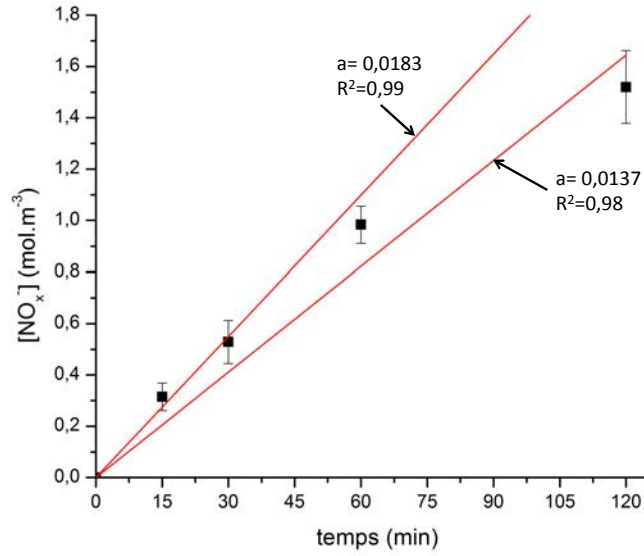


Figure 85: régressions linéaires de l'évolution de la concentration en NO_x^- en fonction du temps.

Expérimentalement, l'évolution de la concentration en anions NO_x^- (Nitrogenous Active Species, NAS) n'est pas linéaire. Une fois le régime de décharge permanent atteint (10 min environ), la concentration en NO_x est généralement constante dans la phase gaz. Dans la phase liquide cependant, la concentration en NO_x dissous (NO_2^- et NO_3^-) augmente. Dans ces conditions le gradient de concentration $\frac{\partial C}{\partial x}$ diminue et donc le flux de matière ou transfert de masse des NO_x à l'interface gaz-liquide diminue également au cours du temps.

Dans le modèle l'approximation a été faite que le flux de NO_x transféré dans la solution était constant dans le temps.

L'évolution des NO_x^- dans le temps est donnée par (eq.8):

$$[\text{NO}_x^-]_t = \frac{F_{\text{NO}_x} \times t_{\text{déch}}}{\text{épaisseur}} \quad (\text{eq.8})$$

où « épaisseur » représente l'épaisseur de la tranche de fluide (200 μm) et $t_{\text{déch}} = n_{\text{cycle}} \times t_{\text{streamer}}$ (100 ns : 10^{-7} s), on a alors (eq.9):

$$[\text{NO}_x^-]_t = \frac{F_{\text{NO}_x} \times \frac{Q}{V} t_{\text{streamer}}}{\text{épaisseur}} \times t_{\text{traitement}} \quad (\text{eq.9})$$

donc (eq.10),

$$F_{NO_x} = \frac{a \times \text{épaisseur}}{\frac{Q}{V} t_{\text{streamer}}} \quad (\text{eq.10})$$

où a est le coefficient directeur moyen de la régression linéaire (en $\text{mol.m}^{-3}.\text{min}^{-1}$), épaisseur égale à 2.10^{-4} m, t_{streamer} égal à 1.10^{-7} s et Q/V égal à 2 min^{-1} . Alors (eq.11):

$$F_{NO_x} = a \times 10^3 \quad (\text{eq.11})$$

avec F_{NO_x} exprimé en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. En calculant la moyenne des coefficients directeurs des deux régressions linéaires obtenues, on obtient un coefficient directeur moyen de $0,016 \text{ mol.m}^{-3}.\text{min}^{-1}$, ce qui donne un flux F_{NO_x} de **16 $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$** . En émettant l'hypothèse que la quantité de NO_x en phase gazeuse produit 50% de NO_3^- et 50% de NO_2^- lors du transfert en phase liquide, les flux respectifs sont donc de **8 $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour NO_3^- et NO_2^- et 16 $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour H^+** [192].

1.2.4. Réactions prises en compte dans le modèle cinétique.

Les réactions prises en compte dans le modèle cinétique sont regroupées dans la Table 33. Le modèle intègre des réactions mettant en jeu des espèces nitrogénées ($\text{NO}_2^\bullet$, NO_2^- , NO_3^- , N_2O_4) (R5-R9), la dégradation du 4-CBA par $\text{HO}^\bullet$ (R10) et la réaction de recombinaison des $\text{HO}^\bullet$ (R11). La réaction R9 est un pseudo premier ordre car l'eau étant un solvant, on considère sa concentration comme constante. Pour simplifier le modèle, la réaction mettant en jeu l'ozone dans la dégradation du 4-CBA (k_{O_3} : $5.10^{-4} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) n'a pas été prise en compte car sa cinétique est très lente. On considèrera donc dans le modèle que le 4-CBA est essentiellement dégradé par les radicaux $\text{HO}^\bullet$. D'autres réactions mettant en jeu l'ozone comme l'oxydation des nitrites ont également été négligées afin d'alléger le modèle. Nous verrons par la suite que ces approximations sont sources de biais dans les résultats du modèle.

Table 33: Réactions et constante de réactions prises en compte dans le modèle

	Reaction	Constante de réaction	Ref.
R5	$\text{HO}^\bullet + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_2^\bullet + \text{HO}^-$	$1 \times 10^7 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	[183,193,194]
R6	$\text{NO}_2^\bullet + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{HOONO}$	$1.3 \times 10^6 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	[182]
R7	$\text{HOONO} \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	1.4 s^{-1}	[195]
R8	$2\text{NO}_2^\bullet \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$	$4.5 \times 10^5 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	[183]
R9	$\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$	$1 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$	[192]
R10	$\text{HO}^\bullet + 4\text{-CBA} \rightarrow \text{products}$	$5 \times 10^6 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	[55,155]
R11	$2\text{HO}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5 \times 10^6 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	[84]

2. Résultats.

2.1. Estimation du coefficient de dispersion.

Le régime d'écoulement de l'eau sur la plaque est laminaire ($Re = 240$), le transfert de matière dans la direction perpendiculaire à l'écoulement est donc dû exclusivement à la diffusion. Le coefficient de diffusion moléculaire dans un liquide est généralement de l'ordre de $10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ [146]. Des travaux précédents [148,196] ont cependant démontré que lors d'une décharge générée à la surface d'un liquide, les impacts des filaments créent des mouvements convectifs dans ce liquide. Le transfert de matière dans la direction perpendiculaire à l'écoulement ne se fait donc plus seulement par diffusion mais également par convection. Afin de prendre ce phénomène en compte, le coefficient de diffusion moléculaire dans l'équation de convection-diffusion est remplacé par un coefficient de dispersion D .

Afin d'estimer la valeur du coefficient de dispersion, qui regroupe à la fois les phénomènes de diffusion et de convection dus à la décharge, des expériences ont été effectuées avec du 1-heptanol. Cette molécule a été choisie car, au cours du doctorat de M. Iya-sou Djakaou [189,197], celui-ci a démontré que cette molécule était essentiellement éliminée par stripping réactif assisté par plasma. Le mécanisme d'élimination est en deux étapes: (i) transfert du composé de la phase liquide à la phase gazeuse, puis (ii) oxydation du composé dans la phase gazeuse. Une éventuelle décomposition du 1-heptanol n'a pas lieu en phase liquide.

La démarche a donc consisté à traiter une solution de 1-heptanol puis à utiliser le modèle 1D présenté précédemment pour déterminer la valeur du coefficient de dispersion D permettant une bonne adéquation modèle/expérience. Dans ce modèle, il n'y a pas de réactions en phase liquide et la variation temporelle du composé n'est due qu'à son transport jusqu'à l'interface où il est éliminé. La condition limite pour le 1-heptanol à l'interface plasma/liquide est en effet $C=0$ dans la zone de décharge ($t < 0,84 \text{ ms}$) et flux nul après la zone de décharge ($t > 0,84 \text{ ms}$). Nous avons donc fait l'hypothèse que sous la zone de décharge il n'y a pas d'accumulation du 1-heptanol à l'interface plasma/liquide. Cette hypothèse se justifie par le fait qu'à cause des mouvements convectifs sous la décharge en phase gaz, le polluant n'est pas stagnant au-dessus du liquide mais est soit éliminé par les molécules réactives (ROS), soit évacué par convection. Avec la condition limite $C=0$, le flux de 1-heptanol à travers l'interface plasma/liquide est directement donné par la loi de *Fick* où le coefficient de diffusion moléculaire est remplacé par le coefficient de dispersion (eq.12) :

$$J_{1\text{-hepta}} = F_{1\text{-hepta}} = -D \times \text{grad}(C_{1\text{-hepta}}) \quad (\text{eq.12})$$

Une solution de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de 1-heptanol a été utilisée au cours des expériences, 1 mol.L^{-1} de NO_2^- a également été ajouté à la solution de 1-heptanol afin de prévenir toute oxydation de celui-

ci en phase liquide. Toutes les 15 min 3 mL de solution ont été prélevés et analysés par chromatographie en phase gazeuse. Le bilan de masse calculé a ensuite donné la quantité de 1-heptanol en phase gazeuse. Des expériences avec et sans décharge ont été effectuées afin de déterminer l'influence du plasma. La Figure 86 représente les résultats expérimentaux du stripping du 1-heptanol (il s'agit de la moyenne de deux expériences dans chacune des conditions).

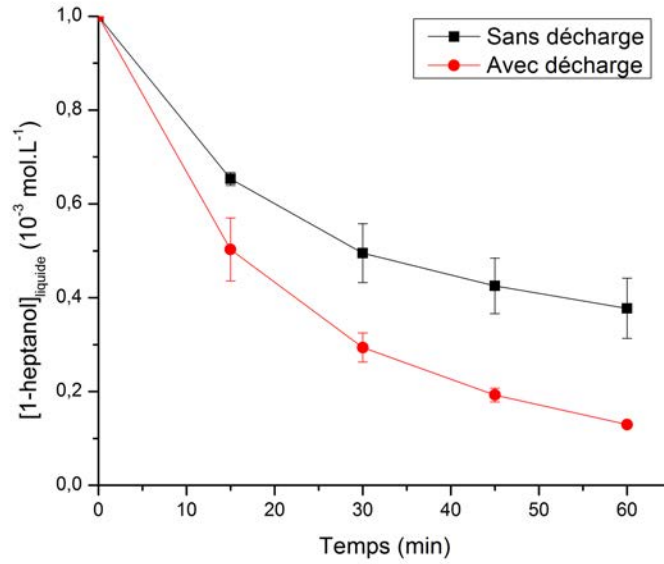


Figure 86: Évolution de la concentration de 1-heptanol en solution en fonction du temps avec (rouge) et sans (noire) décharge.

Dans les deux expériences, l'élimination du 1-heptanol est importante. En l'absence de décharge, le stripping simple permet d'éliminer plus de 50% du 1-heptanol en solution après 1 heure. Dans le cas où la décharge à 2000 Hz est allumée, l'élimination est plus importante, avec 87% d'élimination après 1h de traitement. Ce résultat montre que la présence de la décharge permet d'accroître la quantité de 1-heptanol transférée en phase gaz. Faisons l'hypothèse que l'élimination du 1-heptanol causée par le phénomène de stripping réactif a lieu uniquement sous le streamer. À partir des résultats présentés Figure 86, il est alors possible de tracer l'évolution du pourcentage d'élimination en 1-heptanol dû exclusivement au passage du fluide sous la zone de décharge. Afin de connaître la part de 1-heptanol éliminée par la décharge au temps i , notée $[1\text{-hepta}]_{(i,\text{déch-seule})}$, il est nécessaire d'éliminer la part due au stripping « simple » (écoulement dans le système sans décharge) de la quantité totale éliminée par l'expérience avec décharge. Pour cela on calcule $[1\text{-hepta}]$ selon l'équation suivante (eq.13):

$$[1\text{-hepta}]_{(i,\text{déch-seule})} = C_{(i,\text{sans-déch})} - C_{(i,\text{déch})} \quad (\text{eq.13})$$

Dans ces conditions, la concentration fictive de 1-heptanol résiduel $C_{(i,\text{déch-seul})}$ due à l'influence de la décharge est dépendante du temps précédent $i-1$ selon l'équation (eq.14)

$$C_{(i,\text{déch-seule})} = C_{(i-1,\text{déch-seule})} - [1\text{-hepta}]_{(i,\text{déch-seule})} \quad (\text{eq.14})$$

Afin d'admettre cette expression, il est nécessaire de faire l'hypothèse que l'effet de la concentration en solution sur le flux de matière est négligeable. Si on calcule $[1\text{-hepta}]_{(i,\text{déch-seule})}$ à chaque temps i , celui-ci est quasi constant (entre 0,15 et 0,20) ce qui indique que la concentration en 1-heptanol dans les couches limites a un effet limité sur le flux. En d'autres mots, on peut considérer le flux comme une constante indépendante de la concentration à l'interface gaz-liquide.

La Figure 87 présente les résultats des simulations.

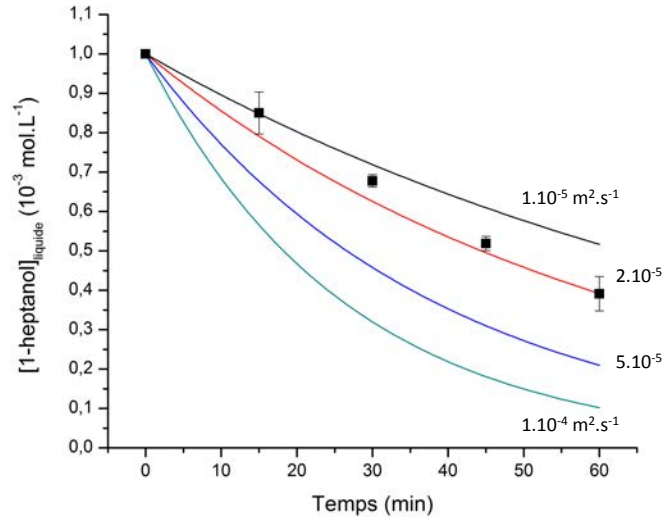


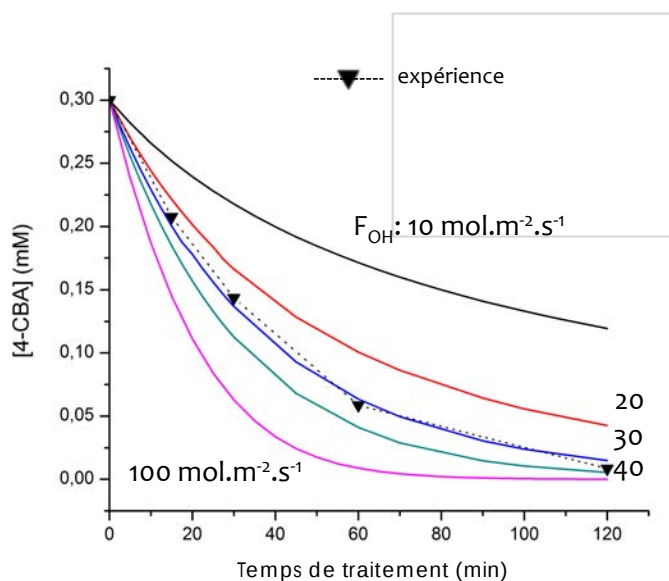
Figure 87: Simulation de la concentration en 1-heptanol en solution pour différents coefficients de dispersion.

La simulation montre qu'un **coefficient de dispersion D de $2.10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$** se rapproche le plus des résultats expérimentaux. Ce coefficient est 10^4 fois supérieur à la valeur théorique du coefficient de diffusion moléculaire estimé à $10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ dans l'eau. Dans la suite de la modélisation la valeur du coefficient D dans l'équation de diffusion sera donc de $2.10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

2.2. Résultat du modèle acier.

2.2.1. Détermination du flux F_{HO} .

Afin de déterminer le flux de radicaux $\text{HO}^\bullet$ transféré dans le liquide lors de l'impact d'un streamer, nous avons utilisé les résultats expérimentaux obtenus avec la plaque d'acier, ceci afin de s'affranchir des effets parasites dus à la nature du matériau (chapitre IV). On réalise une étude paramétrique faisant varier la densité de flux F_{HO} entre 10 et 100 $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. La Figure 88 représente l'évolution de la concentration en 4-CBA en fonction du temps pour les différentes valeurs de F_{HO} .

Figure 88 : Évolution de [4-CBA] en fonction de F_{HO}

Pour une densité de flux de **30 mol.m⁻².s⁻¹** les résultats du modèle sont en bon accord avec les mesures expérimentales. Si l'on se réfère à la littérature, Sahni et Locke [68] obtiennent une efficacité énergétique de $1.10^{-9} \text{ mol}_{HO}.J^{-1}$, Kanazawa et al. [198] eux, ont une efficacité de l'ordre de $8.10^{-12} \text{ mol}_{HO}.L^{-1}$. Dans le cadre de notre modélisation l'efficacité calculée est de $4,4.10^{-9} \text{ mol}_{HO}.J^{-1}$. Elle est donc du même ordre de grandeur que celles retrouvées dans la littérature. Cette différence de production entre les trois systèmes peut s'expliquer par différents paramètres : Tout d'abord Sahni et Kanazawa ont fait de la quantification indirecte en utilisant des molécules différentes de notre expérience (DMSO pour Sahni et l'acide téréphtalique pour Kanazawa). Les auteurs n'ont pas quantifié la quantité de H_2O_2 issue de la recombinaison des radicaux et qui est un terme important de consommation. Ils n'ont considéré que les radicaux ayant réagi avec le polluant, dans ces conditions les quantités de $HO^\bullet$ peuvent être sous-estimées. Les géométries de décharges sont également différentes : Kanazawa et al. utilisent une décharge pulsée en surface du liquide et Sahni et al. utilisent une décharge immergée dans le liquide avec bullage d'oxygène. Dans sa revue de littérature Malik [80] a montré que l'utilisation d'une décharge au-dessus d'un film liquide était la géométrie la plus efficace, notre résultat est donc cohérent avec la littérature. Le flux calculé par la modélisation nous donne donc une valeur comparable à celles retrouvées dans la littérature et nous permet d'être confiant quant à la robustesse du modèle développé.

2.2.2. Évolution de la concentration en espèces azotés.

L'évolution des quantités de nitrites et de nitrates estimées par le modèle (Figure 89) montre une quasi stagnation de la concentration en nitrite après 60 min qui résulte d'un équilibre entre la quantité de nitrites formés par le transfert des NO_x en phase liquide et l'oxydation des NO_2^- en NO_3^- par $HO^\bullet$. Dans les données expérimentales en revanche, la concentration en NO_2^- est nulle

sur toute la durée du traitement, ce qui indique que la totalité a été oxydée en NO_3^- . Pour expliquer cette première différence entre le modèle et l'expérience, il est important de signaler que le modèle ne prend en compte que l'oxydation des nitrites par les radicaux hydroxyles. Les réactions d'oxydation par d'autres ROS telles que l'ozone ou H_2O_2 sont négligées dans le modèle mais peuvent avoir lieu durant l'expérience.

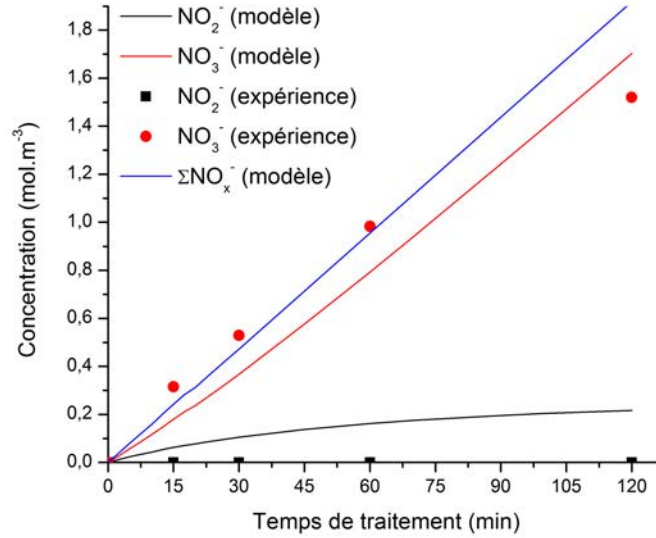


Figure 89: Évolution de la concentration en nitrites et nitrates par le modèle (lignes) et expérience (points).

2.2.3. Consommation des $\text{HO}^\bullet$ dans le procédé.

Après avoir estimé le flux de $\text{HO}^\bullet$ généré par la décharge DBD dans le procédé, il est intéressant d'étudier le devenir des radicaux hydroxyles générés par la décharge dans la solution à traiter. Pour rappel (Table 33), $\text{HO}^\bullet$ entre en jeu dans les réactions d'oxydation du NO_2^- en NO_3^- (réactions R5, R6), dans la réaction de production du H_2O_2 (R11) et dans l'oxydation du polluant modèle (R10). La concentration totale de $\text{HO}^\bullet$ générée au cours du traitement peut être calculée en utilisant la densité de flux F_{HO} déterminée précédemment avec l'équation suivante (cf. V.1.2.3) (eq.15):

$$[\text{HO}^\bullet]_t = \frac{F_{\text{HO}} \times n_{\text{cycle}}}{\text{épaisseur}} \times t_{\text{streamer}} \quad (\text{eq.15})$$

Dans le cadre de l'oxydation des nitrites en nitrates, deux moles de $\text{HO}^\bullet$ sont nécessaires pour oxyder une mole de NO_2^- . La production d'une mole de H_2O_2 nécessite elle aussi 2 moles de $\text{HO}^\bullet$. Enfin l'oxydation d'une mole de 4-CBA nécessite une mole de $\text{HO}^\bullet$. Les quantités de $\text{HO}^\bullet$ consommées sont calculées selon les équations suivantes (eq.16-18):

$$[\text{HO}^\bullet]_{\text{NO}_2^-(t)} = 2 \times \left(\frac{[\text{NO}_3^-]_t + [\text{NO}_2^-]_t}{2} - [\text{NO}_2^-]_t \right) \quad (\text{eq.16})$$

$$[\text{HO}^\bullet]_{\text{H}_2\text{O}_2(t)} = 2 \times [\text{H}_2\text{O}_2]_t \quad (\text{eq.17})$$

$$[HO^\bullet]_{4-CBA(t)} = [4-CBA]_{t=0} - [4-CBA]_t \quad (\text{eq.18})$$

La Figure 90 représente la part estimée de $HO^\bullet$ consommés par chaque réaction, après 120 min de traitement (96% de dégradation du 4-CBA) (cf. chapitre IV). Les résultats montrent que seulement 8% des $HO^\bullet$ produits au cours du traitement ont été utilisés pour oxyder le polluant modèle contre 51% pour la production de H_2O_2 et 41% pour l'oxydation des nitrites. On constate donc que l'utilisation d'une décharge DBD dans l'air produisant des NO_x [32,192,199] a pour conséquence, à cause de la réaction entre $HO^\bullet$ et NO_2^- en phase liquide, de limiter la réaction d'oxydation du polluant.

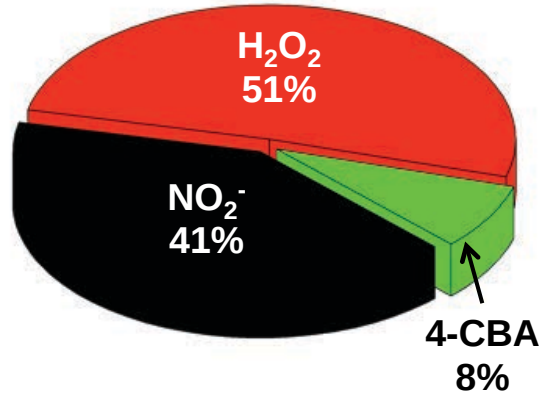


Figure 90 : Répartition de la consommation des $HO^\bullet$ en fonction des réactions mises en jeu après 2h de traitement.

La sélectivité de la réaction d'oxydation du 4-CBA peut être calculée par l'équation suivante (eq.19):

$$S_{4CBA} = \frac{k_{4CBA}[4CBA][HO^\bullet]}{k_{4CBA}[4CBA][HO^\bullet] + k_{NO_2^-}[NO_2^-][HO^\bullet] + k_{H_2O_2}[HO^\bullet]^2} \quad (\text{eq.19})$$

qui simplifiée donne l'équation (eq.20) :

$$S_{4CBA} = \frac{k_{4CBA}[4CBA]}{k_{4CBA}[4CBA] + k_{NO_2^-}[NO_2^-] + k_{H_2O_2}[HO^\bullet]} \quad (\text{eq.20})$$

Dans cette équation, la réaction R6 mettant en jeu $NO_2^\bullet$ n'est pas considérée car la concentration en $NO_2^\bullet$ est considérée comme négligeable dans le temps. Dans les équations eq.19-20, k_{4CBA} correspond à la réaction R10, $k_{H_2O_2}$ à la réaction R11 et $k_{NO_2^-}$ à la réaction R5.

On constate que la sélectivité de la réaction d'oxydation du 4-CBA, et donc l'efficacité du procédé est favorisée en solution par de faibles concentrations en nitrites et en $HO^\bullet$ et une concentration élevée en 4-CBA. Si on souhaite améliorer l'efficacité du procédé, il est donc nécessaire de : (i) limiter voir éliminer la création de NO_x en phase gazeuse, (ii) limiter la réaction de recombinaison des radicaux hydroxyles donc limiter l'apport en $HO^\bullet$ lors de chaque pulse.

L'apport d'espèces réactives ayant lieu à l'interface plasma/liquide, l'évolution des concentrations des différentes espèces dans la tranche de liquide va dépendre du transport de matière dans la tranche de liquide. L'objectif du paragraphe suivant va donc être d'étudier les phénomènes de diffusions et de réactions ayant lieu sur l'épaisseur de la tranche fluide.

2.2.4. Aspect réaction-diffusion dans le modèle acier.

La Figure 91 montre la variation temporelle durant la microseconde suivant l'impact du filament du 4-CBA, du NO_2^- et du $\text{HO}^\bullet$ au cours du 1^{er} et du 121^e cycle (60 min de traitement), à l'interface gaz-liquide ($z=0$).

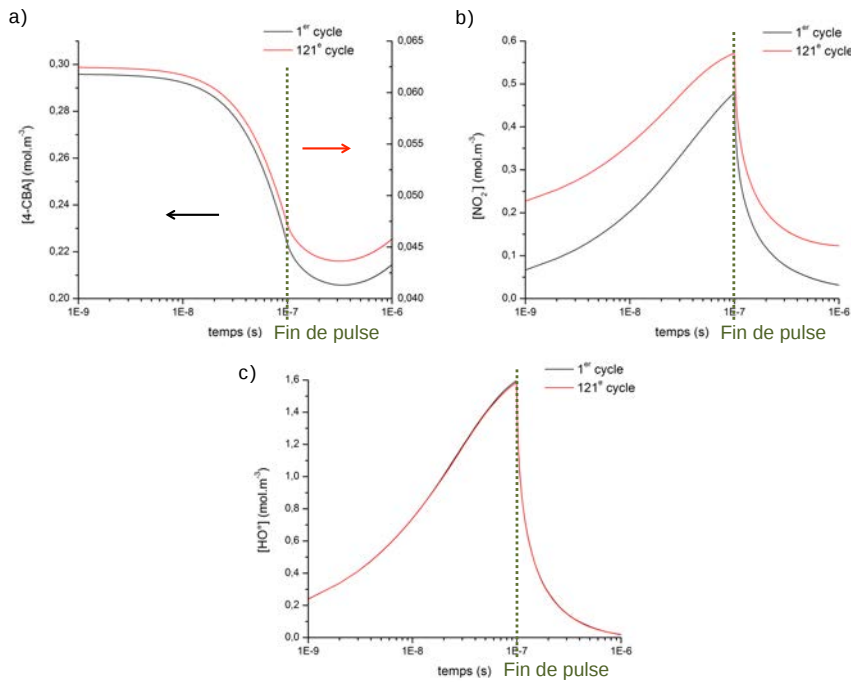


Figure 91: Évolution temporelle des concentrations en 4-CBA (a), NO_2^- (b) et $\text{HO}^\bullet$ (c) à l'interface gaz-liquide durant le 1^{er} et le 121^e cycle. Modèle acier.

