



HAL
open science

Développement et étude d'un procédé d'oxydation avancée de traitement de l'eau pour composés organiques résistants par couplage plasma/catalyse

Diane Gumuchian

► **To cite this version:**

Diane Gumuchian. Développement et étude d'un procédé d'oxydation avancée de traitement de l'eau pour composés organiques résistants par couplage plasma/catalyse. Génie chimique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. Français. NNT : 2014PA066577 . tel-01139999

HAL Id: tel-01139999

<https://theses.hal.science/tel-01139999>

Submitted on 7 Apr 2015

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.

THÈSE DE DOCTORAT

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

ÉCOLE DOCTORALE : Génie des Procédés et Technologies Avancées

Par Diane GUMUCHIAN

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Génie des Procédés

DEVELOPPEMENT ET ETUDE D'UN PROCEDE D'OXYDATION AVANCEE DE TRAITEMENT DE L'EAU POUR COMPOSES ORGANIQUES RESISTANTS PAR COUPLAGE PLASMA/CATALYSE

Soutenue le 22 juillet 2014

Devant la commission d'examen formée de :

Encadrants :

Mme Stéphanie OGNIER
M Patrick DA COSTA

Maître de Conférences, HDR, UPMC
Professeur, UPMC

Directrice de thèse
Co-directeur de thèse

Rapporteurs :

Mme Nathalie KARPEL VEL LEITNER
Mme Annabelle COUVERT

Directrice de recherche CNRS, Université de Poitiers
Professeur, ENSCR

Rapporteuse
Rapporteuse

Examineurs :

M Xavier DUTEN
M Siméon CAVADIAS

Professeur, Université de Paris 13 Nord
Professeur, UPMC

Président du jury
Examineur

Remerciements

Mes premiers remerciements vont naturellement à Stéphanie Ognier et Patrick Da Costa, qui m'ont donné l'opportunité de réaliser ce travail de thèse, m'ont permis de m'enrichir sur le plan scientifique tout autant que personnel et m'ont suivie tout au long de ces plus de trois années.

Merci à Annabelle Couvert et Nathalie Karpel Vel Leitner d'avoir accepté de rapporter ce travail, ainsi qu'à Siméon Cavadias et Xavier Duten d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

Merci à Isabelle Mabile et Michaël Tatoulian, qui ont les premiers envisagé ma candidature pour cette thèse. Merci aux différents professeurs que j'ai pu côtoyer au laboratoire et qui m'ont apporté leur aide, par leurs conseils ou leurs connaissances scientifiques : Farzaneh Arefi-Khonsari, et Daniel Morvan.

Merci aux maîtres de conférences du laboratoire, pour leur soutien et leur bonne compagnie : Cédric Guyon, Willy Morscheidt, Jérôme Pulpytel et Frédéric Rousseau.

Merci à tous les post-doctorants et doctorants du laboratoire, qui m'ont soutenue et dont la joie de vivre et la bonne humeur ont rendu mon séjour dans ce laboratoire inoubliable : Rafik Benrabbah, Dhia Ben Salem, Maxime Cloutier, Kévin Croué, Mehdi Zekri, Houssam Fakhouri, Redouane Ghezzar, Ines Hauner, Abhay Jaiswal, Thierry Koyaouili, Simon Léoment, Olivier Lesage, Alexandre Ma, Erick Martinez, Magdalena Nizio, Sara Pedram, Axelle Quinsac, Xi Rao, Guillaume Schelcher et Mengxue Zhang.

Merci également à ceux qui ne sont pas du laboratoire ou qui l'ont quitté et dont les conseils et présence m'ont énormément aidée : Malgorzata Adamowska, Olivier Carton, Dalila Chili, Daniela D'Elia, Djakaou Iya-Sou, Alexis Matynia, Jeanne Rojo, Papken Sarkissian et Wilson Smith.

Merci au personnel de l'ENSCP et de Jussieu que j'ai côtoyé durant ma thèse, pour leur serviabilité, leur disponibilité, leur gentillesse et leur soutien : Fatiha Abdennebi, Emmanuel

Aubry, Patricia Beaunier, Sebastiana Bertran, Laurence Bonnet, Peggy Marie, Jean-Pierre Gache, Bruno Pelat et Julien Sanglerat.

Merci à tous les stagiaires avec qui j'ai pu travailler ou que j'ai eu la chance d'encadrer au cours de cette thèse : Amel, Anne-Sophie, Anissa, Emilie, Gayathri, Hajar, Jeremy, Moritz, Nathan Nicolle et Sami.

Merci à toutes les personnes que je n'ai pas citées ici, mais qui de près ou de loin ont contribué à ce que cette thèse se finalise, par leur soutien moral ou leur apport scientifique.

Merci enfin à ma famille : mon Père, ma Mère, Aude, Cécile et Paul, pour leur soutien et leur présence tout au long de ma thèse, ainsi qu'à Grégory et à mes amies Julie, Lorinne et Sandrine. *L'amour est le bras qui soutient celui qui trébuche, mais aussi la main qui s'ouvre pour laisser prendre son envol à celui qui a soif de liberté* (La petite fille de la rue Maple, Elaine Hussey).

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	13
CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	19
I. POLLUTION DE L'EAU PAR LES POLLUANTS ORGANIQUES PERSISTANTS	19
A. <i>Généralités sur l'eau</i>	19
B. <i>Mesure de la pollution</i>	20
C. <i>Polluants organiques persistants</i>	21
II. PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉE.....	22
A. <i>Contexte et généralités</i>	22
B. <i>Procédés d'oxydation avancée conventionnels</i>	23
i. O ₃ /UV.....	23
ii. H ₂ O ₂ /UV	24
iii. O ₃ /H ₂ O ₂	25
iv. Procédé Fenton.....	25
v. Photocatalyse.....	26
vi. Procédés électrochimiques.....	27
C. <i>Avantages et limitations</i>	28
III. PROCÉDES PLASMA POUR LE TRAITEMENT DE L'EAU	30
A. <i>Généralités</i>	30
i. Qu'est-ce qu'un plasma ?	30
ii. Caractéristiques des différents types de plasma	31
1. Plasmas thermiques.....	31
2. Plasmas non-thermiques	32
3. Décharges à Barrière Diélectrique (DBD).....	33
a. Formation d'une décharge	33
• Première avalanche électronique	33
• Formation d'une micro-décharge	34
• Propagation du streamer	34
b. Particularité des Décharges à Barrière Diélectrique	35
B. <i>Caractérisation des plasmas non-thermiques à pression atmosphérique</i>	36
i. Processus au sein des plasmas.....	36
ii. Composition chimique d'un plasma d'oxygène humide	37
iii. Composition chimique d'un plasma d'air humide	39
iv. Potentiel oxydant de certaines espèces créées dans un plasma d'oxygène humide	40
C. <i>Traitement d'effluents aqueux pollués par procédés plasma non-thermiques : état de l'art</i>	41
i. Différents réacteurs utilisés	41
1. Décharge couronne pulsée.....	41
2. Décharge à Barrière Diélectrique	44
ii. Comparaison des performances des réacteurs.....	47
iii. Paramètres influençant les performances des réacteurs	50
1. Effet du pH.....	50
2. Effet de la nature et du débit du gaz	51
3. Effet des additifs	53
4. Effet des paramètres de la décharge	54
5. Effet de la forme et de l'espacement des électrodes	55
IV. PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉE CATALYTIQUES.....	56
A. <i>Qu'est-ce qu'un catalyseur ?</i>	56
B. <i>Types de catalyse</i>	57
C. <i>Propriétés des catalyseurs</i>	58
i. Propriétés physiques.....	58
ii. Propriétés catalytiques	59
iii. Aspect cinétique	60
1. Vitesse de chimisorption	60
2. Vitesse de réaction	62
D. <i>Procédés d'ozonation catalytique</i>	62

i.	Phase homogène	62
1.	Effet du pH.....	63
2.	Effet des ions présents en solution.....	65
ii.	Phase hétérogène	67
1.	Description des procédés existants	69
a.	Procédés à base de catalyseurs non-supportés.....	70
b.	Procédés à base de catalyseurs supportés.....	71
2.	Comparaison de différents catalyseurs en phase hétérogène	73
V.	CONCLUSION DU CHAPITRE	74
CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODES		77
I.	CHOIX DU POLLUANT MODELE	77
II.	PROCEDE PLASMA	78
A.	<i>Mesure de l'énergie de décharge plasma</i>	<i>78</i>
i.	Méthode de Lissajous	78
ii.	Méthode des résistances en parallèle	81
B.	<i>Réacteurs utilisés</i>	<i>82</i>
i.	Traitements en réacteur fermé pointe/plan	82
ii.	Traitements en réacteur dynamique	84
III.	CATALYSE.....	86
A.	<i>Générateur d'ozone</i>	<i>86</i>
B.	<i>Traitements en réacteur batch.....</i>	<i>87</i>
C.	<i>Traitements par la méthode du batch bottle point.....</i>	<i>88</i>
IV.	METHODES D'ANALYSE	90
A.	<i>Analyse de liquides.....</i>	<i>90</i>
i.	Chromatographies en phase liquide	90
1.	Chromatographie ionique.....	91
2.	HPLC.....	92
3.	Mesures de pH.....	93
ii.	Mesure du Carbone Organique Dissous (COD)	93
iii.	Détection de H ₂ O ₂	94
B.	<i>Analyse des gaz.....</i>	<i>95</i>
i.	Analyseur d'ozone gazeux.....	95
ii.	SPME GC-FID	96
iii.	Spectroscopie optique d'émission	98
iv.	Caractérisations par caméra ICCD.....	99
C.	<i>Analyse des solides.....</i>	<i>100</i>
i.	Microscopie optique	100
ii.	Microscope électronique en transmission	101
iii.	Diffraction des rayons X.....	101
iv.	BET	103
V.	CONCLUSION DU CHAPITRE	105
CHAPITRE 3 : ETUDE PARAMETRIQUE DU TRAITEMENT D'ACIDE ACETIQUE DANS DEUX REACTEURS A ATMOSPHERE CONTROLEE : REACTEUR POINTE/PLAN ET REACTEUR DYNAMIQUE		109
I.	REACTEUR POINTE/PLAN DE TRAITEMENT DE L'EAU EN DISPOSITIF STATIQUE	109
A.	<i>Caractérisation de la décharge plasma.....</i>	<i>109</i>
i.	Caractérisation électrique.....	109
ii.	Spectroscopie optique d'émission	111
1.	Gaz purs	111
2.	Mélanges argon/oxygène	113
iii.	Observation de la décharge par caméra ICCD.....	114
iv.	Visualisation du signal de décharge par capture d'écran d'oscilloscope	119
B.	<i>Traitement de solutions aqueuses d'acide acétique en réacteur mono-pointe/plan : étude paramétrique.....</i>	<i>123</i>
i.	Influence de la nature du gaz.....	123
1.	Traitements dans les gaz purs : argon, oxygène et azote	123
2.	Traitements dans différents mélanges azote/oxygène	124
3.	Traitements dans différents mélanges argon/oxygène	129
ii.	Influence du débit gazeux	133
iii.	Influence de la fréquence de décharge.....	137

C.	<i>Conclusion des traitements en réacteur mono-pointe/plan</i>	141
II.	REACTEUR A ECOULEMENT EN FILM FIN A ATMOSPHERE CONTROLEE DE TRAITEMENT DE L'EAU	141
A.	<i>Avantages du système dynamique par rapport au système pointe/plan</i>	142
B.	<i>Comparaison des réacteurs pointe/plan et dynamique</i>	142
C.	<i>Etude paramétrique</i>	146
i.	Influence du débit de recirculation de la phase liquide	146
ii.	Influence de la concentration en polluant	154
iii.	Influence de l'énergie et de la puissance injectée	156
III.	CONCLUSION DU CHAPITRE	158
CHAPITRE 4 : MODELISATION DU PROCEDURE PLASMA DYNAMIQUE EN GEOMETRIE 1D SOUS COMSOL MULTIPHYSICS ET SOUS SCILAB.....		163
I.	DESCRIPTION DE LA REPRESENTATION DU PROCEDURE SOUS COMSOL MULTIPHYSICS	163
A.	<i>Géométrie</i>	163
B.	<i>Détermination de l'épaisseur du film de solution</i>	164
C.	<i>Concept de cycle</i>	165
i.	Détermination de l'énergie par période d'une micro-décharge par comparaison des décharges dans l'air et dans l'oxygène par caméra iCCD et mesure des énergies	165
ii.	Calcul du nombre de cycles correspondant aux manipulations expérimentales	167
D.	<i>Détermination de la durée du pulse de décharge</i>	170
E.	<i>Schéma réactionnel</i>	170
F.	<i>Détermination des concentrations initiales des espèces</i>	172
II.	COMPARAISON DE LA MODELISATION AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	174
A.	<i>Détermination du coefficient de dispersion du système dû à la décharge plasma sous Scilab</i>	174
i.	Par modélisation sous Comsol Multiphysics	174
ii.	Par modélisation sous Scilab	178
B.	<i>Vérification de la durée du pulse de décharge par l'estimation du flux de radicaux hydroxyles apportés par la décharge et la quantité de peroxyde d'hydrogène formé</i>	181
i.	Créneau de 100 μ s	183
ii.	Créneau de 1 μ s	185
iii.	Comparaison des quantités de peroxyde d'hydrogène formées pour les deux créneaux considérés	187
C.	<i>Répartition de l'utilisation des radicaux hydroxyles pour la dégradation d'acide acétique ou la formation de peroxyde d'hydrogène</i>	188
D.	<i>Confrontation du modèle développé avec d'autres conditions expérimentales</i>	190
III.	CONCLUSION DU CHAPITRE	192
CHAPITRE 5 : CARACTERISATION DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE DE CATALYSEURS POUR L'OZONATION CATALYTIQUE D'ACIDES CARBOXYLIQUES ET TESTS PRELIMINAIRES DE COUPLAGE PLASMA/CATALYSE		197
I.	TESTS PRELIMINAIRES D'EFFICACITE DE CATALYSEURS Co_3O_4 ET $\gamma-Al_2O_3$ PULVERULENTS POUR L'OZONATION CATALYTIQUE D'ACIDE PYRUVIQUE	197
A.	<i>Caractérisation des catalyseurs à base de cobalt et d'alumine</i>	197
i.	Observation au microscope électronique à transmission du Co_3O_4 et de l'alumine gamma.....	197
ii.	Mesure de la surface spécifique ou Surface BET	199
iii.	Diffraction des rayons X.....	200
B.	<i>Comparaison de l'efficacité catalytique de Co_3O_4 et de $\gamma-Al_2O_3$ pour l'ozonation catalytique</i>	201
C.	<i>Détermination de l'isotherme d'adsorption de Co_3O_4</i>	204
II.	CARACTERISATION DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE D'UN SECOND ECHANTILLON DE Co_3O_4 ET COMPARAISON AVEC LE PREMIER ECHANTILLON Co_3O_4	207
A.	<i>Caractérisation de l'échantillon 2 de Co_3O_4</i>	207
i.	Microscopie optique	207
ii.	Microscopie électronique à transmission	207
iii.	Mesure de la surface spécifique par la méthode BET	208
iv.	Diffraction de rayons X.....	210
B.	<i>Mesure de l'efficacité catalytique de l'échantillon 2 de Co_3O_4 pour l'ozonation catalytique d'acide pyruvique</i>	211
III.	CARACTERISATION DE LA VITESSE D'OZONATION CATALYTIQUE D'ACIDE PYRUVIQUE AVEC L'ECHANTILLON 2 DE Co_3O_4	215
A.	<i>Vitesses de la réaction d'ozonation catalytique</i>	215
B.	<i>Influence de la concentration en acide pyruvique sur sa vitesse de dégradation par ozonation catalytique</i>	216

C.	<i>Influence de la concentration en ozone gazeux sur la vitesse de dégradation de l'acide pyruvique</i>	218
IV.	COUPLAGE PLASMA/CATALYSE POUR LA DEGRADATION D'ACIDES PYRUVIQUE ET ACETIQUE DANS LE REACTEUR POINTE/PLAN	224
A.	<i>Vérification de l'efficacité catalytique de l'oxyde de cobalt pour la dégradation d'acide acétique lors du couplage plasma/catalyse par comparaison avec une matrice de silice</i>	225
B.	<i>Comparaison du couplage plasma/catalyse entre l'acide acétique et l'acide pyruvique</i>	227
V.	CONCLUSION DU CHAPITRE	228
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	231
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	237
	ANNEXES	247

Introduction générale

« La science progresse en indiquant l'immensité de l'ignoré. »

Louis Pauwels

Introduction générale

Le but de ce projet de thèse est de développer et de caractériser un procédé innovant de traitement de l'eau, par un couplage plasma catalyse.

Dans le contexte actuel, l'eau est un véritable enjeu pour le futur. La problématique consiste à fournir de l'eau à un nombre grandissant d'êtres humains, tout en veillant à sa pureté. Cette dernière contrainte n'est pas triviale, en raison des sources de pollution de plus en plus nombreuses, et de plus en plus polluantes. Les polluants organiques persistants (POPs) sont en effet caractérisés par leur persistance, leur bioaccumulation, leur toxicité et leur mobilité. Cela en fait des espèces difficilement dégradables, d'où la nécessité de développer des procédés d'oxydation avancée. Ces derniers ont lieu à température et pression ambiantes (ou proche) et impliquent la production d'un oxydant secondaire plus puissant à partir d'un oxydant primaire.

Le premier chapitre de cette thèse consiste en un état de l'art des différents procédés d'oxydation avancée pour le traitement de l'eau. Ce chapitre se focalise également sur le domaine du plasma, en décrivant les différents types de plasma, et les procédés utilisant le plasma pour le traitement de l'eau. L'influence de plusieurs paramètres, comme le pH, le débit gazeux, ou la densité d'énergie du traitement est abordée. La seconde partie de ce chapitre comprend une description du domaine de la catalyse et des procédés catalytiques développés pour le traitement de l'eau.

Le deuxième chapitre recense les différents appareillages utilisés dans le travail présenté dans cet ouvrage. Il aborde également le choix des polluants-modèles utilisés ainsi que les différents réacteurs et manipulations mis en jeu. Par ailleurs, les méthodes analytiques pour caractériser les solides, les liquides et les gaz sont également décrites.

Les trois chapitres suivants abordent les résultats obtenus lors du travail de thèse.

Le troisième chapitre s'attache exclusivement aux traitements plasma d'une solution aqueuse contenant le polluant modèle choisi, l'acide acétique, à une concentration de 1 mmol.L^{-1} . Ces derniers ont été réalisés dans deux types de réacteurs à atmosphère gazeuse contrôlée : un réacteur pointe/plan, permettant la mise en œuvre de techniques de caractérisation in-situ de la décharge, et un réacteur dynamique à atmosphère contrôlée, permettant de travailler dans des conditions plus proches des procédés existant industriellement, puisqu'il permet une circulation de l'eau traitée. Le réacteur pointe/plan permet de traiter un volume de solution par une décharge plasma ayant lieu en un faisceau de micro-décharges. En revanche, le réacteur dynamique permet de traiter en recirculation un volume de solution. L'électrode haute tension utilisée est une électrode cylindrique permettant de créer une décharge plasma le long d'une ligne, ce qui augmente l'interface plasma/solution.

Le premier réacteur a permis une étude de l'influence de la nature du gaz utilisé sur la dégradation du polluant-modèle. Plusieurs diagnostics ont été menés (spectroscopie d'émission optique, visualisations par caméra ICCD et oscillogrammes), dans le but de caractériser du point de vue physique les décharges obtenues dans les différentes atmosphères gazeuses. L'influence du débit gazeux et de la fréquence de la décharge plasma a été également abordée.

Une fois ces paramètres étudiés, le second réacteur à atmosphère contrôlée a été développé. Il a permis d'étudier l'influence du débit de circulation de la phase liquide, de la concentration en polluant et de l'énergie injectée dans la décharge.

Le quatrième chapitre propose une modélisation du réacteur dynamique à atmosphère contrôlée, en utilisant le logiciel Comsol Multiphysics. Les résultats expérimentaux obtenus dans le troisième chapitre sont utilisés. La première partie a consisté à déterminer le coefficient de dispersion caractérisant les mouvements convectifs dans le film liquide dû à la décharge plasma. Pour cela, un protocole spécifique basé sur un polluant semi-volatile, le 1-heptanol, a été utilisé. Il a été en effet démontré dans la thèse de Djakaou Iya-Sou qu'avec ce type de polluant, l'étape limitant la vitesse de dégradation est le transfert de la phase liquide vers la phase gazeuse, l'oxydation du polluant ayant lieu exclusivement en phase gazeuse. La modélisation consiste à représenter une ligne de solution dont les extrémités sont l'interface plaque/solution d'une part et l'interface plasma/solution d'autre part. Chaque cycle de modélisation représente un contact entre une micro-décharge et la solution. La durée (créneau) des micro-décharges est tout d'abord estimée à $100 \mu\text{s}$, puis à $1 \mu\text{s}$. Le flux de

radicaux hydroxyles apportés durant ce créneau est ajusté de manière à faire correspondre les résultats de décomposition de l'acide acétique aux valeurs expérimentales. Les résultats de concentration en peroxyde d'hydrogène en fin de manipulation sont enfin comparés aux résultats expérimentaux afin de conclure quant à la bonne valeur de créneau.

Enfin, le dernier chapitre de cette thèse concerne le design du catalyseur dans le procédé, le but étant que le catalyseur soit suffisamment actif pour l'ozonation catalytique des polluants considérés. Il permettra d'augmenter la quantité de radicaux hydroxyles formés. Une fois le catalyseur choisi, il est caractérisé par des manipulations d'ozonation catalytique. Ces dernières permettent de déterminer l'ordre de réaction par rapport au polluant-modèle. Elles permettent également de formuler une hypothèse quant au mécanisme de dégradation du polluant et à l'étape limitante de la réaction. Enfin, le couplage entre le procédé plasma et l'ajout du catalyseur est étudié. La comparaison est menée entre les différents phénomènes isolés (adsorption simple du polluant sur le catalyseur, ozonation catalytique du polluant et dégradation par plasma seul du polluant) et la manipulation couplant plasma et catalyseur. Il est alors possible de conclure quant à un effet de synergie entre plasma et catalyseur.

Chapitre 1

Etude bibliographique

« Ce qu'on sait, savoir qu'on le sait ; ce qu'on ne sait pas, savoir qu'on ne le sait pas : c'est savoir véritablement. »

Confucius

Chapitre 1 : Etude bibliographique

I. Pollution de l'eau par les Polluants Organiques Persistants

A. Généralités sur l'eau

L'eau est une ressource indispensable à la vie. Avant toute chose, il convient de différencier les types d'eau existants. On peut ainsi citer les eaux souterraines, les eaux de surface et les eaux de mer.

Les eaux souterraines peuvent également être divisées en plusieurs sous-catégories : (i) les nappes libres, peu profondes, qui sont directement alimentées par infiltration des eaux de ruissellement, (ii) les nappes captives, plus profondes, qui sont séparées de la surface du sol par une couche imperméable, (iii) les nappes alluviales, qui sont des nappes qui circulent en suivant un cours d'eau avec lequel elles communiquent. Elles circulent dans les sédiments de ce cours d'eau (1).

Les eaux de surface sont le terme désignant toutes les eaux circulant ou stockées à la surface des continents. Elles proviennent des nappes profondes qui, lorsqu'elles émergent, deviennent la source de ruisseaux, de rivières. Elles peuvent également provenir des eaux de ruissellement, qui, se rassemblant, forment des cours d'eau.

Les eaux de mer sont caractérisées par une salinité importante, qui varie selon les origines (par exemple, l'eau de la Mer Baltique a une salinité de 17 g.L^{-1} tandis que celle de la Mer Morte atteint 270 g.L^{-1})c.

Les eaux souterraines sont moins sensibles aux pollutions accidentelles, contrairement aux eaux de surface. En revanche, une fois polluée, une nappe souterraine sera extrêmement difficile à purifier, en raison de l'adsorption des polluants sur les roches et minéraux souterrains. Par ailleurs, selon la composition du terrain de stockage, certains éléments (tels que le Fe, Mn, ...) peuvent se retrouver dans des concentrations trop élevées pour être propres à la consommation (2) (3). Les eaux de surface nécessitent des traitements de potabilisation, car elles sont très souvent polluées (4) (5). Les pollutions peuvent être d'ordre

bactériologique, mais également d'origine urbaine (eaux résiduaire urbaines), d'origine industrielle (polluants et micropolluants, solvants, ...), d'origine agricole (engrais, pesticides, ...) (6) (7).

La problématique du traitement de l'eau consiste à identifier les pollutions existantes, à les quantifier, en déterminer les seuils acceptables et enfin, mettre en œuvre les moyens permettant de s'en affranchir.

B. Mesure de la pollution

Plusieurs paramètres ont été définis de manière à pouvoir caractériser les eaux.

Parmi ceux-ci, on trouve (i) les matières en suspension (MES) qui représentent la fraction non dissoute de la pollution, (ii) la demande biologique en oxygène (DBO) qui définit la quantité d'oxygène nécessaire à la dégradation des matières organiques présentes par la biomasse épuratrice, (iii) la demande chimique en oxygène (DCO), qui représente la quantité de matières organiques oxydables par voie chimique, (iv) l'azote, qui va consommer l'oxygène nécessaire à la vie aquatique, (v) le phosphore qui provoque l'eutrophisation des eaux, (vi) les germes, virus, graisses, détergents et métaux lourds. Chacun de ces paramètres est généralement exprimé en mg.L^{-1} . La turbidité des eaux et leur pH sont également des paramètres pris en compte.

Afin de quantifier ces différents types de pollution, des mesures sont effectuées. Il faut donc tout d'abord passer par une prise d'échantillon.

Celle-ci n'est généralement pas aisée, car la composition des eaux varie fortement au cours de la journée. Ainsi, il faut réaliser des prises d'échantillons durant 24 heures, qui permettront de remonter à une valeur moyenne de la pollution au cours de la journée (8).

Des mesures de débit sont également menées. Les paramètres définis plus haut dans ce paragraphe sont par ailleurs évalués (DBO, DCO, MES, etc) par des méthodes normalisées. Par exemple, la DCO est régie par la norme NF T90-101. Celle-ci fait état d'une détermination de la DCO par réaction d'oxydo-réduction : elle prend en compte toute substance ou élément présentant, dans les conditions de l'essai, un caractère réducteur (9).

C. Polluants organiques persistants

Les Polluants Organiques Persistants (POP) regroupent les espèces présentant les quatre propriétés suivantes (10) :

- **persistance** : la substance se dégrade « lentement »
- **bioaccumulation** : la substance « s'accumule » dans l'organisme des êtres vivants
- **toxicité** : l'exposition à la substance est susceptible de provoquer des effets nocifs
- **mobilité** sur de grandes distances : mesure de concentrations élevées loin des points de rejet (en Arctique par exemple).

Les POP sont souvent halogénés et se caractérisent par une faible solubilité dans l'eau et une solubilité élevée dans les lipides, ce qui entraîne leur bioaccumulation dans les tissus adipeux. Les insecticides organochlorés de la première génération, comme la dieldrine, le DDT, le toxaphène et le chlordane, ainsi que plusieurs produits ou sous-produit chimiques industriels, tels que les biphényles polychlorés (BPC) et certaines dioxines et furanes peuvent être cités parmi les POP.

Les humains peuvent être exposés aux POP par plusieurs voies : l'alimentation, le travail (exposition accidentelle) et l'environnement. L'exposition aux POP, qu'elle soit aiguë ou chronique, peut être associée à de nombreux effets nocifs : perturbation du système endocrinien, dérèglement de la fonction de reproduction et du système immunitaire, troubles neurocomportementaux et cancers (11) (12).

Des textes réglementaires visent à éliminer l'utilisation de certaines substances, restreindre l'utilisation d'autres et limiter la production non intentionnelle de POP par les rejets et les sous-produits formés. La Convention de Stockholm, le Protocole d'Aarhus et le règlement européen (CE) 850/2004 du 29 avril 2004 peuvent être cités.

II. Procédés d'oxydation avancée

A. Contexte et généralités

Les eaux usées qui arrivent dans les stations d'épuration subissent des traitements usuels : physiques, biologiques et chimiques.

Les traitements physiques consistent à retirer toutes les espèces macroscopiques qui pourraient gêner les traitements qui vont suivre (dégrillage, dessablage, déshuilage-dégraissage, décantation, clarification, filtration par membranes (13) (14) (15)).

Les procédés biologiques de traitement de l'eau reprennent les phénomènes naturels. En effet, il existe des traitements en voie aérobie (16) (17), qui mettent en jeu l'oxygène et ont lieu dans les eaux aérées. La voie anaérobie est également une possibilité (18) (19) (20). Celle-ci a lieu dans les eaux non aérées et provoque la formation de CO_2 , CH_4 et biomasse par dégradation des espèces organiques (1).

Les trois principaux moyens chimiques de dépollution de l'eau sont : le chlore, le dioxyde de chlore (21) (22) (23) et l'ozone (24) (25). Cette désinfection opère principalement par oxydation : le chlore ou l'ozone agissent sur les métaux, sur les matières organiques et détruisent ou inactivent les micro-organismes (bactéries, virus, etc.) (15).

Les avantages de l'ozonation par rapport à la chloration (26) sont les suivants :

- Il est inutile de stocker et manipuler des produits toxiques
- Le potentiel d'oxydation de l'ozone (2,07 V) est plus élevé que celui du chlore (1,35 V)
- L'ozone se dégradant en dioxygène, il n'y a donc aucun produit toxique issu de la dégradation de l'ozone.

Cependant, l'utilisation de ces trois moyens de dépollution se révèle parfois insuffisante pour éliminer les polluants en respectant la législation en vigueur. Pour cette raison, des Procédés d'Oxydation Avancée (POA) sont développés.

Les procédés d'oxydation avancée sont définis comme étant des procédés de traitement de l'eau impliquant la production d'un oxydant secondaire plus puissant à partir d'un oxydant primaire (27).

En général, les procédés d'oxydation avancée permettent de décomposer l'ozone, le peroxyde d'hydrogène et l'oxygène, afin de former des radicaux hydroxyles (HO[•]). D'autres espèces telles que les radicaux HO₂[•] ou O₂^{•-} peuvent également être impliqués dans les réactions d'oxydation. Toute la complexité de ces procédés revient à mettre en contact les radicaux oxydants avec les polluants que l'on souhaite dégrader. En effet, la durée de vie des radicaux est inférieure à 1 μs.

B. Procédés d'oxydation avancée conventionnels

La partie ci-après reprend de manière non-exhaustive différents Procédés d'Oxydation Avancée existant.

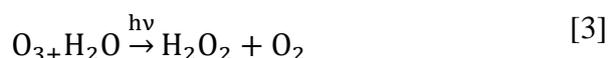
i. O₃/UV

Le couplage ozone/UV met en jeu deux mécanismes :

- la photolyse directe de l'ozone gazeux :



- la photolyse indirecte de l'ozone en solution aqueuse qui conduit au peroxyde d'hydrogène comme premier intermédiaire sans libération de radicaux hydroxyles :



L'ozone absorbe fortement les UV ($\epsilon = 3300 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 254 nm), ce qui favorise sa décomposition. La décomposition de l'ozone en radicaux hydroxyles est amorcée par réaction

de l'ozone avec l'anion hydroperoxyde HO_2^- ou hydroxyde HO^- ou par photolyse du peroxyde d'hydrogène. Les radicaux hydroxyles réagissent avec les substrats organiques pour donner des radicaux peroxydes capables de propager la chaîne d'oxydation radicalaire. Le schéma réactionnel est présenté en Figure 1.

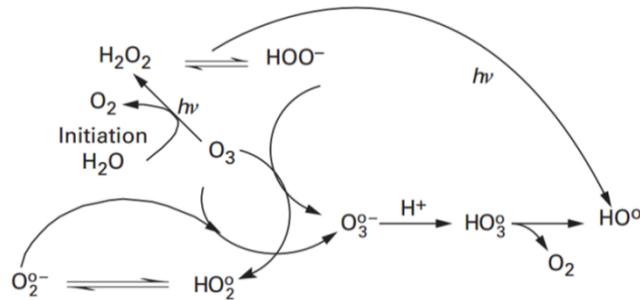


Figure 1. Schéma réactionnel de la décomposition de l'ozone par action des UV (27)

ii. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

La photolyse du peroxyde d'hydrogène, à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 300 nm, provoque une coupure homolytique de la liaison O-O du H_2O_2 et conduit à la formation de radicaux hydroxyles qui participent également, par des réactions secondaires, à la décomposition du peroxyde d'hydrogène (28).

La vitesse de production des radicaux libres dépend, entre autres :

- du pH
- des caractéristiques des lampes UV (spectre d'émission, énergie)
- des caractéristiques du milieu (facteur de transmission du rayonnement UV, turbidité).

La réaction est plus rapide en milieu basique. En effet, pour des pH inférieurs à 10, les vitesses de production sont faibles en raison d'une plus grande absorption de la radiation UV par l'anion hydroperoxyde HO_2^- .

Le procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ est souvent utilisé pour la décontamination des eaux souterraines, pour l'élimination des cyanures présents dans les nappes phréatiques, et pour l'élimination des polluants tels que trichloréthylène (TCE), tétrachloréthylène, benzène etc. Cette association permet également d'assurer un effet rémanent dans le cas d'une décontamination bactérienne.

iii. O_3/H_2O_2

Le couplage entre ozone et peroxyde d'hydrogène est appelé procédé de peroxonation. Il permet la production de radicaux libres. Ce procédé est plus efficace que l'ozonation seule, car le peroxyde d'hydrogène a pour but d'accélérer la décomposition de l'ozone dans l'eau et ainsi produire beaucoup plus de radicaux hydroxyles.

Le peroxyde d'hydrogène réagit très rapidement sous sa forme ionisée (HO_2^- , $pK_a = 11,6$) sur l'ozone pour former des radicaux (HO^\bullet , HO_2^\bullet). Une fois libérés lors de la réaction de HO_2^\bullet avec l'ozone, ces radicaux initient ensuite d'autres mécanismes radicalaires de décomposition du peroxyde d'hydrogène.

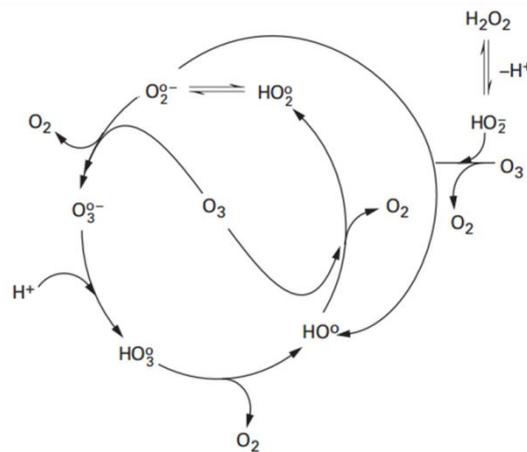


Figure 2. Schéma réactionnel de la réaction du peroxyde d'hydrogène avec l'ozone (27)

iv. Procédé Fenton

Le procédé Fenton (29) (30) (31) est une technique qui consiste à décomposer le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par des sels métalliques (en particulier des métaux de transition) afin de générer des espèces radicalaires (HO^\bullet , HO_2^\bullet , etc.) très réactives vis-à-vis des polluants organiques. Ces ions métalliques peuvent être présents dans l'effluent à traiter, sous forme libre ou, le plus souvent, complexée. La réaction est de type radicalaire.

Plusieurs métaux sont susceptibles d'initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène. On peut ainsi compter sur le Fe, Cr (VI), Ti, Cu, Mn, Co(I), Al, etc (32).

Généralement, le procédé Fenton est composé de quatre étapes principales : ajustement du pH, oxydation, neutralisation et coagulation/précipitation. Le défaut majeur du procédé Fenton conventionnel est qu'il nécessite, pour être efficace, une zone de pH allant de 2,0 à

4,0. Au-delà des valeurs de pH comprises entre 3,0 et 4,0, le fer (Fe^{2+} et Fe^{3+}) est susceptible de précipiter et former des hydroxydes de fer, induisant ainsi une faible activité catalytique (33).

v. Photocatalyse

Un bon catalyseur pour photocatalyse doit permettre de convertir l'énergie photonique en énergie chimique. C'est pourquoi, des catalyseurs de type semi-conducteurs sont utilisés (34) (35).

Un semi-conducteur est défini comme ayant une structure de bandes caractérisée par deux séries de niveaux d'énergie :

- la première série constituée de niveaux d'énergie très proches correspond à la couche de valence relative aux liaisons entre atomes
- la seconde couche de plus haute énergie représente la bande de conduction de la structure macromoléculaire.

C'est la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction qui définit l'énergie nécessaire à la photo-excitation (36).

Ainsi, le dioxyde de titane, avec une énergie de transition élevée (3,0 eV à pH 7), est le catalyseur le plus utilisé.

L'activité photo-catalytique décroît suivant la séquence :



La photocatalyse sur surface réactive met en jeu trois phénomènes principaux :

- l'adsorption du substrat organique
- la photo-excitation du semi-conducteur
- le transfert de charge entre le catalyseur et le substrat (37).

L'excitation photonique d'une particule de semi-conducteur provoque la transition d'un électron de la couche de valence vers la couche de conduction. La particule du semi-conducteur excitée, quant à elle, initie des processus d'oxydation et de réduction de molécules adsorbées.

vi. Procédés électrochimiques

L'électrochimie est basée sur un transfert d'électrons. Cette technique est efficace pour le traitement d'effluents toxiques contenant des cyanures ou la récupération de métaux lourds par réduction cathodique. Elle peut également traiter des solutions aqueuses chargées en matières organiques, soit sous forme d'un prétraitement pour transformer les composés réfractaires en produits biodégradables, soit en traitement final pour minéraliser complètement les composés organiques. L'oxydation électrochimique peut se faire de manière directe ou indirecte à l'anode (38) (39).

L'oxydation directe permet l'action directe du courant électrique au cours de l'électrolyse. Il y a effet immédiat sur une espèce en solution lorsque l'échange d'électrons s'effectue exclusivement sur l'électrode. Des électrodes insolubles dites à forte surtension d'oxygène (Pt, Ti/IrO₂, Ti/RuO₂, Ti/SnO₂, PbO₂, Gr, etc.) sont couramment utilisées. Employées à l'anode, ces électrodes permettent l'oxydation complète d'un grand nombre de molécules organiques contenues dans les eaux usées.

Parfois, l'électrolyse peut être inefficace ou lente. Il faut alors générer électrochimiquement un oxydant qui réagira par la suite en solution avec les polluants. C'est l'électrolyse indirecte. L'action indirecte peut être obtenue par oxydation d'halogénures (Cl⁻, Br⁻ ou I⁻) ou par réduction de l'oxygène dissous. Les réactions permettent de générer des oxydants bactéricides tels que HClO, HBrO, IOH, I₃⁻ ou H₂O₂ (40).

Des études réalisées sur l'effet combiné du courant électrique et d'oxydants chimiques montrent que les bactéries, initialement soumises à un courant électrique, deviennent plus sensibles aux oxydants chimiques et sont plus rapidement éliminées (41). Ces oxydants bactéricides (notamment HClO), permettent également d'oxyder un grand nombre de molécules organiques (phénol, acides humiques, etc.) et inorganiques (H₂S, CN⁻, Cr(VI), etc.) contenues dans les eaux usées.

Les procédés plasma peuvent être cités parmi les procédés d'oxydation avancée. En effet, ils mettent en œuvre non seulement la production d'espèces extrêmement oxydantes (radicaux hydroxyles, oxygène atomique, etc), mais également des phénomènes de rayonnement UV, bombardement électronique, etc.

C. Avantages et limitations

Les procédés d'oxydation avancée présentés plus haut présentent des avantages mais également des inconvénients (42) (27). Ces derniers sont regroupés dans le Tableau 1.

Tableau 1. Avantages et inconvénients de différents procédés d'oxydation avancée

Procédé	Avantages	Inconvénients
O₃/UV	<ul style="list-style-type: none"> - Système oxydant puissant - Production de radicaux libres relativement simple - Formation de H₂O₂ possible (effet rémanent lors de la désinfection des eaux) 	<ul style="list-style-type: none"> - Onéreux - Réaction limitée par le transfert de masse - Efficacité et durée de vie des lampes UV limitées - Minéralisation souvent incomplète - Sous-produits inconnus
H₂O₂/UV	<ul style="list-style-type: none"> - Source importante et directe de radicaux hydroxyles - 100% de rendement quantique de la photolyse obtenus (un HO[•] produit pour une molécule de H₂O₂ dégradée) 	<ul style="list-style-type: none"> - Transport, stockage et manipulation de H₂O₂ - Efficacité et durée de vie des lampes UV limitée - Production de sous-produits inconnus

O₃/H₂O₂	<ul style="list-style-type: none">- Forte minéralisation des polluants et réactivité très étendue- Temps de contact nécessaire pour la dépollution court- Le système améliore la biodégradabilité- Activation métallique possible	<ul style="list-style-type: none">- Système nécessite une injection de H₂O₂ en continu selon l'ozone consommé- Transfert de l'ozone limité- Système efficace pour des composés sans liaison CH réfractaires
H₂O₂/Fe²⁺ (Fenton)	<ul style="list-style-type: none">- Oxydant puissant permettant la décoloration rapide de la solution et la minéralisation des colorants organiques	<ul style="list-style-type: none">- Apport constant en H₂O₂- Régénération du catalyseur limitée- Transport, stockage et manipulation de H₂O₂
Systèmes Photo-catalytiques (TiO₂/UV, etc.)	<ul style="list-style-type: none">- Installation simple- Dégradation efficace des composés organiques	<ul style="list-style-type: none">- Procédé limité par le transfert de masse- Nécessitent la récupération du catalyseur après réaction- Efficacité et durée de vie des lampes UV limitées.
Electro-oxydation	<ul style="list-style-type: none">- Eliminer efficacement composés organiques sans ajout supplémentaire de réactifs chimiques- Il existe une action directe et indirecte du courant électrique	<ul style="list-style-type: none">- Efficacité du courant diminue au cours du traitement- Possibilité d'existence de réactions parasites (formation de O₂ moléculaire).

	- Dégradation rapide et efficace	
	- Oxydants utilisés (radicaux HO [•])	
	produits in situ	
	- Peu coûteux car aucun produit chimique n'est nécessaire	- Effluents faiblement concentrés
Procédés Plasma		- Risque de corrosion des électrodes
	- Non-sélectifs	
	- Regroupent plusieurs procédés en un seul (O ₃ , O ₃ /UV, H ₂ O ₂ /UV, etc.)	

III. Procédés plasma pour le traitement de l'eau

A. Généralités

i. Qu'est-ce qu'un plasma ?

Le plasma est défini comme étant le quatrième état de la matière (après le solide, le liquide et le gaz). C'est un gaz partiellement, voire totalement ionisé, c'est-à-dire qu'au moins un électron n'est pas lié à un atome ou à une molécule. Par ce fait, l'atome ou la molécule en question est converti en ion chargé positivement. Le milieu plasma est électriquement neutre. Le plasma est estimé représenter 99 % de l'univers visible.

C'est Irving Langmuir qui introduit en 1928 le terme de « plasma », car l'aspect lui rappelle celui du plasma sanguin.

Le plasma a des manifestations naturelles, telles que les aurores boréales, le vent solaire ou les éclairs, mais il peut également être recréé en laboratoire. Pour cela, l'application d'une haute tension à un gaz permettra son excitation pour former des ions, radicaux, etc.

Le plasma offre de nombreuses possibilités aux domaines de la chimie et disciplines liées :

- La température et la densité d'énergie de certains composants du plasma peuvent surpasser celles de technologies chimiques conventionnelles
- Le plasma permet de produire de très hautes concentrations d'espèces énergétiques et chimiquement actives (électrons, ions, atomes et radicaux, états excités et photons de différentes longueurs d'onde)
- Les systèmes plasmas peuvent être loin de l'équilibre thermodynamique, ce qui provoque des concentrations très élevées d'espèces chimiquement actives tout en conservant une température proche de la température ambiante.

ii. Caractéristiques des différents types de plasma

On peut distinguer deux types de plasmas : les plasmas thermiques et non thermiques. Pour déterminer dans quelle catégorie se range un plasma donné, il est nécessaire de se référer aux températures des électrons et à celle des ions.

1. Plasmas thermiques

Lors de l'amorçage d'un plasma en laboratoire, l'énergie provenant du champ électrique créé est tout d'abord accumulée par les électrons. Pour cette raison, la température initiale des électrons est plus grande. Les collisions qui suivent permettent de transférer cette énergie aux ions (particules les plus lourdes). Cela permet d'équilibrer les températures à l'intérieur du plasma (43).

La différence de température entre électrons et particules lourdes est définie comme étant proportionnelle au carré du rapport du champ électrique sur la pression. Si ce rapport est faible, la température des électrons et des ions est proche. Dans ce cas, on pourra parler de plasma thermique. Le plasma solaire est à ranger parmi ce type de plasma.

Les plasmas thermiques créés en laboratoire peuvent être :

- des décharges à arc : ce sont des décharges à courant continu auto-entretenues avec une chute de tension à la cathode relativement faible (environ 10 V)
- des décharges plasma radiofréquence ou micro-ondes : utilisées lorsqu'il est important d'éviter tout contact entre le plasma et les électrodes. Un courant électrique haute tension passe à travers un solénoïde, ce qui provoque la formation d'un champ magnétique axial

2. Plasmas non-thermiques

Si l'énergie fournie n'est pas suffisante ou que la durée de vie du plasma est trop courte, les électrons ne pourront pas transférer leur énergie aux particules lourdes. Ainsi, la température électronique et la température des particules lourdes seront très différentes. On parlera alors de plasma non-thermique. Dans la nature, les aurores boréales sont à ranger dans cette catégorie.

Au niveau des plasmas non-thermiques créés en laboratoire, on peut compter :

- Les décharges luminescentes : elles peuvent être définies comme une décharge à courant continu auto-entretenu à fort champ électrique et chute de potentiel entre 100 V et 500 V
- Les décharges à pression atmosphérique :
 - Les décharges couronnes : décharge faiblement lumineuse qui apparaît à pression atmosphérique sur des pointes ou bords où le champ électrique est suffisant (44)
 - Les décharges couronnes pulsées : amélioration des décharges couronnes, elle permettent de former des micro-décharges sans passer à l'arc (45)
 - Les décharges à barrière diélectriques : l'ajout d'un matériau diélectrique permet d'éviter la formation d'arcs (46).

3. Décharges à Barrière Diélectrique (DBD)

a. Formation d'une décharge

• Première avalanche électronique

L'amorçage d'un plasma est décrit par la théorie de Townsend qui repose sur la multiplication d'avalanches électroniques, avec l'émission par impact à la cathode comme source d'électrons secondaires (cf. Figure 3).

A pression atmosphérique, les micro-décharges se propagent en quelques dizaines de nanosecondes. Sur une telle échelle de temps, les ions sont considérés comme immobiles, et n'ont donc pas le temps d'aller impacter la cathode. Une micro-décharge est une charge d'espace qui se propage de proche en proche.

L'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes permet d'accélérer les électrons libres environnants. Ainsi, les électrons libres peuvent gagner en moyenne une énergie de quelques eV entre deux collisions. Ils peuvent alors ioniser les molécules présentes dans le gaz.

Dans le cas d'un gaz neutre, les électrons libres sont produits par les radiations cosmiques. En revanche, si le gaz a déjà connu un plasma, les ions négatifs peuvent devenir source d'électrons par détachement (47). La distribution de ces ions négatifs (ions oxygène par exemple) a un impact sur le trajet de la micro-décharge suivante. Si le temps entre deux décharges est suffisamment court, cet effet mémoire du gaz oblige les micro-décharges à se propager le long d'un même canal.

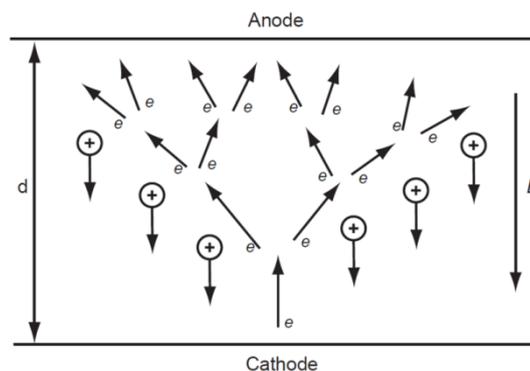


Figure 3. Multiplication des électrons par avalanche électronique (43)

Quand les premiers électrons sont suffisamment énergétiques, ils ionisent les molécules du gaz, et produisent d'autres électrons. C'est la formation de la première avalanche.

Les électrons ainsi créés sont fortement accélérés par le champ électrique et laissent derrière eux les ions positifs, qui sont bien trop lourds pour se mouvoir sur ces échelles de temps.

• Formation d'une micro-décharge

Pour que la première avalanche électronique se transforme en micro-décharge, son amplification doit être suffisamment élevée. Cette condition est atteinte lorsque l'avalanche primaire a généré 108 électrons. Cela équivaut à ce que le champ induit par le dipôle soit l'équivalent du champ appliqué (critère de Meek (48)).

Une micro-décharge est constituée d'une tête positive qui se propage de proche en proche. Le procédé le plus validé actuellement pour expliquer la production de nouveaux électrons est la photo-ionisation.

Dans l'air, le rayonnement UV émis par les molécules d'azote peut être absorbé par O_2 et ainsi créer de nouveaux électrons par photo-ionisation. Les électrons secondaires sont accélérés vers la tête et vont neutraliser la zone positive. Derrière eux, ces électrons laissent une nouvelle tête positive et des espèces excitées. De nouveau, ces espèces photo-ionisent le gaz, et ainsi de suite. La tête positive se propage alors de proche en proche jusqu'à la cathode. A la fin de la propagation, un canal faiblement conducteur est établi entre les électrodes, le rayon du canal étant d'environ $100 \mu m$ (46).

• Propagation du streamer

Une micro-décharge est constituée d'un canal faiblement ionisé qui se propage à une vitesse d'environ 10^8 cm.s^{-1} . Une micro-décharge positive a la particularité de se propager en sens contraire des électrons (de l'anode vers la cathode) (cf. Figure 4).

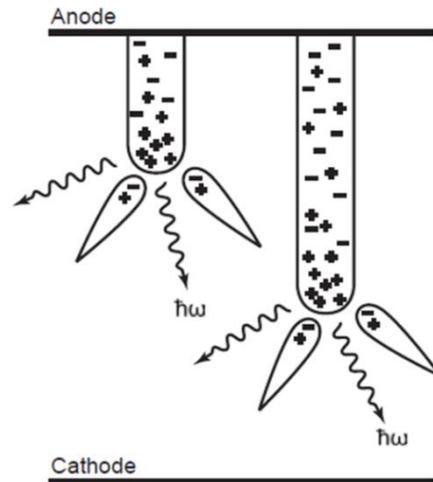


Figure 4. Propagation d'une micro-décharge positive (43)

Si le critère de Meek est atteint à proximité de la cathode au lieu de l'anode, il y a formation d'une micro-décharge négative (cf. Figure 5). La micro-décharge négative a une tête négative qui se propage dans le même sens que les électrons.

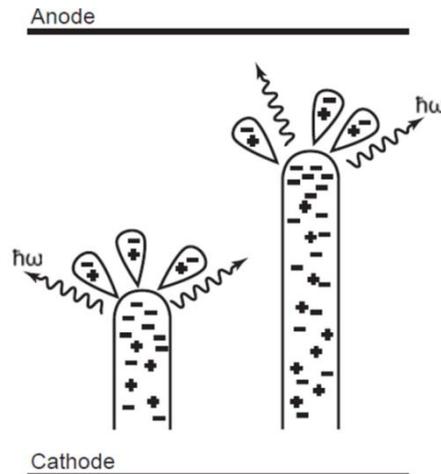


Figure 5. Propagation d'une micro-décharge négative (43)

b. Particularité des Décharges à Barrière Diélectrique

Si aucune barrière n'est présente, l'établissement d'un canal conducteur entre les deux électrodes peut conduire à la formation d'un arc. Pour éviter cela, il est possible d'introduire au moins une barrière diélectrique entre les électrodes.

Lorsque la tête a fini de se propager, un canal conducteur est établi entre les deux électrodes. Le courant au travers du canal entraîne une accumulation de charges sur le diélectrique (Figure 6). Lorsque le champ induit par ces charges masque le champ appliqué, la décharge s'éteint.

Ce dépôt de charge délimite une zone du diélectrique où le champ est affaibli. Ainsi, les prochaines micro-décharges devront se propager à côté. La présence du diélectrique permet donc d'inhiber le passage à l'arc, mais aussi de répartir spatialement les filaments. Le plasma couvrira donc toute la surface disponible.

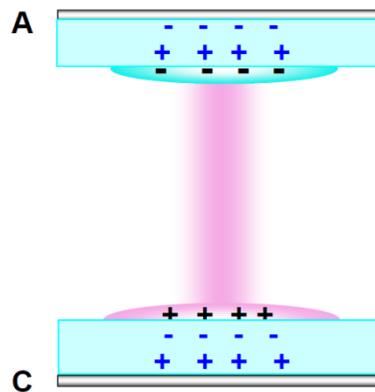


Figure 6. Charges transitant par le canal conducteur déposées sur le diélectrique (49)

Le dépôt de charges sur le diélectrique influe sur les caractéristiques de la décharge telles que la tension d'amorçage, la dimension des filaments, voire leur morphologie. Le diélectrique peut alors devenir une source d'électrons supplémentaire, et le temps de résidence des charges à sa surface influence fortement la tension d'amorçage et la physionomie des décharges successives (50) (51).

B. Caractérisation des plasmas non-thermiques à pression atmosphérique

i. Processus au sein des plasmas

Le plasma étant un milieu extrêmement réactif car énergétique, de nombreux processus peuvent y avoir lieu (52) (53).