La réaction d'oxydation du 4-CBA est très rapide, près 30% de dégradation ($0,30 \text{ mM} \rightarrow 0,21 \text{ mM}$) à l'interface gaz-liquide en moins de $0,1 \mu\text{s}$. La réaction d'oxydation du 4-CBA est terminée avant la fin de la microseconde. Après $1 \mu\text{s}$, la concentration en 4-CBA augmente à l'interface à cause des phénomènes de diffusion du volume vers l'interface. On observe la même tendance pour des concentrations plus faibles, au 121^e cycle. Les concentrations respectives de $\text{HO}^\bullet$ et NO_2^- initialement à 0 à $t=0$ passent respectivement à 1,5 et 0,45 mM après 10^{-7} s. Les concentrations de ces deux espèces à l'interface gaz-liquide sont logiquement maximales à la fin du pulse. Après 10^{-7} s, la concentration en $\text{HO}^\bullet$ décroît très rapidement pour atteindre 0 après seulement $1 \mu\text{s}$, ce qui indique qu'à partir de ce point toutes les réactions chimiques mettant en jeu les radicaux hydroxyles sont terminées. Après 10^{-7} s la concentration en NO_2^- décroît jusque 0,04 mM du fait de deux processus : (i) la réaction d'oxydation des NO_2^- en NO_3^- (R5-R7) car il reste encore des

radicaux en solution et (ii) la diffusion des NO_2^- de l'interface vers le volume. **Ce résultat démontre que la majorité des réactions chimiques se déroulent durant la première microseconde suivant le début de l'impact du steamer.** On remarque que le profil de concentration de $\text{HO}^\bullet$ à l'interface gaz-liquide est identique au 1^{er} et au 121^e cycle. Ce résultat indique que l'évolution des espèces telles que NO_2^- ou 4-CBA au cours du temps, n'a pas d'influence sur la consommation des $\text{HO}^\bullet$. En d'autres termes, la consommation globale de $\text{HO}^\bullet$ est constante au cours du temps.

La Figure 92 représente l'évolution spatiale des différentes espèces entre 0 s et 10^{-6} s. Pour $\text{HO}^\bullet$ les résultats sont quasi identiques entre le 1^{er} et le 121^e cycle. Le résultat le plus intéressant concerne la profondeur de diffusion : d'après la modélisation la profondeur de diffusion maximale est de 10 μm , atteinte après $5 \cdot 10^{-7}$ s. Après ce laps de temps, la concentration de $\text{HO}^\bullet$ chute très rapidement à 0. Après $5 \cdot 10^{-7}$ s, quand il n'y a plus de réaction d'oxydation, la concentration du 4-CBA est homogène à partir de 10 μm de profondeur (1^{er} cycle : 0,3 mM, 121^e cycle : 0,062 mM). Comme dans la Figure 91, après $5 \cdot 10^{-7}$ s, le phénomène de diffusion est majoritaire. Pour NO_2^- (Figure 92c) comme pour le 4-CBA, après $5 \cdot 10^{-7}$ s la profondeur de diffusion est de 10 μm , on observe la compétition réaction-diffusion entre 10^{-7} et $5 \cdot 10^{-7}$ s car la concentration dans le volume passe respectivement de $2,8 \cdot 10^{-3}$ mM à $1,4 \cdot 10^{-3}$ mM. Après 121 cycles, l'évolution de la concentration en NO_2^- est en deux temps : de 0 à 10^{-7} s, la production de NO_2^- par la décharge est supérieure à la consommation, après 10^{-7} s c'est le phénomène inverse. La concentration en NO_2^- dans la tranche de liquide reste cependant croissante grâce à la réaction R9 dont la cinétique est moins rapide que les autres réactions ($k_{\text{R9}} = 10^3 \text{ s}^{-1}$). **L'ensemble de ces résultats indique que les réactions chimiques ont majoritairement lieu dans les 10 premiers micromètres du film liquide (soit ici 5% de son épaisseur totale).**

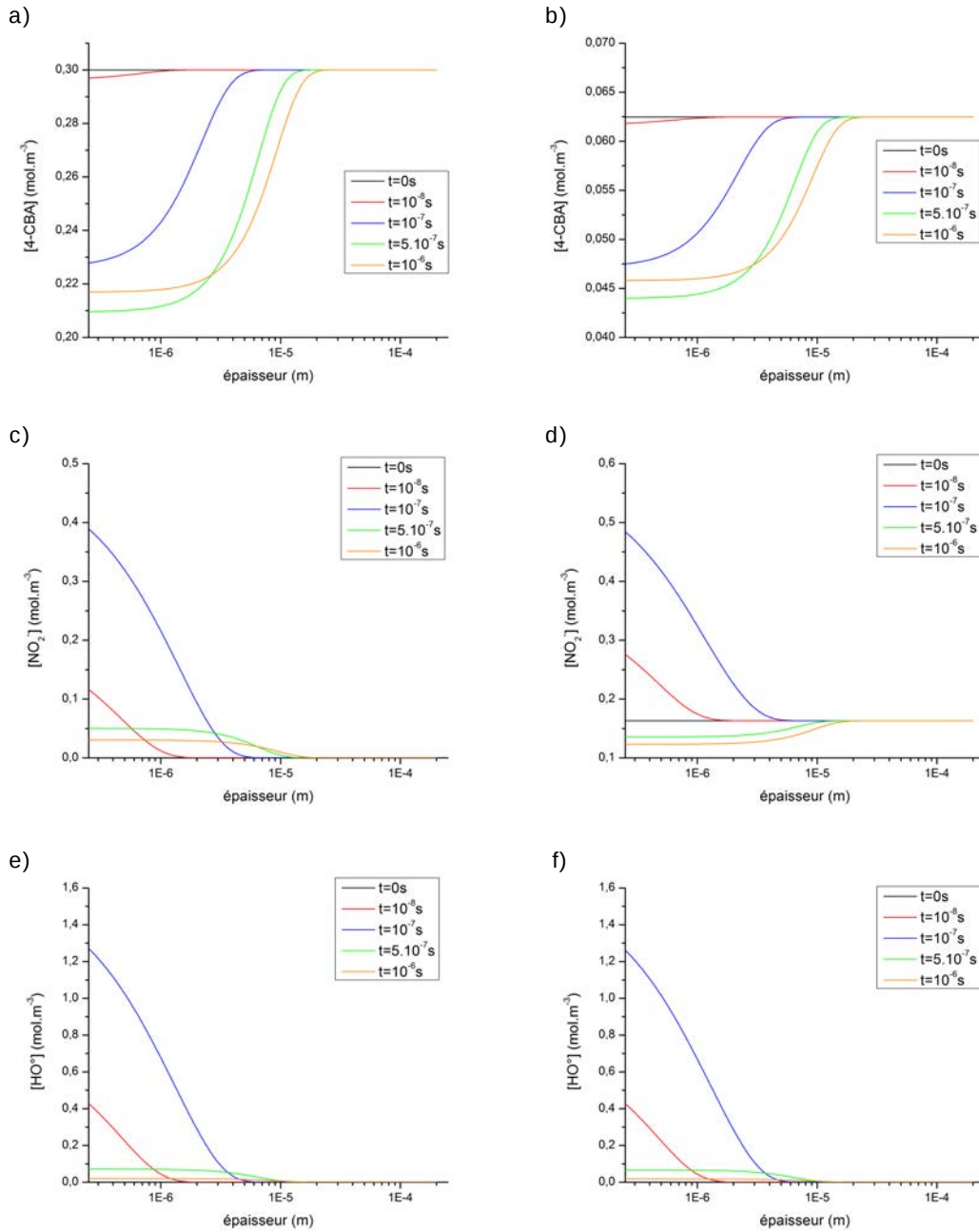


Figure 92: Évolution spatiale des concentrations du 4-CBA (a : 1^{er} cycle, b : 121^e cycle), NO_2^- (c, d) et $\text{HO}^\bullet$ (e, f) de 0 à 10^{-6}s . Modèle acier

Les Figure 91 et Figure 92 mettent en évidence deux étapes distinctes dans le procédé de dégradation du 4-CBA. Une première étape dominée par la compétitivité entre les différentes réactions (équation de sélectivité de la réaction d'oxydation) qui dure de 0 à 5.10^{-7}s , et se déroule principalement dans les 10 premiers micromètres d'épaisseur. Et une seconde étape dominée dans le système par la diffusion, qui dure de 5.10^{-7}s à fin de cycle. Dans cette étape le 4-CBA diffuse du volume vers l'interface et les espèces réactives générées en surface diffusent de l'interface vers le volume.

La Figure 93 représente l'évolution des sélectivités des réactions d'oxydation du 4-CBA (R10), du NO_2^- (R5) et de la réaction de recombinaison des $\text{HO}^\bullet$ (R11), au cours du temps à l'interface gaz-liquide.

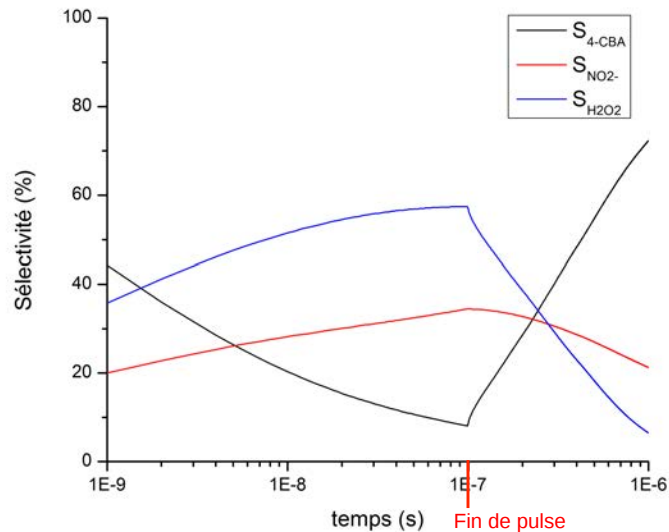
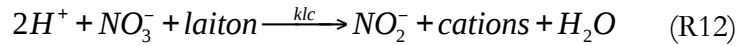


Figure 93: Évolution des sélectivités de R2, R7 et R8 à l'interface gaz-liquide

On observe que la réaction d'oxydation du 4-CBA est plus rapide que la réaction d'oxydation des nitrites uniquement durant les 5 premières nanosecondes. La réaction d'oxydation des NO_2^- est ensuite plus rapide et la sélectivité du 4-CBA décroît jusqu'à la fin du pulse. Après 10^{-7} s, la consommation des NO_2^- en solution couplée à leur diffusion vers le volume, fait remonter la sélectivité du 4-CBA, la réaction d'oxydation du 4-CBA devient alors majoritaire après $3 \cdot 10^{-7}$ s. Cependant à ce moment plus de 80 % des radicaux $\text{HO}^\bullet$ ont déjà été consommés : la réaction est donc favorisée mais il ne reste plus assez de radicaux en solution pour qu'il y ait un véritable impact sur la dégradation du 4-CBA. Notons également que la réaction de recombinaison des radicaux R11 est dominante sur l'ensemble de la durée du pulse ce qui est cohérent avec la tendance observée Figure 90. À la fin du pulse, la concentration des radicaux diminuant, la sélectivité de R11 diminue également. Les résultats du modèle montrent que l'efficacité du traitement est limitée par la diffusion. En effet les réactions chimiques durent moins de 10^{-6} s alors que le temps nécessaire à l'homogénéisation des concentrations est près de cent fois supérieur. À l'interface gaz-liquide, les concentrations élevées en NO_2^- et $\text{HO}^\bullet$ favorisent donc les réactions compétitrices consommant les radicaux $\text{HO}^\bullet$. Notons que si un second impact de streamer avait lieu avant que les concentrations se soient homogénéisées (i.e. si une fréquence plus importante était utilisée), la concentration en 4-CBA serait plus faible en surface que dans la tranche fluide. L'oxydation du 4-CBA par $\text{HO}^\bullet$ serait donc moins importante que lors du premier impact. Au final, **la diffusion apparaît comme étant le paramètre limitant du procédé, le temps de diffusion des espèces étant largement supérieur au temps de réactions.**

2.3. Résultats du modèle Laiton.

Dans le chapitre III et IV, nous avons montré que lorsqu'on utilisait une plaque de laiton celle-ci se corrodait ce qui limiterait l'efficacité du procédé. Dans la partie précédente (cf. chap. V-2.2.4), la modélisation a montré que les réactions mises en jeu dans le procédé avaient principalement lieu à l'interface gaz-liquide et dans les 10 premiers micromètres d'épaisseur, la diffusion étant ici le principal facteur limitant. Dans cette partie nous allons étudier l'influence de la corrosion dans le procédé et en particulier dans quelle mesure les résultats expérimentaux peuvent être interprétés. Pour cela nous allons ajouter la réaction de corrosion à l'interface liquide/métal ($z=200$). La réaction ajoutée à l'interface liquide-métal est la suivante (R12) :



À l'interface liquide-métal, la condition limite pour les espèces H^+ , NO_2^- , NO_3^- et cations est donc $F = v_{klc} [H^+]^2 [NO_3^-]$ pendant la durée qui correspond au temps de séjour de la tranche de liquide sur la plaque métallique **soit 420 ms** (d'après eq.6, la plaque faisant 10 cm).

La première étape a été de déterminer la constante cinétique de réaction k_{lc} car celle-ci est absente de la littérature. Pour cela, nous avons utilisé les résultats expérimentaux afin d'approcher la valeur de cette constante. La Figure 94 montre l'évolution des cations calculée par le modèle pour différentes valeurs de k_{lc} . Dès lors que la constante k_{lc} est supérieure à 1 il n'y a plus d'influence sur les résultats calculés par le modèle, les réactifs (H^+ et NO_3^-) étant déjà consommés rapidement, la réaction est limitée par le terme de production en H^+ et NO_3^- . D'autre part, la valeur obtenue à 15 min pour $k_{lc} \geq 1$ est environ 16% inférieure à la valeur expérimentale. Ceci peut s'expliquer par le fait que les cations (durant l'expérience) peuvent se retrouver en solution par simple ablation physique due à l'impact du streamer, ou lixiviation de la surface par l'eau. Le reste de la modélisation a donc été effectué avec une constante **k_{lc} de $1 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$** .

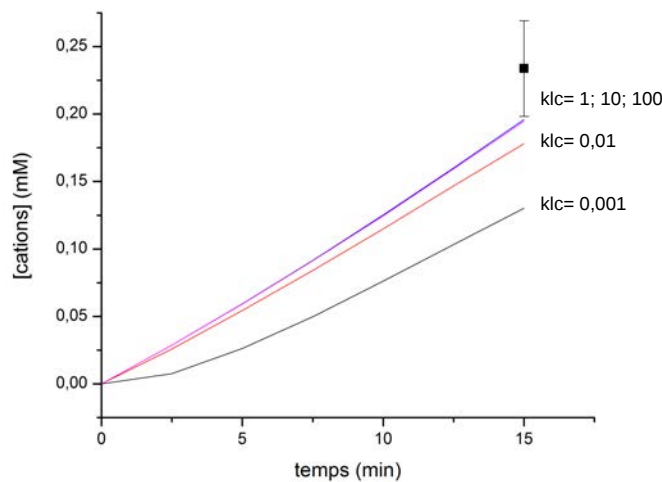


Figure 94: Évolution de la concentration en cations sur les 15 premières minutes en fonction de k_{lc} (en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

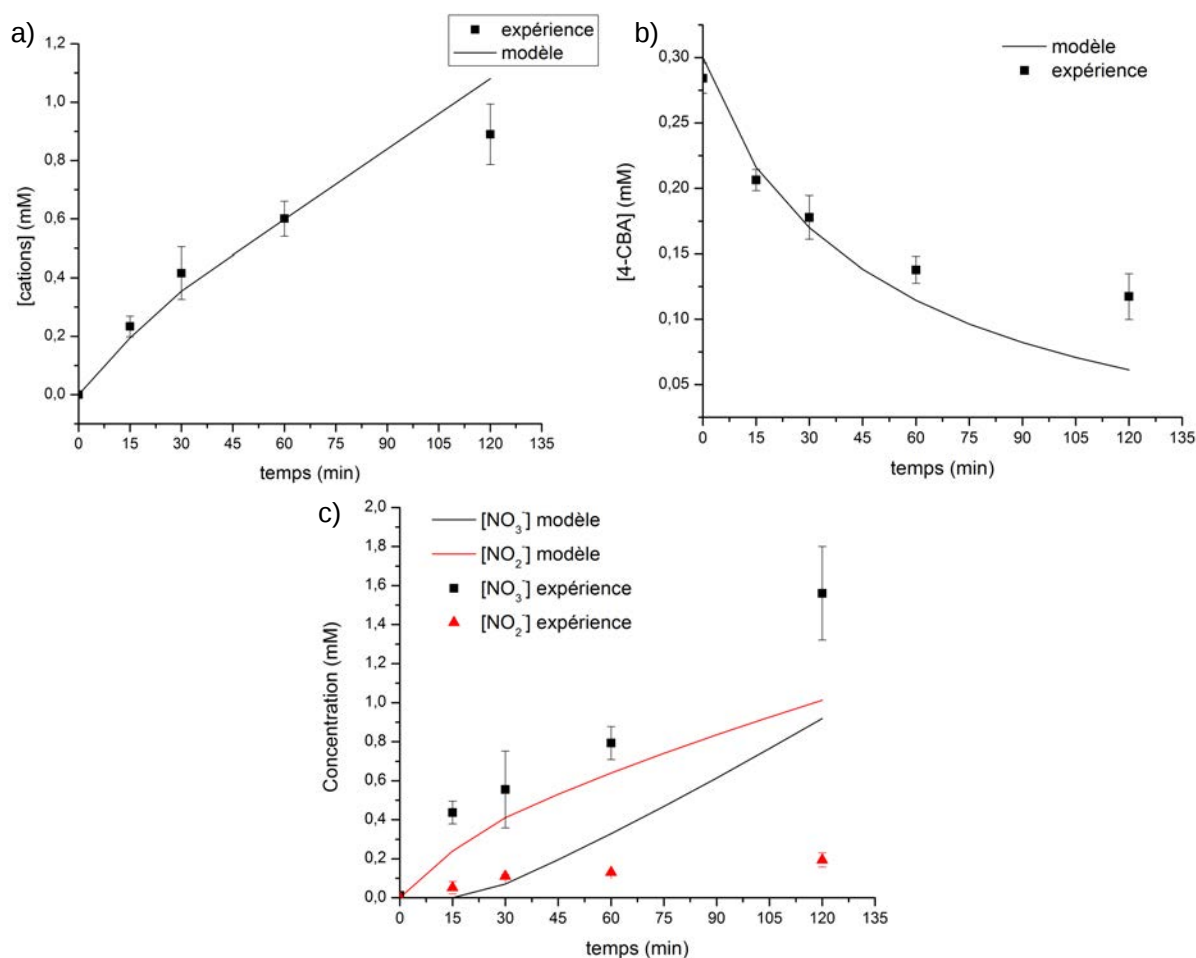


Figure 95: Comparaison Modèle / expérience dans le cas du laiton ($k_{lc} = 1 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) (a) cations, (b) 4-CBA et (c) NO_2^- et NO_3^-

Les Figure 95b et Figure 95c nous montrent que l'ajout d'une réaction de corrosion à la surface du matériau a bien un effet négatif sur la dégradation du 4-CBA. Le modèle prédit un taux de dégradation de près de 80% après 2h de traitement contre 98% dans le modèle acier. Cependant ce taux est supérieur au taux de conversion expérimental égal à 57%. Ce résultat nous indique que d'autres espèces pourraient consommer les radicaux. Ces espèces pourraient être des complexes organométalliques de cuivre ou de zinc, ou des ions métalliques en solution. Les réactions d'oxydation associées à ces molécules n'étant pas prises en compte dans le modèle, la consommation des $\text{HO}^\bullet$ serait donc sous-estimée. Concernant l'évolution des NO_2^- et NO_3^- on remarque que le modèle prévoit une accumulation constante des nitrites quand l'expérience montre une stagnation, ce résultat a été expliqué au préalable dans la partie V.2.2.2 par la non prise en compte des réactions d'oxydation des NO_2^- par d'autres ROS que $\text{HO}^\bullet$.

Dans la partie suivante nous réaliserons une étude comparative des résultats des deux modèles ainsi que de l'évolution de la sélectivité de la réaction du 4-CBA après 121 cycles dans le cas du laiton.

2.3.1. Comparaison des modèles acier et laiton.

La Figure 96 représente l'évolution de la concentration en 4-CBA dans le modèle acier et laiton. La tendance donnée par le modèle est en accord avec ce qui a été observé lors des expériences (cf. IV.1.4.2.2), c'est-à-dire que le taux de dégradation du 4-CBA dans le cas du laiton est inférieur au taux de dégradation dans le cas de l'acier. L'ajout d'une réaction de corrosion à la surface du matériau limite donc bien l'efficacité du procédé. Le modèle prédit d'ailleurs un taux de dégradation inférieur de 15% dans le cas du laiton.

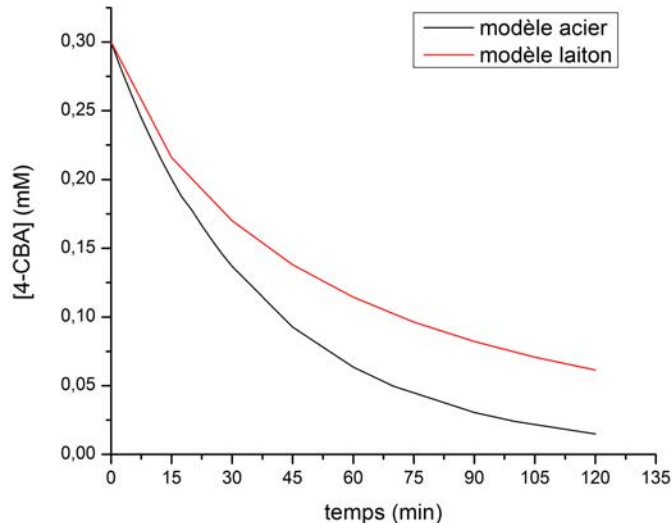


Figure 96: Évolution de la concentration de 4-CBA au cours du temps dans les modèles acier et laiton

La Figure 97 montre l'évolution des sélectivités au 121^e cycle à l'interface gaz-liquide dans le cas de l'acier et du laiton. On constate que dans le cas du laiton la réaction d'oxydation des NO_2^- reste majoritaire durant la 1^{ère} microseconde, elle passe de 80% en début de pulse à 50% en fin de pulse. Dans le cas de l'acier cette même réaction passe de 60 à 40% et n'est plus majoritaire. Dans le cas du 4-CBA, les sélectivités en début de cycles sont assez comparables dans les deux modèles avec respectivement de 8% et 6,5% pour l'acier et le laiton. En fin de pulse, les sélectivités du 4-CBA sont de 1,7% pour l'acier et 2,7% pour le laiton. Dans le cas présent la sélectivité est plus importante dans le cas du laiton car la concentration du 4-CBA est plus élevée. La diminution de l'efficacité du traitement dans le cas du laiton est donc essentiellement due à une accumulation importante de NO_2^- en solution. Cette accumulation a pour conséquence de rendre la réaction $\text{NO}_2^- / \text{HO}^\bullet$ majoritaire sur toute la durée du pulse.

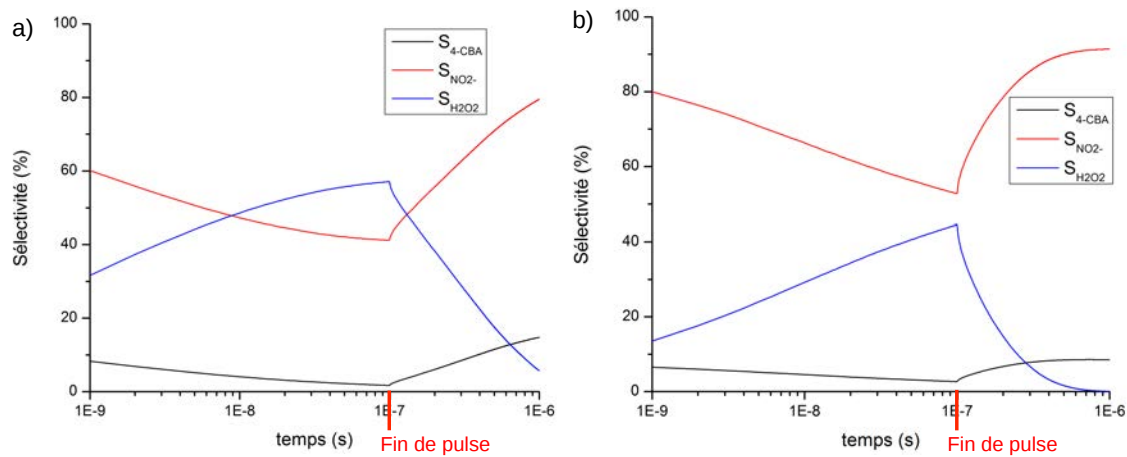


Figure 97: Évolution des sélectivité de réaction au cours du 121e cycle. Modèle acier (a) et laiton (b).

La principale différence entre le modèle acier et laiton vient donc de la concentration en NO_2^- dans le volume et à l'interface. L'augmentation plus rapide des NO_2^- dans le cas du laiton va limiter plus rapidement la sélectivité de réaction d'oxydation du 4-CBA.

2.4. Influence d'un flux diffusif de NO_x dans le cas du modèle acier.

Expérimentalement nous avons constaté que la dégradation du 4-CBA était directement liée à la densité d'énergie apportée au système (cf. chapitre IV) indépendamment de la fréquence utilisée. Ainsi entre 500 et 2000 Hz, les résultats sont comparables en terme de dégradation du 4-CBA vis à vis de la densité d'énergie (chapitre IV-Figure 71) bien que le transfert de NO_x soit **deux fois plus élevé à 500 Hz**. Or nous avons vu que la présence de NO_2^- en solution limite la dégradation du 4-CBA. Nous avons donc réutilisé le modèle en acier en considérant que (i) les streamers sont équivalents à 500 et 2000 Hz et (ii) en simulant l'apport supplémentaire de NO_x en solution à 500 Hz en introduisant un autre flux diffusif, très faible, correspondant au transfert des NO_x en dehors du streamer. Nous avons fait l'hypothèse que la durée de ce flux diffusif est équivalente au temps de séjour du liquide sur la plaque d'écoulement soit 420 ms (la plaque faisant 10 cm de long). Le flux diffusif de NO_x est calculé de façon à ce que la concentration finale de $NO_2^- + NO_3^-$ soit deux fois plus élevée que dans le modèle acier. **Le flux $F_{NO_x \text{ diffus}}$ ainsi calculé est de $3,83 \cdot 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.** La Figure 98 reprend le schéma du modèle avec flux diffusif.

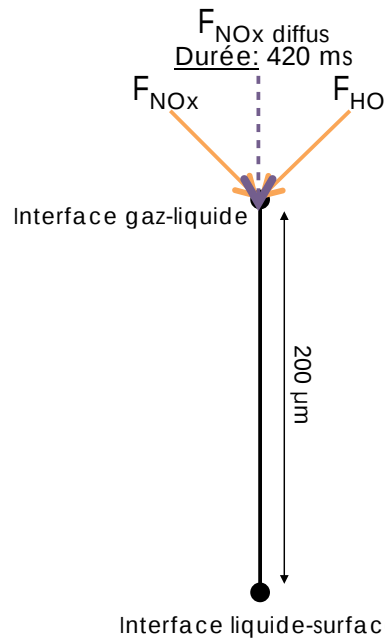


Figure 98: modèle acier + flux diffus de NO_x

La Figure 99a représente l'évolution de la concentration en 4-CBA dans la tranche de liquide au cours du traitement dans les trois modèles, les points représentent les valeurs expérimentales des trois conditions. Le modèle à flux diffusif montre que la dégradation du 4-CBA est moins importante que dans le cas de l'acier. Après 2h, la concentration calculée par le modèle est de $0,045 \text{ mM}$ alors que la valeur expérimentale est de $0,015 \text{ mM}$. Dans ces conditions le taux de dégradation fournit par le modèle est plus proche de celui obtenu pour le modèle laiton. Afin de mettre en évidence le phénomène mis en cause il faut regarder l'évolution des NO_2^- dans les trois modèles. La Figure 99b montre qu'il y a bien une accumulation des nitrites en solution dans le modèle flux diffusif : après 2h la concentration en NO_2^- est de $0,76 \text{ mM}$ dans la tranche de liquide contre $0,22 \text{ mM}$ pour le modèle acier. Ce résultat montre que le flux de $\text{HO}^\bullet$ intégré dans le modèle est insuffisant pour oxyder la totalité des nitrites transférés dans la tranche liquide. Les points expérimentaux montrent cependant qu'il n'y a aucune accumulation de nitrites en solution au cours du traitement. La seule accumulation mesurable se trouve uniquement dans l'expérience avec le laiton.

Dans les conditions du modèle à flux diffusif, comme dans le cas du modèle laiton c'est l'accumulation de NO_2^- dans la solution qui limite la dégradation du 4-CBA. Pour expliquer la différence entre le modèle et l'expérience on peut émettre une hypothèse : Dans le cas du laiton l'accumulation est plus importante car les nitrites oxydés en nitrates peuvent réagir en surface pour reformer des nitrites. Dans ces conditions, même si les nitrites sont oxydés par un autre ROS (H_2O_2 ou O_3) ils s'accumulent tout de même en solution. Dans le cas du modèle à flux diffusif, les nitrites peuvent également être oxydés en nitrates par d'autres ROS mais, n'ayant pas

de réaction de réduction des nitrates en nitrites il n'y aura pas d'accumulation dans le liquide. Les résultats calculés dans les modèles acier et flux diffusif devraient donc être équivalents en terme de dégradation. Le modèle répond donc mal aux résultats expérimentaux car il montre une influence du flux diffusif de NO_x alors qu'aucune influence n'est observée dans l'expérience. Cela met en évidence le fait que d'autres ROS entre en jeu dans le procédé, notamment pour l'oxydation des nitrites. On peut également s'interroger sur la « concentration critique en NO_2^- » à atteindre pour qu'il y ait une véritable interférence avec la réaction de dégradation du 4-CBA. En effet, dans le cas du modèle acier, il y a une faible accumulation mais l'interférence est nulle. Dans le cas du modèle flux diffusif l'accumulation est plus importante et l'interférence est non négligeable sur le processus de dégradation du 4-CBA. Afin d'améliorer le modèle, la prise en compte d'autres réactions d'oxydation mettant en jeu des ROS, notamment H_2O_2 (produit par recombinaison) et O_3 , est indispensable.

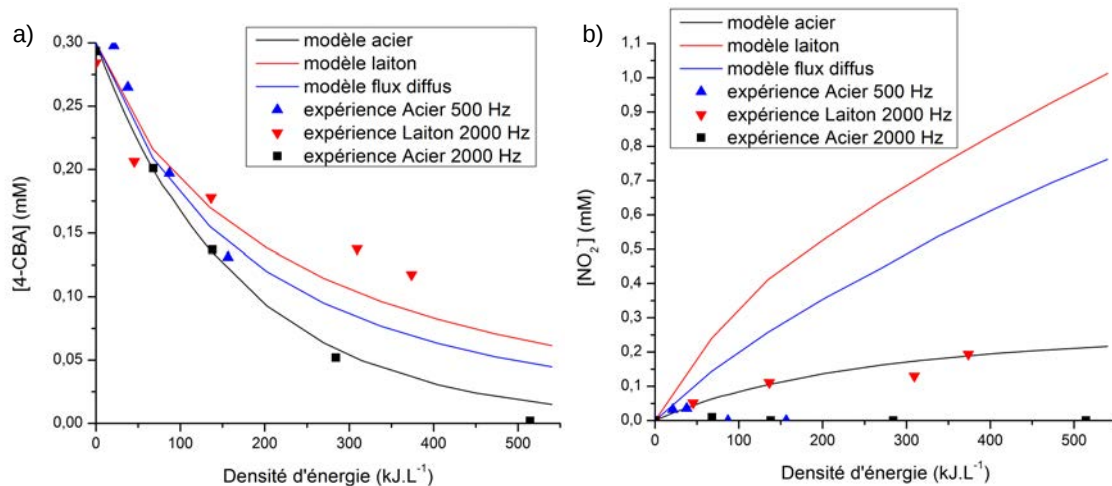


Figure 99: Évolution des concentrations en 4-CBA (a) et NO_2^- (b). Modèles et expériences flux diffusif de NO_x , acier et laiton

Conclusion du chapitre V.

L'expérience du stripping du 1-heptanol nous a permis d'approcher un coefficient de dispersion ayant lieu exclusivement sous la décharge de l'ordre de $2.10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Le modèle acier nous a permis grâce aux données expérimentales de déterminer un flux de radicaux hydroxyles de l'ordre de $30 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Le modèle développé sous Comsol© a permis de démontrer que le principal facteur limitant du procédé quelque soit le type de matériau utilisé est la diffusion. La totalité des réactions se déroule sur une échelle de temps de l'ordre de la microseconde alors qu'il faut près de cent fois plus de temps pour assurer une homogénéisation complète des concentrations sur la totalité de l'épaisseur de liquide. Le bilan de masse a démontré que les deux réactions compétitives de l'oxydation du 4-CBA sont l'oxydation des NO_2^- et la production de H_2O_2 . Ces deux réactions consomment d'ailleurs près de 92% de la totalité des $\text{HO}^\bullet$ produits sur 120 min de

traitement. Afin d'améliorer le procédé, il peut être nécessaire de réduire la quantité des radicaux apportée par streamer (donc par pulse) ce qui veut dire une décharge moins énergétique et de limiter la formation et l'accumulation des nitrites dans le volume et à l'interface gaz-liquide. La modélisation a enfin permis de montrer que les réactions mettant en jeu les radicaux hydroxyles sont rapides, la totalité des $\text{HO}^\bullet$ étant consommé avant la microseconde suivant l'impact du streamer, et ont lieu dans les 10 premiers micromètres du film liquide situés sous l'impact du streamer. Dans les conditions actuelles la diffusion des espèces de la tranche de liquide vers l'interface apparaît comme le facteur limitant du procédé. Les tendances observées par le modèle sont d'ailleurs également confirmées par la littérature [60][24] qui montre que les temps de réactions sont de l'ordre de 10^{-7} s dans le liquide et que la cinétique est principalement contrôlée par la diffusion des espèces dans le milieu réactionnel.

Le modèle est cependant encore incomplet, il sera nécessaire d'y ajouter les réactions chimiques avec l'ozone mais également le peroxyde d'hydrogène. L'influence des sous-produits de dégradation dans l'efficacité du procédé est également minorée. Ce modèle peut cependant s'avérer utile pour une étude, en amont des expériences, sur l'influence de divers paramètres comme la fréquence d'impact des streamers, l'énergie des streamers (décharges nano-secondes) ou bien encore l'influence du débit ou du gaz plasmagène.

Chapitre VI: Dépôt et optimisation du recouvrement à base de Diamond-like Carbon dopé à l'argent.

Introduction du chapitre VI.

Dans la problématique développée dans le chapitre I, il a été question de réaliser un dépôt aux propriétés catalytiques. Dans les chapitres III et IV nous avons répondu au premier objectif : le procédé plasma développé au sein du LGPPTS permet une interaction entre les trois niveaux du procédé (plasma-liquide-surface). Cependant jusqu'à présent il s'agit d'interactions nulles ou qui limitent l'efficacité du procédé (i.e. corrosion). Le second objectif de cette thèse est le développement d'un dépôt améliorant l'efficacité du procédé. Ce dépôt doit avoir les propriétés suivantes : stable, protecteur (anticorrosion) et catalytique. Cet objectif a fait l'objet d'un travail en cotutelle au sein du LBB de l'Université Laval à Québec. L'essentiel des résultats présentés dans ce chapitre concerne le développement et l'optimisation du procédé de dépôt de Diamond-like Carbon dopé à l'argent. Le premier défi a été d'obtenir un dépôt de type DLC par procédé PECVD. Comme on le constate sur la Figure 100, il existe une large palette de dépôts carbonés que l'on peut considérer comme DLC. On remarque que le type de dépôt DLC (et donc ses propriétés) est dépendant de trois paramètres : (i) le pourcentage d'hydrogène, (ii) de carbone sp^2 et (iii) de carbone sp^3 au sein du film.

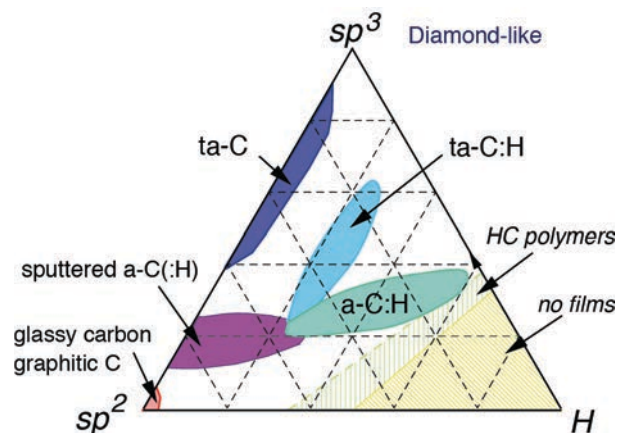


Figure 100: Diagramme ternaire des dépôts type DLC [100].

Le second défi de ce type de dépôt est lié à l'interface. En effet, dans la littérature, ce dépôt est classé comme hautement énergétique (souvent réalisé par arc cathodique, laser ou bombardement ionique) [100]. À cause des nombreuses et fortes contraintes internes aussi appelées stress compressif, celui-ci a tendance à délaminer (Figure 101), c'est-à-dire qu'il n'y a plus d'adhérence entre le dépôt et la surface. Afin d'améliorer cette adhérence on réalise souvent des intercouches entre le substrat et le dépôt. Sur la Figure 101 on peut observer l'aspect généralement constaté d'un film polymérique délaminé. Les zones où le film est totalement relaxé prennent des formes de cordons téléphoniques. Les zones de fortes contraintes prennent des aspects irisés [200,201].

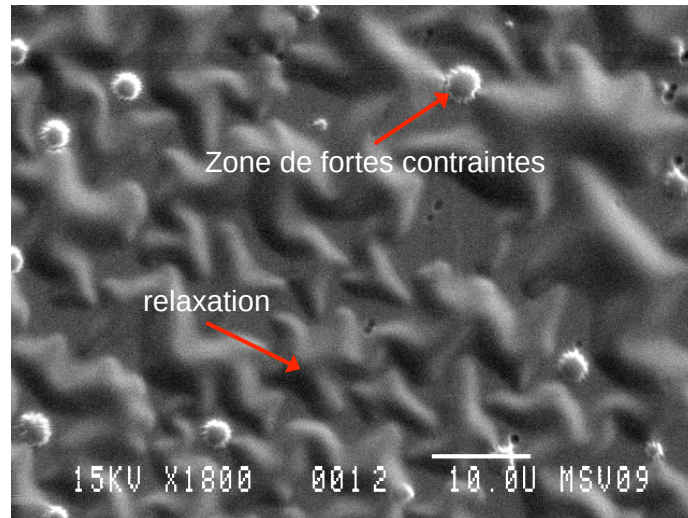


Figure 101: Image MEB d'un film délaminé

Dans le cas du DLC il est nécessaire de favoriser la formation de liaisons carbures, ainsi les intercouches sont souvent métalliques (dépôt de chrome par pulvérisation par exemple) ou à base de silice ($\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_z$). La majorité des résultats est issue d'analyses de surface, principalement de l'XPS. Le pic haute résolution du carbone C1s a notamment été étudié afin d'établir l'environnement chimique de celui-ci. La largeur du pic ainsi que sa position étant influencées par la présence d'hétéroatomes plus ou moins électronégatifs il est possible de remonter aux types de liaisons chimiques du carbone. Cependant il est nécessaire de réaliser une déconvolution du pic et celle-ci est sujette à caution car laissée à la discrétion de l'utilisateur. Ainsi pour un même pic haute résolution il est possible d'obtenir des résultats opposés (Figure 102). Ce problème est souvent lié à la « faible » résolution d'un spectre XPS qui ne permet pas nécessairement de dissocier deux pics dont l'écart d'énergie est inférieur à 1 eV. Pour palier ce problème, l'équipe du LBB a développé une méthodologie prenant en compte la largeur du pic principal à mi-hauteur (FWHM : acronyme anglais) et la position de celui-ci (Figure 103). L'évolution du paramètre FWHM permet d'évaluer la pureté chimique des liaisons chimiques. Un pic très élargi indique la présence de plusieurs types de liaisons. Et la position du pic principal indique si les hétéroatomes voisins ici du carbone sont plus ou moins électronégatifs. Un décalage ou shift, vers les hautes énergies indique la présence de liaisons chimiques avec des atomes plus électronégatifs comme l'oxygène par exemple et inversement pour les basses énergies.

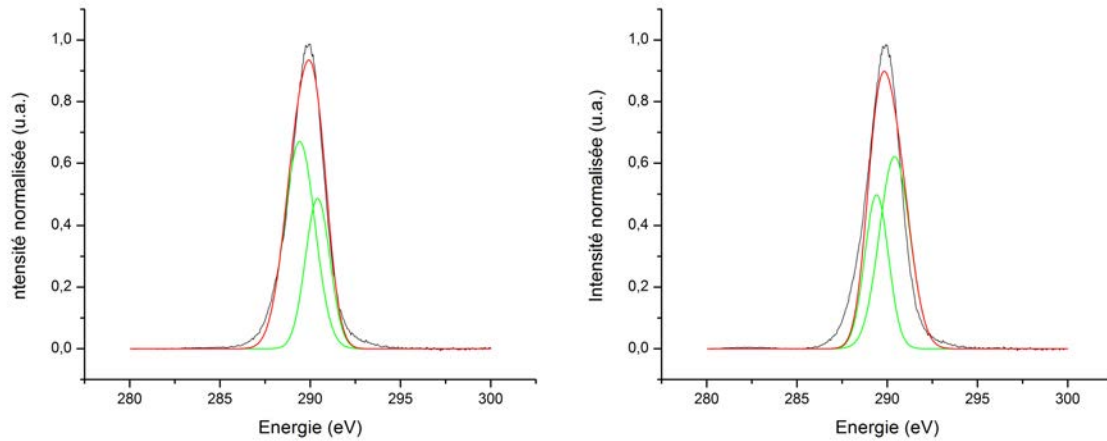


Figure 102: Exemple de deux déconvolutions sur le pic HR du C1s

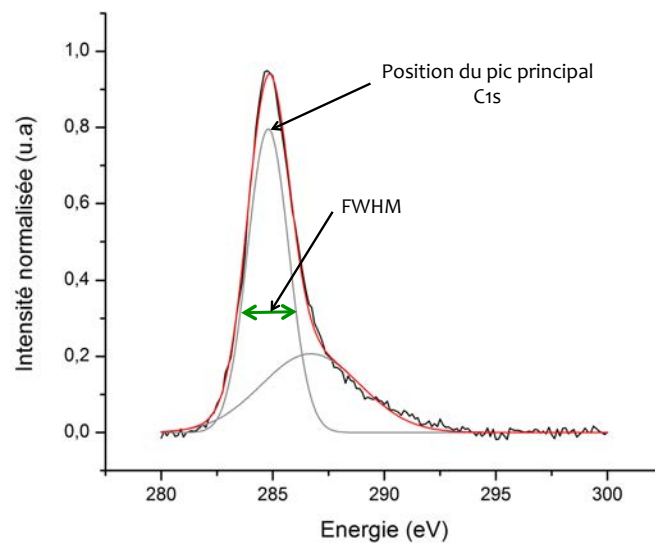


Figure 103: Paramètre FWHM et position du pic C1s

Dans ce chapitre nous allons dans un premier temps détailler l'influence de la tension de biais (cf. chapitre I) sur les caractéristiques du dépôt DLC. Pour cela une étude utilisant un substrat de silicium a été réalisée afin de se soustraire aux problèmes liés à l'interface. Des mesures optiques par ellipsométrie ont également été réalisées afin d'évaluer l'épaisseur du dépôt et le taux de croissance. Une seconde étude a ensuite été réalisée avec le substrat final (acier 316L) afin d'évaluer l'influence du prétraitement sur les liaisons chimiques à l'interface et l'adhérence de la couche. La dernière partie concerne le dopage du DLC par l'argent et l'utilisation du dépôt dans le procédé de traitement de l'eau par plasma.

1. Dépôt DLC sur silicium – influence de la tension de biais.

1.1. Composition chimique du dépôt DLC.

Des dépôts ont été réalisés à l'aide du réacteur PECVD selon les paramètres standards (prétraitement / nettoyage Argon-oxygène, dépôt durant 120 min en pulsé, cf. chapitre II). La

tension de biais a été variée de 0 à -500 V afin d'augmenter l'énergie cinétique des ions et donc l'intensité du bombardement ionique sur le dépôt carboné. Une analyse XPS de survol ainsi qu'un spectre haute résolution du carbone ont ensuite été réalisés. La Figure 104 représente la composition de surface du film carbone en fonction de la tension imposée. On observe que la composition de surface est relativement la même pour chaque tension soit 95% de carbone et 5% d'oxygène. On observe également très peu de silicium à la surface du matériau (<1%).

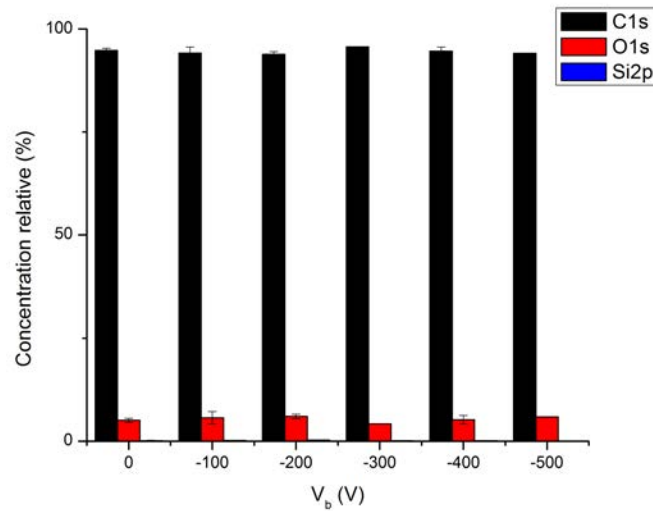


Figure 104: Composition de surface du film DLC en fonction de la tension de biais.

La Figure 105 représente l'évolution du paramètre « largeur à mi-hauteur » ou FWHM ainsi que la position du pic principal C1s, en fonction de la tension de biais imposée. Pour une tension de biais nulle, la largeur à mi-hauteur est de 2,16 eV avec une position du pic principal C1s à 289,6 eV. Pour une tension de biais négative (de -100 à -500 V) la position du pic C1s est stable à 284,2 eV pour chaque tension. Le paramètre FWHM est également stable sur cette plage de tensions à 1,34 eV pour V_b de -100 V et 1,27 eV pour les autres tensions (de -200 à -500 V).

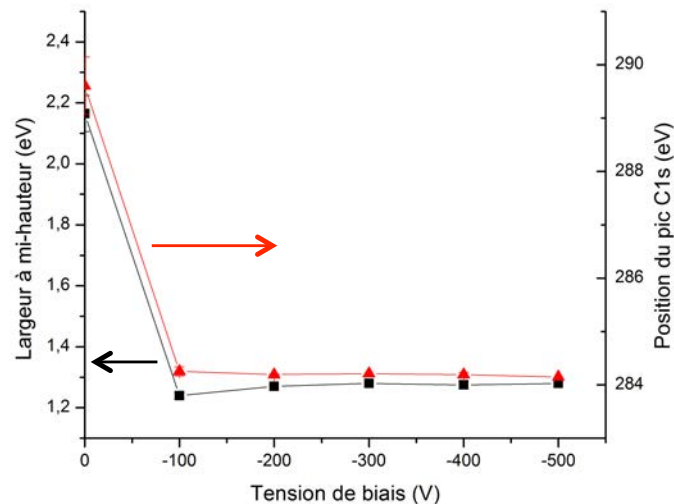


Figure 105: Évolution de la largeur à mi-hauteur (noir) et de la position du pic C1s (rouge) en fonction de la tension de biais.

L'analyse de surface par survol nous révèle que la couche de DLC est essentiellement constituée de carbone à 95%, le dépôt est relativement pur, cependant la technique XPS ne peut détecter l'hydrogène. On retrouve également quelque soit la tension imposée, 5% d'oxygène. Il s'agit de l'oxygène résiduel présent dans le réacteur durant la phase de dépôt malgré un vide important (autour de 10^{-6} Torr). On observe peu de silicium en surface ce qui indique (i) que le dépôt est homogène (trois points de mesure sont réalisés sur chaque échantillon) (ii) que la couche dépasse la profondeur de pénétration de l'XPS (entre 1 et 12 nm). Sur ces seules données il est uniquement possible de dire que la composition atomique de surface n'est pas modifiée par la tension de biais. Il faut ensuite observer le spectre haute résolution du carbone pour voir apparaître des différences entre les dépôts et particulièrement entre une tension nulle et non nulle. Le pic principal de carbone est fortement déplacé vers les hautes énergies (289,6 eV) pour le dépôt à V_b : 0 V alors qu'il est initialement à 284,6 eV. Les liaisons chimiques responsables de ce déplacement sont principalement les liaisons oxygènes (C-O, C=O, -COOH, etc.). Cependant si on étudie la composition de surface on remarque que le film présente un faible pourcentage d'oxygène. Cette observation exclut donc l'hypothèse selon laquelle il s'agit principalement de liaisons chimiques à l'oxygène. Une autre explication vient des propriétés du dépôt : si la couche déposée est principalement polymérique (enchevêtrements de liaisons C-C, C-H) l'échantillon peut « charger » lors de l'analyse XPS. Le pic principal C1s subit alors un déplacement chimique vers les hautes énergies. Cet effet de charge est dû à un léger défaut d'électrons dans les premiers nanomètres de la couche, causé par une perte des électrons photo-émis qui ne sont pas « remplacés » par les couches inférieures du fait d'un caractère isolant du dépôt. Afin d'identifier rapidement si les différents dépôts sont de type DLC ou polymères (polymer-like, PL), il existe une technique qualitative appelée le « scratch test » et qui consiste à abraser mécaniquement la couche. Les couches DLC résistent au scratch test, c'est-à-dire que le dépôt ne s'arrache pas sous l'effet de la contrainte mécanique appliquée. Les couches PL, elles, ne résistent pas. On peut observer ces deux phénomènes sur la Figure 106 montrant les images MEB d'un dépôt PL et d'un dépôt DLC ayant subi le scratch test. Sur le dépôt PL, on constate que la rupture de la couche est nette et le substrat est mis à nu. Dans le cas du DLC, sur une image MEB « basse résolution » le constat est moins évident. Pour cela une analyse par SEM-FEG a été réalisée (image du bas) afin d'observer plus précisément le dépôt. On constate alors que la trace mécanique due au scratch test est présente en surface du dépôt mais que celui-ci a résisté. Le substrat s'est écrasé sous la contrainte mais le dépôt est encore présent. On constate cependant que certaines parties de celui-ci sont brisées. Ce résultat est généralement observé pour les films DLC lors des essais de scratch test.

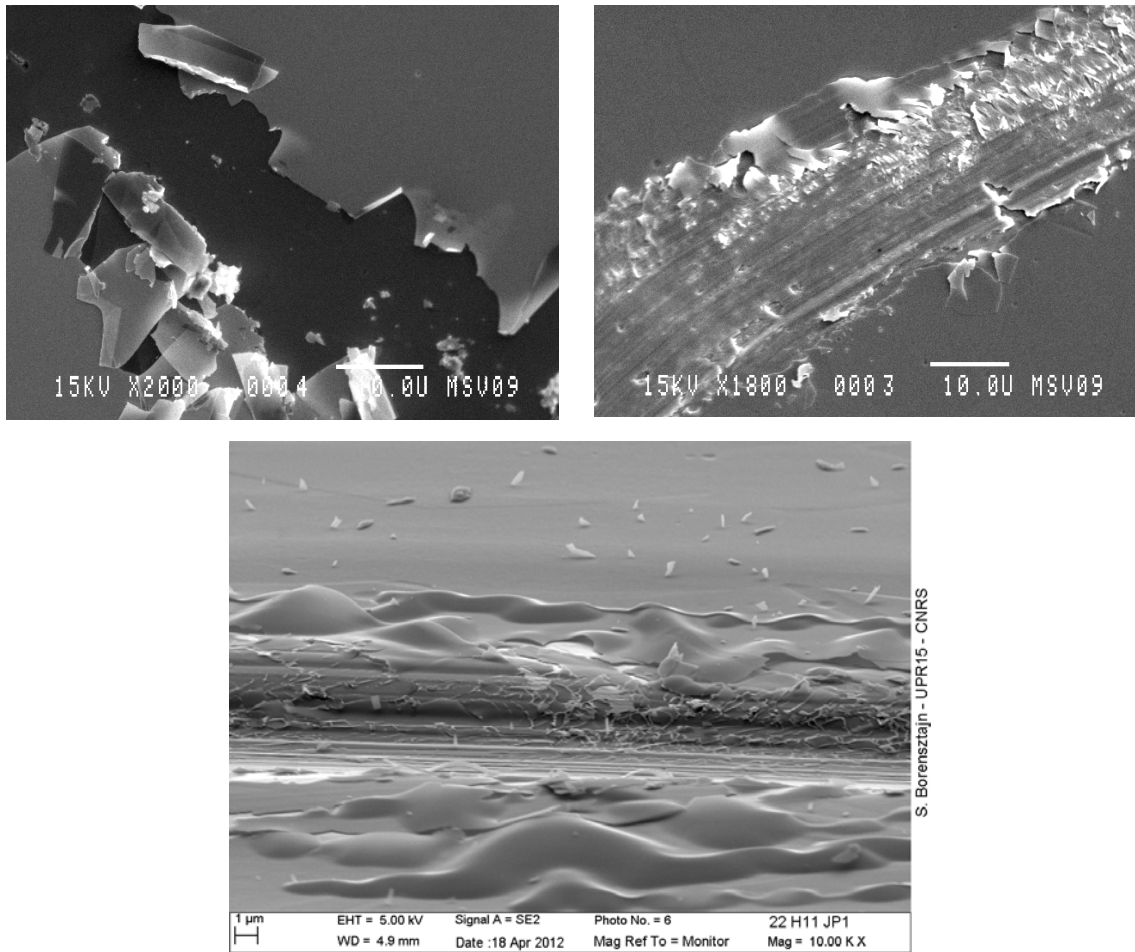


Figure 106: Images MEB de dépôts PL (V_b : 0V)(haut gauche), et DLC (V_b : -100V)(haut droite, bas (haute résolution))

1.2. Évolution de la vitesse de dépôt.

Afin de connaître l'épaisseur des dépôts DLC et PL réalisés sur le silicium, une étude optique par ellipsométrie a été réalisée. L'ellipsométrie étant basée sur l'utilisation d'un modèle mathématique permettant de remonter aux différents paramètres comme l'épaisseur et l'indice de réfraction de la couche, il est nécessaire de valider les résultats obtenus par une autre méthode. Afin de valider le modèle, une mesure a été réalisée par MEB et comparée au résultat obtenu par ellipsométrie. La Figure 107 représente l'évolution de l'épaisseur de la couche ainsi que la vitesse de croissance en fonction de la tension V_b .

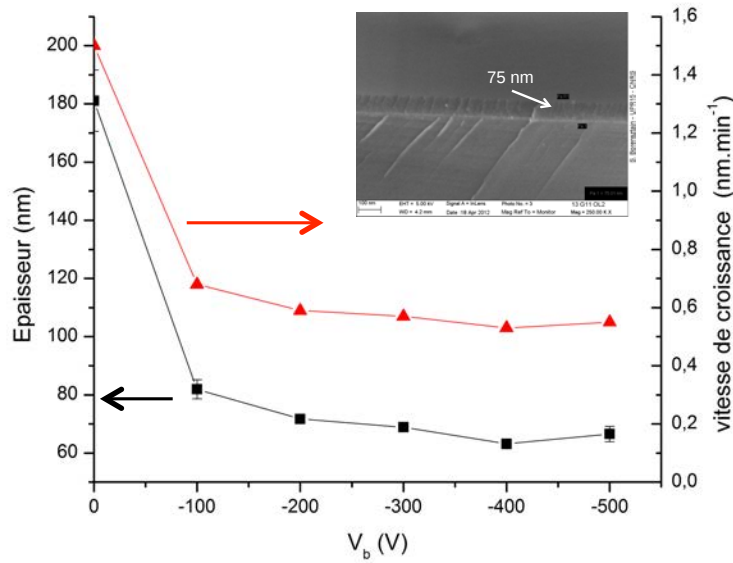


Figure 107: Évolution de l'épaisseur (noir) et de la vitesse de croissance (rouge) des dépôts en fonction de la tension V_b (image MEB d'un dépôt DLC sur silicium, V_b -100 V)

L'épaisseur du dépôt à une tension de biais nulle est de 180 nm. Dès que V_b est non nulle, cette épaisseur chute entre 82 et 63 nm pour les tensions de biais variant de -100 à -500 V. Les vitesses de croissances évoluent de 1,5 à 0,5 nm.min⁻¹ avec un taux de croissance trois fois plus élevé pour le dépôt à tension nulle. Un autre paramètre que l'on peut obtenir par ellipsométrie concerne l'indice de réfraction. Celui-ci est de 1,5 pour les dépôts à V_b : 0 V et de 2,0 à 2,1 pour les dépôts à V_b négatifs. Ces résultats indiquent que, comme observé en XPS, il y a bien deux types distincts de dépôts. Dans la littérature [100] des indices de réfractons de l'ordre de 2 sont généralement observés pour des dépôts de types a-C:H réalisés à partir de méthane comme précurseur. Concernant les vitesses de dépôt, celles-ci sont près de dix fois plus faibles que celles observées dans la littérature [100] qui indique des vitesses de dépôt de l'ordre de 7 à 8 nm.min⁻¹ pour des couches a-C:H. Cette différence s'explique par la méthode de dépôt utilisée dans notre procédé. Il ne s'agit pas ici d'un plasma continu mais d'un plasma pulsé avec un cycle de plasma actif de 10%. Sur un temps total de 120 min de dépôt, le plasma n'est actif que durant 12 min. Il faut donc multiplier les vitesses de dépôts calculées par un facteur 10 pour obtenir les vitesses effectives. On obtient alors des vitesses de dépôts de l'ordre de 15 nm.min⁻¹ (type PL) et 5 nm.min⁻¹ (type DLC). Les vitesses de dépôts restent cependant inférieures à celles de la littérature. La différence entre les vitesses de dépôts du PL et du DLC s'explique par le mécanisme de croissance du DLC, qui croit par densification de couches (cf. chapitre I). L'augmentation de la tension de biais augmente également le phénomène d'ablation par l'hydrogène ionique présent dans la phase gaz. Ce phénomène vient donc expliquer la diminution de la vitesse de dépôt observée avec l'augmentation négative de V_b .