Ainsi, on peut compter parmi les possibles réactions :

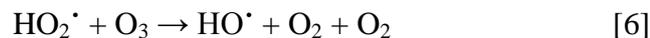
- Les réactions d'excitation, qui peuvent avoir lieu grâce aux photons, aux collisions avec un électron ou aux collisions entre particules
- Les réactions d'ionisation (photons ou collisions entre particules)
- Les réactions de dissociation (photons, électrons ou collisions entre particules)
- Les réactions d'attachement d'un électron
- Les réactions de désexcitation, qui produisent un rayonnement UV
- Les réactions de recombinaison.

ii. Composition chimique d'un plasma d'oxygène humide

La partie ci-présente ainsi que la suivante exposent de manière non-exhaustive différentes réactions étant susceptibles de se produire lors de décharges plasma.

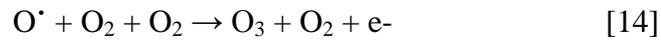
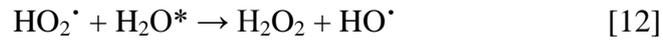
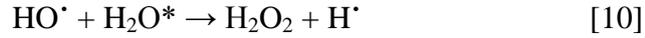
Dans un plasma d'air humide, les espèces présentes initialement, avant amorçage de la décharge, sont le dioxygène et l'eau.

On peut alors s'attendre à des réactions de formation d'espèces radicalaires telles que HO[•], HO₂[•] et O[•] (43) :

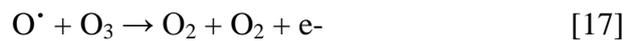
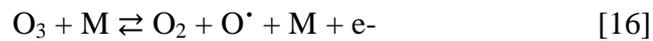
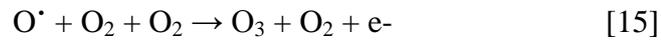


La réaction 9 est toutefois une réaction globale, issue de de plusieurs réactions intermédiaires.

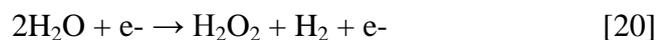
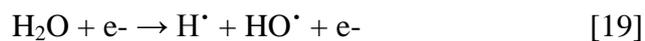
Des molécules à plus longue durée de vie peuvent se former, telles que H₂O₂ et O₃.



Cependant, si la température du milieu plasmagène augmente trop fortement, la production d'ozone sera réduite. Des réactions de décomposition de l'ozone pourront également se produire :



En présence de deux phases, gazeuse et liquide, des réactions de décomposition de l'eau peuvent avoir lieu. A l'interface plasma/solution peuvent avoir lieu des phénomènes de bombardement électronique ou de rayonnement UV :

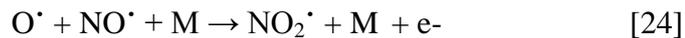
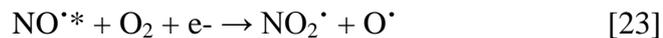


iii. Composition chimique d'un plasma d'air humide

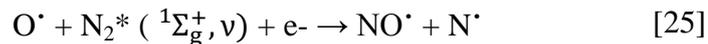
Les espèces chimiques formées dans l'air humide comprennent les espèces formées dans l'oxygène humide (HO^\bullet , HO_2^\bullet , O^\bullet , H_2O_2 , O_3 , etc).

Cependant, la présence d'azote (pour rappel, la composition de l'air est, de manière très simplifiée, de 21 % de dioxygène et 79 % de diazote) apporte un changement non négligeable au niveau des réactions chimiques pouvant se produire.

Ainsi, des oxydes d'azote, appelés NO_x par la suite, seront facilement formés, selon les réactions suivantes :



Le mécanisme de Zeldovich élargi propose le chemin suivant pour la formation des NO_x (54) :



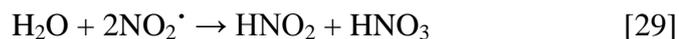
L'équation 27 illustre le fait que la présence de NO_x dans le milieu est nocive pour la formation d'espèces radicalaires oxydantes. En effet, celles-ci consomment des espèces radicalaires telles que HO^\bullet .

Par ailleurs, si la concentration en NO_x est supérieure à 0,1 %, la production d'ozone devient minoritaire par rapport aux réactions de formation des NO_x . Dans ce cas-là, l'ozone formé est détruit par les NO_x selon la réaction :



Ce phénomène, appelé empoisonnement de la décharge, a été observé pour la première fois par Andrews et Tait en 1860 (55).

Les NO_x formés se transfèrent rapidement en phase aqueuse, selon la réaction :



iv. Potentiel oxydant de certaines espèces créées dans un plasma d'oxygène humide

Les espèces pouvant être produites dans un plasma d'oxygène humide ont été présentées dans le paragraphe ci-dessus.

Le tableau ci-dessous reprend les potentiels oxydants des principales espèces créées.

Tableau 2. Potentiels oxydants de différentes espèces créées dans un plasma d'oxygène humide

Espèce	Potentiel standard
	d'oxydation (V/ESH)
HO^\bullet	2,80
O^\bullet	2,42
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
HO_2^\bullet	1,70
O_2	1,23

Le radical hydroxyle est donc une espèce extrêmement désirée pour les processus de traitement de l'eau. En effet, cette molécule présente l'un des potentiels oxydants les plus élevés. En fait, seul le fluor possède un potentiel oxydant plus fort (3,03 V/ESH).

C. Traitement d'effluents aqueux pollués par procédés plasma non-thermiques : état de l'art

i. Différents réacteurs utilisés

Les trois types de réacteurs souvent utilisés dans le domaine du traitement de l'eau par décharge plasma (26) sont :

- les réacteurs pour électrolyse à décharge luminescente de contact
- les réacteurs pour décharge couronne pulsée
- les réacteurs de décharge à barrière diélectrique

Les deux dernières catégories seront décrites dans la suite de cette partie. Les réacteurs pour électrolyse à décharge luminescente de contact ne seront pas abordés, en raison de leur éloignement par rapport à la thématique développée dans cette thèse.

1. Décharge couronne pulsée

L'utilisation de décharges couronnes pulsées permet d'augmenter la puissance de la décharge sans passer à l'arc. Pour cette raison, les décharges couronne pulsées sont très prometteuses.

Intuitivement, il est logique d'imaginer que plus la surface de contact entre plasma et solution est importante, meilleur est le transfert des espèces actives formées dans le plasma à la solution.

Sato et al. (56) ont développé un réacteur pour le traitement de phénol par décharge couronne pulsée. Le montage expérimental utilisé est présenté en Figure 7.

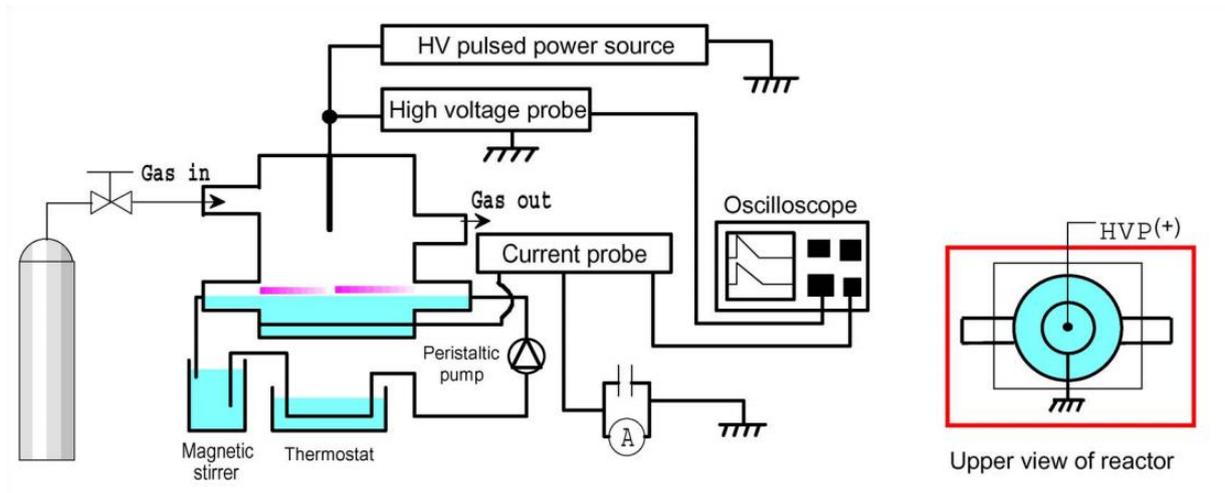


Figure 7. Schéma du procédé expérimental de décharge couronne pulsée (Sato et al. (56))

Le réacteur est constitué de plexiglas de diamètre externe 60 mm, diamètre interne 50 mm et hauteur 57 mm. Une pompe péristaltique permet la circulation de l'échantillon traité (débit de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Le niveau de la phase liquide est maintenu à une hauteur de 5 mm.

Le volume du phénol dissous dans l'eau est de 200 mL.

La décharge pulsée a lieu entre l'électrode pointe en inox de 1 mm de diamètre et l'électrode de masse recouverte par la solution (pièce en inox de forme variable). Ainsi, le contact entre le plasma et la solution a lieu sur un point. La haute tension positive est appliquée à l'électrode pointe tandis que l'électrode de masse est un anneau de 20 mm de rayon, un demi-cercle ou une ligne. La distance inter-électrodes est variée de 5 à 20 mm. Le gaz plasmagène utilisé est l'air, l'argon ou l'oxygène. Les traitements sont réalisés à une fréquence de 100 Hz et une tension de 25 kV. Dans l'argon, la largeur d'une micro-décharge est inférieure à 500 ns et la valeur moyenne du courant est de quelques dizaines d'ampères. En revanche dans l'oxygène, le courant est de 10 A et la largeur d'une micro-décharge de 2 μs .

Grabowski et al. (57) se sont intéressés à l'influence de la création d'ozone dans un réacteur à décharge couronne pulsée sur la dégradation du phénol. Le montage expérimental est présenté en Figure 8.

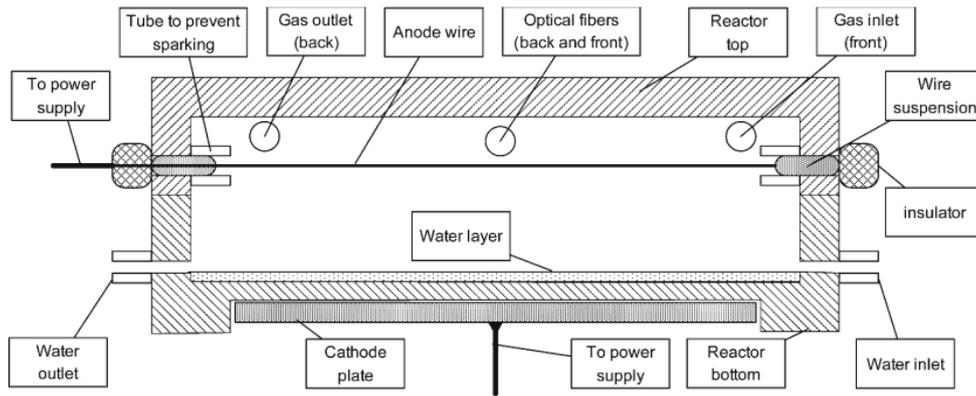


Figure 8. Schéma du procédé expérimental décharge couronne pulsée (Grabowski et al. (57))

Le réacteur a une longueur de 38 cm et une largeur de 8 cm. Il est constitué de deux parties :

- La partie supérieure, comportant de 1 à 4 électrodes, a une hauteur de 1,6 cm. Des connecteurs pour la circulation du gaz sont présents ainsi que des supports pour lentilles optiques, permettant une observation de la décharge à l'aide de fibres optiques ;
- La partie inférieure, contenant le liquide à traiter, permettant la circulation de celui-ci.

Les électrodes haute tension en inox ont un diamètre de 0,2 mm. L'électrode de masse est placée en dessous, à l'extérieur du réacteur. La géométrie du réacteur permet d'obtenir une décharge plasma tout le long des anodes, c'est-à-dire sur une ligne, ce qui améliore le contact plasma/solution comparé au réacteur décrit juste au-dessus, où le contact se fait en un point uniquement.

Les traitements sont réalisés à une fréquence variant entre 5 et 15 Hz, une durée de pulse inférieure à 100 ns et une tension voisine de 40 kV. L'énergie des pulses estimée est de 60 mJ.

Sugiarto et al. (58) ont mis au point un réacteur pointe/plan où les deux électrodes sont placées dans la solution à traiter. La décharge plasma a ainsi lieu dans la solution même, et non plus en surface. Cela améliore d'autant plus le contact plasma/solution, puisque cette fois le contact se fait dans les trois dimensions (volume), et non plus en deux dimensions (surface). La Figure 9 décrit le réacteur mis au point.

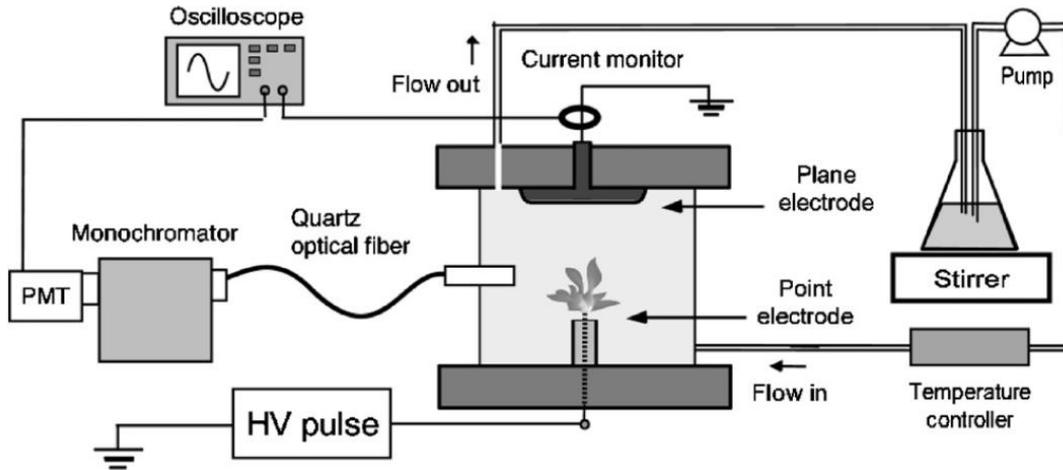


Figure 9. Schéma du procédé expérimental décharge couronne pulsée (Grabowski et al. (58))

Le réacteur de traitement est un cylindre en plexiglas de 50 mm de diamètre interne et 100 cm³ de volume. L'électrode pointe est un tube en inox de 0,5 mm de diamètre interne et 1,5 mm de diamètre externe. Cette dernière est insérée de 1 mm dans une pièce de silicone et est placée dans l'axe avec une électrode plane en inox de diamètre 30 mm. La possibilité d'espacer plus ou moins les deux électrodes permet d'obtenir des régimes de décharge différents : pour une distance inter-électrodes de 30 mm, un régime de streamers est obtenu. A 15 mm, un régime spark-streamer est obtenu, tandis qu'à 7 mm le régime est de type spark. Les traitements sont menés à 20 kV en tension pulsée, de fréquence de pulse 25 Hz.

2. Décharge à Barrière Diélectrique

Travailler avec des décharges à barrière diélectrique permet d'obtenir des décharges plus homogènes. En effet, la présence d'un diélectrique (comme l'alumine) sur au moins l'une des deux électrodes, évite le passage à l'arc.

Plusieurs équipes de recherche ont développé des réacteurs permettant la création de plasma à l'intérieur de bulles directement en contact avec la solution à traiter.

Ainsi, Matsui et al. (59) ont travaillé sur le traitement d'acide acétique à 10 mg_{COT}.L⁻¹ par plasma généré dans des bulles d'oxygène.

Le montage expérimental est le suivant :

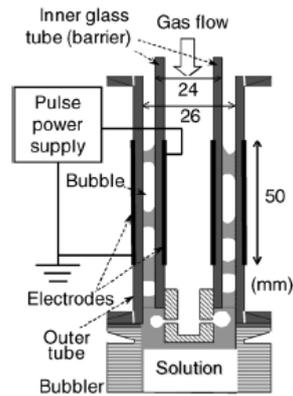


Figure 10. Schéma du procédé expérimental de décharge à barrière diélectrique (Matsui et al. (59))

Le réacteur est composé de deux tubes en verre coaxiaux espacés de 1 mm : le tube intérieur a un diamètre externe de 24 mm et le tube extérieur a un diamètre de 26 mm. Le réacteur permet le traitement de 20 mL de solution placée entre les deux tubes coaxiaux. Des électrodes métalliques sont attachées à l'intérieur du tube intérieur et à l'extérieur du tube extérieur, permettant donc à la décharge de se créer entre deux diélectriques : le verre des tubes coaxiaux. Un débit gazeux est apporté au réacteur par le tube intérieur et forme des bulles de gaz en passant par un bulleur. Les bulles sont donc créées en bas du réacteur et remontent le long des tubes coaxiaux. Les décharges sont menées à 200 Hz et à une tension comprise entre 20 et 35 kV. La durée des pulses obtenus est de 100 ns environ.

Yamatake et al. (60) proposent un réacteur similaire à celui de Matsui et al., la différence résidant dans la position des électrodes, permettant au réacteur de posséder un ou deux diélectriques. La Figure 11 reprend le réacteur développé.

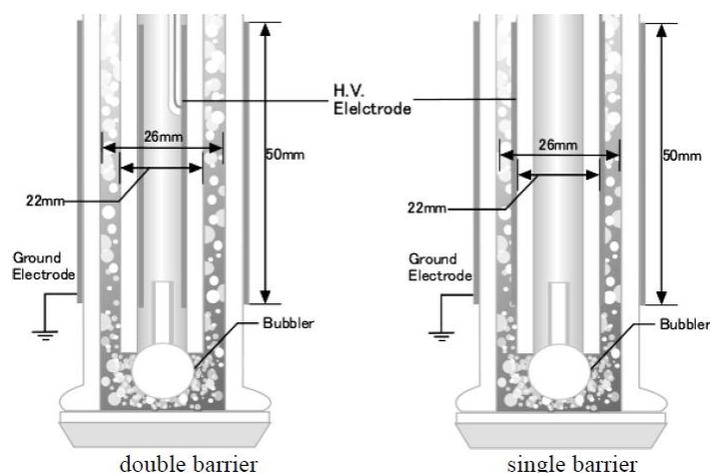


Figure 11. Schéma du procédé expérimental de décharge à barrière diélectrique (Yamatake et al. (60))

Le diamètre interne du tube intérieur est de 18 mm tandis que le diamètre externe du tube extérieur est de 30 mm. L'électrode haute tension est placée à l'intérieur ou à l'extérieur, selon que le réacteur est à simple barrière ou à double barrière. Une haute tension continue et pulsée de 16 à 22 kV est envoyée dans le réacteur.

En mode barrière simple, l'énergie par pulse se situe entre 3,8 et 7,8 mJ. Pour la double barrière, elle se situe entre 13,4 et 22,7 mJ.

Tang et al. ont étudié la génération d'espèces actives dans un réacteur à décharge à barrière diélectrique (61). Le montage expérimental est présenté en Figure 12.

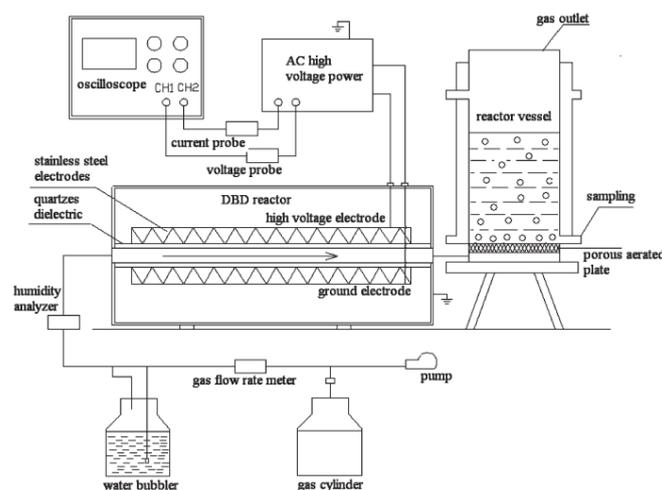


Figure 12. Schéma du procédé expérimental de décharge à barrière diélectrique (Tang et al. (61))

Deux électrodes en inox sont encastrées dans une pièce en inox. Les deux électrodes sont recouvertes de quartz (diélectrique). L'espace gazeux entre les deux électrodes est de 2 mm. La tension appliquée est alternative, de fréquence comprise entre 5 et 25 kHz et de tension appliquée comprise entre 0 et 40 kV.

Le bullage dans une solution aqueuse du gaz circulant entre les deux électrodes permet de contrôler l'humidité du système.

Le gaz sortant du réacteur DBD traverse un diffuseur poreux annulaire dans une cuve de diamètre interne 80 mm et de hauteur 300 mm. La circulation d'eau dans la double enveloppe permet de contrôler la température à l'intérieur de la cuve.

ii. Comparaison des performances des réacteurs

Le Tableau 3 présente l'efficacité de différents réacteurs DBD et décharge couronne pulsée pour la dégradation d'acide acétique.

Tableau 3. Efficacité énergétique de différents réacteurs pour la décomposition d'acide acétique

Type de réacteur	Concentration d'acide acétique (mmol.L ⁻¹)	Efficacité de dégradation (géliminé.kWh ⁻¹)	Référence
Réacteur DBD gaz/liquide à film tombant dans l'air	1,00	1,70.10 ⁻⁴	(62)
Réacteur DBD gaz/liquide dans l'argon	0,17	2,75	(63)
Réacteur DBD pulsée gaz/liquide dans l'oxygène	0,42	5,75.10 ⁻⁴	(59)
Réacteur pointe/plan gaz/liquide dans l'argon	0,17	5,50.10 ⁻²	(63)
Réacteur décharge couronne gaz/liquide dans l'air	1,67	4,39.10 ⁻²	(64)

Excepté le réacteur DBD mis en place par Katayama et al. (63), les réacteurs à décharge couronne semblent être plus efficaces énergétiquement pour la décomposition d'acide acétique, bien que le gaz de travail semble jouer un rôle important (efficacité plus importante dans l'argon). L'efficacité de dégradation atteinte en réacteur DBD gaz/liquide par Katayama et al. (63) est très élevée comparée aux autres réacteurs considérés. Le couplage d'un réacteur DBD gaz/liquide avec des traitements dans l'argon semble favoriser l'efficacité du procédé, en agissant peut-être sur la physique des micro-décharges formées.

L'utilisation de décharges à barrière diélectriques est courante pour la production d'ozone. Ainsi, l'oxygène permet d'atteindre $200 \text{ g}_{\text{O}_3} \cdot \text{kWh}^{-1}$. Dans l'air toutefois, l'efficacité de formation atteinte est de $90 \text{ g}_{\text{O}_3} \cdot \text{kWh}^{-1}$ (26).

Dans leur revue, Locke et al. (65) se sont intéressés à la formation de peroxyde d'hydrogène lors des traitements plasma. En effet, la molécule est considérée comme un témoin de la formation et recombinaison de radicaux hydroxyles, principaux acteurs de la décomposition des molécules-cibles.

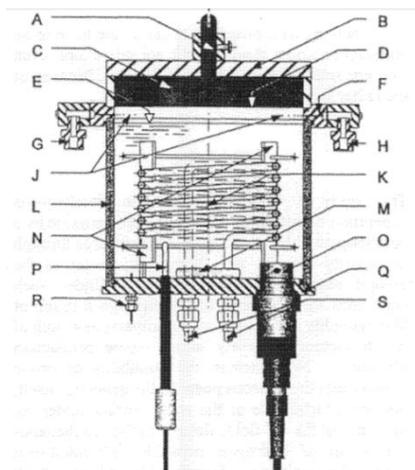
Le Tableau 4 présente l'efficacité énergétique de formation de peroxyde d'hydrogène de différents réacteurs.

Tableau 4. Efficacité énergétique de différents réacteurs pour la formation de peroxyde d'hydrogène

Type de réacteur	Efficacité de formation de H_2O_2 ($\text{g}_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot \text{kWh}^{-1}$)	Schéma réacteur	Référence
Réacteur DBD phase gaz $\text{H}_2 + \text{O}_2$ (14 kHz)	80,0	<p>A: Dielectric barrier discharge (DBD) reactor for H_2O_2 synthesis B: Propene epoxidation reactor for propene oxide synthesis</p>	(66)

Réacteur
DBD
gaz/liquide à
film tombant
dans
l'oxygène
humide
(60 Hz)

2,7

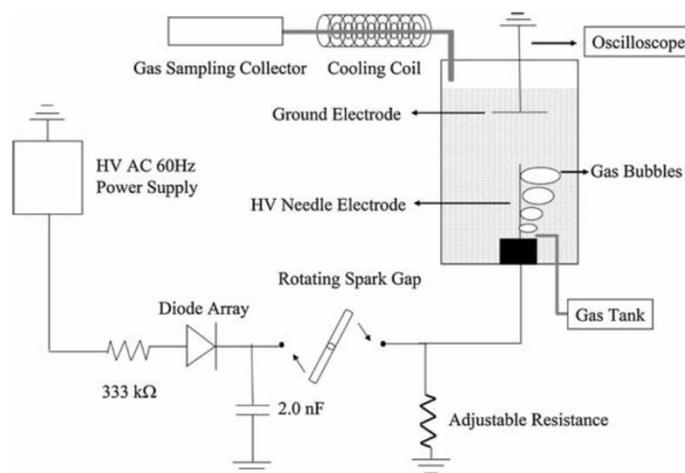


(67)

Cross section of semi-batch reactor. —
A) HV electrode; B) Reactor cover; C) Silicone elastomer filling; D) Teflon™ membrane; E) Water level; F) Electrode/tank interface and gas distributor; G) Gas intake fitting; H) Effluent gas fitting; J) Gas distributor orifices; K) Cooling water coil; L) Glass tank; M) Stirrer bar; N) Baffles; O) Dissolved O₂ probe; P) Thermistor probe; Q) Grounded base plate; R) Sampling and filling port; S) Cooling water inlet and outlet.