En se référant aux résultats obtenus et à la littérature, il est possible de conclure que la nature des dépôts obtenus est de type a-C :H. Ce type de dépôt est typiquement obtenu lors de l'utilisation d'un procédé PECVD. D'autre part, il est obligatoire d'imposer une tension de biais négative afin d'obtenir un dépôt de type DLC. À tension nulle, on obtient exclusivement un dépôt carboné ne présentant aucune des propriétés attendues du DLC comme la résistance à l'abrasion. Le dépôt sur substrat de silicium a donc permis d'évaluer les paramètres essentiels à l'obtention d'un film DLC. Cependant le silicium n'étant pas le substrat final de notre procédé, l'étape suivante sera consacrée à l'optimisation du dépôt sur acier 316L. L'influence du prétraitement de la surface sur l'adhérence du dépôt sera également étudiée.

2. Dépôt DLC sur acier 316L.

2.1. Influence des étapes de prétraitements.

Dans l'introduction nous avons dit que la problématique principale du dépôt DLC était liée à l'adhérence au substrat. Des études ont démontré que l'adhérence au substrat était améliorée s'il existait des liaisons carbures entre le dépôt et le substrat. Pour rappel : une liaison carbure met en jeu un atome de carbone et un atome métallique (Cr, Si, Fe, etc.). Afin de favoriser ce type de liaison il est nécessaire d'enrichir la surface du substrat en métal. Plusieurs possibilités existent : (i) par pulvérisation de métaux (PVD), (ii) par le dépôt d'une sous-couche à base de silice ou (iii) par des prétraitements spécifiques de la surface. Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à la dernière possibilité. Le substrat final étant de l'acier 316L électropoli, celui-ci est principalement constitué de fer, de chrome et d'une faible quantité de carbone [138]. Sa surface est essentiellement constituée d'oxydes de fer et de chrome qui lui confèrent sa caractéristique de résistance à la corrosion. L'objectif des prétraitements va donc être d'éliminer la couche d'oxyde afin d'obtenir une surface essentiellement métallique (fer et chrome) [115], et favoriser la formation de liaisons carbures.

Trois prétraitements consécutifs ont été utilisés :

- décharge plasma argon/oxygène, pour nettoyer le substrat
- décharge polarisée d'argon (V_b imposée : -50 et -100 V) pour éliminer la couche d'oxyde
- décharge H_2 pour favoriser la formation de liaisons pendantes [202] (ex : énergie de liaison Si-H = 3 eV [203]).

2.1.1. Composition atomique de l'interface.

Une analyse de la composition atomique de la surface de l'acier en fonction des différents prétraitements est réalisée. Afin d'éviter une éventuelle post-oxydation de l'interface, on réalise un dépôt DLC protecteur de faible épaisseur avant la sortie du réacteur. On réalise ensuite un profil

en profondeur par XPS à l'aide d'un canon d'argon ionique. La Figure 108 représente les concentrations relatives de chaque atome dans les couches de l'échantillon. Plus le temps de sputtering est grand et plus la profondeur est importante. Deux dépôts ont été utilisés, le premier n'a subi qu'un simple prétraitement Ar/O₂, le second a subi les trois prétraitements consécutifs dont la gravure à l'argon (V_b; -100V) et à l'hydrogène (V_b; -150 V).

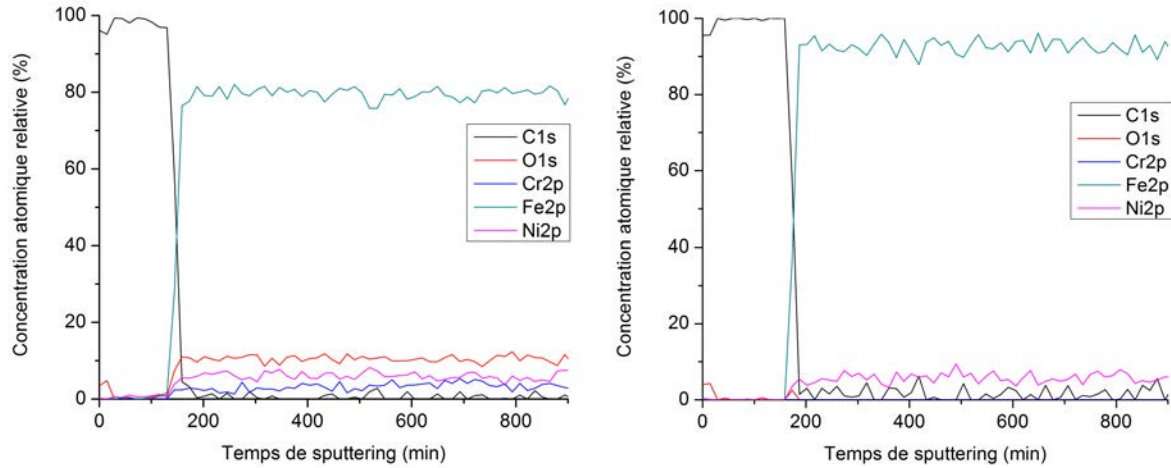


Figure 108: Analyse en profondeur d'un dépôt DLC ayant subi un prétraitement Ar/O₂ (gauche) et un prétraitement complet (droite)

Dans le cas de l'échantillon ayant subi le prétraitement simple, les concentrations atomiques relatives à l'interface (reconnaissable par l'absence de carbone) sont de 80% de fer, 10% d'oxygène 7% de nickel et 3% de chrome. Dans le cas du prétraitement complet, les concentrations atomiques relatives sont de 93% pour le fer et 7% pour le nickel. La Table 34 regroupe les concentrations atomiques relatives d'un acier 316L standard et des deux échantillons.

Table 34: Concentration atomique relative des différents métaux (sans oxygène) d'un standard et des échantillons

	%Fe	%Cr	%Ni	%Mo
Acier 316L	66,5-71,5	16-18	10,5-13	2-2,5
Prétraitement Ar/O₂	89	3	8	0
Prétraitement complet	93	0	7	0

Le premier constat est que quelque soit le prétraitement, il enrichit la surface en fer et réduit la part des autres métaux comme le chrome ou le nickel. Dans le cas d'un prétraitement complet, on observe la disparition de l'oxygène à l'interface et sur les premières couches de l'acier. Cette observation indique que la couche native d'oxydes (post-electropolissage) est totalement éliminée de la surface de l'acier et qu'il n'y a bien en surface que des métaux et notamment du fer.

L'utilisation d'une gravure à l'argon à $V_b = -100$ V est donc suffisante pour obtenir une élimination de la couche d'oxyde. Il est à noter que durant la phase de gravure à l'argon, le plasma change de couleur après 10 min (Figure 109). Nous avons fait l'hypothèse que ce changement de couleur était dû à l'élimination de la couche d'oxyde et donc à la présence de fer et de chrome dans la phase plasma, cependant des analyses spectroscopiques n'ont à ce jour pas encore pu confirmer cette hypothèse. La diminution de la quantité de chrome est également reliée à la disparition de la couche d'oxyde, celle-ci étant principalement constituée de Cr_3O_4 . Il est important de signaler que la concentration atomique relative des autres métaux reste inchangée.

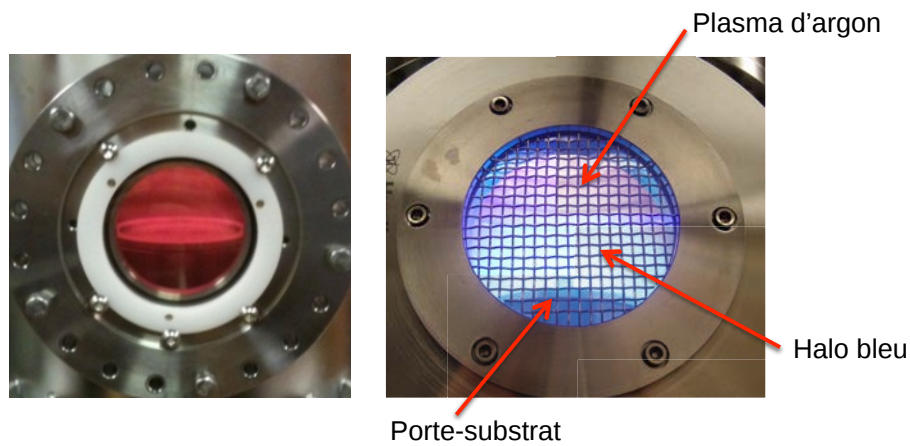


Figure 109: plasma argon V_b : 0 V (gauche) et plasma argon V_b : -100 V après 15 min

2.1.2. Liaisons chimiques à l'interface film-substrat.

Afin de connaître le type de liaison chimique à l'interface entre le film DLC et le substrat, une analyse haute résolution du pic de carbone C1s a été effectuée pour chaque point du profil. Comme dans la partie VI.1.1 de ce chapitre, l'évolution de la largeur à mi-hauteur ainsi que la position du pic principal C1s ont été étudiées. Les Figure 110 (prétraitement argon/oxygène) et Figure 111 (prétraitement complet) représentent l'évolution du pic haute résolution du carbone C1s en fonction du temps de sputtering c'est-à-dire de la profondeur dans le dépôt. Les points représentés correspondent uniquement au dépôt, de la surface à l'interface. Dans le cas du prétraitement argon/oxygène, la largeur du pic à mi-hauteur évolue de 1,8 à 2,2 eV sur toute la profondeur du dépôt avec une évolution croissante à partir de 60 min de sputtering. La position du pic C1s évolue elle entre 284,6 et 285,6. La valeur de 285 eV est cependant stable après 60 min de sputtering. Dans le cas du dépôt ayant subi un prétraitement complet, la largeur à mi-hauteur évolue de 1,8 à 2,4 eV avec une stabilisation à 1,9 eV entre 60 et 140 min puis une augmentation à 2,4 eV à l'interface. La position du pic C1s suit une évolution similaire avec une stabilité de la position du pic à 284,3 eV entre 60 et 140 min puis un shift du pic vers les plus basses énergies, à 284,1 eV à l'interface.

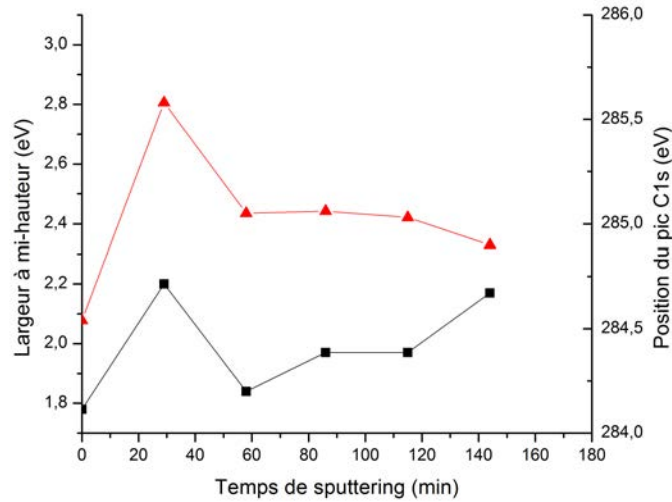


Figure 110: Évolution de la largeur à mi-hauteur (noir) et de la position (rouge) du pic de carbone C1s pour un prétraitement argon/oxygène de l'interface.

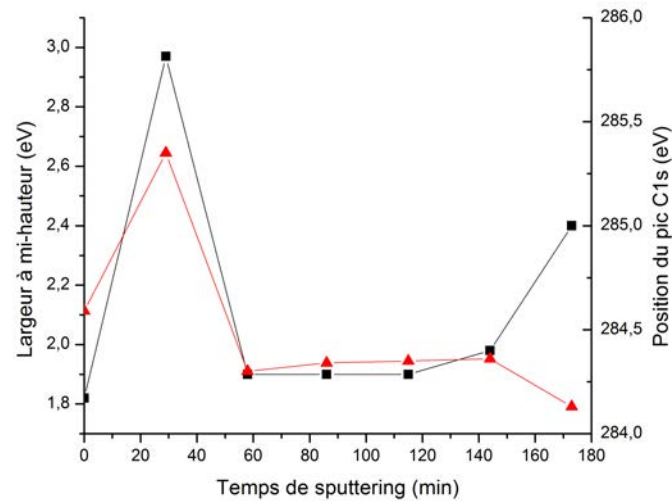


Figure 111: Évolution de la largeur à mi-hauteur (noir) et de la position (rouge) du pic de carbone C1s pour un prétraitement complet de l'interface.

Dans les deux conditions de dépôts on observe entre 20 et 30 min un pic du carbone C1s déplacé vers les hautes énergies et présentant une largeur à mi-hauteur plus importante que sur le reste du film. Si on observe la Figure 108, on remarque qu'il y a à cette profondeur la présence d'oxygène. On peut donc expliquer le déplacement du pic du carbone vers les hautes énergies par la présence de liaisons carbone-oxygène à cet endroit. Cette zone correspond certainement aux premiers nanomètres du dépôt. La présence d'oxygène peut être due à deux phénomènes : (i) la post-oxydation du dépôt, dans le cas où il existe des liaisons pendantes à la surface du dépôt, la surface reste réactive, ou (ii) l'adsorption d'hydrocarbures ou de CO_2 à la surface du dépôt. Concernant la position du pic à l'interface du métal, dans le cas du prétraitement argon-oxygène il n'y a quasi aucune différence avec la composition interne du dépôt. Le pic est situé à 284,8 eV avec un paramètre FWHM de 2,2 eV ce qui indique qu'il existe une grande variété de liaisons chimiques. Cependant les liaisons principales sont principalement de type C-C ou C=C. Du fait d'un

paramètre FWHM à 2,2 eV et de la présence de fer et d'oxygène à l'interface, des liaisons C-Fe et C-O sont envisageables et peuvent expliquer l'élargissement du pic principal C1s. Dans le cas du prétraitement complet, le pic du carbone à l'interface est déplacé vers les plus basses énergies que dans le cas du prétraitement argon-oxygène, à 284,1 eV. La largeur à mi-hauteur est également importante, avec une valeur de 2,4 eV ce qui indique également dans ce cas une grande diversité de liaisons chimiques à l'interface. La présence de liaison C-O est impossible car il n'y a pas d'oxygène en surface (Figure 108). Il y a donc essentiellement en surface des liaisons C-C, C=C. Le déplacement vers les basses énergies combiné au FWHM indique que la probabilité qu'il y ait des liaisons carbures est grande et notamment de type C-Fe (282,5-283,5 eV [204]). Cependant la position du pic principal (à 284,1 eV) montre que les liaisons sont potentiellement de type graphite [205]. Cette hypothèse est importante car elle pourrait expliquer le caractère instable des films DLC jusqu'ici obtenus dans notre système. La présence d'une couche de graphite entre le film « DLC » et le substrat limiterait l'adhérence de celui-ci.

Afin d'améliorer la formation de liaisons carbures, il a été nécessaire d'ajouter une étape avant le dépôt DLC dite de « carburation » de la surface. Cette étape de carburation consiste à implanter des atomes de carbone dans les premiers nanomètres du substrat. Pour cela un plasma à base de CH₄ pur polarisé à une tension de biais élevée ($-350 \text{ V} < V_b < -600 \text{ V}$) est utilisé durant 5 min avant de réaliser le dépôt. Les résultats obtenus ne seront cependant pas présentés ici car il s'agit de travaux inclus dans la thèse de doctorat de Maxime Cloutier, un autre doctorant du laboratoire. Cependant, dans la suite de l'énoncé les dépôts présentés auront été réalisés avec l'étape de carburation.

2.2. Résistance à la corrosion des dépôts DLC.

Une des caractéristiques intéressantes du dépôt DLC dans notre procédé de traitement est sa résistance à la corrosion. Afin d'évaluer le caractère plus ou moins résistant aux réactions d'oxydations, des expériences ont été réalisées par potentiodynamie (cf. chapitre II). Nous avons choisi un milieu de type PBS (Phosphate Buffer Saline). L'utilisation de ce milieu a un double intérêt : (i) il présente une concentration en ions suffisante pour assurer un bon transport de charge entre l'électrode de référence et l'électrode de travail (ici notre échantillon), (ii) le PBS est un milieu couramment utilisé pour simuler les fluides corporels, les résultats obtenus par nos expériences peuvent donc être transposés à d'autres applications dédiées au DLC dans notre laboratoire (ex : biomédical). Les expériences ont été réalisées sur des échantillons d'acier 316 L nu et des échantillons DLC déposés avec une tension de biais variant de -47 V à -105 V. La Figure 112 représente un exemple de courbes de polarisations obtenues pour un échantillon d'acier nu et un dépôt DLC.

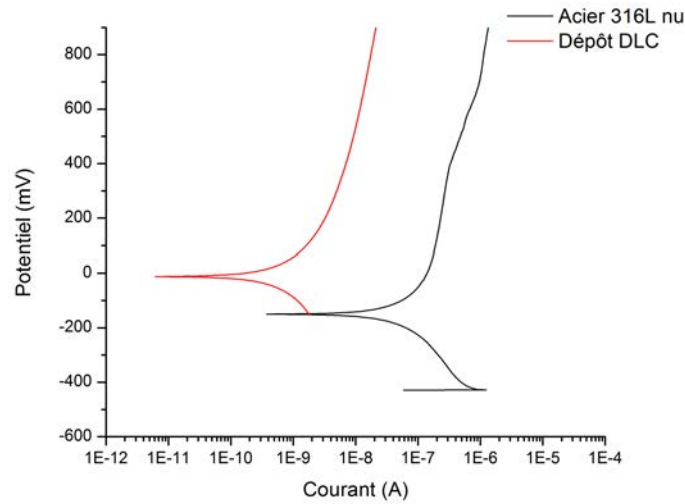


Figure 112: exemple d'une courbe de polarisation généralement observée pour un dépôt DLC (milieu PBS).

Les deux paramètres importants sont le courant et le potentiel de corrosion obtenus par la technique des droites de *Tafel*. Plus la courbe est décalée vers les faibles courants et forts potentiels, plus le matériau présente une résistance élevée à la corrosion. Dans le cas présent, le dépôt DLC présente une résistance à la corrosion plus élevée que l'acier 316 L. La Figure 113 représente l'évolution du courant et du potentiel de corrosion de l'acier nu et des dépôts de DLC réalisés à différentes tensions de biais V_b . Dans le cas de l'acier 316L nu, le courant de corrosion est de 6 nA et le potentiel de corrosion est de -240 mV. Dès qu'un dépôt est présent, le potentiel de corrosion augmente de -75 mV à -12 mV pour des tensions V_b respectives de -48V à -105 V. Le courant de corrosion augmente d'abord à 7,6 nA pour V_b : -48 V puis diminue au minimum à 1,7 nA pour V_b : -80 V. La présence du dépôt DLC a donc bien un caractère protecteur sur le substrat. Les dépôts DLC présentent une résistance plus importante à la corrosion. L'augmentation constante du potentiel de corrosion démontre que le dépôt est de plus en plus passif vis à vis du milieu (PBS). Concrètement, en augmentant la tension de biais durant le dépôt, la couche formée est plus protectrice car potentiellement plus dense, à la surface de l'acier 316 L. Les évolutions de courant de corrosion entre les dépôts à -80 V et -105 V restent négligeables. Les conditions de dépôts optimales sont donc situées entre -80 et -105 V de biais.

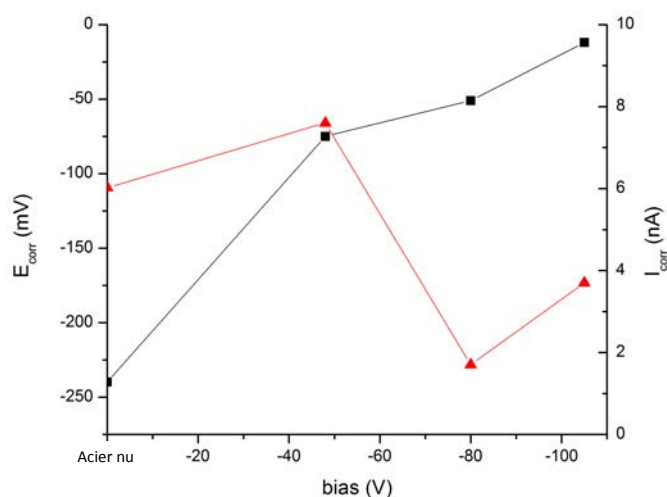


Figure 113: Évolution de la tension (noire) et du courant (rouge) de corrosion des dépôts DLC en fonction de la tension de biais V_b .

Les expériences présentées jusqu'ici ont permis de caractériser plus précisément nos dépôts de type DLC et notamment d'évaluer leurs performances sur des caractéristiques que nous recherchons comme la résistance à la corrosion ou à l'abrasion. Ces expériences nous ont permis d'établir une gamme de paramètres où il est possible d'obtenir des dépôts de type DLC. Ces dépôts ne sont pas encore optimaux, il subsiste encore certains problèmes comme la délamination post-dépôt. Dans la partie suivante nous nous sommes focalisés sur le dopage du film DLC (avec nos paramètres optimaux) par l'argent. L'étape de dopage a lieu en même temps que le dépôt DLC, les particules d'argent sont donc présentes à la fois en surface et dans le dépôt.

3. Dépôt Ag-DLC.

Afin de réaliser le dépôt DLC contenant de l'argent, une cible d'argent (fil) a été ajoutée dans l'enceinte du réacteur. Cette cible a été directement reliée à un générateur haute tension permettant de faire varier la tension appliquée au fil. Une tension négative a été imposée afin que la cible soit bombardée par les ions positifs de carbone durant le dépôt. Un générateur de courant est également relié à la cible afin d'augmenter la température du fil d'argent. Le principe est ici d'améliorer le procédé de sputtering et d'éliminer les phénomènes d'adsorption à la surface du fil. Le gaz plasmagène étant du CH_4 , un dépôt protecteur de type graphitique peut se développer à la surface du fil d'argent et limiter le sputtering. La tension appliquée à la cible et son influence sur la quantité finale d'argent retrouvée dans le film a été étudiée. En fin de chapitre, une plaque d'écoulement recouverte d'un dépôt Ag-DLC aux concentrations maximales obtenues jusqu'ici, a été réalisée et son influence dans le procédé de traitement de l'eau par plasma a été étudiée. Une partie de ses résultats a été utilisée dans l'article sur les propriétés antibactériennes du dépôt Ag-DLC soumis à « *Biointerphases* » qui se trouve en annexe 2.

3.1. Caractérisation du dépôt.

Des analyses par XPS ont été effectuées sur des dépôts DLC à base d'argent. La tension appliquée au filament d'argent (V_{cible}) a été variée entre chaque échantillon. La Figure 114 représente l'évolution de la quantité d'argent atomique dans le film DLC en fonction de la tension du fil.

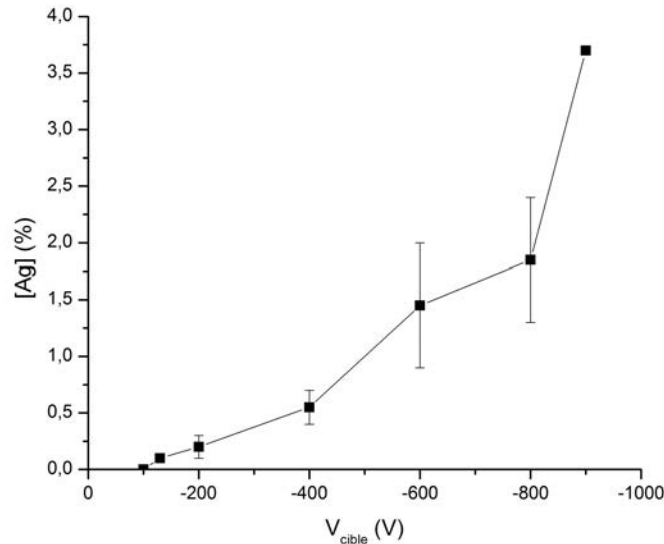


Figure 114: Evolution de la concentration atomique relative en fonction de la tension V_{cible}

La concentration atomique en argent augmente lorsque la tension V_{cible} augmente en négatif. Pour une tension de -100 à -130 V, la concentration mesurée en argent est négligeable ($< 0,1\%$) puis évolue de 0,2 à 1,87% pour des tensions de -200 à -800 V avant d'atteindre un maximum de 3,7% pour une tension de -900 V. Ce résultat est cohérent avec le phénomène mis en jeu dans le sputtering, plus la tension du fil est négative et plus les ions au voisinage du fil (ici H^+ et les fragments ioniques de CH_4) gagnent en énergie cinétique. Cela a pour conséquence une augmentation du bombardement ionique et donc un arrachement plus important des atomes d'argent. L'importance des écart-types démontre que la répartition spatiale de l'argent à la surface du substrat n'est pas homogène. Plus on est proche de la cible et plus la concentration d'argent est importante.

Afin d'améliorer l'homogénéité du dépôt d'argent il serait nécessaire d'utiliser une cible plus large et idéalement positionnée au-dessus du substrat. Afin d'atteindre des teneurs en argent dans le film plus importante il est nécessaire d'augmenter la tension V_{cible} . Cependant il ne nous est actuellement pas possible, techniquement, d'atteindre des tensions supérieures à -900 V. Pour augmenter significativement la teneur en argent du dépôt, il serait nécessaire d'utiliser un procédé plasma de type magnétron.

3.2. Couplage traitement DBD/Ag-DLC.

Dans cette partie un dépôt catalytique à base d'Ag-DLC a été réalisé par M. Cloutier. Les paramètres utilisés au cours du dépôt correspondent aux paramètres optimaux obtenus jusqu'ici. Les paramètres sont regroupés dans la Table 35:

Table 35: Paramètres utilisés lors du dépôt Ag-DLC sur la plaque d'écoulement en acier 316L

Etape	Gaz plasmagène	Puissance (W)	V_b (V)	Durée (min)
Etching	Ar (20 sccm) / 50 mTorr	100	-100	15
Etching	H ₂ (10 sccm) / 50 mTorr	100	-150	5
Dépôt DLC	CH ₄ (7 sccm) / 10 mTorr	130 W	-100	30 (1 min plasma ON / 1 min plasma OFF)
Dopage argent	-	-	0 à -800 V de 0 à 5 min puis -800 V jusqu'à fin du dépôt.	

Les paramètres utilisés pour le dopage du film DLC par l'argent permettent d'obtenir des teneurs en argent dans le film de 3,7% en concentration atomique relative.

3.2.1. Dégradation du 4-CBA par couplage DBD/Ag-DLC.

La plaque recouverte du dépôt Ag-DLC a été utilisée dans le système de traitement de l'eau par décharge à barrière diélectrique en lieu et place de la plaque d'acier 316L conventionnelle. Le traitement d'une solution de 4-CBA (à 0,3 mM) a été réalisé. Une tension de 29 kV à une fréquence de 2000 Hz pour la décharge et un débit $Q_{\text{solution}} = 190 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ pour la solution, ont été utilisés. Dans ces conditions l'énergie ainsi que la puissance de décharge sont comparables aux expériences réalisées avec la plaque d'acier. Le dépôt catalytique ne modifie donc pas la physique de la décharge.

Trois expériences d'une heure ont été effectuées et des prélèvements de solution toutes les 15 min ont été réalisés. La Figure 115 représente l'évolution de la concentration en 4-CBA (C/C_0) en fonction du temps de traitement pour la plaque d'acier Ag-DLC et la plaque d'acier simple. La Figure 116 représente l'évolution de la concentration moyenne relative C/C_0 en fonction de la densité d'énergie du système.