Décharge
couronne
pulsée
gaz/liquide
dans des
bulles
d'argon
(fréquence
des pulses :
60 Hz)

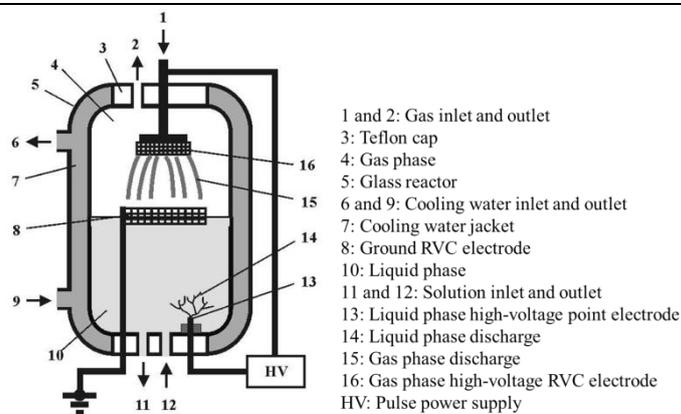
0,4



(68)

Décharge
couronne
pulsée
réacteur
gaz/liquide
(fréquence
des pulses :
60 Hz)

0,9



(69)

1 and 2: Gas inlet and outlet
3: Teflon cap
4: Gas phase
5: Glass reactor
6 and 9: Cooling water inlet and outlet
7: Cooling water jacket
8: Ground RVC electrode
10: Liquid phase
11 and 12: Solution inlet and outlet
13: Liquid phase high-voltage point electrode
14: Liquid phase discharge
15: Gas phase discharge
16: Gas phase high-voltage RVC electrode
HV: Pulse power supply

Les réacteurs DBD sont donc de premier choix pour la formation de peroxyde d'hydrogène, ce qui laisse supposer de leur efficacité à générer des radicaux hydroxyles. En effet, les deux réacteurs DBD présentés dans ce tableau affichent des efficacités énergétiques supérieures à celles des réacteurs à décharge couronne. A noter l'efficacité particulièrement élevée obtenue en réacteur DBD en présence de H₂ et O₂ (66). La nature du gaz a probablement une forte influence positive sur la formation du peroxyde d'hydrogène.

Ainsi donc, les réacteurs DBD présentent l'avantage non seulement d'une efficacité énergétique élevée pour la décomposition d'acide acétique, mais également une bonne capacité de production d'ozone et de formation de peroxyde d'hydrogène.

iii. Paramètres influençant les performances des réacteurs

1. Effet du pH

L'effet du pH a été étudié à plusieurs reprises, cependant il est difficile de tirer une tendance nette car les conclusions sont souvent contradictoires. En effet, tous les types de pH : acide (70), alcalin (71) ou neutre (72), sont reportés comme étant favorables à la dégradation de composés aromatiques.

Selon l'étude de Ramjaun et al. (73), un pH acide favorise la dégradation du colorant Y3RS (Reactive Yellow 176). A pH initial acide, le traitement est plus efficace. Une diminution du taux de dégradation est observée lorsque le pH augmente au cours du traitement.

Les radicaux hydroxyles peuvent se recombiner pour former du peroxyde d'hydrogène, dont l'accumulation a pour effet une diminution du pH (74). Or, au cours de la dégradation de la molécule, les sous-produits formés ont tendance à basifier le milieu et à diminuer l'accumulation de peroxyde d'hydrogène

A pH alcalin, les radicaux HO[•] se trouvent sous forme O^{•-}, très nucléophile et réagissant beaucoup plus lentement que les radicaux HO[•] (28).

Sugiarto et al. (58) ont étudié la décoloration du Chicago Sky Blue selon différents pH initiaux : 3,5 puis 7,5 et enfin 10,3. Il a ainsi été remarqué que les pH les plus acides permettent une meilleure décomposition du colorant. Ainsi, à pH initial de 3,5, la décoloration est trois fois plus rapide qu'à pH 10,3.

Cette constatation est expliquée par le fait que les pH supérieurs à 7 favorisent la formation d'ions carbonates - qui réagissent avec les radicaux hydroxyles - diminuant ainsi leur efficacité pour la dégradation de la molécule-cible (75).

2. Effet de la nature et du débit du gaz

Les décharges plasma peuvent être amorcées dans différents environnements gazeux, les plus régulièrement retrouvés dans la littérature étant l'air, l'oxygène et l'argon.

Pour Sato et al. (56), la meilleure dégradation du phénol est obtenue dans l'argon. Par ailleurs, l'utilisation d'oxygène plutôt que d'air, présente de meilleurs résultats, car plus d'ozone y est produit.

Dans l'argon, l'influence du débit gazeux sur la dégradation du phénol semble nulle. L'hypothèse émise par les auteurs est que les espèces actives dissoutes dans le liquide permettent la dégradation du phénol, et non pas celles présentes dans la phase gaz.

En revanche, augmenter le débit gazeux d'oxygène diminue la dégradation du phénol car les espèces actives produites dans le gaz sont évacuées du réacteur avant d'atteindre la surface de la solution traitée.

Pour Grabowski et al. (57), que les décharges aient lieu dans l'air ou dans l'oxygène, l'efficacité de formation de l'ozone reste proche des efficacités des ozoneurs industriels : à 10 Hz et 40 kV, 190 g.kWh⁻¹ dans l'oxygène pur et 87 g.kWh⁻¹ dans l'air.

Au bout de 5 minutes, 45 % du phénol est dégradé dans l'air (pour une efficacité de 48 g.kWh⁻¹). Cette efficacité est due au fait que la tension des pulses ainsi que la fréquence sont faibles. Dans l'oxygène, la dégradation obtenue est de 61 % (efficacité de 64 g.kWh⁻¹).

Les auteurs ont dégagé le rôle de l'ozone dans la dégradation du phénol. Pour cela, du tert-butanol a été ajouté, afin de piéger les radicaux hydroxyles. Il a pu être déterminé que 80 % de la dégradation du phénol est due à une réaction avec l'ozone.

Des observations en spectroscopie optique d'émission ont été menées dans le plasma d'oxygène par Matsui et al. (59). Elles n'ont pas permis d'observer de radicaux hydroxyles excités à 309 nm et 314 nm. En revanche, de l'oxygène atomique est observé à 777 nm.

Afin d'étudier l'influence de la nature du gaz, Katayama et al. (63) ont mené des analyses combinées de spectroscopie optique d'émission et de fluorescence induite par laser (LIF). Elles ont permis de déduire que les radicaux hydroxyles sont formés en plus grande quantité dans le néon que dans l'argon. Ces radicaux se trouvent majoritairement à l'état fondamental dans le néon, contrairement à l'argon où les radicaux hydroxyles sont surtout à l'état excité.

Le néon permet une meilleure décomposition de l'acide acétique, comparé à l'argon : un traitement à 4,8 kV et 10 kHz mène à un taux de décomposition de $10 \mu\text{g}_{\text{TOC}}.\text{min}^{-1}$ dans le néon contre $6 \mu\text{g}_{\text{TOC}}.\text{min}^{-1}$ dans l'argon. Cela s'explique par la plus grande quantité de radicaux hydroxyles formés dans le néon.

Tang et al. (61) ont dégagé l'influence de l'humidité du gaz plasmagène sur la formation d'espèces actives. Ainsi, l'azote et l'eau présents dans le gaz permettent d'accélérer la formation de radicaux hydroxyles mais ont un effet inhibiteur sur la génération d'ozone. En effet, les radicaux O^{\bullet} ainsi que l'azote excité permettent par réaction avec H_2O de former des radicaux HO^{\bullet} et H^{\bullet} . Les radicaux ainsi formés mènent à la consommation de l'ozone ou à la consommation de O^{\bullet} , utile à la formation de O_3 . Ainsi, la quantité d'ozone formé se voit réduite.

Il a été remarqué que plus le taux d'humidité augmente dans l'oxygène, plus la vitesse de formation du peroxyde d'hydrogène augmente ($2 \mu\text{mol}.\text{L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ dans l'oxygène sec, $12 \mu\text{mol}.\text{L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ dans l'oxygène humide à 100 %), et plus celle de formation d'ozone diminue ($24 \mu\text{mol}.\text{L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ dans l'oxygène sec, $15 \mu\text{mol}.\text{L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ dans l'oxygène humide à 100 %). Ceci s'explique par l'absorption par la vapeur d'eau de l'énergie électronique, qui conduira à la formation de radicaux H^{\bullet} et HO^{\bullet} .

Au niveau du débit gazeux, Tang et al. (61) ont remarqué qu'une augmentation du débit de 3 à 8 L.min⁻¹ permet d'augmenter la formation de HO[•]. L'augmentation du débit gazeux permet d'augmenter la quantité de molécules présentes dans le réacteur. Ceci a également pour effet une diminution de la densité d'énergie dans le gaz.

3. Effet des additifs

Ramjaun et al. (73) ont étudié l'effet de l'ion Cl⁻ sur la dégradation de colorants. Celui-ci semble avoir un effet favorable sur la décomposition des colorants, puisque plus il y a d'ions présents, plus il y aura d'espèces oxydantes telles que HClO et ClO⁻ formées. Ainsi, pour une concentration de 0,03 mol.L⁻¹, 86 % du colorant Y3RS est décomposé. En revanche, les valeurs de Carbone Organique Total (COT) ne montrent pas d'amélioration, preuve que l'ajout d'ion Cl⁻ n'améliore pas la minéralisation des colorants.

A noter également, l'effet inhibiteur des ions chlore à faible concentration (inférieure à 0,01 mol.L⁻¹). Les auteurs expliquent cette observation par la consommation des radicaux hydroxyles par les ions Cl⁻.

Wang et al. (76) se sont intéressés aux accepteurs d'électrons tels que Fe³⁺, Cu²⁺, Cr(VI) et H₂O₂ sur la dégradation du phénol.

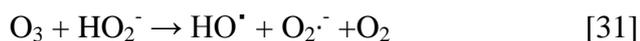
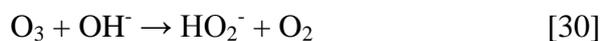
Les accepteurs d'électrons ont pour effet d'améliorer la dégradation du phénol car ils piègent les radicaux hydrogène. Ces radicaux ne sont donc plus disponibles pour réagir avec les radicaux hydroxyles (pour former des molécules d'eau) qui peuvent alors décomposer le phénol.

Sano et al. (64) se sont penchés sur l'influence d'additifs inorganiques dissous sur la dégradation de composés organiques (dont l'acide acétique) pour des traitements par décharge couronne non-pulsée. Il est effectivement possible de retrouver de tels produits inorganiques dissous dans les eaux rejetées par les industries. L'ajout de NaOH a montré une amélioration de la dégradation d'acide acétique, tandis que l'ajout de HCl et NaCl provoque une diminution de cette dégradation. En revanche, l'ajout de H₃PO₄ semble ne pas avoir d'influence.

De ces constatations, il est possible d'affirmer que les ions OH⁻ ont une influence positive sur la dégradation de l'acide acétique, tandis que les ions Cl⁻ inhibent cette réaction. En effet, plus

le pH est élevé, plus la dégradation est bonne (après 30 minutes de traitement, 20 % dégradés à pH inférieur à 11, contre 80 % dégradés à pH 14).

Les auteurs proposent deux hypothèses : la production de radicaux hydroxyles pourrait être influencée par les espèces dissoutes. Ainsi, les ions OH^- réagiraient comme suit :



Les espèces dissoutes pourraient également améliorer la réactivité des radicaux avec les espèces organiques.

Par ailleurs, Grabowski et al. (57) ont remarqué que l'ajout de Fe^{2+} (ajout de FeSO_4) améliore la dégradation à 94 % dans l'air (efficacité de 99 g.kWh^{-1}). Ceci prouve que la quantité de H_2O_2 produit par la décharge est suffisante pour que le procédé Fenton soit efficace dans ce système.

4. Effet des paramètres de la décharge

Eliasson et al. (77) ont remarqué que l'apport d'une quantité importante d'énergie influe sur la température de la décharge. Ainsi, dans l'air, cela a pour effet de diminuer la formation de certaines espèces comme l'ozone, pour augmenter la concentration d'autres espèces telles que les oxydes d'azote, comme montré en Figure 13.

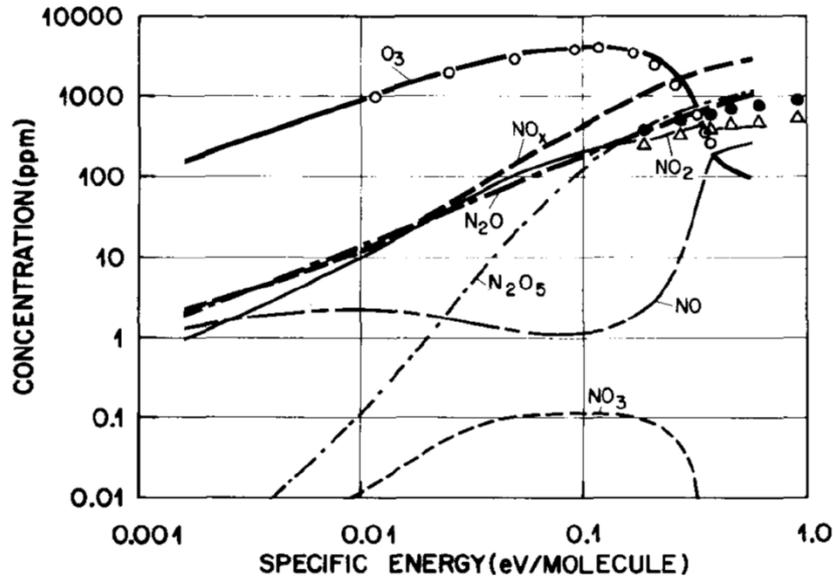


Figure 13. Influence de la densité d'énergie sur la concentration en différentes espèces dans un plasma d'air (77)

Tang et al. ont également étudié l'effet de la densité d'énergie sur la formation d'espèces actives dans le réacteur à barrière diélectrique présenté Figure 12. Ils ont montré que si la densité d'énergie augmente trop fortement dans l'air humide à 100 %, la vitesse de formation d'espèces actives telles que les radicaux hydroxyles et l'ozone diminue pour passer de $3,5 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ à 510 J.L^{-1} à $2,3 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ à 800 J.L^{-1} et $0,5 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ à 1100 J.L^{-1} . En effet, l'azote présent dans le milieu réagira alors avec ces espèces actives. En revanche, dans l'oxygène, la formation de radicaux hydroxyles, d'ozone et de peroxyde d'hydrogène ne fait qu'augmenter. Cette constatation est due au phénomène d'empoisonnement de la décharge, décrit dans l'équation 28.

5. Effet de la forme et de l'espacement des électrodes

Dans l'air humide à 100 %, Tang et al. (61) ont constaté qu'une augmentation du gap entre les deux électrodes diminue la formation des espèces actives telles que les radicaux hydroxyles pour une densité d'énergie de 510 J.L^{-1} . En effet, lorsque la distance inter-électrodes augmente, la tension appliquée est augmentée et la force du champ électrique diminue, pour une puissance de traitement donnée.

Pour Sato et al. (56), l'influence de l'espace inter-électrodes a été étudiée dans l'air et l'oxygène pour une tension de 25 kV et une fréquence de 100 Hz. L'espace optimal est de 6-7 mm. Au-delà de 7 mm, les streamers n'atteignent pas la surface de la solution et les espèces actives ne peuvent donc pas réagir avec le phénol.

Dans l'argon en revanche, plus l'espace inter-électrodes augmente, plus la décomposition du phénol augmente, jusqu'à atteindre un pallier vers 10 mm.

Yamatake et al. (60) ont testé l'utilisation d'un réacteur de décharge à barrière diélectrique possédant un ou deux diélectriques. La première constatation est que la consommation d'énergie est plus importante pour la simple barrière, en raison du courant de décharge plus important à 22 kV. En effet, dans la simple barrière, les capacités en série sont plus élevées et la haute tension est en contact direct avec l'eau.

La double barrière présente une efficacité plus importante pour la dégradation d'acide acétique. L'ajout du second diélectrique pourrait en effet permettre une meilleure répartition spatiale et énergétique des décharges.

Sato et al. (56) ont étudié différentes formes d'électrodes de masse : en anneau, en demi-cercle et en ligne. Les décharges produites avec une électrode de masse annulaire ont lieu sur une surface beaucoup plus importante qu'avec les électrodes semi-circulaires et en ligne. De ce fait, la dégradation du phénol est plus importante avec utilisation de l'électrode annulaire (75 % après 1 heure) qu'avec utilisation de l'électrode semi-circulaire ou en ligne (environ 38 % dans les deux cas).

Le matériau de l'électrode peut également jouer un rôle dans la dégradation de polluants. Ainsi, des électrodes en cuivre permettent d'atteindre de meilleures dégradations que des électrodes en inox, probablement dû à un effet catalytique du cuivre (26).

IV. Procédés d'oxydation avancée catalytiques

A. Qu'est-ce qu'un catalyseur ?

La première application de la catalyse date de l'antiquité. En effet, on l'utilisait pour la fermentation de la bière et du vin. Au cours du 19^{ème} siècle, de nombreux phénomènes liés à

la catalyse demeurent non expliqués (hydrolyse de l'amidon en présence d'acide sulfurique, décomposition de l'eau oxygénée par l'oxyde d'argent, etc). Il faudra attendre le 20^{ème} siècle pour que le mode général d'action des catalyseurs soit décrypté (78).

Un catalyseur a pour propriété d'accélérer les vitesses des réactions chimiques tout en n'étant pas altéré durant celles-ci.

L'utilisation des catalyseurs dans l'industrie est très développée surtout en Allemagne. Ainsi, en 1913, le procédé Haber-Bosch voit le jour. Il concerne l'utilisation d'un catalyseur au fer pour la production d'ammoniac. En 1918, Haber reçoit le prix Nobel pour la synthèse de l'ammoniac. En 1931, c'est au tour de Bosch de recevoir le prix Nobel pour le développement de méthodes chimiques sous haute pression.

Le chimiste français Paul Sabatier contribua fortement aux progrès dans le domaine de la catalyse. Il développa ainsi l'hydrogénation catalytique directe, avec l'aide de l'abbé Jean-Baptiste Senderens. L'impact des travaux de Paul Sabatier est tel que la réaction qu'il a identifiée (hydrogénation des oxydes de carbone en méthane et en eau) a été exploitée par la NASA. En effet, celle-ci permettra aux astronautes de s'approvisionner en eau potable en transformant le CO₂ qu'ils produisent (79).

B. Types de catalyse

On distingue deux grands types de catalyse : la catalyse homogène et la catalyse hétérogène. Si le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel, on parlera de catalyse homogène, sinon de catalyse hétérogène.

En catalyse hétérogène, le catalyseur se trouve généralement sous forme solide et le milieu réactionnel sous forme liquide ou gazeuse. Les différentes étapes catalytiques se passent à la surface du catalyseur.

Ces étapes sont les suivantes :

- Chimisorption (adsorption chimique) : les espèces s'adsorbent par réaction chimique sur certains sites de la surface du catalyseur appelés sites actifs. Plus il y

a de sites actifs, plus la vitesse de réaction est élevée. La chimisorption permet de diminuer la hauteur de la barrière d'activation de la réaction

- Réaction superficielle : les espèces chimisorbées se transforment
- Désorption : les produits formés se détachent du catalyseur ce qui en permet sa régénération

Afin de dénombrer les sites actifs présents sur le catalyseur, il est possible de chimisorber un gaz : hydrogène ou oxygène ou bien de réaliser des caractérisations physico-chimiques telles que la microscopie électronique.

C. Propriétés des catalyseurs

i. Propriétés physiques

La surface spécifique des catalyseurs est un paramètre primordial pour leur efficacité en catalyse hétérogène. Elle représente la surface réelle des catalyseurs (en opposition à la surface apparente, qui ne tient pas compte des irrégularités de la surface). La surface spécifique est exprimée en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Cette surface spécifique peut être déterminée par des isothermes de physisorption. Ceux-ci portent le volume adsorbé à l'équilibre en fonction de la pression d'adsorbat. Le gaz généralement utilisé comme adsorbat est l'azote. Une méthode a été développée par Brunauer, Emmet et Teller, qui permet de mesurer la surface spécifique des catalyseurs : c'est la méthode BET (80).

La porosité des catalyseurs est également un paramètre important. On peut distinguer trois types de pores :

- Les micropores, dont le rayon est inférieur à 1 nm
- Les mésopores, dont le rayon est compris entre 1 nm et 25 nm
- Les macropores, dont le rayon est supérieur à 25 nm.

Le volume des pores peut être déterminé par les isothermes d'adsorptions décrites plus haut.

La répartition des pores est également un paramètre important. Celle-ci est définie par traitement des isothermes ou bien par la porosimétrie à mercure (pour les solides macroporeux) (80).

ii. Propriétés catalytiques

Un catalyseur est défini par sa sélectivité, sa stabilité et son activité catalytique.

Généralement, les réactions chimiques mènent à plusieurs produits, et pas uniquement au seul produit désiré. A l'échelle industrielle, cela pose le problème économique et écologique de la séparation des produits obtenus. Pour cette raison, l'utilisation de catalyseurs peut permettre de s'affranchir du problème, si le catalyseur choisi fait preuve de sélectivité.

La sélectivité se calcule par le rapport du rendement en produit désiré sur le réactif transformé, ou bien encore par le rapport du rendement en produit désiré sur le produit secondaire. La sélectivité dépend du taux de conversion. En effet, à faible taux de conversion, la sélectivité sera meilleure.

La stabilité des catalyseurs est un paramètre important au niveau industriel. Les catalyseurs peuvent être dégradés de manière thermique, par empoisonnement ou par encrassement. La stabilité des catalyseurs est définie comme le temps d'utilisation entre deux régénérations.

Enfin, l'activité catalytique est un paramètre crucial dans tout procédé catalytique. Elle est souvent définie comme le nombre de cycles catalytiques parcourus par unité de temps rapporté au site ou à l'espèce actifs (81). Un cycle catalytique comprend la diffusion d'une espèce A à l'intérieur des pores du catalyseur, sa chimisorption sur les sites actifs, sa transformation, la désorption du produit B formé et la diffusion de B à l'extérieur des pores du catalyseur.

L'activité d'un catalyseur peut donc être chiffrée par la vitesse de réaction rapportée à la masse de catalyseur.

iii. Aspect cinétique

1. Vitesse de chimisorption

En considérant l'adsorption d'une espèce A sur un site actif S, sans aucune réaction, l'équation considérée serait la suivante :



La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la pression de A et à la fraction de surface libre $(1-\theta)$ sachant que θ est le taux de recouvrement. La réaction étant équilibrée, il faut prendre en compte la réaction de désorption de A, qui est proportionnelle à la fraction de surface occupée par A.

La vitesse nette d'adsorption est donc :

$$r_a = k_a P(1-\theta) - k_d \theta \quad [33]$$

Avec :

$$k_a = k_{a0} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad [34]$$

$$k_d = k_{d0} \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \quad [35]$$

Et :

E_a et E_d : énergies d'activation d'adsorption et de désorption, respectivement

k_{a0} et k_{d0} : constantes de vitesse d'adsorption et de désorption, respectivement

Une fois à l'équilibre (r_a nulle), il est possible de poser l'équation de l'isotherme.

Langmuir propose l'équation suivante :

$$\theta_{eq} = \frac{KP}{1 + KP} \quad [36]$$

Avec K , constante de l'équilibre d'adsorption de A, K étant égale à :

$$K = \frac{k_a}{k_d} \quad [37]$$

Cette équation prend en compte plusieurs hypothèses :

- La surface du solide est uniforme
- La chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement de la surface du solide
- L'adsorption est localisée et forme une monocouche

S'il existe une compétition d'adsorption entre deux réactifs A et B, la fraction de surface occupée par A s'écrira :

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad [38]$$

Celle occupée par B s'écrira :

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad [39]$$

Freundlich propose une autre équation d'isotherme :

$$\theta = K_F P^n \quad [40]$$

Avec K_F la constante de l'équilibre d'adsorption de A et n compris entre 0 et 1. L'isotherme de Freundlich pose l'hypothèse de sites hétérogènes. Par ailleurs, il existe des interactions latérales entre les espèces adsorbées et les sites voisins. Enfin, l'adsorption n'est pas nécessairement sous forme de monocouche.

2. Vitesse de réaction

Pour une réaction monomoléculaire dont la réaction de surface est cinétiquement limitante, de type :



L'équation de vitesse de réaction s'écrit :

$$r = k_s \theta_A - k'_s \theta_B \quad [42]$$

Avec k_s et k'_s respectivement la constante de vitesse de réaction de surface et la constante inverse de réaction de surface.

En remplaçant θ_A et θ_B donnés par les équations 38 et 39 dans l'équation 42, on obtient l'équation :

$$r = \frac{k_s K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} - \frac{k'_s K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad [43]$$

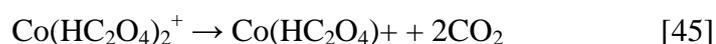
D. Procédés d'ozonation catalytique

Les procédés d'ozonation catalytique ont fait l'objet de nombreuses études, quelle que soit la phase de cette catalyse : homogène ou hétérogène. Les parties qui suivent présentent quelques exemples des procédés qui ont été développés.

i. Phase homogène

L'ozone présente une bonne interaction avec les métaux de transition. Ainsi, Pan et al. (82) ont étudié la stabilité de l'ozone aqueux en présence de sulfates de métaux tels que Cr(III), Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) et Cu(II). A pH 3, l'espèce la plus efficace pour la dégradation de l'ozone est le Co(II).

Beltran et al (83). ont également étudié l'effet de l'ion cobalt (II) sur l'ozonation catalytique d'acide oxalique. Une stœchiométrie comprise entre 0,7 et 1,4 moles d'ozone consommé par moles d'acide oxalique consommé a été déterminée. Les résultats ont montré une minéralisation quasi-totale de l'acide. Les auteurs suggèrent que le mécanisme d'ozonation catalytique d'acide oxalique passe par la réaction de l'ozone avec un complexe formé entre l'ion cobalt et l'oxalate. Le cobalt, initialement à l'état d'oxydation II, passe à un état d'oxydation III après réaction avec l'ozone, puis revient à son état d'oxydation d'origine :



1. Effet du pH

Wu et al. (84) ont étudié la décoloration d'un colorant (le Reactive Red 2) par ozonation catalytique homogène. Le montage expérimental utilisé est présenté en Figure 14.

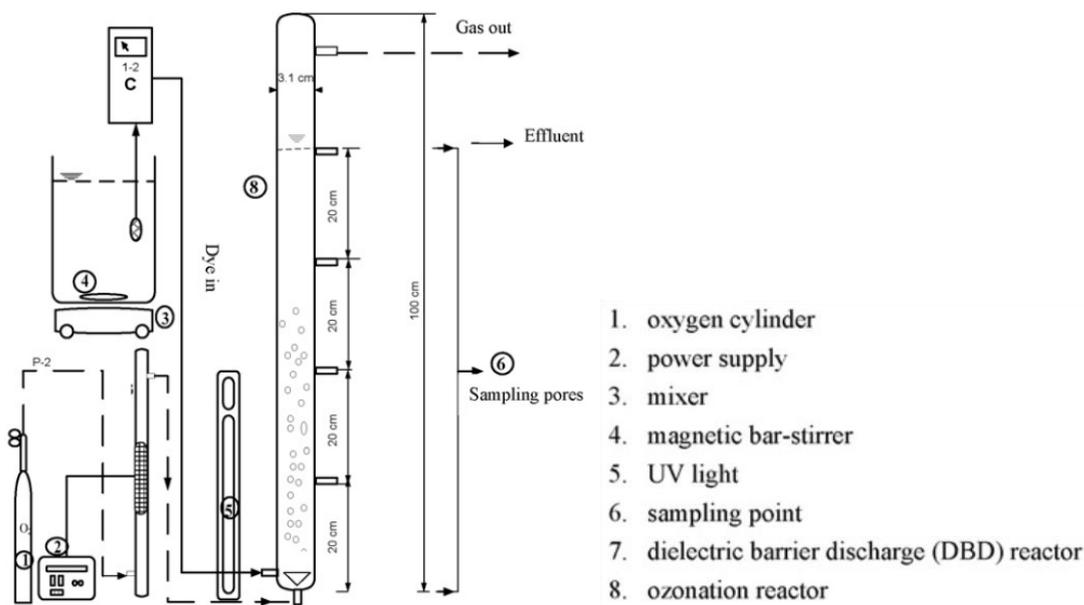


Figure 14. Schéma du procédé expérimental d'ozonation catalytique homogène du Reactive Red 2 (Wu et al. (85))

Le réacteur est composé d'un cylindre en quartz de 100 cm de hauteur et 3,1 cm de diamètre. Un bullage d'ozone a lieu dans le réacteur à un débit de 200 mL.min⁻¹. La solution a un débit de 110 mL.min⁻¹. Une lampe UV est utilisée lors des manipulations de photo-catalyse.