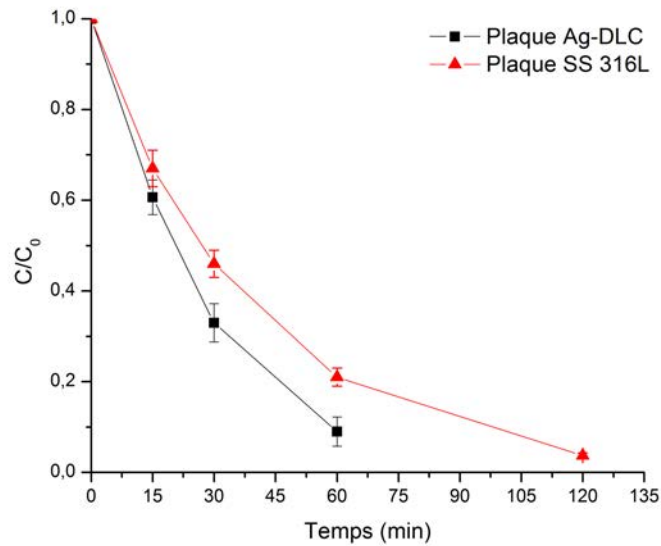


Figure 115: Évolution de la concentration en 4-CBA en fonction du temps de traitement avec une plaque Ag-DLC (noire) et une plaque d'acier simple (rouge)

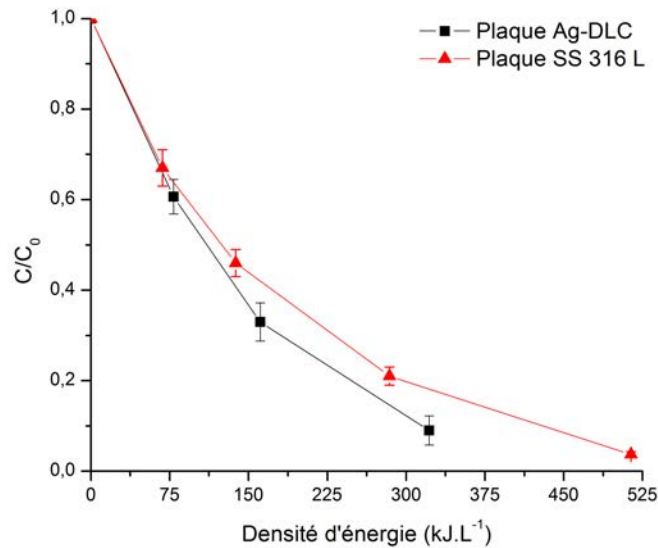


Figure 116: Évolution de la concentration relative en 4-CBA en fonction de la densité d'énergie du système avec une plaque Ag-DLC (noire) et une plaque d'acier simple (rouge)

Pour un temps de traitement de 0 à 60 min, la concentration relative C/C_0 du 4-CBA diminue de 1, concentration initiale, à 0,09, correspondant à un taux de dégradation de 91%. Pour les mêmes temps de traitement, sur plaque d'acier simple, la concentration relative en 4-CBA décroît également de 1 (0 min) à 0,18 pour 60 min, ce qui correspond à 82% de dégradation. Dans le cas présent, l'utilisation du dépôt Ag-DLC permet d'améliorer de près de 10% l'efficacité du procédé. Le couplage Ag-DLC + DBD présente donc bien un caractère catalytique si l'on se place d'un point de vue temporel. D'un aspect énergétique, pour une densité d'énergie de 322 kJ.L^{-1} il est possible d'atteindre 91% de dégradation avec la plaque recouverte d'un dépôt Ag-DLC. Dans le cas de l'acier 316L sans recouvrement, afin d'atteindre un taux de dégradation de 96% une densité d'énergie de 514 kJ.L^{-1} est nécessaire. Si on observe les deux courbes, le procédé de

traitement de l'eau utilisant une plaque d'acier recouverte d'Ag-DLC nécessite moins d'énergie qu'une simple plaque d'acier 316L pour un taux de dégradation équivalent. Ces deux résultats montrent bien le caractère catalytique du dépôt Ag-DLC. Un autre point important concerne le taux de minéralisation du 4-CBA lors du traitement. Jusqu'ici le procédé de traitement de l'eau par DBD sur plaque en acier ou en laiton n'a jamais permis d'obtenir une diminution du Carbone Organique Total (COT) (cf. IV.2.1). Dans le cas de la plaque d'Ag-DLC, après 60 min de traitement, c'est-à-dire 91% de dégradation, le taux de réduction du COT est de 12%, ce qui indique qu'il y a bien eu une minéralisation du polluant organique par le procédé. Ce résultat est encourageant car à ce jour aucun procédé de décharge développé au sein du laboratoire et utilisant l'air comme gaz plasmagène n'avait réussi à obtenir une minéralisation du 4-CBA (cf. Thèse de M. IYA-SOU Djakaou [189]). Nous verrons de plus dans la partie dédiée au vieillissement du dépôt que ce taux de réduction est potentiellement plus élevé que celui mesuré.

3.2.2. Étude du vieillissement de la plaque Ag-DLC.

Dans cette partie nous nous focaliserons sur le vieillissement du dépôt catalytique après de multiples expériences. Les résultats montrés dans la partie précédente (VI.3.2.1) concernent la moyenne d'une série de trois expériences. La partie qui suit étudie l'évolution de l'efficacité du procédé entre chaque expérience. Pour cela, le taux de dégradation du 4-CBA mais également la concentration en argent et l'aspect général du dépôt après chaque expérience ont été étudiés. La Figure 117 montre l'évolution de la concentration en 4-CBA au cours du temps pour les trois expériences consécutives. Les résultats montrent que la première expérience est la plus efficace des trois. Le taux de dégradation du 4-CBA atteint après 60 min 95, 90 et 88% pour respectivement la 1^{ère}, 2nd et 3^{ème} expérience. Plus le dépôt est utilisé et plus son efficacité diminue, cependant celle-ci reste toujours, pour les trois expériences, supérieure au procédé utilisant une plaque d'acier non recouverte. Un point important dans l'étude du vieillissement est l'évaluation du départ de l'argent en solution. Pour cela les reliquats des solutions traitées après 60 min ont été recueillis et analysés par E. Aubry du laboratoire *BIOEMCO* (UPMC). La Figure 118 représente les concentrations d'argent mesurées en solution après les trois expériences. Les concentrations mesurées sont respectivement de 126, 73 et inférieure à 20 ppb (limite de quantification de l'appareil) pour la 1^{ère}, 2nd et 3^{ème} expérience. La diminution de la concentration en argent entre chaque expérience indique que la teneur moyenne du dépôt diminue jusqu'à être considérée comme négligeable (3^{ème} expérience). Si l'on se reporte à la figure précédente (Figure 117), l'efficacité du procédé diminue donc avec la diminution de la teneur en argent dans le dépôt. Les mécanismes catalytiques de l'argent et du dépôt ne sont cependant toujours pas clairs. Concernant l'argent, s'agit-il de l'argent en solution (argent ionique) qui présente une activité

catalytique ou bien d'une réaction de surface ? Concernant le dépôt, on remarque que malgré une quasi absence d'argent en solution dans l'expérience 3, les résultats sont pourtant quasi comparables à l'expérience 2. Dans ce cas, (i) soit il subsiste de l'argent dans le dépôt, cette fois-ci fixe, auquel cas il s'agirait d'une activité catalytique de surface, (ii) soit le dépôt DLC simple présente lui-même une activité catalytique ou limite des réactions parasites (protection des réactions de corrosion par exemple). Des analyses par XPS de la teneur en argent présente dans le dépôt après traitement seraient ici nécessaires. On remarque que la quantité d'argent en solution reste faible, de l'ordre de 100 ppb soit $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ ou $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$. Cette valeur constitue d'ailleurs la valeur limite acceptable fixée par l'OMS pour une eau classée comme potable [28].

Concernant le maintien mécanique du dépôt au cours des diverses expériences, une photo a été prise après chaque expérience. La Figure 119 regroupe la série des 4 clichés correspondant au dépôt avant et après les trois expériences. La zone dorée correspond au dépôt Ag-DLC. Il est possible d'observer un vieillissement du dépôt après la première expérience. Ce vieillissement semble cependant se stabiliser sur les expériences suivantes. Ce vieillissement rapide est essentiellement dû à l'interaction du dépôt avec la décharge plasma, les impacts de filaments altérant de manière importante et irréversible la structure de la matrice carbonée. Le vieillissement dû aux contraintes hydrodynamiques imposées par l'écoulement du fluide reste limité. Si l'on se réfère à la partie précédente, concernant la diminution du COT, il est important de signaler que le dépôt étant constitué de carbone, d'hydrogène et d'oxygène il peut être considéré comme organique. De ce fait, un départ en solution du dépôt augmente la concentration en COT. Pour cette raison il est possible de dire que la diminution du carbone organique issue du polluant est sans doute plus importante que celle mesurée.

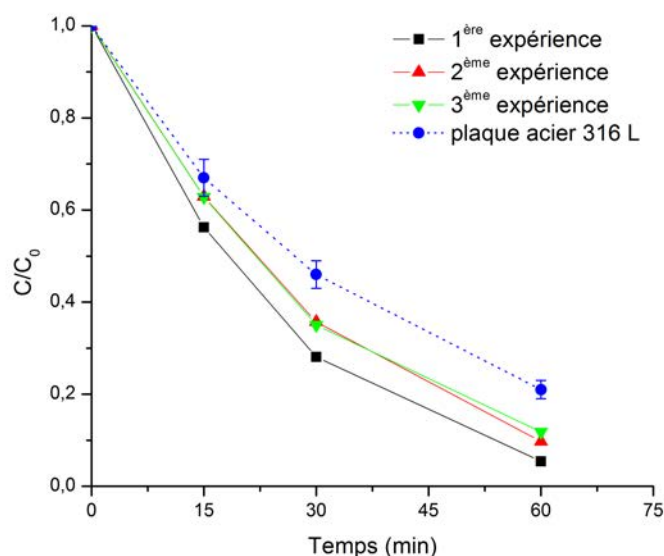


Figure 117: Évolution de la concentration relative en 4-CBA au cours des trois expériences Ag-DLC

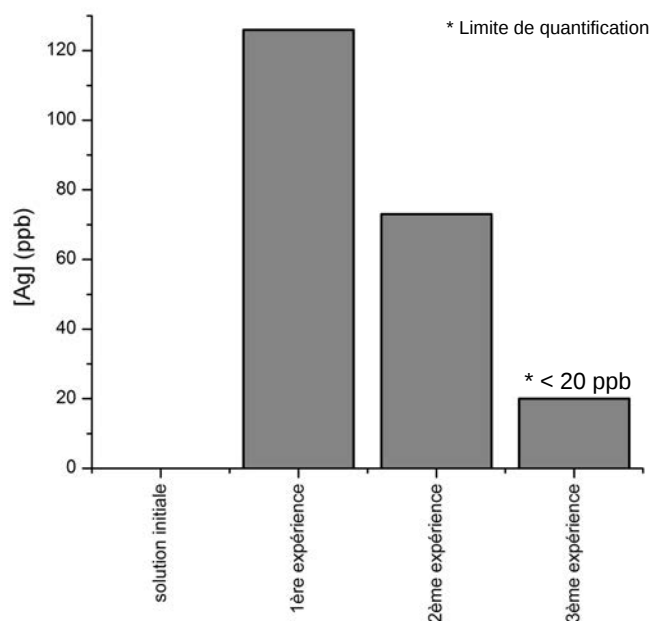


Figure 118: Concentration en argent à la fin des trois expériences de dégradation du 4-CBA

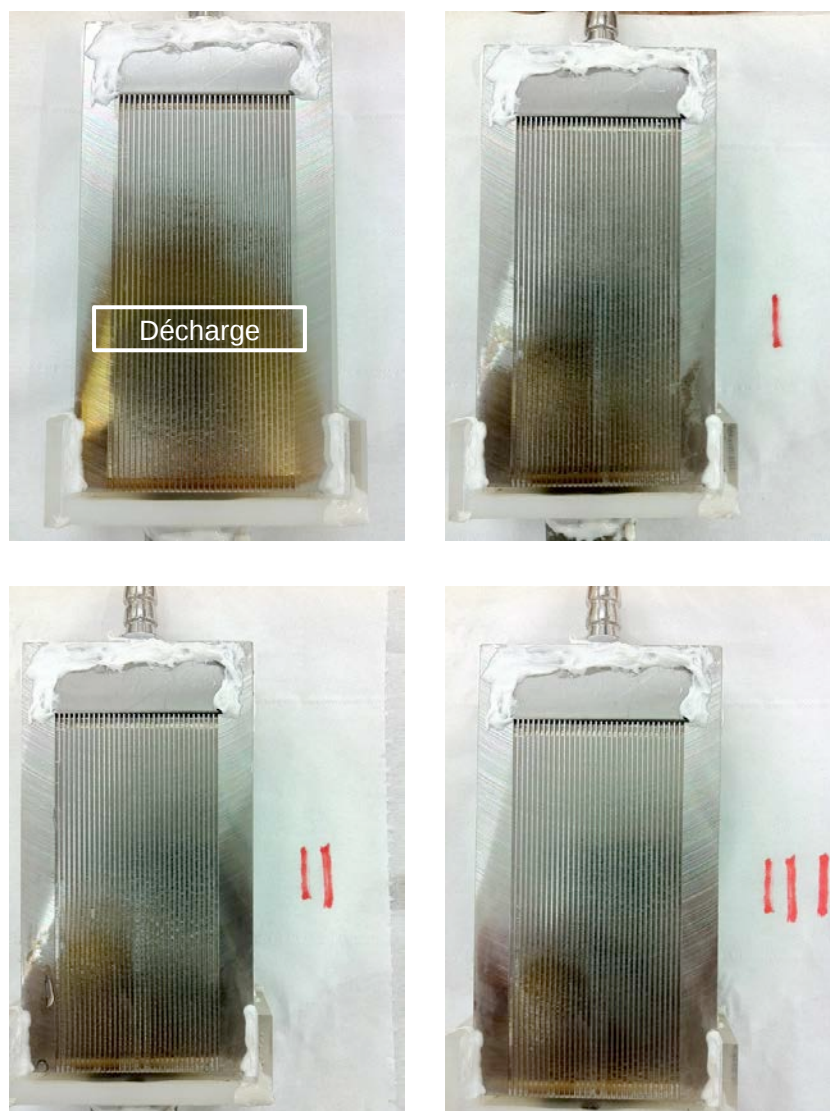


Figure 119 : plaque d'acier recouverte d'un dépôt Ag-DLC avant (haut gauche) et après la première (I), seconde (II) et troisième (III) expérience.

Conclusion du chapitre VI.

Dans ce chapitre nous avons pu étudier les différents paramètres clés liés aux dépôts de type DLC. Une première étude s'est focalisée sur l'obtention du dépôt DLC lui-même en négligeant la problématique de l'interface. Les résultats ont montré que l'application d'une tension de biais négative lors de la phase de dépôt est obligatoire, dans le cas contraire un dépôt type polymer-like est obtenu. Les dépôts DLC n'affichent pas de différences notables en fonction de la tension de biais. Les mesures par XPS n'ont pas montré de différences en terme de composition des dépôts et des liaisons chimiques du carbone C1s. Des analyses par nano-indentation et Raman sont nécessaires pour observer ces différences. Ces analyses n'ont pas été présentées ici car elles font partie du sujet d'étude d'un autre doctorant. La seconde étude a démontré qu'il est possible d'augmenter la formation de liaisons carbures en surface d'acier 316L si on élimine la couche d'oxydes en surface. Pour cela, les résultats ont montré qu'un etching d'argon avec tension de biais négative permettait d'éliminer totalement les oxydes en surface et de l'enrichir en fer. Afin d'augmenter encore les carbures en surface, nous avons utilisé l'implantation d'atomes de carbone.

Le dopage du dépôt DLC par l'argent a été réalisé par sputtering. Le pourcentage maximum obtenu dans le film jusqu'à aujourd'hui est de 3,7%. Afin d'augmenter ce pourcentage, des dépôts par Magnetron devront être réalisés prochainement. Il a tout de même été possible d'apprécier le potentiel catalytique de ce type de dépôt dans le procédé de traitement. L'utilisation du dépôt Ag-DLC a amélioré de près de 10% les résultats de dégradation comparés aux meilleurs résultats obtenus sans catalyseur. Une diminution du carbone organique total a également été mesurée ce qui est là aussi un résultat encourageant. Les mécanismes mettant en jeu le catalyseur ne sont cependant toujours pas identifiés. Concernant le vieillissement du dépôt, celui-ci a aujourd'hui une durée de vie limitée à une ou deux utilisations.

Afin d'envisager une étude plus poussée de l'intégration du dépôt Ag-DLC dans le procédé actuel de traitement de l'eau il faut :

- Augmenter le taux d'argent dans le film (limité à 3,7% actuellement).
- Améliorer la tenue mécanique et chimique du dépôt.

Conclusion générale

Ces travaux de doctorat ont eu pour but de développer un procédé plasma combinant l'utilisation d'une décharge plasma au-dessus d'un film liquide couplée à un catalyseur déposé sur une plaque d'écoulement par PECVD. Ce travail s'est effectué en cotutelle, le projet a donc été divisé en deux grandes parties : une partie s'est focalisée sur le développement du système de décharge plasma pour la production de radicaux et la dégradation du polluant cible, ici le acide 4-chlorobenzoïque (4-CBA). Ces travaux ont été réalisés en France au sein de 2PM (ex : LGPPTS). L'autre partie s'est focalisée elle sur le développement du dépôt catalytique par PECVD. Ce travail de recherche a été effectué à Québec au sein du LBB.

Les travaux de recherche ont montré que l'efficacité énergétique du procédé d'oxydation avancée dépend du type de décharge utilisée. Ainsi deux types de décharges ont été testées : une décharge à arc glissant (Glidarc) et une décharge à barrière diélectrique (DBD). Dans le cas du Glidarc, s'agissant d'une décharge à arc, donc plus thermique, la production de NO_x est élevée comparée à la décharge DBD. La formation de NO_x dans la décharge va d'ailleurs limiter la présence d'espèces réactives oxygénées comme l'ozone. Dans ces conditions, la décharge DBD est bien meilleure, moins thermique, la présence d'espèces réactives oxygénées est plus importante et l'efficacité de traitement est plus importante ($0,67 \text{ g.kWh}^{-1}$ contre $0,23 \text{ g.kWh}^{-1}$ pour le Glidarc). Le choix a donc été fait de poursuivre les travaux de recherche en utilisant essentiellement la décharge DBD dans le procédé.

Une autre partie du système pouvant influencer l'efficacité du procédé est le type de matériau utilisé dans la composition de la plaque d'écoulement, également contre-électrode. Pour évaluer cette influence deux types matériaux ont été utilisés au cours de ce doctorat : un matériau corrodable (le laiton) et un non corrodable (l'acier 316L). Les résultats d'efficacité à 50% ($G_{50\%}$) ont permis de montrer que l'usage d'un matériau non corrodable était préférable à un matériau corrodable, les valeurs de $G_{50\%}$ étant respectivement de $0,62 \text{ g.kWh}^{-1}$ pour l'acier et $0,31 \text{ g.kWh}^{-1}$ pour le laiton. Dans le cas du laiton la réaction de corrosion mettant en jeu les NO_3^- (provenant des NO_x de la décharge) forment des ions nitrites qui sont oxydables par des espèces comme $\text{HO}^\bullet$. La réaction de corrosion du laiton va donc limiter significativement l'efficacité du procédé. Des expériences ont été réalisées avec deux gaz différents (air et oxygène) afin de confirmer le rôle néfaste de la production des NO_x par la décharge. Les résultats ont montré que la dégradation du 4-CBA est bien plus importante et efficace en présence d'oxygène pur avec une dégradation de 100% après 1h de traitement contre 98% dans l'air après 2h de traitement.

Concernant les sous-produits générés lors de la dégradation du 4-CBA, deux grandes familles ont pu être identifiées. On retrouve (i) des composés aromatiques tels que l'acide 4-chlorosalicylique (ou acide 4-chlorohydroxybenzoïque) ou le 4-chlorophenol et également (ii) des petits acides tels que l'acide acétique et l'acide formique. Aucun sous-produit nitrogéné, comme par exemple le 4-nitrophénol, n'a pu être détecté. Cependant un des sous-produits majoritairement formé, nommé SP1 dans le manuscrit, n'est jusqu'à présent toujours pas identifié. Ce sous-produit n'étant détecté que lors des expériences avec des décharges dans l'air, il pourrait potentiellement être de type nitrogéné.

Toujours dans le but d'optimiser l'efficacité du procédé, l'influence des paramètres physique de la décharge comme l'énergie ou la fréquence a également été évaluée. Les résultats ont montré que la dégradation du polluant est directement liée à la densité d'énergie (ou quantité d'énergie injectée par volume de solution) indépendamment de la fréquence du signal appliqué. Ceci indiquerait que les réactions d'oxydation ont lieu exclusivement dans le liquide sous le filament de décharge. Dans ces conditions l'efficacité de la réaction d'oxydation du 4-CBA est dépendante de la quantité de $\text{HO}^\bullet$ produite par chaque filament. Cette quantité est directement reliée à l'énergie associée à chaque filament. Les différences observées entre 500 et 2000 Hz étant très faibles, cela indiquerait que les énergies des filaments de décharges de ces deux fréquences seraient quasi équivalentes. Par des mesures par caméra iCCD il a été possible d'évaluer le nombre et l'énergie de chaque filament de décharge. Les résultats ont montré que l'énergie d'un filament à 500 Hz n'est que de deux fois supérieure à celle d'un filament à 2000 Hz.

À l'aide des résultats obtenus un modèle 1D a été développé. L'objectif était de simuler les différents phénomènes mis en jeu dans le procédé DBD afin de permettre une meilleure compréhension du fonctionnement du système et d'identifier les paramètres clés et les principaux verrous. Le modèle a permis dans un premier temps d'évaluer les phénomènes de convection dans le film liquide sous la zone de décharge en proposant une valeur de $2.10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ pour le coefficient de dispersion. Dans un second temps, grâce aux données expérimentales il a été possible d'évaluer que le flux de production de radicaux hydroxyles était de $30 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. L'efficacité énergétique de production associée à ce flux est de $4,4.10^{-9} \text{ mol}_{\text{HO}^\bullet}.\text{J}^{-1}$. Cet ordre de grandeur est généralement observé dans la littérature. La simulation a également montré que le principal facteur limitant l'efficacité du procédé est la consommation des radicaux $\text{HO}^\bullet$ générés à l'interface filament/liquide due aux réactions (i) de recombinaison en H_2O_2 et (ii) d'oxydation des nitrites en nitrates. Ainsi, d'après les résultats du modèle, seulement 8% de la production de $\text{HO}^\bullet$

a été utilisée pour dégrader le 4-CBA après 2h de traitement, le reste se répartissant entre 51% pour la formation de H_2O_2 et 41% pour l'oxydation des nitrites. La simulation a donc permis de confirmer le rôle négatif de la présence et l'accumulation de NO_2^- en solution qui agit comme un consommateur de $\text{HO}^\bullet$. La modélisation a également évalué que toutes les réactions mettant en jeu les $\text{HO}^\bullet$ se dérouleraient durant les 10^{-6} secondes suivant l'impact du filament. Les radicaux hydroxyles sont donc très rapidement consommés ce qui, d'après le modèle, limiterait leur profondeur de diffusion à 10 μm sous la surface du liquide, soit seulement 5% de l'épaisseur totale du film liquide. La diffusion très limitée des espèces réactives depuis la zone d'impact vers la profondeur du liquide apparaît donc comme un verrou vis-à-vis de l'efficacité du procédé.

Enfin la dernière partie consacrée au dépôt DLC et Ag-DLC a démontré l'obligation de contrôler l'énergie cinétique des ions impactant la surface du dépôt en contrôlant la tension de biais de l'échantillon. Déposer le DLC sur une surface exempte d'oxydes métalliques améliore l'adhérence au substrat en facilitant la formation de liaisons carbures. Grâce au procédé développé il a été possible d'atteindre une teneur maximale en argent de 3,7% dans le film. Les résultats du couplage plasma-catalyseur ont montré une amélioration de près de 10% sur le taux de dégradation du 4-CBA par rapport au procédé sans catalyseur. Le dépôt catalytique permet donc d'améliorer l'efficacité énergétique du procédé. De plus, grâce au catalyseur il a été possible d'obtenir une diminution du COT lors du traitement, ce qui n'avait pas été observé jusque là. Cependant les mécanismes mis en jeu dans l'activité catalytique ne sont pas encore identifiés. En outre, la stabilité du dépôt catalytique doit impérativement être améliorée

Les perspectives dégagées par ce travail de recherche sont multiples :

- Concernant le procédé de décharge, il pourrait être intéressant d'utiliser des décharges nanopulsées permettant de limiter la production de NO_x . De plus en réduisant l'apport de radicaux hydroxyles entre chaque pulse, il pourrait être possible de limiter les réactions de recombinaison et d'assurer une sélectivité de réaction plus importante pour l'oxydation du polluant.
- Concernant le procédé de dépôt du catalyseur, il serait nécessaire d'améliorer la stabilité des dépôts DLC et Ag-DLC. La quantité de catalyseur, actuellement limitée à 4%, peut être augmentée par l'utilisation d'un magnétron. Des mesures par XPS de la surface du dépôt après utilisation seraient également nécessaires afin de déterminer si l'argent est toujours présent dans le film. Ces mesures permettraient ainsi de proposer un mécanisme

d'activité catalytique de l'argent, mais également déterminer sous quelle forme celui-ci est actif (ionique ou solide).

L'ensemble de ces deux perspectives (décharges nanopulsées et catalyseur) permettrait d'améliorer l'efficacité du procédé, aujourd'hui encore trop énergivore (322 kJ.L^{-1} pour 91% de dégradation avec catalyseur).

Concernant le polluant en lui même, il serait nécessaire de déterminer l'ensemble des sous-produits issus de la dégradation du 4-CBA. Cette identification permettrait par la suite de suivre l'évolution de chaque sous-produit durant le traitement et de proposer un schéma réactionnel complet de la dégradation du 4-CBA par la décharge DBD. Dans le cadre de l'utilisation du procédé dans un système de traitement de l'eau, l'évaluation de la toxicité de la solution avant/après traitement serait également requise. Le couplage à un système de dégradation biologique est également à envisager afin d'obtenir des taux d'abattement du COT significatifs et de limiter encore le coût énergétique du procédé. **En effet, ce système de décharge peut être envisagé comme étant un procédé de pré-oxydation avancée.** Dans ces conditions l'énergie nécessaire pour pré-oxyder les molécules réfractaires et améliorer leurs biodégradations serait inférieure au coût énergétique d'une minéralisation complète par la décharge.

Enfin, connaissant le schéma de dégradation complet du polluant, il serait intéressant de complexifier le modèle CFD développé au cours de ce projet de recherche en intégrant les nouveaux éléments (mécanisme réactionnel, activité catalytique, etc.). Ceci permettrait par exemple d'établir avec plus de précision le flux de production des radicaux $\text{HO}^\bullet$ par la décharge DBD. En ajoutant également les autres espèces telles que O_3 et H_2O_2 intervenant dans le schéma réactionnel, ce modèle pourrait être utilisé comme un outil prédictif afin de prédire la pertinence et l'orientation des stratégies d'amélioration futures (utilisation de décharges nanopulsées par exemple).

Bibliographie

- [1] I. Shiklomanov, A world of salt, in: UNEP, 1999.
- [2] A. de Ravignan, Mourir de Soif, (2005).
- [3] I. Shiklomanov, Trends in global water use by sector, UNEP.
- [4] ONU, Water in a changing world.
- [5] Statistiques Canada, Enquête sur les usines de traitement de l'eau potable-2005 à 2007, (2009).
- [6] Ifen-Scees, Enquêtes "Eau" 2004, Obs. Stat. Environ.
- [7] Ifen, La facture d'eau domestique en 2004, (2007).
- [8] DDASS-SISE-Eaux.
- [9] Degrémont, Memento technique de l'eau.
- [10] W. Glaze, J. Henderson, Formation of organochlorine compounds from chlorination of a municipal secondary effluent, *J. Water Pollut. Control Fed.* 47 (1975) 2511–2515.
- [11] S.W. Krasner, P. Westerhoff, B. Chen, B.E. Rittmann, G. Amy, Occurrence of Disinfection Byproducts in United States Wastewater Treatment Plant Effluents, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 8320–8325.
- [12] Ministère de la santé et des Sports (France), L'état de santé de la population en France, Suivi des objectifs annexés à la loi de santé publique, (2010).
- [13] Les Archives de Radio-Canada, Walkerton, la mort au bout du robinet.
- [14] Micropolluant, Actu-Environ.
- [15] D.P. Oliveira, P.A. Carneiro, C.M. Rech, M.V.B. Zanoni, L.D. Claxton, G.A. Umbuzeiro, Mutagenic Compounds Generated from the Chlorination of Disperse Azo-Dyes and Their Presence in Drinking Water, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 6682–6689.
- [16] M. Pera-Titus, V. García-Molina, M.A. Baños, J. Giménez, S. Esplugas, Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Appl. Catal. B Environ.* 47 (2004) 219–256.
- [17] J. Hoigné, H. Bader, Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water I, *Water Res.* 17 (1983) 173–183.
- [18] J. Folke, J. Birklund, Danish coastal water levels of 2,3,4,6-tetrachlorophenol, pentachlorophenol, and total organohalogens in blue mussels (*Mytilus edulis*), *Chemosphere.* 15 (1986) 895–900.
- [19] R. van der Oost, J. Beyer, N.P.E. Vermeulen, Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: a review, *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 13 (2003) 57–149.
- [20] C.A. Staples, P.B. Dom, G.M. Klecka, S.T. O'Block, L.R. Harris, A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A, *Chemosphere.* 36 (1998) 2149–2173.
- [21] M. Czaplicka, Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment, *Sci. Total Environ.* 322 (2004) 21–39.
- [22] J. Paasivirta, J. Särkkä, T. Leskijärvi, A. Roos, Transportation and enrichment of chlorinated phenolic compounds in different aquatic food chains, *Chemosphere.* 9 (1980) 441–456.
- [23] R.P. Schwarzenbach, B.I. Escher, K. Fenner, T.B. Hofstetter, C.A. Johnson, U. von Gunten, et al., The Challenge of Micropollutants in Aquatic Systems, *Science.* 313 (2006) 1072–1077.
- [24] J. Ryu, Y. Yoon, J. Oh, Occurrence of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals in 11 WWTPs in Seoul, Korea, *KSCE J. Civ. Eng.* 15 (2010) 57–64.
- [25] T.B. Hayes, A. Collins, M. Lee, M. Mendoza, N. Noriega, A.A. Stuart, et al., Hermaphroditic, demasculinized frogs after exposure to the herbicide atrazine at low ecologically relevant doses, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 99 (2002) 5476–5480.
- [26] D.A. Crain, L.J. Guillelte, A.A. Rooney, D.B. Pickford, Alterations in steroidogenesis in alligators (*Alligator mississippiensis*) exposed naturally and experimentally to environmental contaminants, *Environ. Health Perspect.* 105 (1997) 528–533.
- [27] R. Loos, B.M. Gawlik, G. Locoro, E. Rimaviciute, S. Contini, G. Bidoglio, EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters, *Environ. Pollut.* 157 (2009) 561–568.
- [28] WHO, Guidelines for Drinking-water Quality, World Health Organization, 2008.
- [29] Agence de l'eau seine Normandie. Fiche individuelle: Chlorophénols.
- [30] J. Hoigné, H. Bader, Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water II, *Water Res.* 17 (1983) 185–194.