L'utilisation de Mn(II), Fe(II), Fe(III), Zn(II), Co(II) et Ni(II) a été testée. Il a été observé une meilleure décoloration du colorant à pH=2 qu'à pH=5, excepté en utilisant le Fe(III) comme catalyseur. Pour l'ozonation simple, il est connu que les pH basiques permettent de décomposer plus efficacement l'ozone (86). En revanche, en présence de catalyseur, cette constatation peut s'inverser, selon la nature du catalyseur, mais également du polluant traité. Par ailleurs, l'explication de l'exception du Fe(III) à pH 5 s'explique par la précipitation des hydroxydes de fer Fe(OH)₃. Ces derniers agissent comme des coagulants et permettent d'accélérer la réaction de décomposition de l'ozone. En effet, chaque catalyseur est actif sous certaines conditions de pH et quantité de sous-produits, entre autres paramètres (83).

A pH 2 et pour une concentration en catalyseur de 0,6 mmol.L⁻¹, le Mn(II) est le catalyseur le plus efficace tandis qu'à pH 5 le Fe(III) présente la meilleure efficacité.

Une autre étude a été menée par Khan et al. (87) sur la décomposition d'un perturbateur endocrinien (le di-(2-ethyl hexyl) phthalate, noté DEHP) par ozonation catalytique homogène. Le schéma du réacteur développé est représenté en Figure 15.

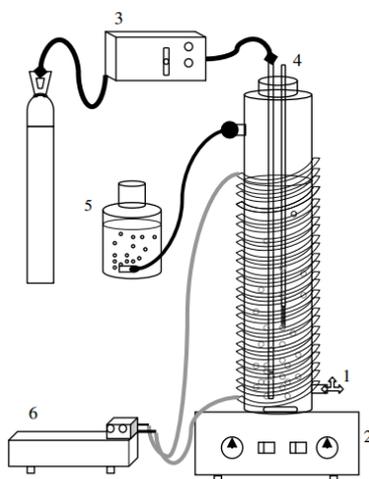


Figure 15. Schéma du procédé expérimental d'ozonation catalytique homogène du DEHP (Khan et al. (87)) (1. Port de prélèvement, 2. Plaque chauffante et barreau aimanté, 3. Générateur d'ozone, 4. Thermomètre, 5. Solution de thiosulfate de sodium, 6. Bain d'eau)

La dégradation du DEHP est améliorée lorsque le pH augmente. A pH=7, 34 % de la dégradation du polluant est due aux radicaux hydroxyles (le reste étant le fruit de l'ozonation simple).

Les métaux de transitions suivants ont été testés : Fe(II), Co(II), Cr(III) et Mn(II). Le Cr(III) présente la meilleure efficacité (75 % de dégradation du DEHP en 120 minutes). En effet, ce dernier est soupçonné de présenter un meilleur taux de décomposition de l'ozone pour former des radicaux hydroxyles que les autres catalyseurs testés, ce qui expliquerait le résultat obtenu.

De manière générale, l'ozone se décompose plus rapidement en milieu basique. En revanche, l'introduction d'un catalyseur peut modifier ce comportement. Ainsi, si la part de dégradation due à l'ozonation simple est importante, les milieux basiques devront être privilégiés. Si, en revanche, la dégradation du polluant est réalisée par voie catalytique, le pH optimal d'efficacité variera selon le catalyseur, le polluant traité, et autres paramètres de la manipulation.

2. Effet des ions présents en solution

Andreozzi et al. (88) se sont intéressés au Mn(II) et (IV) pour la dégradation d'acide pyruvique. Le protocole expérimental est schématisé en Figure 16.

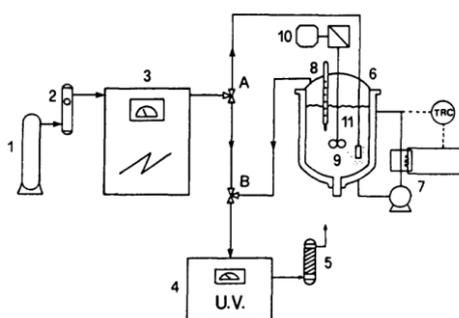


Figure 16. Schéma du procédé expérimental d'ozonation catalytique homogène de l'acide pyruvique (Andreozzi et al. (89)) (1. Bouteille d'oxygène, 2. Débitmètre, 3. Ozoneur, 4. Spectromètre UV, 5. Unité de décomposition de l'ozone, 6. Récipient sous agitation, 7. Régulation du chauffage, 8. Thermomètre, 9. Agitateur, 10. Sonde optoélectronique, 11. Bulleur de gaz)

Les auteurs y constatent l'effet inhibiteur de l'ion acétate sur la dégradation de l'acide pyruvique. En effet, l'acide acétique (produisant les ions acétate) est un sous-produit de

dégradation de l'acide pyruvique. L'effet inhibiteur de l'ion acétate est expliqué par la formation d'un complexe avec le manganèse (II) et (IV).

Ainsi, le schéma réactionnel de dégradation de l'acide pyruvique avec formation d'un complexe manganèse/ion acétate serait le suivant :

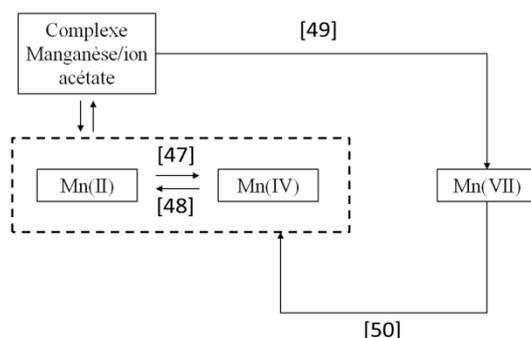
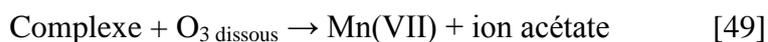
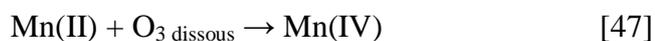


Figure 17. Schéma réactionnel de la dégradation de l'acide pyruvique par ozonation catalytique avec des ions manganèse

Les réactions correspondantes sont données ci-dessous (le complexe formé par l'ion acétate et le manganèse (II) et (IV) est noté « complexe ») :



D'autres études ont également mis en avant une capacité de stabilisation de l'acide oxalique sur l'ozone, en présence de catalyseur. L'hypothèse avancée est la formation d'un complexe acétate-métal qui stabiliserait l'ozone (90).

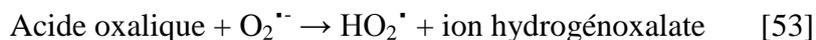
Par ailleurs, Roncero et al. (91) ont constaté un effet inhibiteur de formation de radicaux hydroxyles par l'acide oxalique. L'idée apportée est la consommation des radicaux $\text{O}_2^{\cdot -}$ par

l'acide oxalique, ces radicaux étant à l'origine de la formation des radicaux hydroxyles. Les réactions proposées sont présentées ci-dessous.

La réaction de formation de radicaux hydroxyles par décomposition de l'ozone peut être décrite comme suit :



L'acide oxalique réagissant avec $\text{O}_2^{\bullet-}$ par la réaction suivante :



Les auteurs émettent l'idée que l'acide oxalique agirait comme un donneur d'hydrogène. Ainsi, les acides ayant une liaison H-AH faible (donc un pKa faible), seraient de bons candidats à la réaction 53. L'acide oxalique, de pKa 1,23, réagissant de manière très faible avec l'ozone, serait donc un bon candidat.

ii. Phase hétérogène

Les catalyseurs métalliques utilisés pour la décomposition de l'ozone peuvent être déposés sur différents supports (charbon actif (92) (93) (94) (95), zéolithe (96) (97), SiO_2 (98) (99) (100) (101), Al_2O_3 (102) (103)), etc).

Il est ressorti des études menées, que l'utilisation d'un support seul (sans dépôt) ne permet pas de décomposer l'ozone, excepté le charbon actif (27). Les supports sont une bonne alternative au niveau de l'ozonation catalytique, car ils permettent d'augmenter la surface spécifique du catalyseur.

Quatre facteurs doivent être pris en compte pour déterminer si un catalyseur est efficace ou non pour la décomposition de l'ozone :

- Le catalyseur permet-il d'adsorber l'ozone ?

- Le catalyseur permet-il de décomposer l'ozone ?
- L'oxygène est-il actif à la surface du catalyseur ?
- Le catalyseur a-t-il une bonne capacité de désorption de l'oxygène ?

Plusieurs mécanismes d'action des catalyseurs ont été envisagés (104), parmi eux :

- Adsorption de l'ozone et du polluant à la surface du catalyseur, puis oxydation du polluant par l'ozone ou tout autre composé oxydant formé grâce au catalyseur (105) ;

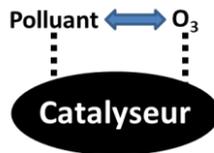


Figure 18. Schéma de réaction de l'ozone adsorbé sur un catalyseur avec un polluant adsorbé

- A proximité de la surface du catalyseur, les concentrations en ozone et en polluant sont plus élevées que dans le reste de la solution. Cela favorise les réactions entre ces deux espèces, sans qu'il y ait adsorption d'aucune des deux. Par ailleurs, le pH peut également être plus élevé dans cette zone, ce qui favorise la décomposition de l'ozone en radicaux hydroxyles (105). En effet, si le catalyseur possède par exemple des groupements hydroxydes à sa surface, il sera plus basique. La boehmite $\text{AlO}(\text{OH})$, par exemple, est plus basique que l'alumine Al_2O_3 ;

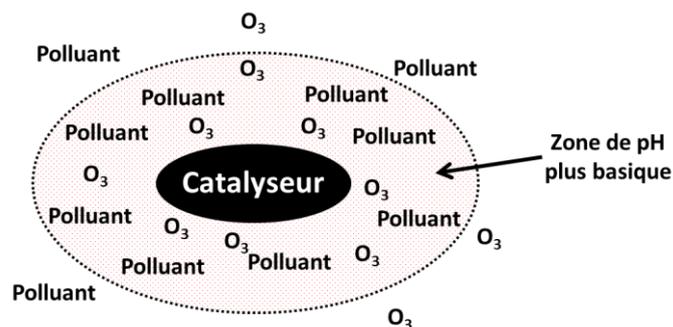


Figure 19. Schéma d'un catalyseur en présence d'ozone dissous et d'un polluant organique

- Adsorption du polluant en surface du catalyseur puis réaction de celui-ci avec l'ozone (non-adsorbé) (106) ;

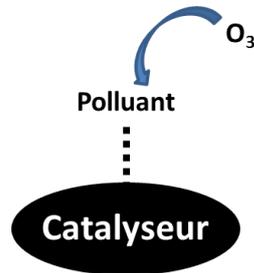


Figure 20. Schéma de la réaction de l'ozone en solution sur un polluant adsorbé sur un catalyseur

- Décomposition de l'ozone en surface du catalyseur (sans adsorption) menant à la formation de radicaux qui réagissent par la suite avec les polluants organiques en solution (106).

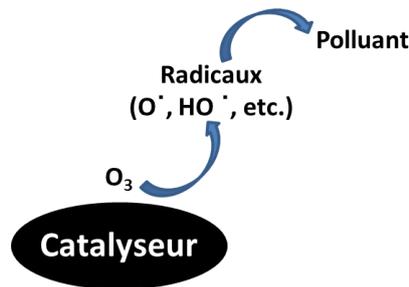


Figure 21. Schéma de la décomposition de l'ozone à proximité d'un catalyseur puis de sa réaction avec un polluant en solution

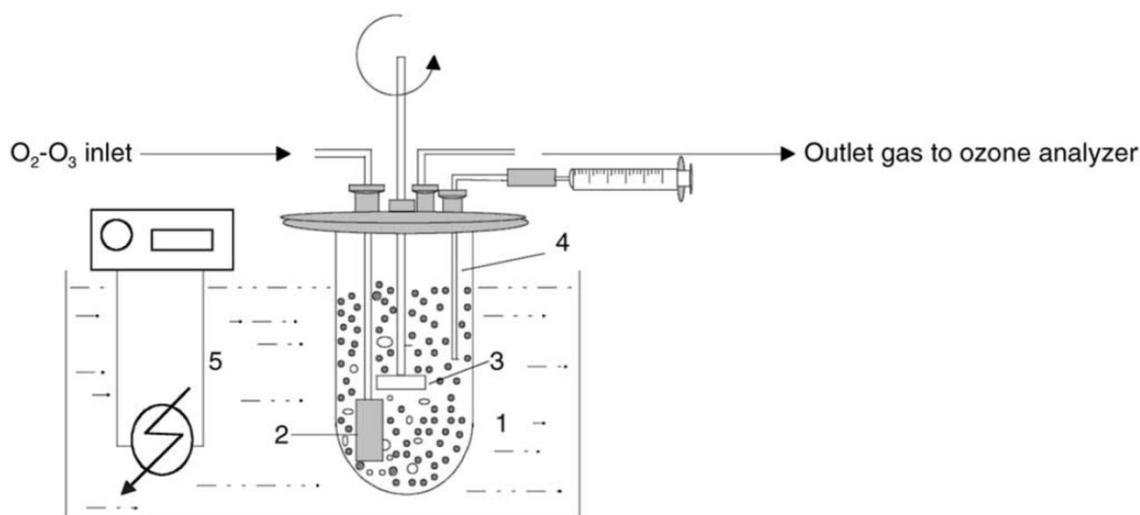
1. Description des procédés existants

L'intérêt d'utiliser un catalyseur supporté est d'augmenter la surface spécifique du matériau. En effet, la capacité d'adsorption d'un catalyseur joue un rôle primordial sur son efficacité. Ainsi, des matériaux ayant des surfaces spécifiques élevées, tels que l'alumine ou le charbon actif, sont souvent utilisés comme supports. Les paragraphes qui suivent tendent à donner un rapide aperçu des procédés développés, utilisant ou non un support pour les catalyseurs.

a. Procédés à base de catalyseurs non-supportés

Beltran et al. (107) ont travaillé sur l'ozonation catalytique d'acide oxalique avec un catalyseur de TiO_2 en poudre.

Le réacteur développé est présenté en Figure 22.



(1) reactor, (2) diffuser, (3) impeller, (4) sampling tube, and (5) thermostatic bath.

Figure 22. Schéma du procédé expérimental d'ozonation catalytique d'acide oxalique par TiO_2 en poudre (Beltran et al. (107))

Les expériences sont menées dans un verre cylindrique de 1 litre. L'agitation est menée grâce à une turbine. Le mélange réactionnel est composé de quelques grammes de catalyseur en poudre et de 800 mL de solution d'acide oxalique à 8 mmol.L^{-1} .

Le réacteur est thermostaté de manière à garder la température du fluide réactionnel constante. Un diffuseur situé en bas du réacteur permet l'introduction du gaz ozone-oxygène avec une concentration en ozone comprise entre 7 et 55 mg.L^{-1} .

Faria et al. (108) ont étudié l'efficacité d'oxydes de manganèse, cobalt et cérium sur l'ozonation catalytique d'acide sulfanilique, d'aniline et de CI Acid Blue 113. Le réacteur utilisé est un récipient d'un litre comportant une agitation magnétique. Un volume de 700 mL de solution à traiter est introduit (de concentration 1 mmol.L^{-1} pour l'acide sulfanilique et l'aniline, et 100 mg.L^{-1} pour le CI Acid Blue 113). Une masse de 350 mg de catalyseur (dont le diamètre des grains est compris entre 100 et $300 \mu\text{m}$) est utilisée pour les traitements. Les

réactions sont menées à 25 °C, sans tamponner le pH. L'ozone est apporté à une concentration de 50 g.Nm⁻³ et un débit de 150 cm³.min⁻¹.

Les catalyseurs sous forme de poudre présentent l'inconvénient d'être difficilement séparables après manipulation. Ainsi, une alternative à ce problème consiste en l'utilisation de catalyseurs magnétiques, pouvant être récupérés par procédé magnétique.

Ainsi, Lv et al. (109) se sont intéressés au cobalt dopé avec du Fe₃O₄, lui procurant ainsi des propriétés magnétiques. Les expériences en semi-batch dans un réacteur de 1,2 L sont menées à 20 °C. Le volume de solution traité est de 1 L de solution à 20 mg.L⁻¹ d'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique. Une masse de 1 g de catalyseur est introduite dans le réacteur, tandis qu'un mélange gazeux ozone-oxygène à 30 mg.L⁻¹ d'ozone est bullé dans le réacteur à l'aide d'un plateau poreux à un débit de 12 L.h⁻¹.

b. Procédés à base de catalyseurs supportés

Alvarez et al. (110) se sont intéressés à l'ozonation catalytique d'acide pyruvique avec un dépôt par imprégnation de cobalt sur de la poudre d'alumine gamma. L'influence de l'atmosphère de calcination, lors de la préparation du catalyseur, a été étudiée. Ainsi, calciner le catalyseur à 500 °C dans l'azote produira essentiellement du CoO, alors que dans l'air, la phase Co₃O₄ sera majoritaire. Les tests d'activité catalytique ont montré que lorsque la phase Co₃O₄ est majoritaire, les résultats de décomposition d'acide pyruvique sont meilleurs. Le protocole opératoire est schématisé en Figure 23.

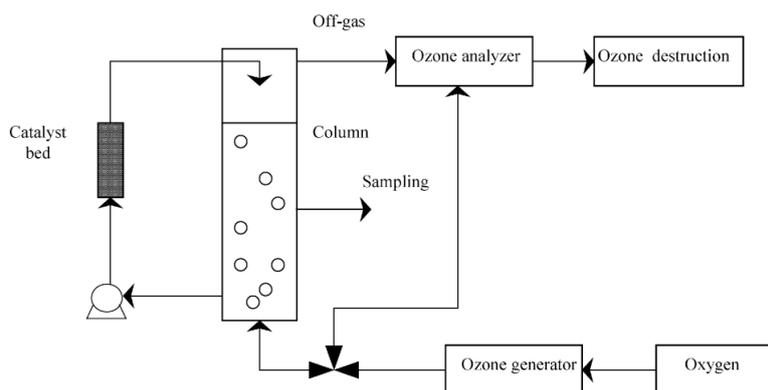


Figure 23. Schéma du procédé expérimental d'ozonation catalytique hétérogène de l'acide pyruvique (Alvarez et al. (110))

Calciné à 800 °C dans l'air, le catalyseur a pour phase majoritaire l'aluminate de cobalt. Les tests d'activité catalytique ont été réalisés à pH non-tamponné. Il est intéressant de noter ici l'intérêt du lit catalytique, qui pallie à l'inconvénient de la récupération des poudres de catalyseur.

Zhao et al. (111) ont étudié l'ozonation catalytique du nitrobenzène en solution dans un réacteur de laboratoire en semi-continu avec pour catalyseur une céramique de manganèse en nid d'abeilles en céramique. Les monolithes de céramique en nid d'abeille sont sous forme de cylindre de diamètre 50 mm et longueur 50 mm. L'épaisseur de la paroi est de 0,4 mm et la densité de cellules de 400 cellules carrées par pouce carré. Le poids d'un seul bloc de nid d'abeilles se situe entre 34,6 et 35,4 g.

Les expériences sont menées dans un réacteur cylindrique d'ozonation cylindrique (diamètre intérieur de 50 mm et volume de 3 L) en acier inoxydable. Un bain thermostaté permet le maintien de la température à 293 K. L'ozone est produit à partir d'oxygène pur et est introduit grâce à une plaque poreuse située au fond du réacteur. Le réacteur est pré-traité à l'ozone pendant 4 min. La solution à traiter consiste en 3 L de solution de nitrobenzène à 50 mg.L⁻¹ circulant à un débit de 2 L.min⁻¹. Les catalyseurs céramiques en nid d'abeille sont ensuite introduits dans le réacteur.

Sui et al. (112) se sont intéressés à l'oxyde de manganèse supporté par des nanotubes de carbone pour l'ozonation catalytique de ciprofloxacine dans l'eau. Les oxydes de manganèse sont imprégnés sur des nanotubes de carbone à parois multiples grâce à une solution de permanganate.

Les expériences d'ozonation ont été effectuées en mode semi-batch. 500 mL de solution de concentration initiale $30,2 \mu\text{mol.L}^{-1}$ sont introduits dans un réacteur colonne en verre (dimensions 40 mm x 600 mm) puis le catalyseur est ajouté. Un apport continu en ozone est effectué à un débit de 400 mL.min^{-1} et une concentration en ozone de $0,40 \text{ mg.min}^{-1}$. Le gaz utilisé pour former l'ozone est l'air.

2. Comparaison de différents catalyseurs en phase hétérogène

Huang et al. (113) ont testé le MCM-41 (nanoparticules mésoporeuses de silice) pour l'ozonation catalytique d'acide para-chlorobenzoïque (*p*CBA). Deux sortes de catalyseurs ont été étudiés : le MCM-41 simple et le MCM-41 chargé en fer. Les auteurs rapportent une forte augmentation de la dégradation et minéralisation du *p*CBA, comparé à l'ozonation simple. Ainsi, avec le MCM-41 chargé en fer, la dégradation du carbone organique total atteint 63,5 % après une heure de traitement. Avec le MCM-41 simple, cette dégradation est de 44,5 %, alors que l'ozonation simple présente seulement 37,7 % de minéralisation. L'adsorption simple sur le catalyseur MCM-41 chargé en fer représente 4,2 %. Par ailleurs, l'utilisation de tert-butanol pour piéger les radicaux hydroxyles a permis de mettre en évidence leur présence dans le procédé.

Ernst et al. (114) ont noté une activité catalytique notable de l'alumine sur plusieurs acides organiques. Ainsi, l'acide succinique est fortement dégradé durant les tests en batch. Par ailleurs, les résultats sont améliorés en milieux non-tamponnés. En effet, des molécules comprises dans la solution tampon peuvent s'adsorber à la surface de l'alumine et consommer les groupements hydroxyles. Par ailleurs, Ernst et al. suggèrent que l'adsorption des espèces organiques sur le catalyseur pourrait avoir un effet inhibiteur sur l'activité catalytique.

Dans le procédé décrit plus haut, Alvarez et al. (110) ont pu réaliser des tests d'activité catalytique à pH non tamponné pour l'ozonation catalytique d'acide pyruvique sur catalyseur d'alumine imprégné de Co_3O_4 . Au bout de deux heures de traitement, l'ozonation simple d'acide pyruvique mène à 10 % de dégradation, l'adsorption simple à 57 %. En revanche, l'ozonation catalytique en présence d'alumine gamma seule, et d'alumine gamma imprégnée de cobalt calciné à $800 \text{ }^\circ\text{C}$ dans l'air présente presque 100 % de décomposition du polluant. Il

est intéressant de noter que l'alumine seule semble ici présenter une activité catalytique non négligeable.

Beltran et al. (83) se sont intéressés à l'oxydation de l'acide oxalique par un catalyseur à base de Co_3O_4 déposé sur de l'alumine par imprégnation. Leurs travaux ont montré une minéralisation totale de l'acide organique dans l'eau en milieu acide. Cependant, des traces de cobalt ionique ont été retrouvées dans la solution traitée. Ce cobalt dissous pourrait contribuer à la dégradation du polluant (catalyse homogène). Beltran et al. ont estimé à 80 % la contribution de la catalyse hétérogène dans la dégradation de l'acide oxalique. Au bout de 90 minutes, seul 10 % d'acide oxalique s'est adsorbé en surface su catalyseur $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$.

L'étude bibliographique rapporte une activité catalytique intéressante du Co_3O_4 pour l'ozonation catalytique. Par ailleurs, l'avantage de ce catalyseur est son prix qui n'est pas excessif (comparé à des catalyseurs au platine par exemple). L'alumine peut également être un choix intéressant. Ainsi, dans le chapitre 5 de ce manuscrit, ces deux catalyseurs seront envisagés pour l'ozonation catalytique d'acide pyruvique.

V. Conclusion du chapitre

Ce chapitre bibliographique a permis de donner un aperçu des pollutions existant dans les eaux et de leurs différentes sources. Différents procédés de dépollution couramment utilisés dans l'industrie pour dépolluer les eaux ont été abordés : procédés physiques, biologiques et chimiques. Les procédés modernes de dépollution ont également été abordés : ce sont les Procédés d'Oxydation Avancée, qui mettent en œuvre les radicaux hydroxyles. Pour cela, une attention particulière a été apportée à la description de plusieurs de ces Procédés d'Oxydation Avancée : les procédés faisant intervenir des décharges plasma, et les procédés faisant intervenir des catalyseurs, pour l'ozonation catalytique de polluants. En effet, le travail décrit dans ce manuscrit porte sur le couplage plasma/catalyse pour la dépollution des eaux.

L'efficacité des réacteurs DBD et des décharges couronnes pour la dépollution de l'eau a été mise en avant. Quant au catalyseur, l'efficacité de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 a été démontrée dans la littérature.

Chapitre 2

Matériel et méthodes

Frangar, non flectar
je plie et ne romps pas

Proverbe latin

Chapitre 2 : Matériel et méthodes

Dans ce chapitre, les divers outils, techniques, protocoles et procédés utilisés ou développés dans ce travail de thèse sont présentés. Les procédés plasma, catalytiques et les techniques d'analyse des solides, liquides et gaz sont abordés.

I. Choix du polluant modèle

Le but de cette étude est de développer un procédé d'oxydation avancée qui serait efficace pour les molécules les plus réfractaires aux procédés usuels existant dans l'industrie, comme l'ozonation. C'est pourquoi, le polluant-modèle choisi doit présenter comme caractéristiques une forte résistance à l'ozone, mais également une réaction rapide avec les radicaux hydroxyles. Ainsi, le polluant-modèle choisi témoignera de la formation de radicaux hydroxyles par sa disparition au cours des traitements réalisés.

L'acide acétique présente une grande résistance à l'ozone $k_{O_3} = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (115). Par ailleurs, c'est un sous-produit courant de dégradation d'espèces organiques. En raison de sa grande résistance, la molécule a tendance à s'accumuler en solution sans être dégradée (114) (116) (117).

Sa constante de réaction avec le radical hydroxyle est quant à elle de $1,6 \cdot 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (118).

De la même manière, l'acide pyruvique est utilisé comme polluant-modèle en raison de sa résistance à l'ozone (constante de réaction avec l'ozone de $k_{O_3/AP} = 0,13 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à pH 1 et de $0,98 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à pH 7 (119)) et sa réaction rapide avec les radicaux hydroxyles ($1,2 \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (120)).

II. Procédé plasma

A. Mesure de l'énergie de décharge plasma

i. Méthode de Lissajous

Les réacteurs plasma utilisés pour les traitements sont présentés plus bas. Afin de connaître l'énergie reçue par la solution traitée, le montage électrique présenté en Figure 24 est mis en place.

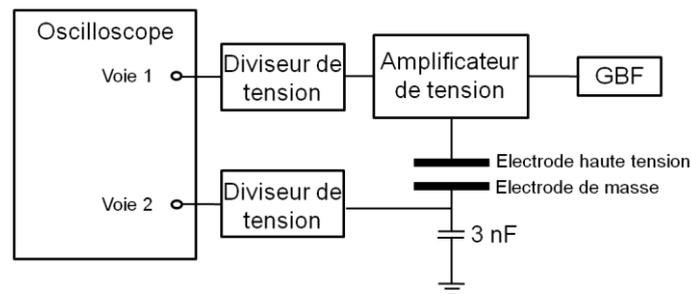


Figure 24. Schéma du montage électrique de mesure de l'énergie par la méthode de Lissajous

La tension est fournie pour un Générateur Basse Fréquence (Thurlby Thandar Instruments) connecté à un amplificateur de tension (Trek model 20/20C) qui multiplie la tension reçue par 2000. Le signal délivré par le GBF est sinusoïdal.

Un oscilloscope (Lecroy Waverunner) est connecté à un ordinateur grâce au logiciel Labview, ce qui permet d'enregistrer les données électriques au cours des traitements (tension appliquée, énergie et puissance durant une période, etc.) et de suivre en direct l'évolution de la densité d'énergie appliquée (cf. équation 54). Connecté à l'oscilloscope, l'amplificateur de tension re-divise la tension par 2000 afin de protéger l'oscilloscope de trop fortes tensions.

$$DE = \frac{P \times \Delta t}{V} \quad [54]$$

Avec :

P : puissance moyenne injectée dans le système (W)

Δt : durée du traitement (s)

V : volume de solution traité (L)

Trois condensateurs de 1 nF, placés en parallèle pour obtenir une capacité équivalente de 3 nF, sont placés après l'électrode de masse. Cette valeur de capacité a été choisie après tests, car elle est suffisamment élevée pour stocker toute la charge fournie en une période, mais également raisonnablement faible, de manière à ne pas perdre en précision quant aux mesures (une capacité trop élevée pour mesurer de faibles charges électriques induit une forte imprécision de la mesure). La mesure de la tension aux bornes du condensateur permet de déduire la puissance injectée durant une période, par la méthode de Lissajous, détaillée plus bas.

La formule de la puissance instantanée transmise à la décharge est la suivante :

$$p(t) = u_1(t) \times i_2(t) \quad [55]$$

Avec :

$p(t)$: puissance instantanée ($J.s^{-1}$)

$u_1(t)$: tension instantanée apportée au système en voie 1 (V)

$i_2(t)$: intensité instantanée en voie 2 (A)

Sachant que :

$$i_2(t) = \frac{dq_2}{dt} \quad [56]$$

Avec :

dq_2 : charge transférée par la décharge (C)

Et :

$$\frac{dq_2}{dt} = C \frac{du_2}{dt} \quad [57]$$

Avec :

C : capacité du condensateur (F)

En intégrant l'équation 55 sur une période (T) :

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T p(t) dt \quad [58]$$

Donc :

$$P = f \int_0^T u_1(t) \times C \times du_2 \quad [59]$$

Avec :

f : fréquence de la décharge (Hz)

En tenant compte de la division de tension en voie 1 (facteur 2000) et de la sonde diviseuse de tension (facteur 1000) en voie 2 :

$$P = 2\,000\,000 \times f \times C \int_0^T u_1(t) \cdot du_2 \quad [60]$$

Sachant que $\int u_1(t) du_2$ représente l'aire de la figure de Lissajous S portant la tension en voie 2 en fonction de la tension en voie 1.

Ainsi donc, la formule finale de mesure de la puissance devient :

$$P = 2\,000\,000 \times f \times C \times S \quad [61]$$

Et comme la puissance est égale à :

$$P = E \times f \quad [62]$$

Il vient :

$$E = 2\,000\,000 \times C \times S \quad [63]$$

A noter qu'il a été difficile de fixer une tension constante durant toute la manipulation, comme le montre la Figure 25. Cela a également eu une conséquence sur les densités d'énergie des traitements, qui n'ont pu être fixées de manière rigoureuse.

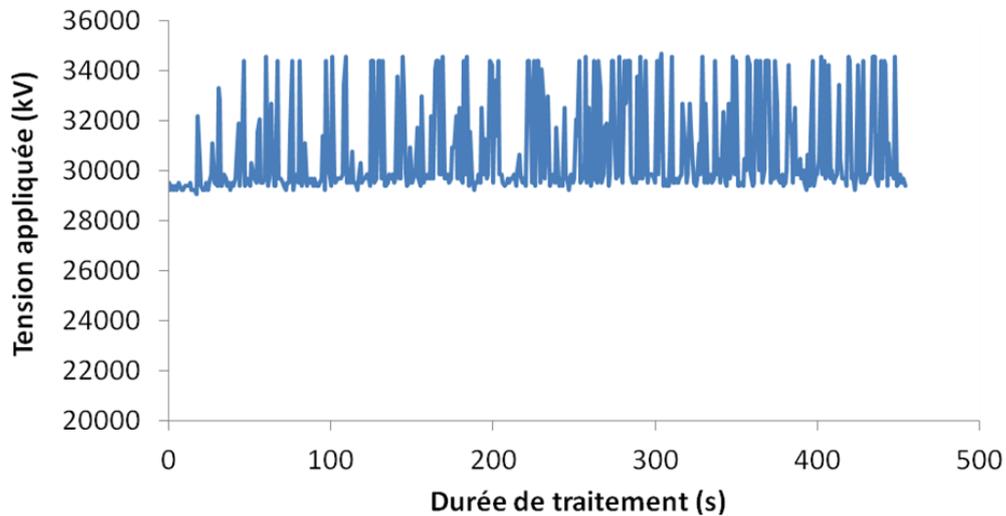


Figure 25. Variation de la tension au cours du temps

Cette variation de la tension survient uniquement lors des traitements en réacteur dynamique, non pas en réacteur pointe/plan (cf. description des réacteurs plasma dans la suite de ce chapitre). Cela pourrait être possiblement dû à la géométrie des électrodes. L'électrode cylindrique pourrait ainsi engendrer plus d'interférences électriques que l'électrode mono-pointe.

ii. Méthode des résistances en parallèle

Un second montage électrique est utilisé afin de visualiser les streamers de décharges. Celui-ci est présenté en Figure 26. Il est composé de deux résistances de 50 Hz placées en parallèle, soit une résistance équivalente de 25 Hz, car :

$$\frac{1}{R_{eq}} = \frac{1}{50} + \frac{1}{50} \quad [64]$$

Les résistances permettent d'observer visuellement les streamers sur l'écran de l'oscilloscope, car il n'y a plus de phénomène de stockage des charges, comme dans le cas des condensateurs, la contrepartie étant une perte de précision au niveau de la mesure.

Cette fois, aucune sonde diviseuse de tension n'est placée en voie 2.

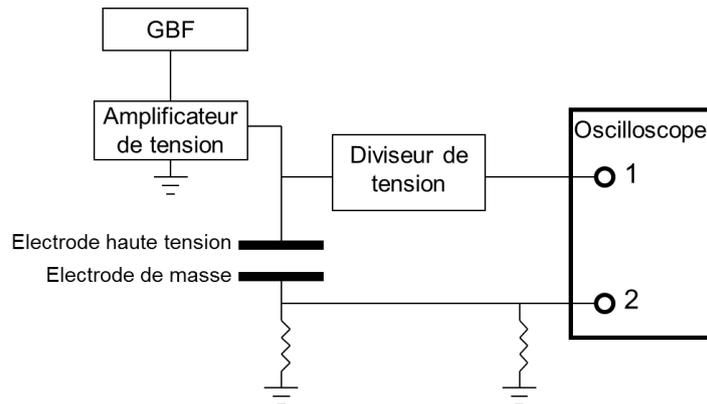


Figure 26. Schéma du montage électrique de mesure de l'énergie par les résistances en parallèle

La puissance de décharge est calculée par l'équation 55, sachant que i_2 est donnée par :

$$i_2 = \frac{u_2}{R_{eq}} \quad [65]$$

Ainsi donc, la puissance de décharge est calculée par :

$$P = \frac{2000}{25} \times f \int_0^T u_1(t) du_2 \quad [66]$$

B. Réacteurs utilisés

i. Traitements en réacteur fermé pointe/plan

Un premier réacteur pointe/plan a été conçu, permettant de travailler en atmosphère contrôlée. Ce réacteur est schématisé en Figure 27.

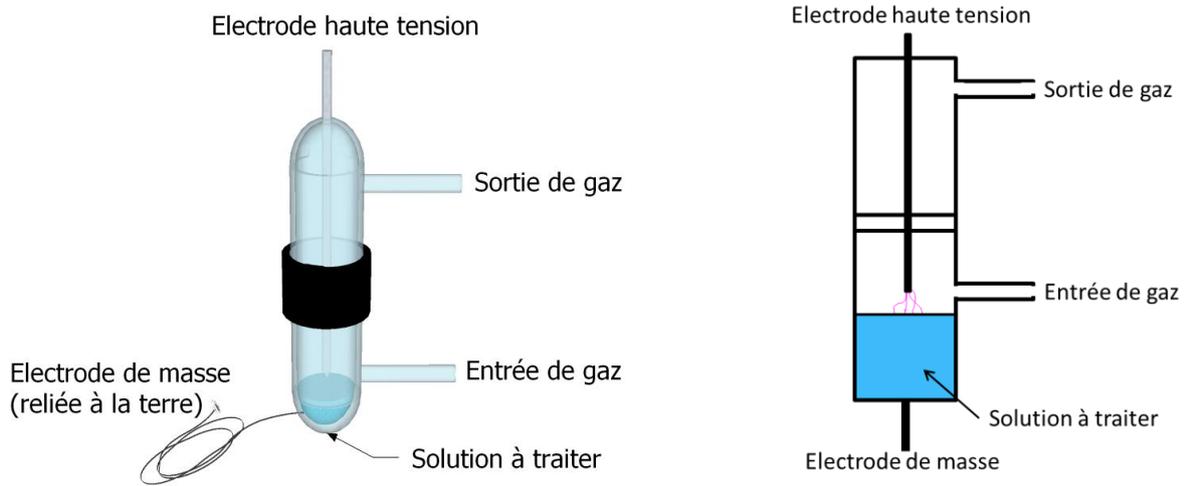


Figure 27. Schémas du réacteur pointe/plan

Le réacteur, de 170 mL est un cylindre en verre ($d_i = 3,4$ cm ; $d_e = 4,2$ cm, $l = 21,5$ cm) permettant la circulation d'un gaz. Le débit gazeux est contrôlé par un débitmètre à bille (Brooks R-2-15-AAA). Le volume de solution traitée est de 11 mL.

La décharge plasma est formée entre la pointe de l'électrode haute tension et la surface de la solution, en un faisceau.

La purge du réacteur (permettant de s'affranchir de l'air contenu initialement) est réalisée en faisant circuler le gaz de traitement pendant une durée déterminée par l'équation 67.

$$Q \times t = \frac{1}{k} \times V \times \ln \frac{C_i - C_0}{C_f - C_0} \quad [67]$$

Avec :

Q : débit gazeux ($150 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

t : durée de circulation du gaz

k : constante de mélangeage, estimée à 0,75

V : volume du réacteur (170 mL)

C_i : concentration initiale du polluant, l'azote ici (79 %)

C_0 : concentration de polluant dans le débit gazeux (0%)

C_f : concentration finale souhaitée du polluant (0,1 %)

Dans ces conditions, la durée nécessaire de balayage gazeux pour évacuer à moins de 0,1 % l'azote présent initialement dans le réacteur est de 10 minutes.

ii. Traitements en réacteur dynamique

Un second réacteur est développé, afin de réaliser des traitements en dynamique et en recirculation. Le schéma de ce réacteur est présenté en Figure 28.

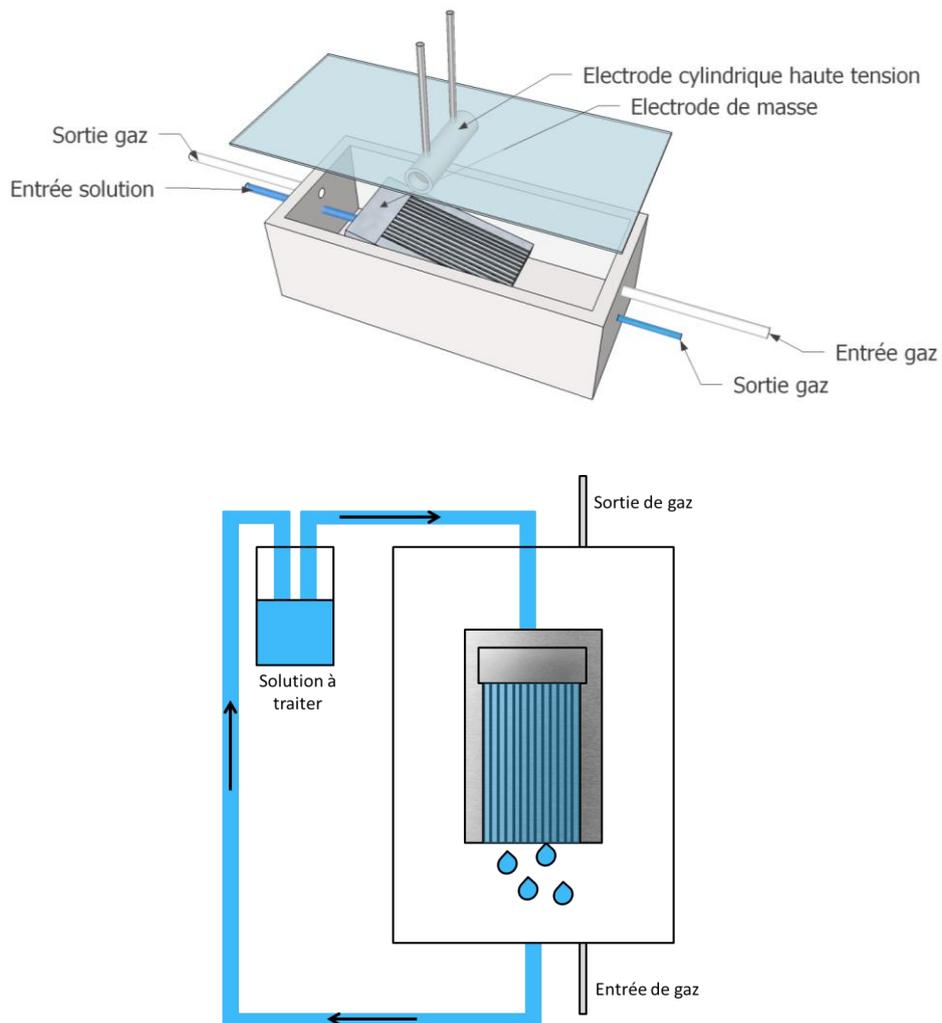


Figure 28. Schémas du réacteur dynamique

Le nouveau réacteur produit une Décharge à Barrière Diélectrique entre une électrode cylindrique et la plaque en inox sur laquelle circule la solution à traiter (donc sur un trait).

La plaque utilisée est constituée d'inox 316 L et est micro-structurée. Elle a été mise en forme par le LRGP (Nancy). En effet, elle est composée de canaux permettant à la solution de s'écouler sur toute la surface de la plaque, plutôt que de créer des chemins préférentiels. Elle est liée directement à la masse.

Les caractéristiques de la plaque sont présentées dans le Tableau 5.

Tableau 5. Caractéristiques de la plaque en inox 316L micro-structurée

Largeur	Longueur	Profondeur des canaux	Largeur des micro-canaux	Largeur des arêtes
7 cm	13 cm	200 μm	1000 μm	500 μm

Une photographie de la plaque micro-structurée est présentée en Figure 29.



Figure 29. Photographie de la plaque en inox micro-structurée

L'électrode haute tension est un cylindre de laiton de 1,0 cm de diamètre et de 5,0 cm de longueur entouré par un matériau diélectrique (alumine) de 0,2 cm d'épaisseur et 6,2 cm de longueur. Le diélectrique permet d'assurer l'homogénéité et la répartition des charges en surface des électrodes et d'empêcher toute transition à l'arc.

Une tension alternative a été appliquée pour contrer l'accumulation de charges à la surface du diélectrique. Les charges ainsi déposées lors d'une alternance sont évacuées lors de l'alternance suivante, évitant le claquage du diélectrique.

Les deux électrodes sont placées dans une boîte en téflon ($h = 5,5$ cm, $L = 30,9$ cm, $l = 10,3$ cm, $e = 1,0$ cm), recouverte par un capot en plexiglas plaquée contre le téflon avec des joints en caoutchouc, afin de pouvoir travailler dans un milieu hermétique.

La circulation de la solution à traiter est réalisée à l'aide d'une pompe péristaltique (de marque Filtron). Le circuit est fermé, c'est-à-dire qu'un volume fixe de solution (60 mL) passe en boucle dans le système. Un volume de solution passe donc plusieurs fois sous la décharge plasma.

Le débit gazeux est contrôlé par un débitmètre à bille (Brooks R-2-15-AAA).

En réacteur dynamique, de nombreuses sources de non-répétabilité viennent perturber les manipulations. L'écoulement du film d'eau sur la plaque pourrait être l'une des principales sources d'incertitudes. En effet, si l'écoulement n'est pas entièrement homogène sur la plaque, la décharge plasma et ses paramètres peuvent en être modifiés.

III. Catalyse

A. Générateur d'ozone

L'ozone étant un gaz de durée de vie relativement courte (à une température de 25 °C, la demi-vie de l'ozone dissous dans l'eau à pH 7 est de 15 minutes (121)), il ne peut être stocké en laboratoire, et doit donc être produit sur place.

Pour cela, un générateur d'ozone de marque Anseros (modèle : COM-AD-01) est utilisé. Le principe de fonctionnement repose sur la production d'une décharge électrique de type alternative (puissance maximale : 89 W) de type couronne dans un gaz (dans ce travail l'oxygène). La Figure 30 présente le principe de la formation d'ozone dans un gaz.

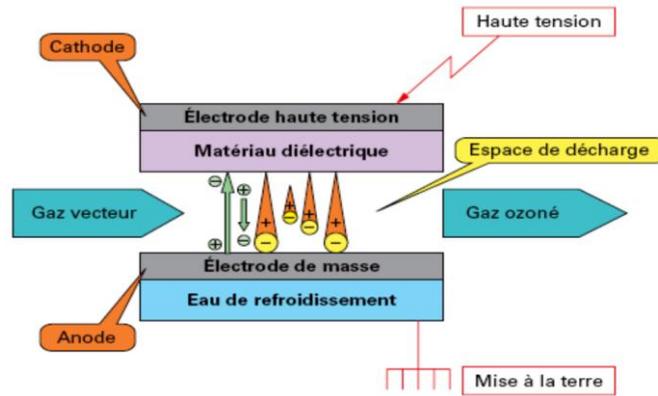


Figure 30. Schéma du principe de fonctionnement d'un générateur d'ozone (Source : techniques de l'ingénieur)

La puissance appliquée au gaz peut être modifiée, ce qui influe directement sur la concentration en ozone produit.

Par ailleurs, une augmentation du débit de gaz provoque une dilution de l'ozone formé, et donc une diminution de sa concentration.

B. Traitements en réacteur batch

Afin de tester l'efficacité catalytique de différentes poudres, le protocole schématisé en Figure 31 est mis en place.

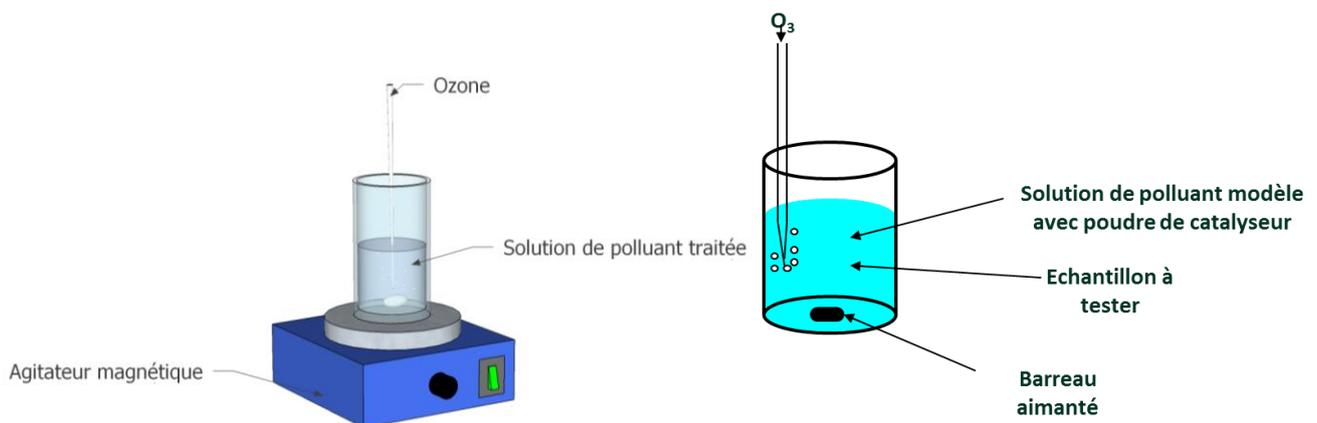


Figure 31. Schémas du montage expérimental de détermination de l'activité catalytique de poudres

Ce protocole permet la mise en contact de l'ozone, du polluant-modèle et du catalyseur.

L'ozone est produit grâce à un générateur d'ozone de marque Anseros fonctionnant par décharge plasma dans l'oxygène. L'ozone produit est bullé dans le réacteur ($h : 6 \text{ cm}$, $d_i : 2,55 \text{ cm}$, $d_e : 3 \text{ cm}$) avec un débit de $33 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (régulé par un débitmètre Brooks R-2-15-AAA) et une concentration gazeuse de $14,7 \text{ g}_{\text{O}_3}\cdot\text{Nm}^{-3}$, contrôlée par l'analyseur d'ozone décrit plus haut. La poudre de catalyseur à tester est mise en suspension dans 15 mL solution de polluant-modèle, et agitée grâce à un agitateur magnétique avec une vitesse de $600 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$. Les manipulations durent $1\text{h}30$.

La poudre d'alumine a une taille de grains de $3 \mu\text{m}$, d'après le fabricant. La nouvelle poudre de cobalt, quant à elle, possède des grains de diamètre compris entre 2 et $6 \mu\text{m}$, toujours d'après le fabricant.

En fin de traitement, la solution est prélevée puis filtrée avec un filtre de $0,45 \mu\text{m}$ de marque VWR. L'efficacité du traitement est évaluée en mesurant par HPLC la concentration du polluant-modèle, avant et après manipulation.

Pour les manipulations de vitesse de réaction, des prélèvements sont réalisés au cours de la manipulation. Pour ne pas faire varier trop fortement le volume total de la solution testée, de faibles volumes sont prélevés. Ainsi, les injections en HPLC nécessitent l'utilisation d'inserts réduisant le volume nécessaire à $200 \mu\text{L}$.

C. Traitements par la méthode du batch bottle point

Afin de tracer l'isotherme d'adsorption de poudres de catalyseur, la méthode du batch bottle point a été utilisée (122). La méthode consiste à mélanger dans des béchers scellés (avec du parafilm) 15 mL de solution de polluant-modèle de différentes concentrations avec différentes masses de la poudre de catalyseur à tester.

L'adsorption du polluant sur le catalyseur étant un phénomène rapide, comme montré dans le chapitre 5, le mélange obtenu est laissé en agitation (à $600 \text{ tours}\cdot\text{min}^{-1}$) durant 1 h . De cette manière, l'équilibre d'adsorption peut être atteint.

Les échantillons sont ensuite filtrés avec des filtres de $0,45 \mu\text{m}$ de porosité et de marque VWR puis analysés en HPLC afin de déterminer la quantité de polluant ayant disparu (adsorbée sur le catalyseur).

L'isotherme consiste à porter la quantité de polluant en surface du catalyseur en fonction de la concentration en polluant dans le bulk.

Afin de pouvoir utiliser une isotherme tracée avec une poudre de catalyseur pour une autre poudre du même catalyseur mais de taille de grains différente, l'isotherme tracée dans ce travail porte en abscisses la concentration en polluant dans le bulk par surface de catalyseur disponible.

La quantité de polluant en surface du catalyseur et la concentration en polluant dans le bulk par surface de catalyseur disponible sont calculées comme suit :

$$[\text{AP}]_{\text{bulk par surface}} = \frac{[\text{AP}]_{\text{après traitement}}}{\text{BET} \times m_{\text{catalyseur}}} \quad [68]$$

Avec :

$[\text{AP}]_{\text{bulk par surface}}$: concentration en acide pyruvique dans le bulk par surface de catalyseur disponible ($\text{mmol.L}^{-1}.\text{m}^{-2}$)

$[\text{AP}]_{\text{après traitement}}$: concentration en acide pyruvique en solution après traitement (mmol.L^{-1})

BET : surface spécifique de la poudre de catalyseur déterminée par la méthode BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)

$m_{\text{catalyseur}}$: masse de catalyseur introduite lors de l'expérience (g)

$$Q_{\text{AP par masse de catalyseur}} = \frac{([\text{AP}]_{\text{initiale}} - [\text{AP}]_{\text{après traitement}}) \times V_{\text{solution}}}{m_{\text{catalyseur}}} \quad [69]$$

Avec :

$Q_{\text{AP par masse de catalyseur}}$: quantité d'acide pyruvique par masse de catalyseur (mmol.g^{-1})

$[\text{AP}]_{\text{initiale}}$: concentration en acide pyruvique de la solution initiale

V_{solution} : volume de solution traitée (L)

IV. Méthodes d'analyse

A. Analyse de liquides

i. Chromatographies en phase liquide

La Chromatographie Liquide est une technique permettant la séparation, l'identification et le dosage de molécules.

Le mot chromatographie vient du grec ancien Khrôma qui signifie "couleur" et Graphein qui signifie "écrire". La Figure 32 reprend le principe de la chromatographie en phase liquide.