- [31] J. Hoigné, H. Bader, The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions, *Water Res.* 10 (1976) 377–386.
- [32] M.A. Malik, A. Ghaffar, S.A. Malik, Water purification by electrical discharges, *Plasma Sources Sci. Technol.* 10 (2001) 82–91.
- [33] P.R. Gogate, A.B. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, *Adv. Environ. Res.* 8 (2004) 501–551.
- [34] P.R. Gogate, A.B. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods, *Adv. Environ. Res.* 8 (2004) 553–597.
- [35] E. Neyens, J. Baeyens, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *J. Hazard. Mater.* 98 (2003) 33–50.
- [36] E. Brillas, I. Sirés, M.A. Oturan, Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry, *Chem. Rev.* 109 (2009) 6570–6631.
- [37] S. Vilhunen, M. Sillanpää, Recent developments in photochemical and chemical AOPs in water treatment: a mini-review, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 9 (2010) 323–330.
- [38] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 9 (2008) 1–12.
- [39] B.R. Locke, M. Sato, P. Sunka, M.R. Hoffmann, J.-S. Chang, Electrohydraulic Discharge and Nonthermal Plasma for Water Treatment, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 882–905.
- [40] M.-H. Yuan, Narengerile, T. Watanabe, C.-Y. Chang, DC Water Plasma at Atmospheric Pressure for the Treatment of Aqueous Phenol, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 4710–4715.
- [41] P. Sunka, Pulse electrical discharges in water and their applications, *Phys. Plasmas*. 8 (2001) 2587.
- [42] M. Sato, Environmental and biotechnological applications of high-voltage pulsed discharges in water, *Plasma Sources Sci. Technol.* 17 (2008) 024021.
- [43] S. Jin-Chung, L. Sze-Mun, M. Abdul Rahman, L. Keat-Teong, Degrading Endocrine Disrupting Chemicals from Wastewater by TiO₂ Photocatalysis: A Review, *Int. J. Photoenergy*. 2012 (2011).
- [44] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides., *Science*. 293 (2001) 269.
- [45] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, Z. Zainal, M.Z. Hussein, Photocatalytic treatment of 4-chlorophenol in aqueous ZnO suspensions: Intermediates, influence of dosage and inorganic anions, *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 57–63.
- [46] A.R. Khataee, M. Zarei, Photocatalysis of a dye solution using immobilized ZnO nanoparticles combined with photoelectrochemical process, *Desalination*. 273 (2011) 453–460.
- [47] U. Kogelschatz, Dielectric-barrier discharges: Their history, discharge physics, and industrial applications, *Plasma Chem. Plasma Process.* 23 (2003) 1–46.
- [48] J. Nawrocki, B. Kasprzyk-Hordern, The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation, *Appl. Catal. B Environ.* 99 (2010) 27–42.
- [49] J. Villaseñor, P. Reyes, G. Pecchi, Catalytic and photocatalytic ozonation of phenol on MnO₂ supported catalysts, *Catal. Today*. 76 (2002) 121–131.
- [50] P.C.C. Faria, D.C.M. Monteiro, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, Cerium, manganese and cobalt oxides as catalysts for the ozonation of selected organic compounds, *Chemosphere*. 74 (2009) 818–824.
- [51] X. Lin, F. Rong, X. Ji, D. Fu, C. Yuan, Preparation and enhanced visible light photocatalytic activity of N-doped titanate nanotubes by loaded with Ag for the degradation of X-3B, *Solid State Sci.* 13 (2011) 1424–1428.
- [52] H.R. Pouretedal, H. Motamedi, A. Amiri, Aromatic compounds photodegradation catalyzed by ZnS and CdS nanoparticles, *Desalination Water Treat.* 44 (2012) 92–99.
- [53] L.F. González, V. Sarria, O.F. Sánchez, Degradation of chlorophenols by sequential biological-advanced oxidative process using *Trametes pubescens* and TiO₂/UV, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 3493–3499.
- [54] P.M. Álvarez, F.J. Beltrán, J.P. Pocostales, F.J. Masa, Preparation and structural characterization of Co/Al₂O₃ catalysts for the ozonation of pyruvic acid, *Appl. Catal. B Environ.* 72 (2007) 322–330.
- [55] K. Azrague, S.W. Osterhus, J.G. Biomorgi, Degradation of pCBA by catalytic ozonation in natural water, *Water Sci. Technol.* 59 (2009) 1209.
- [56] J. Amouroux, D. Morvan, S. Cavadias, P. Adam, M.F. Gonnord, K. Coulibaly, et al., Pollution Control and Depollution Processes by Plasma Techniques, *Tech. Phys.* 50 (2005) 603.

- [57] J.-L. Brisset, D. Moussa, A. Doubla, E. Hnatiuc, B. Hnatiuc, G. Kamgang Youbi, et al., Chemical reactivity of discharges and temporal post-discharges in plasma treatment of aqueous media: Examples of gliding discharge treated solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 5761–5781.
- [58] P. Bruggeman, C. Leys, Non-thermal plasmas in and in contact with liquids, *J. Phys. Appl. Phys.* 42 (2009) 053001.
- [59] A. Fridman, *Plasma Chemistry*, Cambridge University Press, Leiden, 2008.
- [60] B.R. Locke, S. Mededovic Thagard, Analysis and review of chemical reactions and transport processes in pulsed electrical discharge plasma formed directly in liquid water, *Plasma Chem. Plasma Process.* 32 (2012) 875–917.
- [61] T. Nozaki, Y. Miyazaki, Y. Unno, K. Okazaki, Energy distribution and heat transfer mechanisms in atmospheric pressure non-equilibrium plasmas, *J. Phys. -Appl. Phys.* 34 (2001) 3383–3390.
- [62] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, P. Leprince, Atmospheric pressure plasmas: A review, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 61 (2006) 2–30.
- [63] J. Lucbe, O. Aubry, A. Khacef, J.M. Cormier, Syngas production from methane oxidation using a non-thermal plasma: Experiments and kinetic modeling, *Chem. Eng. J.* 149 (2009) 35–41.
- [64] A. Bogaerts, E. Neyts, R. Gijbels, J. van der Mullen, Gas discharge plasmas and their applications, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 57 (2002) 609–658.
- [65] R. Burlica, B.R. Locke, Pulsed plasma gliding-arc discharges with water spray, *IEEE Trans. Ind. Appl.* 44 (2008) 482–489.
- [66] B. Sun, M. Sato, J.S. Clements, Optical study of active species produced by a pulsed streamer corona discharge in water, *J. Electrostat.* 39 (1997) 189–202.
- [67] X. Tu, L. Yu, J.H. Yan, K.F. Cen, B.G. Chéron, Dynamic and spectroscopic characteristics of atmospheric gliding arc in gas-liquid two-phase flow, *Phys. Plasmas.* 16 (2009) 113506.
- [68] M. Sahni, B.R. Locke, Quantification of hydroxyl radicals produced in aqueous phase pulsed electrical discharge reactors, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 5819–5825.
- [69] Q. Tang, W. Jiang, Y. Cheng, S. Lin, T.M. Lim, J. Xiong, Generation of reactive species by gas-phase dielectric barrier discharges, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 9839–9846.
- [70] A.A. Joshi, B.R. Locke, P. Arce, W.C. Finney, Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 41 (1995) 3–30.
- [71] P. Lukes, M. Clupek, V. Babicky, V. Janda, P. Sunka, Generation of ozone by pulsed corona discharge over water surface in hybrid gas-liquid electrical discharge reactor, *J. Phys. Appl. Phys.* 38 (2005) 409.
- [72] R. Burlica, M.J. Kirkpatrick, B.R. Locke, Formation of reactive species in gliding arc discharges with liquid water, *J. Electrostat.* 64 (2006) 35–43.
- [73] F. Abdelmalek, R.A. Torres, E. Combet, C. Petrier, C. Pulgarin, A. Addou, Gliding Arc Discharge (GAD) assisted catalytic degradation of bisphenol A in solution with ferrous ions, *Sep. Purif. Technol.* 63 (2008) 30–37.
- [74] Y. Shen, L. Lei, X. Zhang, Evaluation of energy transfer and utilization efficiency of azo dye removal by different pulsed electrical discharge modes, *Chin. Sci. Bull.* 53 (2008) 1824–1834.
- [75] M. Magureanu, D. Piroi, N.B. Mandache, V. David, A. Medvedovici, V.I. Parvulescu, Degradation of pharmaceutical compound pentoxifylline in water by non-thermal plasma treatment, *Water Res.* 44 (2010) 3445–3453.
- [76] J. Zhang, D. Liu, W. Bian, X. Chen, Degradation of 2,4-dichlorophenol by pulsed high voltage discharge in water, *Desalination.* 304 (2012) 49–56.
- [77] W. Bian, X. Ying, J. Shi, Enhanced degradation of p-chlorophenol in a novel pulsed high voltage discharge reactor, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 906–912.
- [78] T.H. Dang, A. Denat, O. Lesaint, G. Teissedre, Degradation of organic molecules by streamer discharges in water: coupled electrical and chemical measurements, *Plasma Sources Sci. Technol.* 17 (2008) 024013.
- [79] C.M. Du, J.H. Yan, B.G. Cheron, Degradation of 4-chlorophenol using a gas-liquid gliding arc discharge plasma reactor, *Plasma Chem. Plasma Process.* 27 (2007) 635–646.
- [80] M.A. Malik, Water purification by plasmas: which reactors are most energy efficient?, *Plasma Chem. Plasma Process.* 30 (2010) 21–31.

- [81] H. Krause, B. Schweiger, J. Schuhmacher, S. Scholl, U. Steinfeld, Degradation of the endocrine disrupting chemicals (EDCs) carbamazepine, clofibric acid, and iopromide by corona discharge over water, *Chemosphere*. 75 (2009) 163–168.
- [82] P. Baroch, N. Saito, O. Takai, Special type of plasma dielectric barrier discharge reactor for direct ozonization of water and degradation of organic pollution, *J. Phys. Appl. Phys.* 41 (2008) 085207.
- [83] A.G. Bubnov, E.Y. Burova, V.I. Grinevich, V.V. Rybkin, J.-K. Kim, H.-S. Choi, plasma-catalytic decomposition of phenols in atmospheric pressure dielectric barrier discharge, *Plasma Chem. Plasma Process.* 26 (2006) 19–30.
- [84] J. Staehelin, J. Hoigné, Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions, *Environ. Sci. Technol.* 19 (1985) 1206–1213.
- [85] K. Faungnawakij, N. Sano, T. Charinpanitkul, W. Tanthapanichakoon, modeling of experimental treatment of acetaldehyde-laden air and phenol-containing water using corona discharge technique, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 1622–1628.
- [86] N. Sano, T. Kawashima, J. Fujikawa, T. Fujimoto, T. Kitai, T. Kanki, et al., Decomposition of organic compounds in water by direct contact of gas corona discharge: influence of discharge conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 5906–5911.
- [87] X. Hao, M. Zhou, L. Lei, Non-thermal plasma-induced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol in water, *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 475–482.
- [88] L. Zhu, J. Ma, S.-D. Yang, Removal of phenol by activated alumina bed in pulsed high-voltage electric field, *J. Environ. Sci.* 19 (2007) 409–415.
- [89] L. Lei, X. Hao, X. Zhang, M. Zhou, Wastewater Treatment Using a Heterogeneous Magnetite (Fe_3O_4) Non-Thermal Plasma Process, *Plasma Process. Polym.* 4 (2007) 455–462.
- [90] X. Hao, X. Zhang, L. Lei, Degradation characteristics of toxic contaminant with modified activated carbons in aqueous pulsed discharge plasma process, *Carbon*. 47 (2009) 153–161.
- [91] C. Marambio-Jones, E.M.V. Hoek, A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment, *J. Nanoparticle Res.* 12 (2010) 1531–1551.
- [92] Q.L. Feng, J. Wu, G.Q. Chen, F.Z. Cui, T.N. Kim, J.O. Kim, A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, *J. Biomed. Mater. Res.* 52 (2000) 662–668.
- [93] M. Chen, L. Yan, H. He, Q. Chang, Y. Yu, J. Qu, Catalytic sterilization of *Escherichia coli* K12 on $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ surface, *J. Inorg. Biochem.* 101 (2007) 817–823.
- [94] Q. Chang, L. Yan, M. Chen, H. He, J. Qu, Bactericidal Mechanism of $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ against *Escherichia coli*, *Langmuir*. 23 (2007) 11197–11199.
- [95] B. Legube, N. Karpel Vel Leitner, Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment, *Catal. Today*. 53 (1999) 61–72.
- [96] J. Lin, A. Kawai, T. Nakajima, Effective catalysts for decomposition of aqueous ozone, *Appl. Catal. B Environ.* 39 (2002) 157–165.
- [97] M. Ouchabane, H. Salah, M. Herrmann, N. Tabet, K. Henda, B. Touchrift, et al., Influence of bias voltage on the structure and deposition mechanism of diamond-like carbon films produced by RF (13.56 MHz) CH_4 plasma, *Phys. Status Solidi A*. 207 (2010) 2311–2318.
- [98] F.F. Chen, RF Plasma Sources for Semiconductor Processing, UCLA-Electr. Eng. Dep. Los Angel. Calif. 90095-1594.
- [99] H. Yasuda, Plasma Polymerization, Academic Press, 1985.
- [100] J. Robertson, Diamond-like amorphous carbon, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 37 (2002) 129–281.
- [101] R.K. Roy, K.-R. Lee, Biomedical applications of diamond-like carbon coatings: A review, *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* 83B (2007) 72–84.
- [102] A. Erdemir, C. Donnet, Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects, *J. Phys. Appl. Phys.* 39 (2006) R311.
- [103] J. Robertson, Comparison of diamond-like carbon to diamond for applications, *Phys. Status Solidi A*. 205 (2008) 2233–2244.
- [104] S.V. Hainsworth, N.J. Uhure, Diamond like carbon coatings for tribology: production techniques, characterisation methods and applications, *Int. Mater. Rev.* 52 (2007) 153–174.
- [105] I.V. Branzoi, M. Iordoc, F. Branzoi, R. Vasilescu-Mirea, G. Sbarcea, Influence of diamond-like carbon coating on the corrosion resistance of the NITINOL shape memory alloy, *Surf. Interface Anal.* 42 (2010) 502–509.

- [106] C.B. Santos, L. Haubold, H. Holeczek, M. Becker, M. Metzner, Wear–Corrosion Resistance of DLC/CoCrMo System for Medical Implants with Different Surface Finishing, *Tribol. Lett.* 37 (2009) 251–259.
- [107] E.T. Uzumaki, C.S. Lambert, W.D. Belangero, C.M.A. Freire, C.A.C. Zavaglia, Evaluation of diamond-like carbon coatings produced by plasma immersion for orthopaedic applications, *Diam. Relat. Mater.* 15 (2006) 982–988.
- [108] V.M. Tiainen, Amorphous carbon as a bio-mechanical coating—mechanical properties and biological applications, *Diam. Relat. Mater.* 10 (2001) 153–160.
- [109] M. Azzi, P. Amirault, M. Paquette, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, Corrosion performance and mechanical stability of 316L/DLC coating system: Role of interlayers, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2010) 3986–3994.
- [110] H.G. Kim, S.H. Ahn, J.G. Kim, S. Jun Park, K.R. Lee, Corrosion performance of diamond-like carbon (DLC)-coated Ti alloy in the simulated body fluid environment, *Diam. Relat. Mater.* 14 (2005) 35–41.
- [111] J. Robertson, Plasma Deposition of Diamond-Like Carbon, *Jpn. J. Appl. Phys.* 50 (2011) 01AF01.
- [112] R.P.O.S. Nery, R.S. Bonelli, S.S. Camargo, Evaluation of corrosion resistance of diamond-like carbon films deposited onto AISI 4340 steel, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 5472–5477.
- [113] A. Suzuki, Y. Aiyama, M. Tokoro, H. Sekiguchi, M. Masuko, Friction and wear characteristics of hydrogenated diamond-like carbon films formed on the roughened stainless steel surface, *Wear.* 269 (2010) 118–124.
- [114] Y. Oka, M. Nishijima, K. Hiraga, M. Yatsuzuka, Effect of ion implantation layer on adhesion of DLC film by plasma-based ion implantation and deposition, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 6647–6650.
- [115] M.M. Morshed, B.P. McNamara, D.C. Cameron, Hashmi, Effect of surface treatment on the adhesion of DLC film on 316L stainless steel, *Surf. Coat. Technol.* 163–164 (2003) 541–545.
- [116] J. Zhou, I.T. Martin, R. Ayers, E. Adams, D. Liu, E.R. Fisher, Investigation of inductively coupled Ar and CH₄/Ar plasmas and the effect of ion energy on DLC film properties, *Plasma Sources Sci. Technol.* 15 (2006) 714–726.
- [117] D.Y. Yun, W.S. Choi, Y.S. Park, B. Hong, Effect of H₂ and O₂ plasma etching treatment on the surface of diamond-like carbon thin film, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 7925–7928.
- [118] X. Shi, Q. Wang, L. Xu, S. Ge, C. Wang, Hydrogenated diamond-like carbon film deposited on UHMWPE by RF-PECVD, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 8246–8251.
- [119] K.J. Clay, S.P. Speakman, N.A. Morrison, N. Tomozeiu, W.I. Milne, A. Kapoor, Material properties and tribological performance of rf-PECVD deposited DLC coatings, *Diam. Relat. Mater.* 7 (1998) 1100–1107.
- [120] T. Takeno, H. Miki, T. Sugawara, Y. Hoshi, T. Takagi, A DLC/W-DLC multilayered structure for strain sensing applications, *Diam. Relat. Mater.* 17 (2008) 713–716.
- [121] N.W. Khun, E. Liu, Enhancement of adhesion strength and corrosion resistance of nitrogen or platinum/ruthenium/nitrogen doped diamond-like carbon thin films by platinum/ruthenium underlayer, *Diam. Relat. Mater.* 19 (2010) 1065–1072.
- [122] F.R. Marciano, D.A. Lima-Oliveira, N.S. Da-Silva, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, Antibacterial activity of fluorinated diamond-like carbon films produced by PECVD, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2010) 2986–2990.
- [123] S.F. Ahmed, M.-W. Moon, K.-R. Lee, Effect of silver doping on optical property of diamond like carbon films, *Thin Solid Films.* 517 (2009) 4035–4038.
- [124] M. Radetić, V. Ilić, V. Vodnik, S. Dimitrijević, P. Jovancić, Z. Šaponjić, et al., Antibacterial effect of silver nanoparticles deposited on corona-treated polyester and polyamide fabrics, *Polym. Adv. Technol.* 19 (2008) 1816–1821.
- [125] F.R. Marciano, L.F. Bonetti, L.V. Santos, N.S. Da-Silva, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, Antibacterial activity of DLC and Ag–DLC films produced by PECVD technique, *Diam. Relat. Mater.* 18 (2009) 1010–1014.
- [126] J.L. Endrino, R. Escobar Galindo, H.S. Zhang, M. Allen, R. Gago, A. Espinosa, et al., Structure and properties of silver-containing aC-H films deposited by plasma immersion ion implantation, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 3675–3682.
- [127] C. Wang, X. Yu, M. Hua, Microstructure and mechanical properties of Ag-containing diamond-like carbon films in mid-frequency dual-magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2009) 1431–1435.

- [128] H.W. Choi, J.-H. Choi, K.-R. Lee, J.-P. Ahn, K.H. Oh, Structure and mechanical properties of Ag-incorporated DLC films prepared by a hybrid ion beam deposition system, *Thin Solid Films*. 516 (2007) 248–251.
- [129] Y. Wu, J. Chen, H. Li, L. Ji, Y. Ye, H. Zhou, Preparation and properties of Ag/DLC nanocomposite films fabricated by unbalanced magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.* 284 (2013) 165–170.
- [130] K. Baba, R. Hatada, S. Flege, W. Ensinger, Preparation and Properties of Ag-Containing Diamond-Like Carbon Films by Magnetron Plasma Source Ion Implantation, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2012 (2012) 1–5.
- [131] X.-W. Li, M.-W. Joe, A.-Y. Wang, K.-R. Lee, Stress reduction of diamond-like carbon by Si incorporation: A molecular dynamics study, *Surf. Coat. Technol.* 228 (2013) S190–S193.
- [132] Y. Wang, H. Li, L. Ji, X. Liu, Y. Wu, Y. Lv, et al., Synthesis and characterization of titanium-containing graphite-like carbon films with low internal stress and superior tribological properties, *J. Phys. Appl. Phys.* 45 (2012) 295301.
- [133] M.L. Morrison, R.A. Buchanan, P.K. Liaw, C.J. Berry, R.L. Brigmon, L. Riester, et al., Electrochemical and antimicrobial properties of diamondlike carbon-metal composite films, *Diam. Relat. Mater.* 15 (2006) 138–146.
- [134] N.M. Chekan, N.M. Beliauskii, V.V. Akulich, L.V. Pozdniak, E.K. Sergeeva, A.N. Chernov, et al., Biological activity of silver-doped DLC films, *Diam. Relat. Mater.* 18 (2009) 1006–1009.
- [135] C. Eith, M. Kolb, A. Seubert, Introduction à la pratique de la chromatographie ionique, Monographie Metrohm.
- [136] Gas chromatography: biochemical, biomedical, and clinical applications, Wiley, New York, 1990.
- [137] Sigma Aldrich, Guide to solid phase extraction.
- [138] M. Haïdopoulos, S. Turgeon, C. Sarra-Bournet, G. Laroche, D. Mantovani, Development of an optimized electrochemical process for subsequent coating of 316 stainless steel for stent applications, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 17 (2006) 647–657.
- [139] B. Benstaali, P. Boubert, B.G. Cheron, A. Addou, J.L. Brisset, Density and rotational temperature measurements of the OH degrees and NO degrees radicals produced by a gliding arc in humid air, *Plasma Chem. Plasma Process.* 22 (2002) 553–571.
- [140] R.W.B. Pearse, A.G. Gaydon, The identification of molecular spectra, Chapman and Hall ; Wiley, London; New York, 1976.
- [141] J.H. Choi, T.I. Lee, I. Han, H.K. Baik, K.M. Song, Y.S. Lim, et al., Investigation of the transition between glow and streamer discharges in atmospheric air, *Plasma Sources Sci. Technol.* 15 (2006) 416–420.
- [142] J. Mahoney, W. Zhu, V.S. Johnson, K.H. Becker, J.L. Lopez, Electrical and optical emission measurements of a capillary dielectric barrier discharge, *Eur. Phys. J. D.* 60 (2010) 441–447.
- [143] M. Kuchenbecker, N. Bibinov, A. Kaemling, D. Wandke, P. Awakowicz, W. Viöl, Characterization of DBD plasma source for biomedical applications, *J. Phys. Appl. Phys.* 42 (2009) 045212.
- [144] Y. Matsui, N. Takeuchi, K. Sasaki, R. Hayashi, K. Yasuoka, Experimental and theoretical study of acetic-acid decomposition by a pulsed dielectric-barrier plasma in a gas–liquid two-phase flow, *Plasma Sources Sci. Technol.* 20 (2011) 034015.
- [145] H. Katayama, H. Honma, N. Nakagawara, K. Yasuoka, decomposition of persistent organics in water using a gas-liquid two-phase flow plasma reactor, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 37 (2009) 897–904.
- [146] E.L. Cussler, Diffusion: mass transfer in fluid systems, Cambridge University Press, Cambridge; New York, 2009.
- [147] D. Morvan, Les opérations unitaires: procédés industriels : cours et exercices corrigés, Ellipses, Paris, 2009.
- [148] S. Ognier, D. Iya-sou, C. Fourmond, S. Cavadias, Analysis of Mechanisms at the Plasma–Liquid Interface in a Gas–Liquid Discharge Reactor Used for Treatment of Polluted Water, *Plasma Chem. Plasma Process.* 29 (2009) 261–273.
- [149] S.K. Golfinopoulos, A.D. Nikolaou, T.D. Lekkas, The occurrence of disinfection by-products in the drinking water of Athens, Greece, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 10 (2003) 368–372.
- [150] M. Sato, T. Tokutake, T. Ohshima, A.T. Sugiarto, aqueous phenol decomposition by pulsed discharges on the water surface, *IEEE Trans. Ind. Appl.* 44 (2008) 1397–1402.

- [151] N. Sano, D. Yamamoto, T. Kanki, A. Toyoda, decomposition of phenol in water by a cylindrical wetted-wall reactor using direct contact of gas corona discharge, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 5423–5428.
- [152] C. Du, L. Zhang, J. Wang, C. Zhang, H. Li, Y. Xiong, degradation of acid orange 7 by gliding arc discharge plasma in combination with advanced fenton catalysis, *Plasma Chem. Plasma Process.* 30 (2010) 855–871.
- [153] H. Liu, C.M. Du, J. Wang, H.X. Li, L. Zhang, L.L. Zhang, Comparison of Acid Orange 7 degradation in solution by gliding arc discharge with different forms of TiO_2 , *Plasma Process. Polym.* 9 (2012) 285–297.
- [154] X. Feng, T. Shao, W. Wang, B. Yan, Y. Cheng, Visualization of in situ oxidation process between plasma and liquid phase in two dielectric barrier discharge plasma reactors using planar laser induced fluorescence technique, *Plasma Chem. Plasma Process.* 32 (2012) 1127–1137.
- [155] J.S. Park, H. Choi, J. Cho, Kinetic decomposition of ozone and para-chlorobenzoic acid (pCBA) during catalytic ozonation, *Water Res.* 38 (2004) 2285–2292.
- [156] S.A. Adebuseye, F.W. Picardal, M.O. Ilori, O.O. Amund, Influence of chlorobenzoic acids on the growth and degradation potentials of PCB-degrading microorganisms, *World J. Microbiol. Biotechnol.* 24 (2007) 1203–1208.
- [157] BRGM, Rapport final, BRGMRP-55578-FR. (2008).
- [158] C. Meinert, E. Schymanski, E. Küster, R. Kühne, G. Schüürmann, W. Brack, Application of preparative capillary gas chromatography (pcGC), automated structure generation and mutagenicity prediction to improve effect-directed analysis of genotoxicants in a contaminated groundwater, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 17 (2010) 885–897.
- [159] M.-O. Buffle, J. Schumacher, S. Meylan, M. Jekel, U. von Gunten, ozonation and advanced oxidation of wastewater: Effect of O_3 dose, pH, DOM and $\text{HO}^\bullet$ -Scavengers on Ozone decomposition and $\text{HO}^\bullet$ Generation, *Ozone Sci. Eng.* 28 (2006) 247–259.
- [160] N. Bellakhal, M. Dachraoui, Electrochemical investigation of the oxides formed at the surface of brass (Cu-10Zn) by a humid-air plasma treatment, *Mater. Chem. Phys.* 82 (2003) 484–488.
- [161] P. Bruggeman, D.C. Schram, On OH production in water containing atmospheric pressure plasmas, *Plasma Sources Sci. Technol.* 19 (2010) 045025.
- [162] Fonds des Nations Unies pour l'enfance, Organisation mondiale de la santé, Progress on sanitation and drinking-water 2012 update, World Health Organization ; Unicef, Geneva; New York, 2012.
- [163] World Health Organization, Pharmaceuticals in drinking-water, World Health Organization, Geneva, Switzerland, 2012.
- [164] J.L. Acero, U. von Gunten, Influence of carbonate on the ozone/hydrogen peroxide based advanced oxidation process for drinking water treatment, *Ozone Sci. Eng.* 22 (2000) 305–328.
- [165] W. Han, P. Zhang, W. Zhu, J. Yin, L. Li, Photocatalysis of p-chlorobenzoic acid in aqueous solution under irradiation of 254nm and 185nm UV light, *Water Res.* 38 (2004) 4197–4203.
- [166] A. Dixit, A.K. Mungray, M. Chakraborty, Photochemical oxidation of phenolic wastewaters and its kinetic study, *Desalination Water Treat.* 40 (2012) 56–62.
- [167] M. Munoz, Z.M. de Pedro, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, Assessment of the generation of chlorinated byproducts upon Fenton-like oxidation of chlorophenols at different conditions, *J. Hazard. Mater.* 190 (2011) 993–1000.
- [168] S. Pirgallıoglu, T.A. Özbelge, Comparison of non-catalytic and catalytic ozonation processes of three different aqueous single dye solutions with respect to powder copper sulfide catalyst, *Appl. Catal. Gen.* 363 (2009) 157–163.
- [169] A.G. Bubnov, E.Y. Burova, V.I. Grinevich, V.V. Rybkin, J.-K. Kim, H.-S. Choi, Comparative actions of NiO and TiO_2 catalysts on the destruction of phenol and its derivatives in a dielectric barrier discharge, *Plasma Chem. Plasma Process.* 27 (2007) 177–187.
- [170] H. Wang, J. Li, X. Quan, Y. Wu, Enhanced generation of oxidative species and phenol degradation in a discharge plasma system coupled with TiO_2 photocatalysis, *Appl. Catal. B Environ.* 83 (2008) 72–77.
- [171] M.R. Ghezzar, S. Ognier, S. Cavadias, F. Abdelmalek, A. Addou, DBDplate- TiO_2 treatment of Yellow Tartrazine azo dye solution in falling film, *Sep. Purif. Technol.* 104 (2013) 250–255.
- [172] O. Lesage, L. Falk, M. Tatoulian, D. Mantovani, S. Ognier, Treatment of 4-chlorobenzoic acid by plasma-based advanced oxidation processes, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 72 (2013) 82–89.