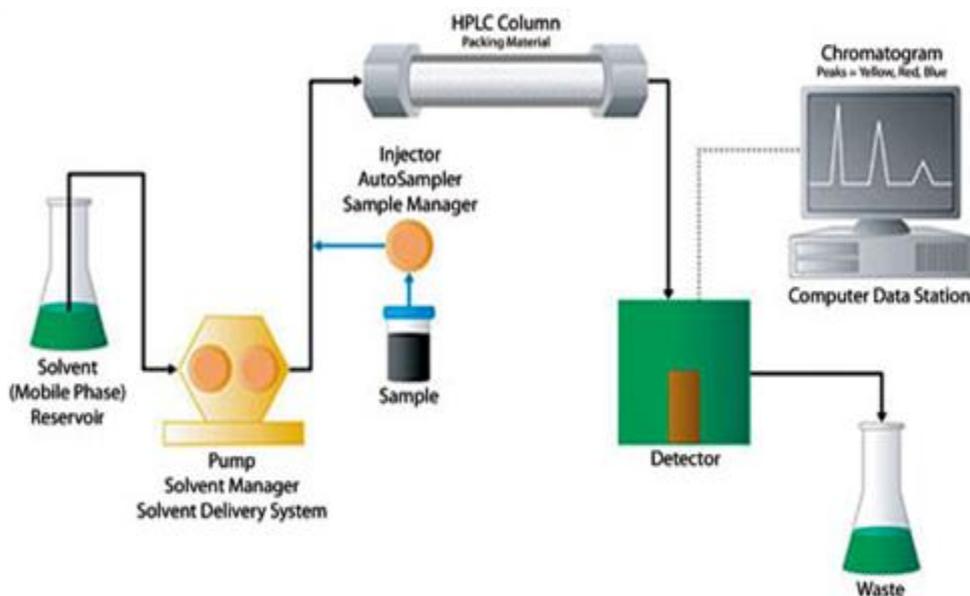


Figure 32. Schéma de principe de la chromatographie en phase liquide (source : Comsol)

La chromatographie consiste en l'entraînement d'un échantillon dissous par une phase mobile à travers une phase stationnaire.

La phase stationnaire retient plus ou moins les molécules présentes dans l'échantillon, selon l'intensité des forces d'interactions de faible énergie (Van der Waals, liaisons hydrogène, etc.) avec la phase stationnaire.

Le principe repose sur les vitesses d'éluion différentes des composants de l'échantillon, permettant de les séparer et de les identifier. Cette vitesse de séparation est fortement dépendante de la nature de la phase mobile et de la phase stationnaire.

L'identification des molécules séparées est souvent réalisée par comparaison avec des substances déjà connues dans l'échantillon ou par comparaison avec les résultats de l'analyse d'une solution-étalon.

Il existe différents types de chromatographie, selon la nature des phases mobiles et stationnaires ou selon les interactions mises en jeu. Plusieurs types de détecteurs peuvent également être utilisés.

1. Chromatographie ionique

La détermination des concentrations en ions nitrates (NO_3^-) et nitrites (NO_2^-) est réalisée par analyses en chromatographie ionique de marque Metrohm 883 Basic IC plus.

La chromatographie par échange ionique ou chromatographie ionique (CI) représente un sous-groupe de l'HPLC. Elle regroupe toutes les séparations rapides de chromatographie liquide d'ions sur des colonnes en couplage on-line avec un détecteur à cellule continu permettant détection et quantification.

La chromatographie par échange d'ions est dénommée de nos jours plus simplement chromatographie ionique.

La chromatographie par échange ionique est basée sur une réaction chimique se déroulant de manière stœchiométrique entre les ions d'une solution et une matière solide quelconque portant des groupes fonctionnels et ayant la propriété de fixer des ions grâce à des forces électrostatiques. Dans la chromatographie ionique anionique, les groupes fonctionnels sont des groupes ammonium quaternaires. Dans ce travail, la colonne utilisée (Metrosep A 250/4.0, longueur : 250 mm x 4 mm) contient une phase stationnaire composée d'alcool polyvinylique avec des groupes ammonium quaternaires, dont le diamètre des particules est égal à $9\mu\text{m}$.

Les processus d'échange ionique atteignent alors un état d'équilibre.

Les échangeurs ioniques sont normalement constitués de phases solides sur lesquelles des groupes ioniques sont fixés en surface. En raison des conditions d'électroneutralité, un contre-ion se trouve toujours à proximité des groupes fonctionnels. Le contre-ion provient en

principe de la phase mobile et est pour cette raison appelé ion éluant. L'éluant utilisé dans ce travail est constitué de Na_2CO_3 à $1,7 \text{ mmol.L}^{-1}$ et NaHCO_3 à $1,8 \text{ mmol.L}^{-1}$. De l'acide sulfurique à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ est utilisé pour la suppression chimique.

Le détecteur est un conductimètre, et le volume d'échantillon injecté est de $20 \mu\text{L}$.

Pour un débit de phase mobile de 1 mL.min^{-1} , le temps de rétention des nitrates est de 8,3 minutes et celui des ions nitrites de 6,4 minutes.

2. HPLC

La séparation des produits en HPLC repose sur leur affinité avec la phase mobile (éluant) ou la phase stationnaire (colonne) de l'appareil, selon leur polarité.

Il existe deux modes d'analyse :

- la chromatographie dite « normale » : la phase stationnaire est polaire. Les phases stationnaires polaires les plus utilisées sont constituées de gels de silice acides en raison de la présence à sa surface des groupes silanols (-OH).

- la chromatographie dite « inverse » : la phase stationnaire est apolaire, souvent constituée de chaînes alkyles à 8 ou 18 carbones au niveau des groupes silanols (-OH). Cela peut engendrer des interactions hydrophiles parasites néfastes pour la reproductibilité des injections. L'ajout à la surface de la silice d'une fonction méthyle permet de « piéger » les fonctions silanols sous forme (Si-O-CH_3). Les phases apolaires nécessitent des éluants polaires (acétonitrile, eau, etc.). Dans ce cas, les composés polaires seront élués en premier.

L'HPLC est sensible à des concentrations de produits de 1 à $10 \mu\text{g.mL}^{-1}$. L'appareil utilisé dans ce travail est de marque Varian et permet de doser les acides acétique et pyruvique des solutions traitées. La phase mobile est de l'eau acidifiée par 0,1 % d'acide orthophosphorique. La colonne est une Supelcogel H pour acides organiques ($4,6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$) constituée de particules de polystyrène sulfoné et divinylbenzène de $9 \mu\text{m}$ de diamètre.

Le programme d'injection est isocratique avec un débit d'éluant de $0,1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et un volume injecté de $20 \text{ }\mu\text{L}$. Les injections sont réalisées à l'aide d'un injecteur automatique de marque Jasco. Lorsque le volume d'échantillon à injecter est trop faible pour pouvoir être prélevé par l'injecteur automatique, des inserts sont utilisés. Ces derniers permettent de diminuer le volume nécessaire de solution pour que l'aiguille de l'injecteur automatique atteigne la solution. Le détecteur est une lampe UV et la longueur d'onde de détection utilisée est de 210 nm .

Une vérification de la linéarité de l'intensité du signal en fonction de la concentration en acides acétique et pyruvique a été effectuée. Une fois assuré de cette linéarité, chaque échantillon traité est injecté en même temps que l'échantillon initial utilisé. La dégradation en polluant-modèle se calcule alors par un simple produit en croix.

3. Mesures de pH

Le suivi du pH des solutions traitées est réalisé avec un pH-mètre de marque Mettler Toledo (Seven Easy, électrode Inlab 418). Il permet de vérifier s'il y a eu acidification ou basification de la solution au cours du traitement, sachant qu'une acidification peut résulter d'une décharge plasma en présence d'azote, menant à la formation d'acides nitrique et nitreux, comme expliqué dans le chapitre 3.

ii. Mesure du Carbone Organique Dissous (COD)

Les mesures de COD sont réalisées à l'aide d'un COT-mètre de marque Shimadzu (TOC 5000A). Dans ce travail, elles ont été réalisées au laboratoire Bioemco situé sur le campus de Jussieu, par Emmanuel Aubry.

Il faut distinguer le carbone organique total du carbone organique dissous (COD) et du carbone inorganique, correspondant aux carbonates ou hydrogénocarbonates (selon le pH de la solution).

L'analyse du carbone organique dissous se décompose en plusieurs étapes :

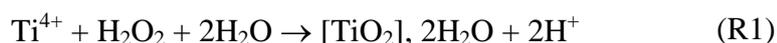
- une acidification de l'échantillon avec de l'acide chlorhydrique pour atteindre un pH inférieur à 2, puis une purge avec de l'air Alphagaz 1 permettant d'éliminer le CO₂ formé. L'échantillon contient alors seulement le carbone organique dissous non purgeable.
- Un volume de 7 mL de solution est nécessaire, sachant que le volume injecté est de 26 µL. En effet, le reste de la solution est utilisé pour le rinçage de la seringue entre les différentes injections. L'échantillon passe ensuite dans un four à 680 °C contenant un catalyseur de platine. Le carbone est oxydé pour former du CO₂ qui est entraîné par un gaz vecteur (même air alphagaz 1 que le gaz de purge, passant au préalable sur un piège à CO₂ pour obtenir une pureté plus élevée) dans un circuit permettant d'éliminer la vapeur d'eau par condensation et les halogènes grâce à un piège contenant du cuivre. Le gaz entre ensuite dans un détecteur infrarouge qui mesure l'intensité du signal de CO₂ à la longueur d'onde de 4,26 µm, ce qui permet, grâce à une courbe d'étalonnage, de calculer la concentration massique en carbone dans l'échantillon.

iii. Détection de H₂O₂

Afin de détecter et quantifier le peroxyde d'hydrogène issu des traitements, des kits commerciaux de marque Spectroquant sont utilisés. Ils permettent une mesure de H₂O₂ dans la gamme de 2 à 20 mg.L⁻¹.

Un kit consiste en un tube contenant de l'acide sulfurique et un ester de l'acide titanique. En effet le peroxyde d'hydrogène forme avec ce réactif des acides peroxotitaniques de couleur jaune dont la quantité peut être mesurée par spectrophotométrie à 411 nm.

La réaction mise en jeu est la suivante :



Le protocole consiste à introduire dans un tube 10 mL de la solution à analyser. Après agitation, la coloration en jaune (411 nm) se produit. Une mesure de l'absorbance est alors réalisée avec un spectromètre UV Uvikon 8600 de marque Kontron Instruments.

Une gamme d'étalonnage réalisée entre 2 et 20 mg.L⁻¹ permet de calculer la concentration en H₂O₂ correspondant à la solution analysée.

B. Analyse des gaz

i. Analyseur d'ozone gazeux

Un dosage de la concentration en ozone est réalisé, en sortie de réacteur plasma, afin de connaître la quantité d'ozone formé, mais également lors des manipulations d'ozonation catalytique, afin de contrôler la concentration en ozone entrant dans le réacteur.

L'analyseur d'ozone utilisé est un analyseur GM-6000-PRO de marque Anseros.

Le principe de mesure est basé sur l'adsorption de radiation UV par l'ozone.

Deux cuves laissant passer les UV sont utilisées : une cuve de référence et une cuve dans laquelle passe le gaz à analyser. Les cuves sont en quartz, de manière à ne pas absorber le rayonnement UV émis. La cuve de référence sert à faire passer toute la radiation UV produite, tandis que l'autre cuve permet à l'ozone présent dans le gaz à analyser d'absorber une partie de la radiation UV. La concentration en ozone peut ensuite être calculée par la loi de Beer-Lambert. Une lampe UV basse pression à vapeur de mercure fournit une radiation UV fixée à 253,7 nm, le maximum d'absorption de l'ozone. La Figure 33 propose une représentation de l'analyseur d'ozone.

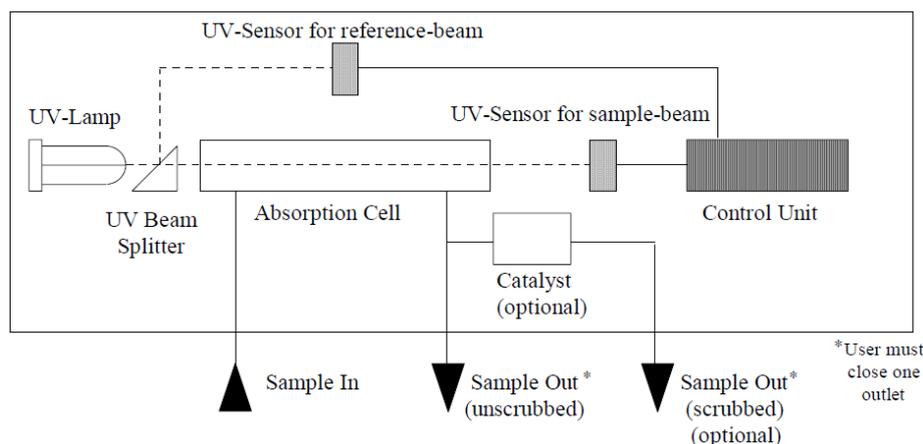


Figure 33. Schéma du principe de fonctionnement de l'analyseur d'ozone (Source : manuel d'utilisation de l'analyseur d'ozone GM PRO E)

Les manipulations peuvent commencer 20 minutes après avoir allumé l'appareil, afin que la lampe UV ait le temps de se mettre à température stable.

Au cours des mesures, l'appareil engagera de lui-même des auto-zéros, soit à intervalle donné (6 heures), soit si la variation de température avec la température du dernier auto-zéro dépasse 4 °C.

La sortie de gaz est munie d'un catalyseur permettant de s'affranchir de l'ozone présent dans le gaz analysé.

ii. SPME GC-FID

Des traitements sur du phénol ont été réalisés, afin de déterminer des paramètres nécessaires pour la modélisation du procédé. Le phénol est dosé par Micro-Extraction en Phase Solide couplée à une chromatographie gazeuse utilisant un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID Varian 430). La chromatographie en phase gazeuse est similaire à la chromatographie en phase liquide, puisqu'elle permet la séparation, l'identification et la quantification des espèces en présence. Cette séparation est rendue possible par la différence de température d'ébullition des espèces et leur polarité.

La Micro-Extraction sur Phase Solide (SPME) est une technique d'extraction gaz/liquide ou liquide/solide schématisée en Figure 34.

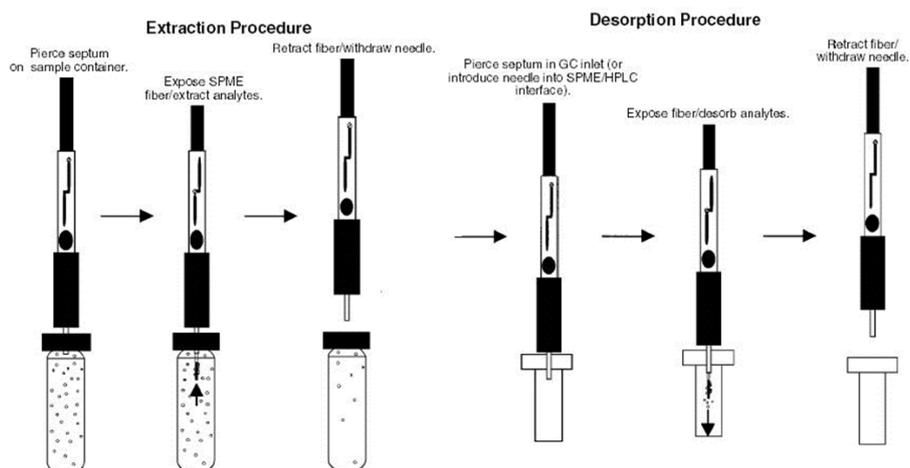


Figure 34. Schéma de principe de la Micro-Extraction sur Phase Solide (Source : Journal of the American Institute for Conservation)

La méthode d'injection nécessite un faible volume d'échantillon et se décompose en deux étapes :

- une étape d'extraction, basée sur l'équilibre de partage entre une phase solide et une phase gazeuse ou liquide. La phase solide est une fibre d'extraction SPME (Supelco polyacrylate/85) plongée dans la solution de phénol à analyser. La fibre est plongée dans la solution durant 30 minutes, temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de partage

- une désorption thermique des solutés adsorbés réalisée par une montée en température de la fibre SPME. La fibre est en effet placée dans le port d'injection du chromatographe en phase gazeuse à 185 °C.

Les espèces désorbées sont ensuite envoyées grâce à un gaz vecteur (hélium, débit : 4 mL.min⁻¹) dans la colonne capillaire CP-sil 8 légèrement polaire (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). Le programme de température du four est le suivant :

Température initiale : 50 °C

Gradient de température : 15 °C.min⁻¹

Température finale : 185 °C

Stabilisation : 5 min

Soit un run total de 14 minutes.

Une fois passées dans la colonne, les espèces arrivent au détecteur FID. La température y est de 350 °C et les gaz utilisés sont l'hélium (28 mL.min⁻¹), l'hydrogène (30 mL.min⁻¹) et l'air (300 mL.min⁻¹).

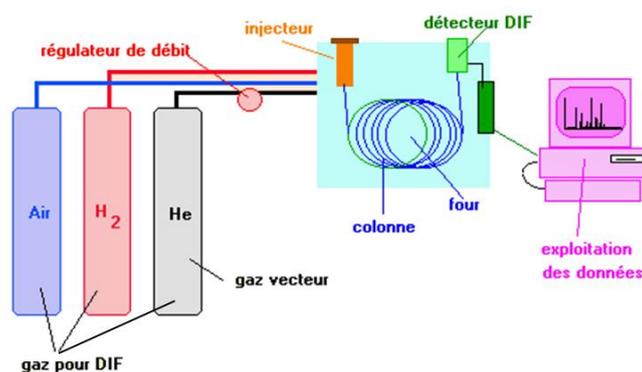


Figure 35. Schéma de l'appareillage de chromatographie en phase gazeuse (Source : ministère de la culture et de la communication)

La détection par ionisation de flamme (DIF ou FID en anglais) consiste à brûler les composés analysés dans une flamme air-hydrogène. Une électrode collecte les ions carbonés formés qui génèrent un courant d'ionisation. Après amplification, un signal proportionnel au débit massique du soluté est obtenu.

iii. Spectroscopie optique d'émission

Des mesures de spectroscopie optique d'émission sont menées pour caractériser les espèces présentes dans le réacteur, tout particulièrement les radicaux hydroxyles excités HO^{*}. Cette technique permet d'identifier les espèces présentes en raison de leur spectre d'émission optique spécifique de désexcitation.

En effet, si une espèce à un niveau d'énergie donné E_n entre en collision avec un électron, la molécule passe à un état d'énergie excité E_{n+2} . Lorsque la molécule se désexcite à un niveau d'énergie plus faible, E_{n+1} , elle émet un photon $h\nu$ de longueur d'onde :

$$\lambda = \frac{hc}{E_{n+2} - E_{n+1}} \quad [70]$$

Avec :

h : constante de Planck ($4,13 \cdot 10^{-15}$ eV.s)

C : célérité de la lumière ($3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹)

La Figure 36 schématise le phénomène.

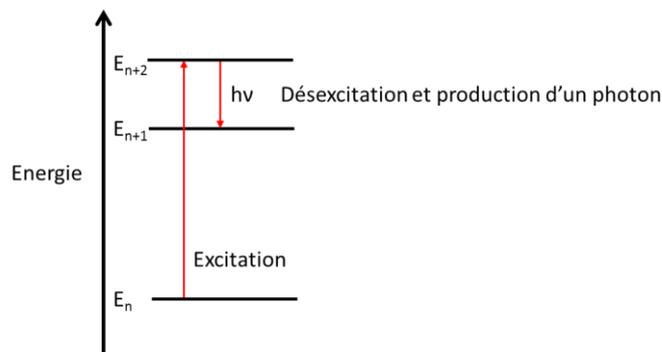


Figure 36. Schéma du principe de la spectroscopie optique d'émission

Le rayonnement produit par la décharge plasma est capté par une fibre optique qui le transmet à un spectroscope muni d'une caméra CCD. Les informations sont transmises à l'ordinateur pilotant l'appareil, grâce au logiciel WinSpec32.

L'appareil utilisé est un SpectraPro 2750 0,75 m triple grating monochromator de la compagnie Acton Research Corporation. Pour les mesures, les réseaux de 1200 et 3600 sont utilisés. L'ouverture de fente varie entre 10 et 100 μm , tandis que 150 accumulations de 800 ms sont réalisées.

iv. Caractérisations par caméra ICCD

Des observations du plasma obtenu dans différentes atmosphères ont été réalisées grâce à une caméra iCCD PI-MAX 2 de la marque Princeton Instruments. Le professeur Xavier Duten de l'université de Villeneuve a eu l'amabilité de venir au LGPPTS réaliser les prises de vue présentées dans ce travail.

ICCD signifie « Intensified Charge Coupling Device ». Une caméra ICCD est composée d'un capteur CCD et d'un tube chargé d'amplifier le signal mesuré.

Le capteur CCD est une grille de pixels. Chaque pixel est un semi-conducteur chargé de convertir les photons en un stock de charges.

Le tube intensificateur est chargé d'amplifier l'intensité du signal incident.

Afin d'améliorer le signal, des accumulations peuvent être réalisées. Ces accumulations doivent être définies de manière à améliorer l'intensité du signal sans le saturer.

La durée d'une acquisition doit être optimisée : plus celle-ci est petite, moins il y a accumulation de bruit par rapport au signal utile.

Une caméra ICCD nécessite un déclencheur pour démarrer les acquisitions. Cela permet de prendre des images à un instant précis. Il a été choisi de démarrer les acquisitions au début des alternances positives.

C. Analyse des solides

i. Microscopie optique

La microscopie optique permet de visualiser des objets ou des détails invisibles pour nos yeux car la résolution est trop faible. Le microscope utilisé dans ce travail est de marque Jenavert, fonctionnant avec une caméra de marque Jenoptik Germany, modèle ProgRes C10 plus.

Le microscope optique utilise la lumière. Il est doté de deux lentilles qui permettent d'observer une image agrandie de l'échantillon :

- l'objectif : permet d'agrandir l'objet que l'on souhaite observer (plusieurs grossissements existent) ;
- l'oculaire : permet que les rayons arrivent à l'œil de manière parallèle, ce qui permet à l'œil de se reposer.

La Figure 37 présente une schématisation d'un microscope électronique classique.

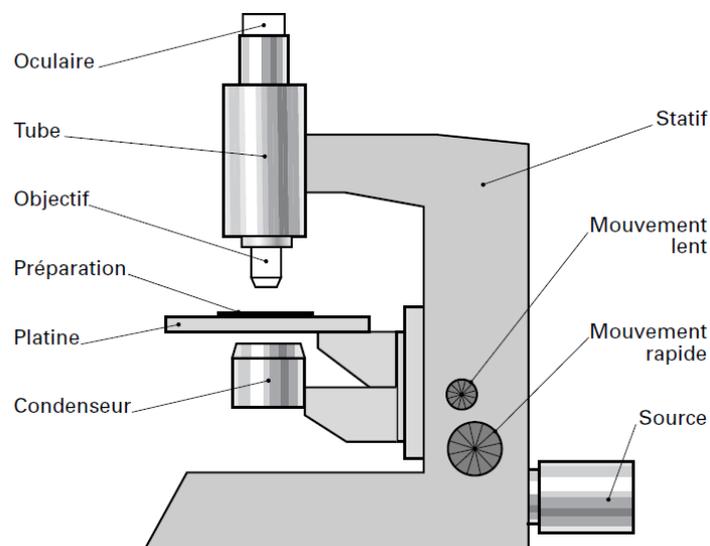


Figure 37. Schéma d'un microscope optique (Source : Techniques de l'ingénieur – Microscopie optique)

Le diaphragme permet de régler la quantité de lumière, tandis que des molettes permettent d'affiner l'observation de l'échantillon placé sur la platine porte-échantillon.

Le microscope optique fonctionnant à l'aide de lumière visible ou proche infrarouge et ultraviolet sera donc limité aux longueurs d'onde comprises entre 0,22 et 1,7 μm . Lorsque la longueur d'onde ne se situe pas dans le visible, l'émulsion photographique, l'écran fluorescent, le convertisseur d'image électronique ou autres peuvent être utilisés pour de visualiser une image.

ii. Microscope électronique en transmission

Un microscope électronique en transmission JEOL JEM 100CX II est utilisé pour la caractérisation d'une poudre de catalyseur. Les images sont obtenues par une caméra numérique KeenView et le logiciel ITEM. La résolution de l'image est de 1376 x 1032 pixels. La source est un filament de tungstène et la tension d'accélération est de 100kV.

Les clichés ont été pris par Patricia Beaunier, du service de microscopie électronique situé sur le campus de Jussieu.

Le principe d'un tel microscope repose sur la condensation d'électrons sur une partie de l'échantillon à analyser (de l'ordre de quelques nanomètres au dixième de millimètre).

Les électrons interagissent avec la matière traversée, ce qui permet à une lentille magnétique d'en former une image. Les électrons sont captés par un jeu de lentilles, ce qui a pour effet d'agrandir l'image de l'échantillon.

L'apport des microscopes électroniques en transmission par rapport aux microscopes optiques provient de la longueur d'onde de l'électron accéléré (environ 1 picomètre) par rapport à la longueur d'onde des photons de la lumière visible (de 500 à 800 nm) dans les microscopes optiques. Cela permet d'observer des objets de dimensions beaucoup plus faibles.

iii. Diffraction des rayons X

La caractérisation des poudres de catalyseur utilisées est menée entre autres par des analyses de diffraction des rayons X de marque Panalytical Inc. Modèle X'Pert Pro PW30420-Pro au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris. Les manipulations ont été réalisées par le Dr. Houssam Fakhouri.

La technique consiste à envoyer un rayon X monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 1,5418$ Å définie sur l'échantillon à étudier. L'angle d'incidence sur l'échantillon à analyser est noté θ .

Le rayon incident est réfléchi par les plans réticulaires $\{hkl\}$ qui sont séparés par une distance inter-réticulaire d .

La diffraction obtenue respecte la loi de Bragg :

$$2 \times d\{hkl\} \times \sin\theta = n\lambda \quad [71]$$

n étant un nombre entier.

Le principe de la diffraction des rayons X est présenté en Figure 38.