- [173] B. Benstaali, A. Addou, J.-L. Brisset, Electrochemical and X-ray investigation of austenitic 304L and 316L stainless steels treated by a gliding arc in humid air, *Mater. Chem. Phys.* 78 (2003) 214–221.
- [174] Y.N. Lee, S.E. Schwartz, Reaction kinetics of nitrogen dioxide with liquid water at low partial pressure, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 840–848.
- [175] X.-L. Hao, M.-H. Zhou, Y. Zhang, L.-C. Lei, Enhanced degradation of organic pollutant 4-chlorophenol in water by non-thermal plasma process with TiO₂, *Plasma Chem. Plasma Process.* 26 (2006) 455–468.
- [176] Q. Tang, S. Lin, W. Jiang, T.M. Lim, Gas phase dielectric barrier discharge induced reactive species degradation of 2,4-dinitrophenol, *Chem. Eng. J.* 153 (2009) 94–100.
- [177] M.L. Satuf, S. José, J.C. Paggi, R.J. Brandi, A.E. Cassano, O.M. Alfano, Reactor modeling in heterogeneous photocatalysis: toxicity and biodegradability assessment, *Water Sci. Technol.* 61 (2010) 2491.
- [178] M. Gómez, M.D. Murcia, R. Dams, N. Christofi, E. Gómez, J.L. Gómez, Removal efficiency and toxicity reduction of 4-chlorophenol with physical, chemical and biochemical methods, *Environ. Technol.* 33 (2012) 1055–1064.
- [179] A. Karci, I. Arslan-Alaton, T. Olmez-Hanci, M. Bekbölet, Transformation of 2,4-dichlorophenol by H₂O₂/UV-C, Fenton and photo-Fenton processes: Oxidation products and toxicity evolution, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 230 (2012) 65–73.
- [180] S.G. Pouloupoulos, M. Nikolaki, D. Karampetsos, C.J. Philippopoulos, Photochemical treatment of 2-chlorophenol aqueous solutions using ultraviolet radiation, hydrogen peroxide and photo-Fenton reaction, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 582–587.
- [181] R. Zona, S. Solar, N. Getoff, K. Sehested, J. Holcman, Reactivity of OH radicals with chlorobenzoic acids—A pulse radiolysis and steady-state radiolysis study, *Radiat. Phys. Chem.* 79 (2010) 626–636.
- [182] H.-S. Son, A.J.S. Ahammad, M.M. Rahman, K.-M. Noh, J.-J. Lee, Effect of nitrite and nitrate as the source of OH radical in the O₃ /UV process with or without benzene, *Bull. Korean Chem. Soc.* 32 (2011) 3039–3044.
- [183] J. Mack, J.R. Bolton, Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: a review, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 128 (1999) 1–13.
- [184] R. Sander, Compilation of Henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry, Max-Planck Institute of Chemistry, Air Chemistry Department, 1999.
- [185] S. Naumov, G. Mark, A. Jarocki, C. von Sonntag, The reactions of nitrite ion with ozone in aqueous solution – New experimental data and quantum-chemical considerations, *Ozone Sci. Eng.* 32 (2010) 430–434.
- [186] Y. Liu, X. Jiang, Plasma-induced degradation of chlorobenzene in aqueous solution, *Plasma Chem. Plasma Process.* 28 (2007) 15–24.
- [187] W. Bian, X. Song, D. Liu, J. Zhang, X. Chen, The intermediate products in the degradation of 4-chlorophenol by pulsed high voltage discharge in water, *J. Hazard. Mater.* 192 (2011) 1330–1339.
- [188] Sigma Aldrich, ed., BSTFA-product specification, (1997).
- [189] D. Iya-Sou, 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, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2012.
- [190] N. Jidenko, M. Petit, J.P. Borra, Electrical characterization of microdischarges produced by dielectric barrier discharge in dry air at atmospheric pressure, *J. Phys. Appl. Phys.* 39 (2006) 281–293.
- [191] K. Allegraud, Décharge à Barrière Diélectrique de surface: physique et procédé, Ecole Polytechnique X, 2008.
- [192] A. Treinin, E. Hayon, Absorption spectra and reaction kinetics of NO₂, N₂O₃, and N₂O₄ in aqueous solution, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 5821–5828.
- [193] M.C. Gonzalez, A.M. Braun, VUV photolysis of aqueous solutions of nitrate and nitrite, *Res. Chem. Intermed.* 21 (1995) 837–859.
- [194] M.C. Gonzalez, A.M. Braun, Vacuum-UV photolysis of aqueous solutions of nitrate: effect of organic matter I. Phenol, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 93 (1996) 7–19.
- [195] J.-N. Lemerrier, S. Padmaja, R. Cueto, G.L. Squadrito, R.M. Uppu, W.A. Pryor, carbon dioxide modulation of hydroxylation and nitration of phenol by peroxyxynitrite, *Arch. Biochem. Biophys.* 345 (1997) 160–170.

- [196] R. Ohyama, K. Inoue, J.S. Chang, Schlieren optical visualization for transient EHD induced flow in a stratified dielectric liquid under gas-phase ac corona discharges, *J. Phys. Appl. Phys.* 40 (2007) 573.
- [197] D. Iya-Sou, S. Laminsi, S. Cavadias, S. Ognier, Removal of model pollutants in aqueous solution by gliding arc discharge: determination of removal mechanisms. Part I: Experimental study, *Plasma Chem. Plasma Process.* 33 (2012) 97–113.
- [198] S. Kanazawa, H. Kawano, S. Watanabe, T. Furuki, S. Akamine, R. Ichiki, et al., Observation of OH radicals produced by pulsed discharges on the surface of a liquid, *Plasma Sources Sci. Technol.* 20 (2011) 034010.
- [199] A. Rousseau, A. Dantier, L. Gatilova, Y. Ionikh, J. Röpcke, Y. Tolmachev, On NO_x production and volatile organic compound removal in a pulsed microwave discharge in air, *Plasma Sources Sci. Technol.* 14 (2005) 70–75.
- [200] M.W. Moon, H.M. Jensen, J.W. Hutchinson, K.H. Oh, A.G. Evans, The characterization of telephone cord buckling of compressed thin films on substrates, *J. Mech. Phys. Solids.* 50 (2002) 2355–2377.
- [201] S. Paul, Effect of DC self-bias on the adhesion of diamond-like carbon deposited on metal tracks by RF-PECVD, *IEE Proc. - Sci. Meas. Technol.* 153 (2006) 164–167.
- [202] J.C. Knights, G. Lucovsky, R.J. Nemanich, Defects in plasma-deposited a-Si: H, *J. Non-Cryst. Solids.* 32 (1979) 393–403.
- [203] L. Pauling, The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1960.
- [204] V. Krisyuk, A.N. Gleizes, L. Aloui, A. Turgambaeva, B. Sarapata, N. Prud'Homme, et al., Chemical vapor deposition of iron, iron carbides, and iron nitride films from amidinate precursors, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) D454.
- [205] P.K. Chu, L. Li, Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films, *Mater. Chem. Phys.* 96 (2006) 253–277.

Annexes

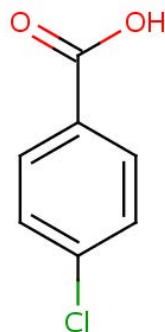
Annexe 1 : Fiche identité de l'acide 4-chlorobenzoïque.

Généralités :

- Numéro CAS : 74-11-3.
- Masse molaire : 156,56 g.mol⁻¹.
- Formule brute : C₇H₅ClO₂.
- pK_a : de 3,9 à 4,3 (à 25°C).
- Apparence : poudre cristalline blanche.

Propriétés physico-chimiques :

- T°_{fusion} : 237 à 240°C.
- T°_{ebullition} : 274 à 276°C.
- Solubilité :
 - 0,08 g.L⁻¹ (eau, 20°C).
 - 1,1 g.L⁻¹ (eau, 100°C).
 - 0,17 g.L⁻¹ (benzène, 14 à 16°C).
- Masse volumique : 1,5 g.cm⁻³ à 24°C.
- T°_{auto-inflammation} : 545°C.
- Point éclair : 238°C (coupelle fermée).



Toxicologie-Écologie :

- DL₅₀ (oral) : 1,170 mg.kg⁻¹ sur rat.
- CL₅₀ : > 100 mg.L⁻¹, 96h sur *Daphnia pulex* (Toxicité pour la Daphnie et les autres invertébrés aquatiques).
- Bioaccumulation : *Leuciscus idus* (Ide) 3d, 50 µg.L⁻¹. Facteur de bioconcentration (FBC) : 3,4.

Sécurité :

- Mention d'avertissement : Attention.
- H302 nocif en cas d'ingestion.
- H315 provoque une irritation cutanée.
- H319 provoque une sévère irritation des yeux.
- H335 peut irriter les voies respiratoires.
- P261 éviter de respirer les poussières/fumées/gaz/brouillards/vapeurs/aérosols.
- P305+P351+P338 en cas de contact avec les yeux : rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.
- R22 nocif en cas d'ingestion.
- R36/37/38 irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.
- S26 en cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.
- S36 porter un vêtement de protection approprié.
- Élimination :
 - **Produit :** Remettre les excédents et les solutions non recyclables à une entreprise d'élimination des déchets agréée. Se mettre en rapport avec une entreprise spécialisée dans l'élimination de déchets pour procéder à l'élimination de ce produit. Dissoudre ou mélanger le produit avec un solvant combustible et brûler dans un incinérateur chimique équipé d'un système de postcombustion et d'épuration.
 - **Emballages contaminés :** Eliminer comme produit non utilisé.

Techniques d'analyse :

- Spectroscopie UV-Vis
- HPLC avec colonne C18 et éluant eau acidifiée + méthanol
- GC-FID avec extraction sur fibre SPME au préalable si solvant aqueux.

Annexe 2 : article DLC soumis dans *Biointerphases*.

On the long term antibacterial features of silver-doped diamond-like carbon coatings deposited via a hybrid plasma process

Maxime Cloutier^{1,2}, Ranna Tolouei¹, Olivier Lesage^{1,2}, Lucie Lévesque¹, Stéphane Turgeon¹, Michael Tatoulian², Diego Mantovani^{1*}

¹Laboratory for Biomaterials and Bioengineering (CRC I), Dept. of Min-Met-Materials Eng., & University Hospital Research Center, Laval University, Quebec city, Canada.

²Laboratoire Procédés, Plasmas, Microsystèmes (2PM), Institut de Recherche de Chimie Paris, CNRS – Chimie ParisTech, UPMC, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005, Paris, France.

*Corresponding author

Corresponding author

Professor Diego Mantovani, PhD, FBSE

Laboratory for Biomaterials and Bioengineering, CRC-I, Dept Min-Met-Materials Eng & University Hospital Research Center, Laval University, PLT1745, Québec, QC G1A 0V6, Canada,

Tel: 1-418-656-2131 ext. 6270

diego.mantovani@gmn.ulaval.ca

Soumis dans la revue *Biointerphases*, Springer

Soumis le 31 janvier 2014

Accepté le 4 Avril 2014

Abstract

Environmental surfaces are increasingly recognized as important sources of transmission of hospital-acquired infections (HAIs). The use of antibacterial surface coatings may constitute an effective solution to reduce the spread of contamination in healthcare settings, provided that they exhibit sufficient stability and a long-term antibacterial effect. In this study, silver-incorporated diamond-like carbon films (Ag-DLC) were prepared in a continuous, single-step plasma process using a hybrid, inductively coupled plasma reactor combined with a very-low-frequency sputtering setup. The average Ag concentration in the films, ranging from 0 to 2.4 at.%, was controlled by varying the sputtering bias on the silver target. We found that the activity of *E. coli* was reduced by 2.5 orders of magnitude, compared with the control surface, after a 4-hour contact with a 2.4 at.% Ag-DLC coating. The coatings displayed slow release kinetics, with a total silver ion release in the sub-ppb range after 4 hours in solution, as measured by GF-AAS. This was confirmed by Kirby-Bauer diffusion tests, which showed limited diffusion of biocidal silver with a localized antibacterial effect. As a slow and continuous release is mandatory to ensure a lasting antibacterial effect, the newly developed Ag-DLC coatings appears as promising materials for environmental hospital surfaces.

Keywords

Environmental hospital surfaces, hybrid plasma process, diamond-like carbon, antibacterial silver, long-term antibacterial effect

Background

Hospital-acquired infections (HAIs) continue to be a major public health concern in hospitals and healthcare units worldwide, with reported prevalence rates ranging from 5 to 10% in industrialized countries [1-3]. As a result, a considerable amount of literature has been published in recent years on the development of antibacterial biomaterials for implants and other medical devices [4-6]. However, far too little attention has been paid to the microbial contamination in the inanimate environment, despite mounting evidence linking contaminated environmental surfaces to HAIs [7-9]. Because of the ability of bacteria to survive in a range of environments [10], forming adhered sessile communities protected in biofilms [11,12], common surfaces and articles may act as reservoirs of pathogenic microorganisms and establish additional pathways of transmission to susceptible patients [8,13,14]. Therefore, the development of antibacterial surfaces for near-patient clinical areas, acting in conjunction with cleaning and disinfection procedures, emerges as a necessary measure to reduce the spread of HAIs.

There is significant knowledge to be gained from the sizeable literature published on anti-infective implantable medical devices, which can be used to guide the design of environmental antibacterial surfaces. However, it is important to realize that the design of coatings for environmental surfaces represents a distinct challenge to the engineers and scientists (

Table 36). For instance, one of the most obvious differences lies in the respective environment to which they are exposed. Implantable devices can be subjected to very low wear (catheters) or high, continuous friction between two moving bearing surfaces (knee or hip implants). On the other hand, environmental surfaces are not only exposed to abrasion and wear caused by patients and personnel everyday operations, but also to aggressive cleaning procedures involving strong detergents and/or high temperatures used in sanitation procedures [15]. Thus, superior mechanical and chemical stability become mandatory properties for such environment and need to be taken into consideration in the design.

There have been multiple surface modifications approaches targeted at the inhibition of bacterial colonization of surfaces, such as PEG-based antifouling coatings [16,17], polycationic contact-killing surfaces [18-20], biocide-impregnated [21] and other biocide-releasing materials [22,23]. However, in the current market, there is no surface treatment that can provide, at the same time, sufficient stability and antibacterial properties for use as environmental surfaces in healthcare, as the surfaces are either mechanically or chemically unstable [20,24], quickly lose their antibacterial agent by leaching [25] or cannot prevent cell adhesion [24,26]. For example, contact-killing surfaces are often labeled as permanent [19]; their active element is covalently grafted to a substrate via anchoring polymer brushes, preventing leaching and gradual loss of antibacterial activity [27]. Nonetheless, one can question if such surfaces are robust enough for the harsh hospital operating conditions, given the mechanical and chemical fragility of tethered polymer surface layers [28-31].

Alternatively, biocide-releasing coatings offer the advantage of embedding the bioactive element in a scaffold, which can be chosen, for example, for its mechanical and chemical stability. Therefore, the remaining challenge in this case is to control the release kinetics, which governs the duration and effectiveness of the antibacterial action [27]. For environmental surfaces, where a long-term antibacterial effect is required (

Table 36), a slower release profile is required, to prevent the fast depletion of the antibacterial compound.

Table 36: Critical properties to consider in the design of antibacterial coatings. Comparison between implantable devices and environmental surfaces.

Aspects	Design criteria/guidelines	
	Implantable devices	Environmental surfaces
Infection sources	Punctual, mostly peri- or early postoperative contamination, although delayed infection caused by planktonic bacteria might occur [6,27].	Constant, multiple transmission pathways [13,49,56].
Antibacterial effect duration	High initial effectiveness, to prevent biofilm formation upon implantation [27,49,57], since infections generally begin within a few days post-operation [58].	Continuous, prolonged effect required as surfaces are constantly exposed to both patients and personnel [13,59].
Cytotoxicity	Must generally favor host tissue integration over bacterial adhesion and biofilm growth [6,58]. Localization of the device affects the risk of side effects for the host organism [49,57].	Non-toxic when in contact with patient/personnel. Same requirements used for current biocides and germicides products [60].
Stability	Variable, depending on the function of the device. High wear resistance necessary for certain implants [61]. Chemical resistance to attacks by salts, chloride, dissolved oxygen and organic molecules contained in body fluids [62].	Resistant to mechanical abrasion from cleaning procedure [60] and chemical stability against common clinic cleaning agents (peracetic acid, H ₂ O ₂ , contact time from 30s up to 3h) [63,64].
Surface accessibility (cleaning)	Limited: implants can stay 10-20 years in the body.	Highly accessible : Frequent cleaning (1+ /day) and always in contact with the environment [15,60].
Fate of antibacterial agents	Restricted to the human body. Must not exceed systemic toxicity level.	For biocide leaching surfaces, should demonstrate limited ecotoxicity as they can diffuse in the environment (soils, water, etc.) [65,66].

Building upon these observations, we present in the current study a preliminary antibacterial assessment of plasma-deposited silver-doped diamond-like carbon (Ag-DLC) coatings. Reports of the antibacterial action of silver-containing films, due to the strong bactericidal effect of silver ions, are readily available in the literature. Likewise, DLC is an amorphous, carbon-based material well-known for its outstanding mechanical properties (such as hardness and wear-resistance), extremely low roughness and chemical inertness [32,33]. Its potential, both as an antibacterial scaffolding material and a surface coating able to reduce bacterial adhesion, has already been reported in the literature [13,23,34,35]. Therefore, those properties were combined into a single film to develop a stable antibacterial coating for the inhibition of bacterial growth on environmental surfaces. In this work, a hybrid plasma method, combining physical vapor deposition (PVD) and plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD), was developed in order to deposit the films in a continuous single-step plasma process. This paper reports a comprehensive investigation of the chemical composition and antibacterial activity of Ag-DLC coatings obtained using this technique.

Materials & Methods.

Materials.

Films were prepared on 100-oriented single crystal silicon (Si) substrates cut into 10×10 mm squares. Before plasma deposition, the samples were cleaned by using an ultrasonic bath (10 min) in three different solvents in the following order: (i) acetone, (ii) deionized water and (iii) methanol. Samples were dried after each step. Uncoated Si and pure DLC coated substrates served as control surfaces throughout the present work.

Plasma deposition of thin film.

Ag-DLC coatings (thickness 80 ± 5 nm) were deposited in a 1-step continuous process with a modified FLARION series system (Plasmionique, Varennes, Qc, Canada) consisting of a radio frequency, inductively coupled plasma reactor coupled to a very-low-frequency (VLF) sputtering setup (Figure 120b). Before each experiment, the plasma reactor was cleaned for a minimum of 60 min with argon-oxygen plasma. After introduction of the Si substrates, the chamber was pumped down to a base pressure of 10^{-6} Torr. The specimens were then treated with a continuous plasma process composed of three successive sequences: Ar etching, H_2 activation and CH_4/H_2 deposition with simultaneous Ag sputtering (Figure 120a). The plasma parameters were determined experimentally to obtain the optimal properties for the coatings. However, the optimisation process and complete characterisation will not be presented here for brevity. Silver introduction in the film was achieved through cathodic sputtering of a heated silver target. During the deposition sequence, a negative bias voltage (V_b) is produced on the silver target from the applied VLF voltage and the rectifying effect of the plasma, leading to impacting ionic carbon fragments on the target surface and resulting in sputtering of silver atoms. The relatively high bias voltage (many hundred volts) and high temperature ($>800^\circ\text{C}$) of the target prevent the formation of a protective carbon layer. Experiments with different bias voltages were performed to obtain a range of silver contents in the DLC film.

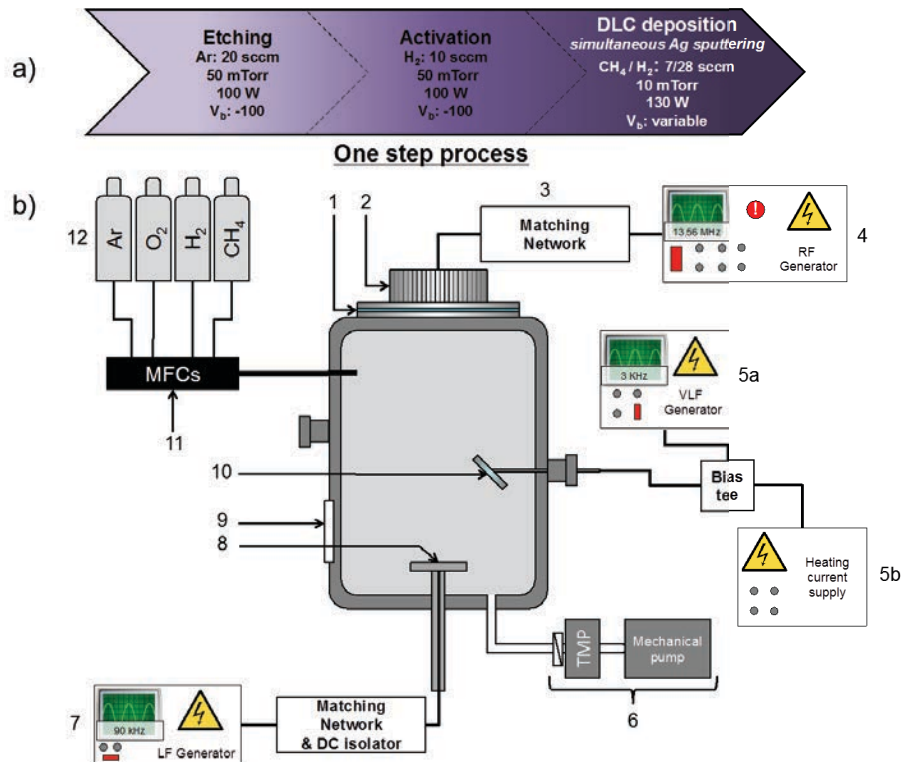


Figure 120: a) Deposition procedure of the Ag-DLC films b) Schematic of the plasma reactor.

1. Quartz window, 2. Spiral antenna, 3. Matching and tuning networks, 4. RF generator (13,56 MHz, Max: 1000 W) of the ICP plasma source, 5a. VLF generator (3 kHz) for biasing of the silver target, 5b. Heating current supply 6. Vacuum system (throttle valve + turbo mechanical pump + primary mechanical pump), 7. LF generator (90 kHz) for biasing of the sample holder, 8. Sample holder (4 inches diameter), 9. Reactor door and observation window, 10. Silver target (silver wire 99,99% purity, biased and heated), 11. Mass flow controllers, 12. Gas cylinders.

X-Ray Photoelectron Spectroscopy.

The surface composition was investigated using an X-ray Photoelectron Spectrometer (XPS - PHI5600-ci spectrometer, Physical Eletronics USA, Chanhassen, MN, USA). Survey and high resolution spectra were acquired at a detection angle of 45° using the K α line of a standard aluminum and magnesium X-ray source, respectively, operated at 300 W. The curve fittings for the survey and high resolution Ag3d peaks were determined by means of least-squares using a Shirley background subtraction. All peak positions were normalized to that of the C1s peak, which was taken to be at 284.4 eV. Silver content results represent the average of three measurements on at least two different samples deposited under the same conditions.

Silver release analysis.

Ion release from Ag-DLC surfaces was monitored in static conditions in deionized (DI) millipore water (resistivity: 18 M Ω , Barnstead™, Thermo Scientific). Coated samples (10 x10 mm) were immersed in 3 ml DI water and kept at room temperature for a period varying between 30 min and two weeks. The fluids were then sampled and analyzed by graphite furnace-atomic absorption spectroscopy (GF-AAS, AAnalyst 800 AAS, model 3110, Perkin Elmer), with a detection limit of 0.15 μ g/L. The presence of silver-based precipitates such as phosphate salts in the analyzed solutions was verified through nitric acid digestion. Digested and non-digested

solutions were analyzed and showed no difference in terms of silver ion concentration, indicating that there was no formation of silver complex in the solutions.

Bacterial strain and culture preparation.

Escherichia coli (ATCC 25922) was used in this study. The strain was maintained in Tryptic Soy Broth (TSB) with 10% glycerol and stored at -80°C. Prior to experiment, the stock culture was streak on Tryptic Soy Agar (TSA) and incubated at 37°C for 24 hours. A colony was then cultured under agitation in TSB at 37°C for 24 hours. The bacteria were, afterward, resuspended in TSB medium to a concentration of 10⁶ cells/ml.

Antibacterial activity test.

The antibacterial activity was determined using a modified version of the American Society for Testing and Materials International E2149 (ASTM E2149), where samples had a reduced surface area and longer bacteria contact time compared with the standard. Substrates of 10 × 10 mm were first sterilized in a standard autoclave cycle (120 °C, 100 kPa, 20 min). Next, ten milliliters of the bacterial suspension was added to each substrate in a 50 ml tube and shaken incubated at 125 rpm for 4 hours at 37 °C. Then, 100 µl serial 10-fold dilutions of the bacterial solution were spread on TSA plates and grown overnight at 37 °C. Colony Forming Units (CFU) count was made afterward. For all antibacterial tests, the results represent the average of at least 3 independent experiments.

Live/dead bacterial viability assay

Bacterial cell viability was assessed after 4 hours contact with the tested surfaces using a two-color fluorescence live/dead assay according to the manufacturer's instructions (LIVE/DEAD® *BadLight*™ bacterial viability kit (ref. L7012), *Molecular Probes*®, Burlington, Ontario). The *E. coli* solution was centrifuged at 10 000 rpm for 15 minutes. The TSB was then removed and the pellets were resuspended in a 20 ml NaCl 0,85% solution for one hour. During the hour, the solution with bacteria was vortexed every 15 minutes. After one hour, the solution was centrifuged again at 10 000 rpm for 15 minutes. The NaCl 0,85% solution was removed and the pellets were resuspended in 5 ml NaCl 0,85% solution. Subsequently, 1 ml of all the bacteria solution were mixed thoroughly with 3µl of a combine equal amount of the fluorescent dyes SYTO 9 and propidium iodide stains and incubated for 15 minutes at room temperature in the dark. A fluorescence microscope (Olympus BX51, Olympus America Corp., Tokyo, Japan) was used to observe and take images of the surfaces after staining. The Live/Dead fluorescence images were analyzed with *ImageJ* (National Institutes of Health, USA).

Modified Kirby-Bauer diffusion test

Mueller Hinton agar plates were inoculated with 0.5 McFarland standardized *E. coli* culture. Coated samples were placed face down on the plate beside antibiotic disks of Penicillin (10 units), Streptomycin (10 µg), Carbenicillin (100 µg) and Gentamicin (10 µg) and incubated for 24 hours at 37°C. The plates were afterward analyzed for clear zone around the antibiotic disks and the samples indicating diffusion of the antibacterial agent.

Results and discussion

Chemical composition

Ag-DLC films were first analyzed by XPS in order to determine their elemental surface composition, as shown in Figure 121. The XPS survey shows that the first nanometers of the film are strictly composed of carbon, oxygen and silver atoms (Figure 121a). As mentioned previously, control of the amount of implanted silver in the DLC film can be achieved through the modulation of the negative bias voltage (V_b) produced on the sputtering target. Average silver atomic concentrations between 0 and 2.4 at.% could be attained over the range of bias investigated (Figure 121b). At the maximum tested voltage, $V_b = -800\text{V}$, the average Ag content was 2.4 ± 0.6 at.%.

Depth profile analysis indicated that silver was present both at the surface and in the bulk of the DLC film. In the case of oxygen, its concentration on the top surface of the film was 10-12at.% and rapidly dropped to zero after few nanometers (Figure 121c). The presence of oxygen at the topmost surface can be caused by a post oxidation of the non-passive thin film exposed to ambient air. Oxidation has been known to shift the $\text{Ag}3d^{5/2}$ peak towards lower binding energy, as Ag_2O (BE = 367.8 eV) and AgO (BE = 367.4 eV) both have lower binding energy than metallic silver (BE = 368.4 eV) [36,37]. As seen in Figure 121c, the depth profile revealed a weak shift of the $\text{Ag}3d^{5/2}$ peak from 368.13eV to 368.40eV, from the surface to the bulk respectively, indicating the presence of silver in oxide form at the surface. However, the weakness of the measured shift suggests that only a small fraction of the silver is oxidized and it is possible to conclude that the surface silver is mainly of metallic form. The oxidation state of silver, among other factors such as the aqueous solution pH and aerobic condition, plays an important role in the release kinetics of silver ions [38,39] and should therefore influence the antibacterial activity of the surface.

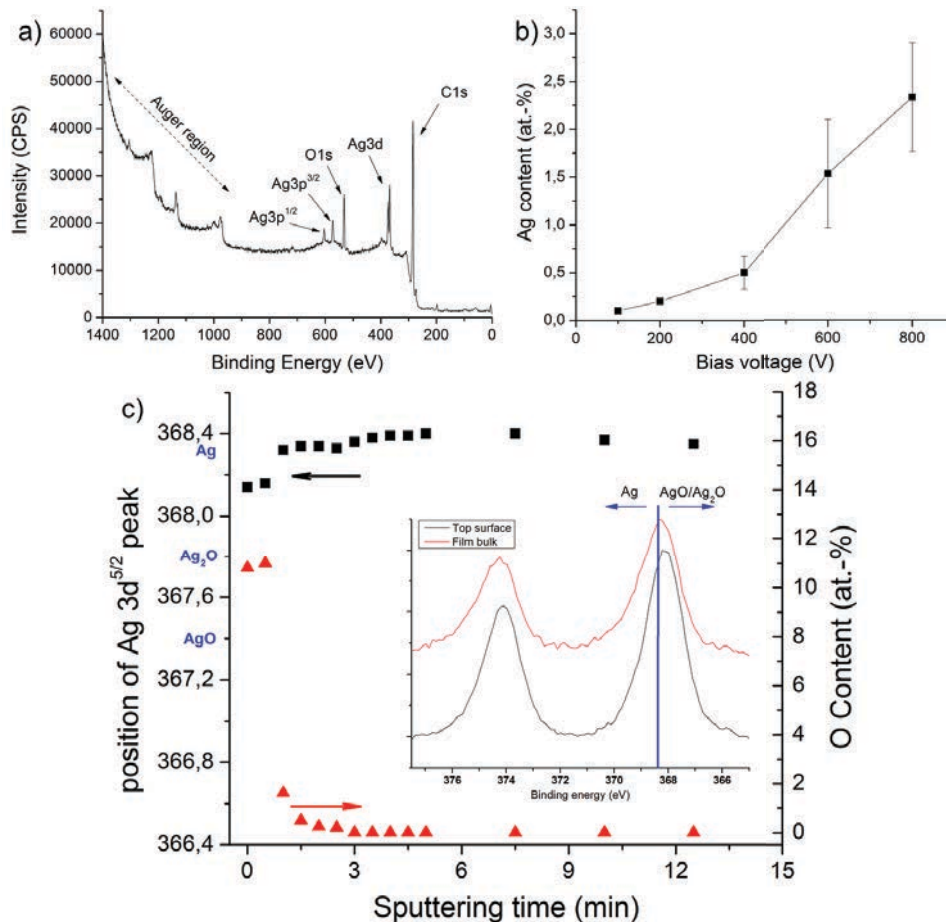


Figure 121: Results of XPS analyzes: a) typical XPS survey of Ag-DLC (Ag 2.4 at.%), b) Silver concentration (at.%) of Ag-DLC films for different negative bias on the silver cathode and c) Depth profile showing the position of Ag3d_{5/2} peak (black squares) and oxygen concentration (red triangles).

In inset, high resolution Ag3d peak showing the influence of the oxidation state on the peak position.

Antibacterial activity evaluation

The antibacterial activity of the prepared films was first evaluated with a qualitative live-dead assay (Figure 122a-b). In this experiment, *E. coli* viability was studied with membrane integrity (live-dead) staining for blank silicon and 2.4 at.% Ag-DLC surfaces. The bacteria remained in contact with the samples for 4 hours, in order to get a preliminary qualitative assessment of the antibacterial activity of Ag-DLC coatings. It should be emphasized that live/dead marking test enables differentiation only between bacteria with intact and damaged cytoplasmic membranes, rather than between active and dead cells [40]. Given silver's multiple mechanisms of action against bacteria, not necessarily resulting in short-term cytoplasmic membrane damages [41-43], this may lead to an underestimation of the antibacterial activity of the films using this technique. As seen on Figure 122b, there is a significant increase in the number of inactivated, red-stained bacteria for the coated surfaces compared with the control silicon surface (Figure 122a). Interestingly, data also indicated that the coated surfaces also had the least amount of total bacteria after 4 hours. When combining both results, it can be concluded that Ag-DLC coatings can both kill existing *E. coli* bacteria and limit their growth.

Therefore, in order to obtain a more complete assessment of the antibacterial activity of the coatings, a quantitative test, based on ASTM E2149, was carried out on surfaces with different

concentration of silver (Figure 122c). After a 4-hour contact, all silver-containing surfaces showed a significant ($p < 0.01$) decrease of their bacterial count compared with the control silver-free DLC surface. Results indicated that the decrease in bacterial count was modest for low silver content films (0.2 at.%) but reached 2.5 order of magnitude for 2.4 at.% Ag-DLC coatings. Indeed, the intensity of the antibacterial activity was proportional to the silver concentration in the film. There is a general consensus that the antibacterial properties of silver-containing films are due to its ionic Ag^+ form, which are released from elemental silver particles via oxidative dissolution [44,45].

E. coli was selected as the test organism for the antibacterial activity assessment since it is a common hospital pathogen and a source of HAIs [9,46-48]. Besides, the selected strain is already well characterized and presents limited biosafety risks. Although an exhaustive antibacterial assessment would have also included a Gram-positive bacteria such as *Staphylococcus aureus*, the purpose of this work was rather to conduct a preliminary study of the antibacterial properties of Ag-DLC coatings. Furthermore, the active biocide in the coatings, silver ions, have shown similar antibacterial effectiveness on Gram-positive and Gram-negative bacteria [42]. For these reasons, only the Gram-negative *E. coli* was chosen in this experiment and was used to infer the overall antibacterial behavior of the coatings. The experimental results indicated that Ag-DLC coated surfaces showed excellent antibacterial properties, which could be directly controlled via the proportion of embedded silver in the film.

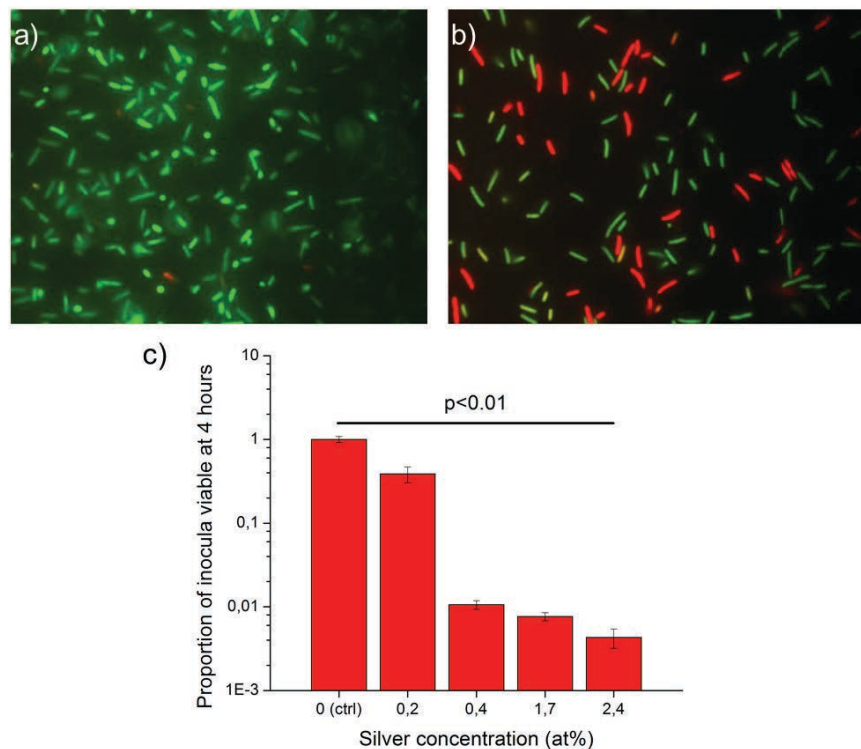


Figure 122: Antibacterial activity of Ag-DLC coatings against *E. coli*. Fluorescent optical micrographs showing the distribution of Live (green)/Dead (red)-stained cells on a) uncoated silicon and b) 2.4at.% Ag-DLC coated silicon. c) Quantitative antibacterial activity test of Ag-DLC with different silver concentration.

Release of silver ions from the coating

Sustained release of antibacterial agent is of paramount importance for maintaining the antibacterial activity for longer periods of time. To check whether the deposited films are suitable

as long-term antibacterial coatings, the release of soluble silver into deionized water from Ag-DLC surfaces was investigated by GF-AAS. Figure 123 shows the cumulative measured concentration of silver in solution over two weeks, together with the limit of detection (LOD) and the limit of quantification (LOQ) determined experimentally. The release profile showed a low initial detected concentration, inferior to the LOD for the first two hours, followed by a steady increase of the silver ions in solution throughout the immersion period. Furthermore, no concentration plateau was observed, even after two weeks, suggesting that the incorporated silver is not being merely washed away upon contact with the medium, but is rather strongly embedded in the carbon matrix and slowly producing silver ions via oxidative dissolution. This differs from the behaviour of several silver-based antibacterial surfaces reported in the literature, where the immersion is associated with an initial burst of silver ions followed by a rapidly decreasing silver release [49-51]. During the whole experiment, the soluble silver concentration remained in the ppb range. Silver concentrations as low as 0.1 ppb have been reported as having a bactericidal effect in water [51-53]. However, it should be pointed out that this method measures concentrations of silver eluted in the whole volume of the solution. Higher concentrations (10-100 fold) are present near the liquid-solid interface, in the “unstirred water layer” which prevents the colonisation of the surface, proliferation of adhering organisms and biofilm formation [25].

A modified Kirby-Bauer diffusion test was used as an additional qualitative assessment of the leaching from the antibacterial coating (Figure 123b). No zone of inhibition was detected beyond the specimen boundaries and only bacteria in contact with the coating or directly below it were killed. This result is consistent with the release rates measured by GF-AAS, since these leaching levels are expected to have a very limited diffusion into the Mueller Hinton agar. This suggests a slow silver release from the Ag-DLC surface and a localized antibacterial effect.

Rapid release of silver ions in the ppm range during the early stages of immersion can certainly be beneficial for the development of indwelling antibacterial devices or implants. However, as discussed previously, environmental surfaces must exert their antibacterial activity for much longer periods of time. They should exhibit a considerably slower release profile to prevent rapid silver depletion of the film. Furthermore, the design of such surface must take into account the environmental risks and ecotoxicity associated with leaching highly toxic heavy ions in the environment [54]. Hence, while the deposited coating should prevent bacterial contamination of the surface, it should do so without releasing large amounts of ions in their surroundings [55]. Based on this knowledge, the silver release of coatings for antibacterial environmental surfaces should be tailored to provide doses close to the minimum inhibitory concentration. This seems to be the case for Ag-DLC films, as the sub-ppb silver release measured were enough to provide a clear antibacterial effect after 4 hours despite the very high level of contamination (10^6 cells/ml) used in the experiment.

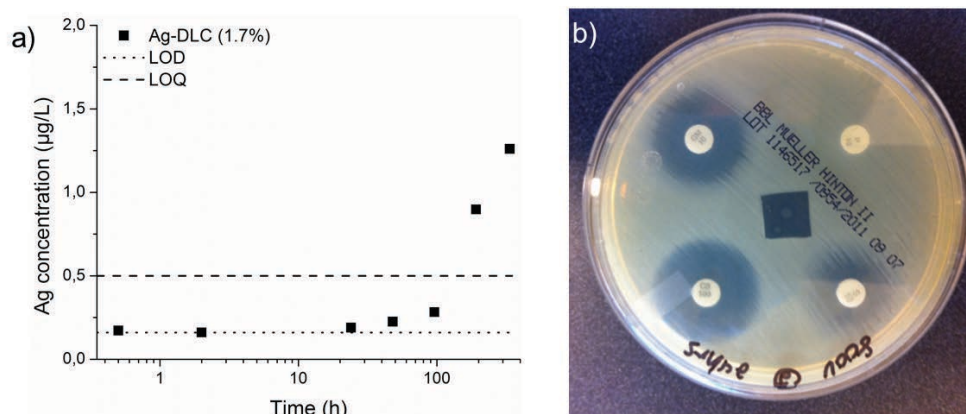


Figure 123: a) Silver release (in µg/L or ppb) from Ag-DLC (1.7 at% silver) coatings in deionized water, for up to two weeks. b) Modified Kirby-Bauer diffusion test with a 2.4 at% Ag-DLC coating at the middle.

Conclusions

In this study, Ag-DLC antibacterial coatings were produced by a 1-step hybrid plasma process. The proportion of silver embedded in the film was shown to be directly controllable via the voltage applied on the silver cathode, up to an average value of 2.4 at.%. XPS investigations showed that silver was present throughout the film under its metallic form, at the exception of a small fraction of oxidized silver at the surface. More importantly, the films showed a high antibacterial activity against *E. coli*, with a 2.5 orders of magnitude reduction in bacterial activity after 4 hours for the coatings with the highest silver content. The antibacterial effect was found to be directly related to the amount of silver embedded in the films and was attributed to the slow release of silver ions from the Ag-DLC coatings. The ion release from the films was shown to be quite slow, but continuous, with a silver concentration of $1,25 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ after two weeks of immersion in distilled water. This slow release kinetics ensures a relatively slow depletion of silver in the film, minimizes the potential ecotoxicity of the surface and suggests the possibility of a long-term effectiveness of the coatings.

While the antibacterial activity might seem modest compared with other results reported in the literature, it is important to note this trade-off is necessary in order to ensure a longer effectiveness. Besides, because of the intended role of this coating, high antibacterial activity and total bacterial inactivation might not be necessary since environmental surfaces are subjected to regular cleaning procedures. In general, the results of this study suggest that Ag-DLC coatings display a good potential to reduce bacterial contamination of environmental surfaces in healthcare settings.

Further experimental investigations are, however, needed to estimate the mechanical and chemical stability of the coatings in realistic applications. Research is also needed to determine whether Ag-DLC films can exhibit a dual antibacterial effect, by also reducing bacterial adhesion on the surface.

References

- [1] D. Gravel, A. Matlow, M. Ofner-Agostini, M. Loeb, L. Johnston, E. Bryce, M. L. Sample, V. R. Roth, C. Goldman and G. Taylor, *American journal of infection control* 35 (3), 157-162 (2007).
- [2] R. M. Klevens, J. R. Edwards, C. L. Richards, Jr., T. C. Horan, R. P. Gaynes, D. A. Pollock and D. M. Cardo, *Public Health Rep* 122 (2), 160-166 (2007).
- [3] D. Pittet, S. Hugonnet, S. Harbarth, P. Mouroug, V. Sauvan, S. Touveneau and T. V. Perneger, *The Lancet* 356 (9238), 1307-1312 (2000).
- [4] D. Campoccia, L. Montanaro and C. R. Arciola, *Biomaterials* 34 (34), 8533-8554 (2013).
- [5] J. A. Lichter, K. J. Van Vliet and M. F. Rubner, *Macromolecules* 42 (22), 8573-8586 (2009).
- [6] H. J. Busscher, H. C. van der Mei, G. Subbiahdoss, P. C. Jutte, J. J. A. M. van den Dungen, S. A. J. Zaat, M. J. Schultz and D. W. Grainger, *Science Translational Medicine* 4 (153), 153rv110 (2012).
- [7] S. J. Dancer, *The Lancet infectious diseases* 8 (2), 101-113 (2008).
- [8] J. M. Bartley and R. N. Olmsted, *Clinical Microbiology Newsletter* 30 (15), 113-117 (2008).
- [9] L. Song, J. Wu and C. Xi, *American Journal of Infection Control* 40 (10), 926-930 (2012).
- [10] S. A. Wilks, H. Michels and C. W. Keevil, *Int J Food Microbiol* 105 (3), 445-454 (2005).
- [11] J. W. Costerton, P. S. Stewart and E. P. Greenberg, *Science* 284 (5418), 1318-1322 (1999).
- [12] C. R. Arciola, D. Campoccia, P. Speziale, L. Montanaro and J. W. Costerton, *Biomaterials* 33 (26), 5967-5982 (2012).
- [13] K. Page, M. Wilson and I. P. Parkin, *J Mater Chem* 19 (23) (2009).
- [14] A. Kramer, I. Schwebke and G. Kampf, *BMC Infectious Diseases* 6 (1), 130 (2006).
- [15] L. Schulster, R. Y. Chinn, M. Arduino, J. Carpenter, R. Donlan, D. Ashford, R. Besser, B. Fields, M. McNeil and C. Whitney, *Morbidity and Mortality Weekly Report Recommendations and Reports RR* 52 (10) (2003).
- [16] I. Banerjee, R. C. Pangule and R. S. Kane, *Adv Mater* 23 (6), 690-718 (2011).
- [17] R. G. Chapman, E. Ostuni, M. N. Liang, G. Meluleni, E. Kim, L. Yan, G. Pier, H. S. Warren and G. M. Whitesides, *Langmuir* 17 (4), 1225-1233 (2001).
- [18] J. C. Tiller, C. J. Liao, K. Lewis and A. M. Klibanov, *P Natl Acad Sci USA* 98 (11), 5981-5985 (2001).
- [19] H. Murata, R. R. Koepsel, K. Matyjaszewski and A. J. Russell, *Biomaterials* 28 (32), 4870-4879 (2007).
- [20] S. B. Lee, R. R. Koepsel, S. W. Morley, K. Matyjaszewski, Y. J. Sun and A. J. Russell, *Biomacromolecules* 5 (3), 877-882 (2004).
- [21] K. Bright, C. Gerba and P. Rusin, *J Hosp Infect* 52 (4), 307-309 (2002).
- [22] S. Varghese, S. Elfakhri, D. Sheel, P. Sheel, F. Bolton and H. Foster, *Journal of applied microbiology* 115 (5), 1107-1116 (2013).
- [23] S. C. H. Kwok, W. Zhang, G. J. Wan, D. R. McKenzie, M. M. M. Bilek and P. K. Chu, *Diam Relat Mater* 16 (4-7), 1353-1360 (2007).
- [24] P. Airey and J. Verran, *J Hosp Infect* 67 (3), 271-277 (2007).
- [25] U. Samuel and J. P. Guggenbichler, *International Journal of Antimicrobial Agents* 23, Supplement 1 (0), 75-78 (2004).
- [26] M. Katsikogianni, I. Spiliopoulou, D. P. Dowling and Y. F. Missirlis, *J. Mater. Sci.-Mater. Med.* 17 (8), 679-689 (2006).

- [27] K. Vasilev, J. Cook and H. J. Griesser, *Expert Rev Med Devic* 6 (5), 553-567 (2009).
- [28] S. Tugulu and H.-A. Klok, *Biomacromolecules* 9 (3), 906-912 (2008).
- [29] V. V. Tsukruk, I. Luzinov and D. Julthongpiput, *Langmuir* 15 (9), 3029-3032 (1999).
- [30] J.-B. D. Green, T. Fulghum and M. A. Nordhaus, *Biointerphases* 6 (4), CL2-CL43 (2011).
- [31] B. Pidhatika, M. Rodenstein, Y. Chen, E. Rakhmatullina, A. Mühlebach, C. Acikgöz, M. Textor and R. Konradi, *Biointerphases* 7 (1-4), 1-15 (2012).
- [32] J. Robertson, *Mat Sci Eng R* 37 (4-6), 129-281 (2002).
- [33] G. Dearnaley and J. H. Arps, *Surf Coat Tech* 200 (7), 2518-2524 (2005).
- [34] G. Chen, Z. Wang, H. Wang, X. Zhao, J. Hu, S. Wang and S. Zhang, *Surface and Coatings Technology* 206 (15), 3386-3392 (2012).
- [35] C. Liu, Q. Zhao, Y. Liu, S. Wang and E. W. Abel, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 61 (2), 182-187 (2008).
- [36] X.-Y. Gao, S.-Y. Wang, J. Li, Y.-X. Zheng, R.-J. Zhang, P. Zhou, Y.-M. Yang and L.-Y. Chen, *Thin Solid Films* 455-456 (0), 438-442 (2004).
- [37] G. B. Hoflund, Z. F. Hazos and G. N. Salaita, *Phys Rev B* 62 (16), 11126-11133 (2000).
- [38] J. Liu and R. H. Hurt, *Environmental Science & Technology* 44 (6), 2169-2175 (2010).
- [39] Z.-m. Xiu, Q.-b. Zhang, H. L. Puppala, V. L. Colvin and P. J. J. Alvarez, *Nano Lett* 12 (8), 4271-4275 (2012).
- [40] M. Berney, F. Hammes, F. Bosshard, H. U. Weilenmann and T. Egli, *Appl. Environ. Microbiol.* 73 (10), 3283-3290 (2007).
- [41] H. H. Lara, N. V. Ayala-Nunez, L. D. I. Turrent and C. R. Padilla, *World J Microb Biot* 26 (4), 615-621 (2010).
- [42] Q. L. Feng, J. Wu, G. Q. Chen, F. Z. Cui, T. N. Kim and J. O. Kim, *Journal of biomedical materials research* 52 (4), 662-668 (2000).
- [43] K. B. Holt and A. J. Bard, *Biochemistry-Us* 44 (39), 13214-13223 (2005).
- [44] J. Liu, D. A. Sonshine, S. Shervani and R. H. Hurt, *Acs Nano* 4 (11), 6903-6913 (2010).
- [45] C. Damm and H. Münstedt, *Applied Physics A* 91 (3), 479-486 (2008).
- [46] R. A. Weinstein, R. Gaynes, J. R. Edwards and N. N. I. S. System, *Clinical Infectious Diseases* 41 (6), 848-854 (2005).
- [47] G. G. Zhanel, M. DeCorby, H. Adam, M. R. Mulvey, M. McCracken, P. Lagacé-Wiens, K. A. Nichol, A. Wierzbowski, P. J. Baudry, F. Taylor, J. A. Karlowsky, A. Walkty, F. Schweizer, J. Johnson and D. J. Hoban, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* 54 (11), 4684-4693 (2010).
- [48] J. J. Lowe, S. G. Gibbs, P. C. Iwen, P. W. Smith and A. L. Hewlett, *International Journal Of Environmental Research And Public Health* 10 (6), 2596-2605 (2013).
- [49] N. Stobie, B. Duffy, J. Colreavy, P. McHale, S. J. Hinder and D. E. McCormack, *J Colloid Interf Sci* 345 (2), 286-292 (2010).
- [50] P. Pallavicini, A. Taglietti, G. Dacarro, Y. Antonio Diaz-Fernandez, M. Galli, P. Grisoli, M. Patrini, G. Santucci De Magistris and R. Zanoni, *J Colloid Interf Sci* 350 (1), 110-116 (2010).
- [51] K. Jamuna-Thevi, S. A. Bakar, S. Ibrahim, N. Shahab and M. R. M. Toff, *Vacuum* 86 (3), 235-241 (2011).
- [52] R. Joyce-Wöhrmann and H. Münstedt, *Infection* 27 (1), S46-S48 (1999).
- [53] C. M. Santoro, N. L. Duchsherer and D. W. Grainger, *Nanobiotechnology* 3 (2), 55-65 (2007).

- [54] H. T. Ratte, *Environ Toxicol Chem* 18 (1), 89-108 (1999).
- [55] M. Arpa Sancet, M. Hanke, Z. Wang, S. Bauer, C. Azucena, H. Arslan, M. Heinle, H. Gliemann, C. Woll and A. Rosenhahn, *Biointerphases* 8 (1), 29 (2013).
- [56] D. J. Weber and W. A. Rutala, *American journal of infection control* 41 (5), S31-S35 (2013).
- [57] H. Gollwitzer, K. Ibrahim, H. Meyer, W. Mittelmeier, R. Busch and A. Stemberger, *J Antimicrob Chemoth* 51 (3), 585-591 (2003).
- [58] D. W. Bratzler and P. M. Houck, *Clinical Infectious Diseases* 38 (12), 1706-1715 (2004).
- [59] J. A. Otter, S. Yezli and G. L. French, *Infection Control and Hospital Epidemiology* 32 (7), 687-699 (2011).
- [60] N. L. Havill, *American journal of infection control* 41 (5), S26-S30 (2013).
- [61] R. K. Roy and K. R. Lee, *J Biomed Mater Res B* 83B (1), 72-84 (2007).
- [62] J. J. Ramsden, D. M. Allen, D. J. Stephenson, J. R. Alcock, G. Peggs, G. Fuller and G. Goch, *CIRP Annals-Manufacturing Technology* 56 (2), 687-711 (2007).
- [63] W. A. Rutala and D. J. Weber, (Centers for Disease Control (US), 2008).
- [64] P. M. Schneider, *American journal of infection control* 41 (5), S81-S86 (2013).
- [65] R. Kaegi, A. Voegelin, C. Ort, B. Sinnet, B. Thalmann, J. Krismer, H. Hagendorfer, M. Elumelu and E. Mueller, *Water Research* (2013).
- [66] C. M. Whiteley, M. Dalla Valle, K. C. Jones and A. Sweetman, J., *Environmental Science: Processes & Impacts* 15 (11), 2050-2058 (2013).

Annexe 3 : Production scientifique.

- **Publications dans des revues à comité de lecture de rang A**

Lesage, Olivier; Falk, Laurent; Barkallah, Amine; Guyon, Cédric; Tatoulian, Michael; Ognier, Stéphanie - *Treatment of 4-chlorobenzoic acid by plasma-based advanced oxidation processes*, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, volume 72, pages 82-89.

Lesage, Olivier; Roques-Carnes, Thibault; Commenges, Jean Marc; Duten, Xavier; Tatoulian, Michael; Cavadias, Simeon; Mantovani, Diego; Ognier, Stéphanie - *Degradation of 4-chlorobenzoic acid in a thin falling film dielectric barrier discharge reactor*. Industrial and Engineering Chemistry Research, volume 53, Issue 25, pages 10387-10396.

Cloutier, Maxime; Tolouei, Ranna; Lesage, Olivier; Lévesque, Lucie; Turgeon, Stéphane; Tatoulian, Michael; Mantovani, Diego - *On the long term antibacterial features of silver-doped diamond-like carbon coatings deposited via a hybrid plasma process*, Biointerphases, Volume 9, Issue 2.

- **Conférences orales Internationales**

Lesage, Olivier; Cavadias, Siméon; Mantovani, Diego; Ognier, Stéphanie - *Pollutants degradation in thin film by coupled non thermal plasma-catalyst treatment*, Thermec 2011, Québec, Canada.

Lesage, Olivier; Commenges, Jean-marc; Morscheidt, Willy; Duten, Xavier; Tatoulian, Michael; Cavadias, Siméon; Ognier, Stéphanie - *Development of a high mass-transfer dielectric barrier discharge reactor dedicated to the degradation of persistent organic pollutants in water*, 66th GEC 2013, Princeton, NY, USA.

- **Conférences orales Nationales**

Lesage, Olivier; Cavadias, Siméon; Mantovani, Diego; Ognier, Stéphanie - *Plasma pour une eau plus pure*, Journée Des Doctorants 2012, École de Chimie Paris, France.

- **Communications par poster**

1/ Lesage, Olivier; Falk, Laurent; Barkallah, Amine; Guyon, Cédric ; Cavadias, Siméon; Tatoulian, Michael; Mantovani, Diego; Ognier, Stéphanie - *Traitement de micropolluants en film liquide par couplage plasma non thermique-catalyseur*, SFGP 2011, Lille, France

2/ Lesage, Olivier; Cavadias, Siméon; Mantovani, Diego; Ognier, Stéphanie - *Degradation of pollutants by gliding arc discharge on a thin film of water, with the presence of bactericidal and oxidative catalyst*, Journée de l'école doctorale ED 390, 2010, École de Chimie Paris, France