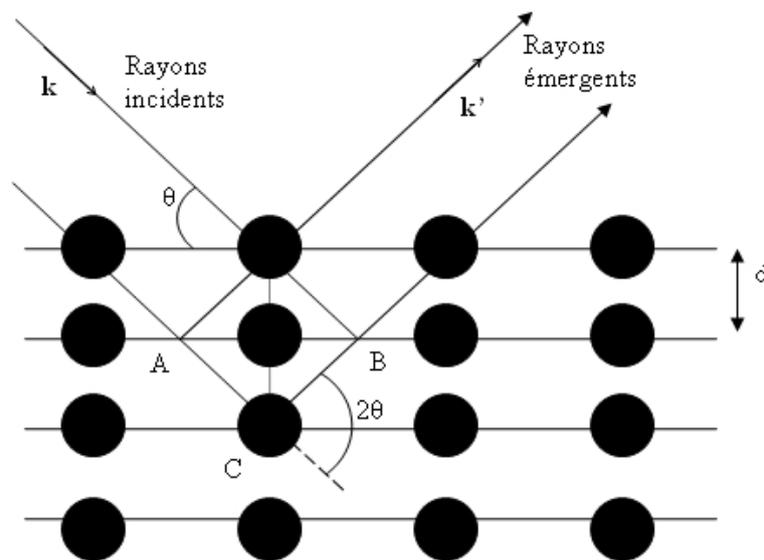


Figure 38. Principe de la diffraction des rayons X (Source : ENS de Lyon)

La manipulation consiste à fixer la longueur d'onde du rayon monochromatique et à faire varier l'angle d'incidence. Les diffractogrammes obtenus portent l'intensité des pics de diffraction en fonction de l'angle de déviation 2θ .

iv. BET

La caractérisation des poudres de catalyseur passe par la détermination de leur surface spécifique. La surface spécifique est à différencier de la surface géométrique, car cette dernière ne prend pas en compte la porosité du matériau étudié. En fait, la surface spécifique représente la surface totale disponible sur laquelle peut s'adsorber une espèce. Les manipulations ont été réalisées à l'Institut Jean le Rond d'Alembert situé à Saint-Cyr l'école. L'appareil est un analyseur de sorption volumétrique de marque BELSORP.

La surface spécifique est mesurée par la méthode BET, du nom de ses inventeurs Brunauer, Emmet et Teller. Cette méthode consiste à mesurer le volume d'un gaz adsorbé (l'azote dans ce travail) à la surface d'un solide ou d'un liquide et ainsi d'en déterminer la surface spécifique en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Elle est basée sur un modèle cinétique du procédé d'adsorption proposé par Langmuir initialement, qui considère la surface d'un solide comme un réseau de sites d'adsorption.

La théorie, valable pour les adsorptions monocouches et multicouches, repose sur les hypothèses suivantes :

- les molécules de gaz s'adsorbent physiquement sur un solide en couches infinies ;
- il n'y a pas d'interaction entre chaque couche d'adsorption ;
- la théorie de Langmuir peut s'appliquer à chaque couche.

L'échantillon à analyser est tout d'abord dégazé sous vide et à 120 °C puis l'azote est injecté dans le réacteur contenant l'échantillon, permettant son adsorption et désorption.

L'équation BET est la suivante :

$$\frac{1}{v \left[\left(\frac{p_0}{p} \right) - 1 \right]} = \frac{c - 1}{v_m c} \left(\frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{v_m c} \quad [72]$$

Avec :

v : quantité de gaz adsorbée

p : pression à l'équilibre des espèces adsorbées à la température d'adsorption

p_0 : pression de saturation des espèces adsorbées à la température d'adsorption

v_m : quantité de gaz adsorbée en monocouche

c : constante BET

Sachant que :

$$c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad [73]$$

Avec :

E_1 : chaleur d'adsorption de la première couche

E_L : chaleur d'adsorption de la seconde couche et des couches suivantes, égale à la chaleur de liquéfaction

L'équation 72 est l'équation d'un isotherme, et permet de tracer $1/v[(p_0/p)-1]$ en fonction de p/p_0 , linéaire si $0,05 < p/p_0 < 0,35$.

La pente de la droite obtenue et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer la quantité de gaz adsorbée et la constante BET, appelée c :

$$v_m = \frac{1}{A + o.o.} \quad [74]$$

$$c = 1 + \frac{A}{o.o.} \quad [75]$$

Avec :

A : pente de la droite de l'isotherme

$o.o.$: ordonnée à l'origine de la droite de l'isotherme

Le calcul des surfaces totale et spécifique est mené de la manière suivante :

$$S_{\text{totale}} = \frac{v_m \times N \times s}{V} \quad [76]$$

$$S_{\text{BET}} = \frac{S_{\text{total}}}{a} \quad [77]$$

Avec :

N : nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23}$)

s : surface d'adsorption des espèces

V : volume molaire du gaz adsorbé

a : masse d'adsorbant

V. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, le choix des polluants utilisés, les acides acétique et pyruvique, a été expliqué, tandis que les différents réacteurs et manipulations réalisées concernant les traitements plasma, mais également catalytiques, ont été décrits. Les méthodes analytiques utilisées pour les liquides, gaz et solides ont été détaillées.

Le chapitre suivant concerne les traitements d'acide acétique réalisés par décharge plasma.

Chapitre 3

Etude paramétrique du traitement d'acide acétique dans deux réacteurs à atmosphère contrôlée : réacteur pointe/plan et réacteur dynamique

« Je crois que l'avenir de l'humanité est dans le progrès de
la raison par la science. »

Émile Zola
Le docteur Pascal

Chapitre 3 : Etude paramétrique du traitement d'acide acétique dans deux réacteurs à atmosphère contrôlée : réacteur pointe/plan et réacteur dynamique

Ce chapitre vise à étudier la possibilité de dégrader l'acide acétique, polluant-modèle choisi dans cette étude, par décharge plasma. Un premier réacteur pointe/plan a été mis en place et étudié. Celui-ci permet de travailler en atmosphère contrôlée sans circulation de la solution traitée, ce qui simplifie le montage et les sources d'erreur. Suite aux résultats encourageants obtenus dans ce premier réacteur, un second réacteur a été testé. Il permet également de travailler en atmosphère contrôlée, mais cette fois la solution traitée circule en film continu sur une plaque micro-structurée. De plus gros volumes de solution peuvent être traités, et la surface de contact entre plasma et solution y est plus importante.

I. Réacteur pointe/plan de traitement de l'eau en dispositif statique

A. Caractérisation de la décharge plasma

Avant de réaliser des traitements de solutions polluées artificiellement, il est nécessaire de caractériser la décharge plasma créée dans le réacteur pointe/plan décrit dans le chapitre précédent.

Pour cela, une caractérisation électrique, des mesures en spectroscopie optique d'émission ainsi que des observations par caméra ICCD ont été réalisées dans les différentes atmosphères gazeuses utilisées pour les traitements : oxygène, argon, azote.

i. Caractérisation électrique

La caractérisation électrique des décharges obtenues a été réalisée dans les gaz purs et dans des mélanges argon/oxygène et azote/oxygène. Les paramètres de décharge étaient les suivants : tension pic à pic de 34 kV et fréquence de 500 Hz. La puissance de la décharge dans les différentes atmosphères testées est donnée dans le Tableau 6.

Tableau 6. Puissance de la décharge ($U_{pp} = 34 \text{ kV}$, $f = 500 \text{ Hz}$)

Gaz	P (W)
N ₂	2,4 ± 0,3
N ₂ /O ₂ 80/20	2,3 ± 0,3
N ₂ /O ₂ 50/50	3 ± 0,3
O ₂	3,5 ± 0,3
O ₂ /Ar 80/20	3,2 ± 0,3
O ₂ /Ar 50/50	1,9 ± 0,3
O ₂ /Ar 20/80	1,3 ± 0,3
Ar	0,9 ± 0,3

Les résultats présentés dans le Tableau 6 montrent que plus l'argon est en quantité importante dans le mélange gazeux, plus la puissance injectée est faible.

Les traitements dans l'oxygène et dans l'azote présentent des valeurs de puissance injectée proches. Toutefois, les puissances obtenues dans l'oxygène sont plus élevées que celles dans l'azote. Ces différences de puissance injectée peuvent être expliquées par la capacité des gaz à transmettre l'énergie à la solution. En effet, l'oxygène et l'azote sont des gaz moléculaires, tandis que l'argon est un gaz atomique. Pour les mêmes paramètres de décharge (tension, fréquence), plus d'électrons seront produits dans des gaz moléculaires en raison de leur potentiel d'ionisation plus faible (l'énergie de première ionisation du dioxygène est de 12,1 eV, contre 15,6 eV pour le diazote et 15,8 eV pour l'argon) permettant ainsi un transfert d'énergie plus élevé. La différence observée entre oxygène et azote est due à l'énergie de liaison de O₂ et de N₂ : la double liaison du dioxygène est plus facilement cassable que la triple liaison de l'azote.

Dans le cas de l'oxygène, la puissance de la décharge a été mesurée pour différentes valeurs de fréquence. Le Tableau 7 recense les énergies par période E obtenues pour les traitements à différentes fréquences f, ainsi que les valeurs de puissance injectées. La relation existant entre puissance et fréquence est donnée dans l'équation 78.

$$P = E \cdot f \quad [78]$$

Tableau 7. Energie par période et puissance injectée à différentes fréquences

Fréquence (Hz)	E (mJ)	P (W)
500 ± 10	7,4 ± 0,5	3,7 ± 0,3
750 ± 10	7,6 ± 0,5	5,7 ± 0,5
1000 ± 10	7,1 ± 0,5	7,1 ± 0,6

Les résultats indiquent que l'énergie injectée par période E ne dépend pas de la fréquence du signal de tension appliqué. Par conséquent, on observe que la puissance est proportionnelle à la fréquence (cf. équation 78).

ii. Spectroscopie optique d'émission

Des mesures de spectroscopie optique d'émission ont été réalisées dans différentes compositions gazeuses, de manière à caractériser de manière semi-quantitative la production de HO^{*} excités (notés HO^{**}).

1. Gaz purs

La Figure 39 présente les spectres obtenus dans l'azote, l'argon et l'oxygène purs. Il est clair d'après la figure que plus de HO^{**} sont observés dans l'argon pur. En revanche, très peu sont détectés dans l'azote et l'oxygène. Les radicaux HO^{*} dans l'état fondamental peuvent être excités par Ar^{*}, O₂^{*} et N₂^{*}, par exemple, pour former HO^{**}.

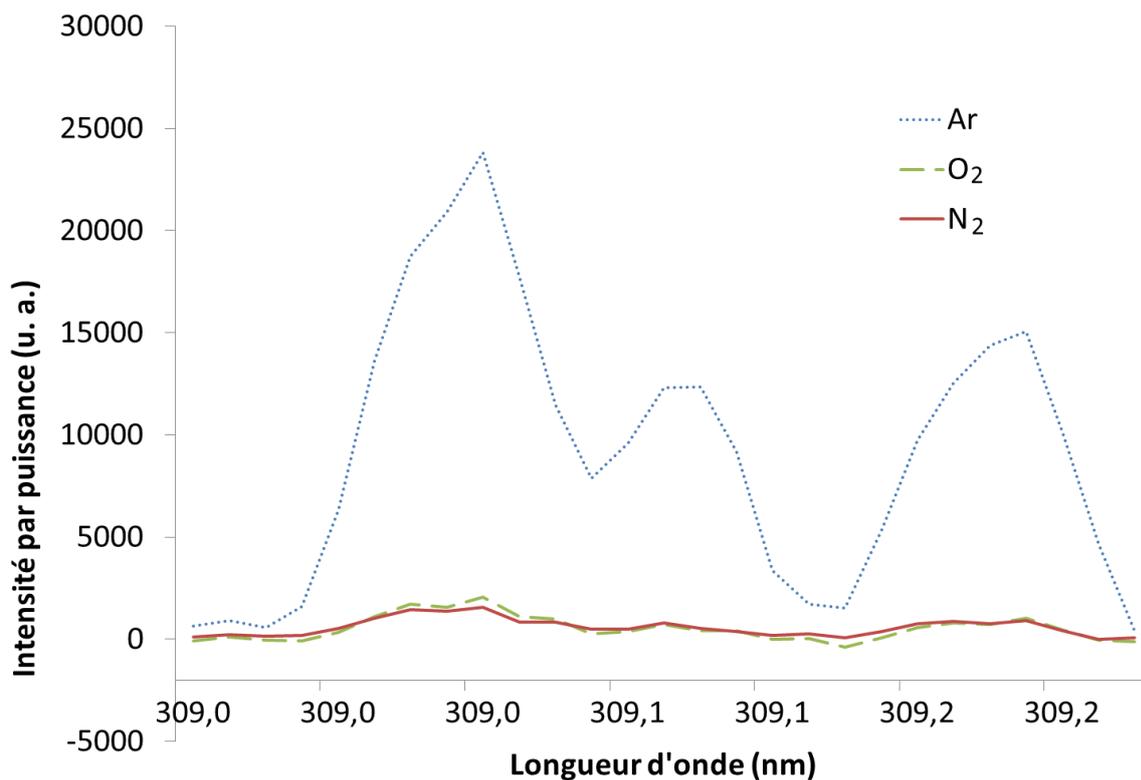


Figure 39. Spectres optiques d'émission de HO· dans la région de 309 nm dans l'argon, l'azote et l'oxygène (800 ms, 150 accumulations) - intensité divisée par la puissance de la décharge pour chaque milieu gazeux

Les résultats indiquent une forte concentration de radicaux hydroxyles excités lorsque l'argon est utilisé. Dans l'azote et l'oxygène en revanche, ces concentrations sont très faibles. L'interprétation de ces résultats doit se faire avec un certain recul : en effet, la spectroscopie optique d'émission permet d'observer uniquement les radicaux excités, et non à l'état fondamental. Ainsi, l'absence de radicaux hydroxyles excités dans l'oxygène et l'azote n'est pas une preuve de l'absence de radicaux hydroxyles à l'état fondamental dans ces gaz. Matsui et al. sont arrivés à la conclusion, en comparant leurs résultats expérimentaux à des calculs numériques, que les radicaux hydroxyles impliqués dans la dégradation des polluants, se trouvent à l'état fondamental (59). Des mesures en LIF (Laser Induced Fluorescence) permettraient de déterminer la présence ou non de radicaux hydroxyles dans les différentes atmosphères, que ces derniers soient dans un état excité ou non. Ono et al. ont ainsi mis en avant par LIF la présence de radicaux hydroxyles formés dans l'air, pour des arcs pulsés ou des streamers pulsés, ce qui tend à confirmer que l'azote et l'oxygène mènent bien à la formation de ces radicaux (123) (124).

Il ressort toutefois des travaux de synthèse de Bruggeman et al. (125), qui ont établi une vue d'ensemble des quantités de radicaux hydroxyles produits selon les procédés plasma mis en place, que la composition du gaz a une influence importante sur la formation des radicaux hydroxyles et que dans l'argon, la formation de métastables favoriserait la production de HO^{*}.

2. Mélanges argon/oxygène

La Figure 40 présente les HO^{*} observés dans différents rapports Ar/O₂. Les intensités obtenues sont divisées par la puissance mise en jeu dans chaque traitement, afin de prendre en compte la quantité d'énergie apportée sur la formation des espèces observées. Les résultats indiquent que, de manière générale, l'argon a un effet bénéfique sur la concentration des radicaux hydroxyles excités. Cependant, le pic le plus intense est observé pour un rapport Ar/O₂ de 80/20, et non pas dans l'argon pur.

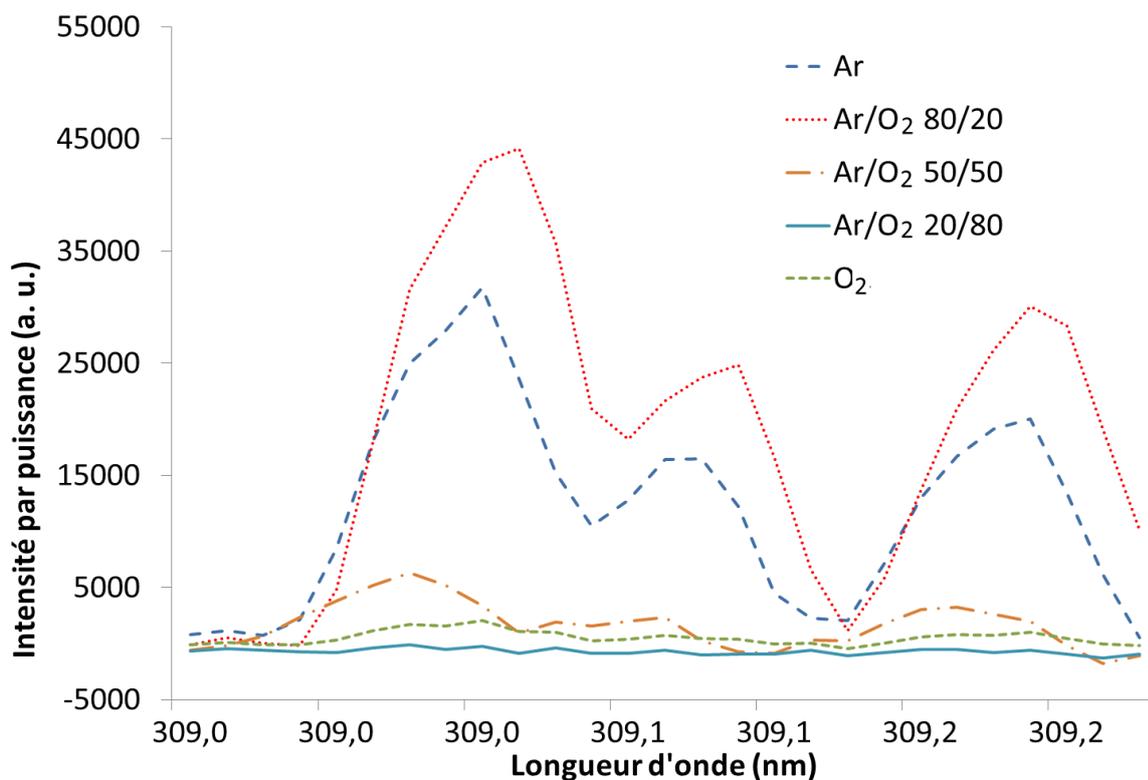
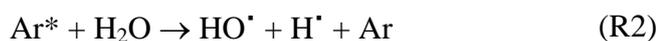


Figure 40. Spectres optiques d'émission de HO^{*} dans la région de 309 nm dans différents mélanges Ar/O₂ (800 ms, 150 accumulations) – intensité divisée par la puissance de la décharge pour chaque milieu gazeux

Deux hypothèses peuvent être proposées pour expliquer la plus grande quantité de HO[•] observés pour de fortes concentrations en argon :

- (i) Plus de radicaux hydroxyles sont formés quand l'argon est présent en raison de la réaction entre l'argon métastable et H₂O (124) :



- (ii) L'excitation des radicaux hydroxyles dans l'état fondamental est favorisée en présence d'argon métastable :



Dans les deux cas, l'augmentation de la quantité de radicaux hydroxyles excités est expliquée par l'augmentation de la quantité d'argon métastable. En effet, la longue durée de vie de cette espèce augmente la probabilité du composé de transférer son énergie à d'autres molécules, comme les radicaux HO[•].

iii. Observation de la décharge par caméra ICCD

Les décharges obtenues dans différentes atmosphères gazeuses ont été observées à l'aide d'une caméra ICCD. Chaque acquisition correspond à 100 images prises avec un intervalle de 20 μs. De cette manière, chaque série d'acquisition permet de couvrir toute une période du signal sinusoïdal (puisque la fréquence de travail est de 500 Hz, donc une période de 2 ms).

Chaque acquisition est déclenchée au début d'une alternance positive du signal sinusoïdal de la décharge. Pour chaque condition gazeuse, plusieurs acquisitions ont été réalisées, de manière à s'assurer de la reproductibilité des observations.

Les Figure 41, Figure 42 et Figure 43 présentent les micro-décharges observées pour une acquisition dans l'argon, l'oxygène et l'air à 500 Hz. Seules les images comportant des micro-décharges sont présentées.

Beaucoup plus de micro-décharges sont visibles dans l'argon que dans l'oxygène ou l'air. Le Tableau 8 est un récapitulatif de la quantité de micro-décharges dénombrées pour chaque acquisition dans les différentes compositions gazeuses. Quatre acquisitions ont été réalisées dans l'argon, deux dans l'oxygène et trois dans l'air.

Tableau 8. Nombre de micro-décharges (m-d) observées durant une période par caméra ICCD pour les différentes acquisitions dans l'argon, l'oxygène et l'air dans les alternances positive et négative

Argon		Oxygène		Air	
Positive	Négative	Positive	Négative	Positive	Négative
20 (dont 4 plus intenses)	9 (dont 2 plus intenses)	5 (dont 2 plus intenses)	1	7 (dont 1 plus intense)	3 (dont 1 plus intense)
50	38	5	0	8	0
50	40			6	4
50	31				

Tous les clichés des acquisitions réalisées sont présentés dans les annexes 1 à 3.

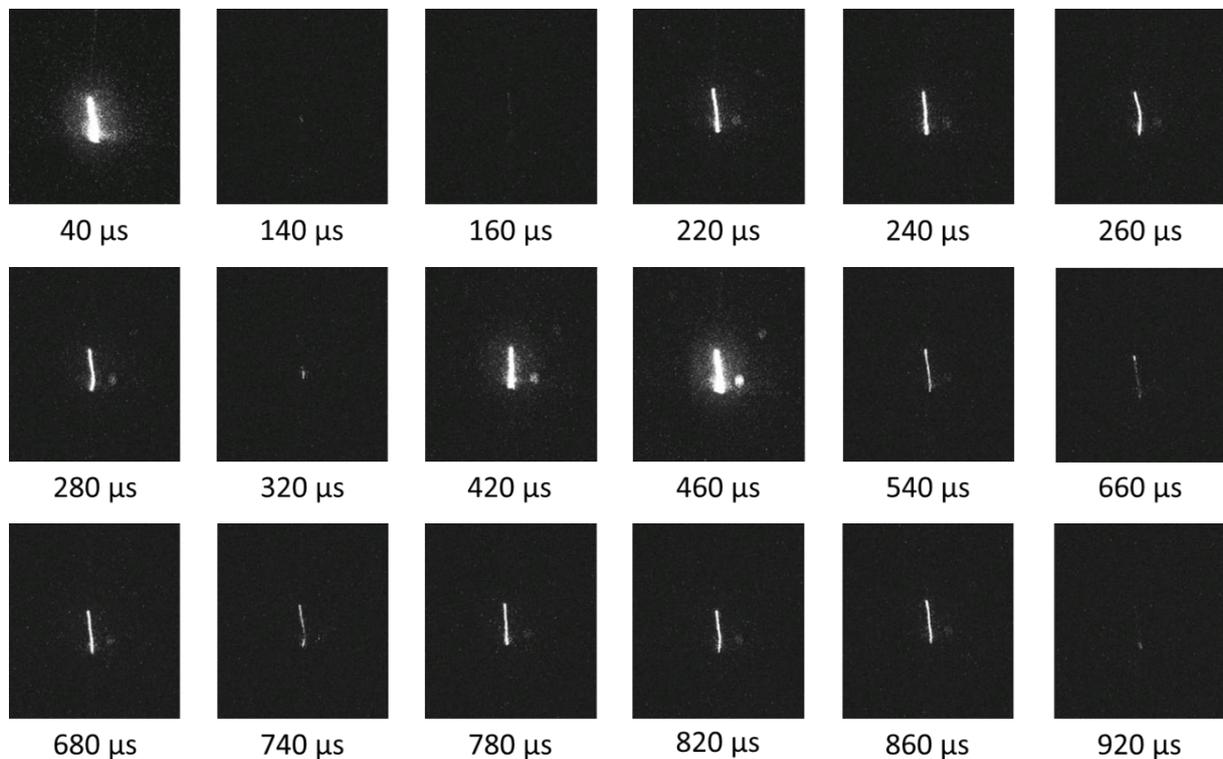
Sur les quatre acquisitions réalisées dans l'argon, la première diffère largement des trois suivantes : beaucoup moins de micro-décharges y sont dénombrées, et quelques micro-décharges d'intensité plus importantes sont observées. Cette constatation met en avant l'instabilité de la décharge en surface de l'eau. En effet, le mouvement de la solution (jouant le rôle d'électrode de masse), dû entre autres à l'entrée du gaz dans le réacteur, perturbe la création des filaments de décharge.

De manière générale, plus de micro-décharges sont observées dans l'alternance positive que dans l'alternance négative (à partir de 1000 μ s, le signal sinusoïdal change d'alternance). Sur les quatre acquisitions dans l'argon présentées en annexe 1, environ 60 % des micro-décharges se trouvent dans l'alternance positive. Ce phénomène a déjà été observé pour des décharges en configuration fil/plan par Hegeler et al. (126) et est probablement dû à l'asymétrie des électrodes.

Comparé à l'argon, presque 10 fois moins de micro-décharges sont observées dans l'oxygène. La décharge paraît également moins homogène que dans l'argon. En effet, deux micro-

décharges intenses sont observées (cf. Figure 42), les quatre autres étant de bien plus faible énergie.

Pour l'oxygène et l'air, l'énergie est supposée être injectée majoritairement lors des micro-décharges les plus intenses. L'énergie des micro-décharges intenses a donc été calculée en estimant que la quasi-totalité de l'énergie par période est répartie dans les micro-décharges intenses et en considérant l'énergie injectée dans le plasma selon le gaz de traitement (cf. Tableau 6). Ainsi, dans l'oxygène et l'air, l'énergie des micro-décharges les plus intenses est de l'ordre de 3 mJ. Dans le cas de l'argon, l'énergie est supposée se répartir de façon équitable dans l'ensemble des micro-décharges. On calcule alors une énergie par micro-décharge d'environ 0,01 mJ.



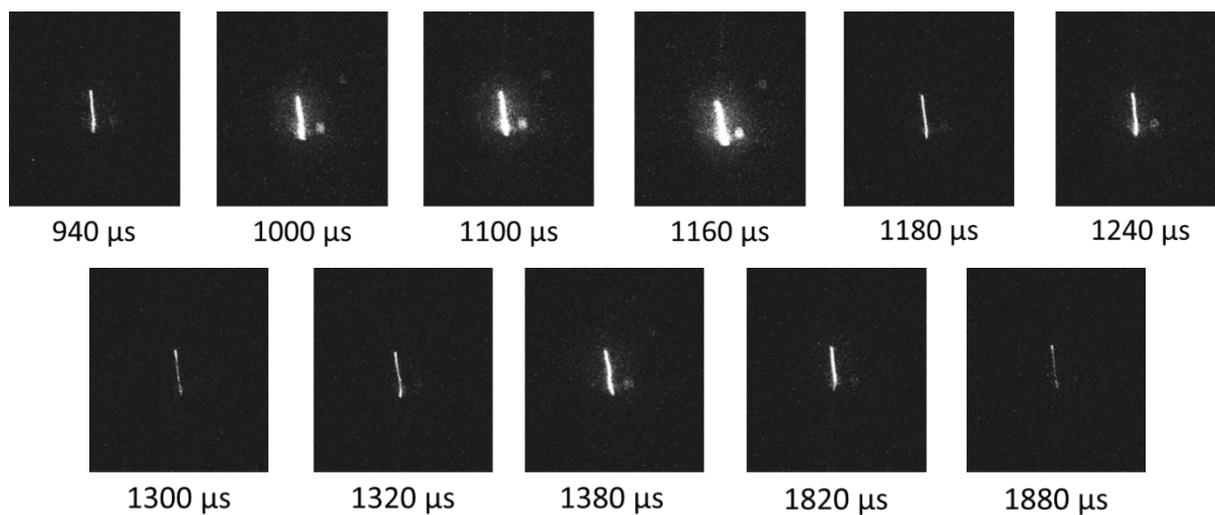


Figure 41. Observation en caméra ICCD des micro-décharges dans l'argon à 500 Hz

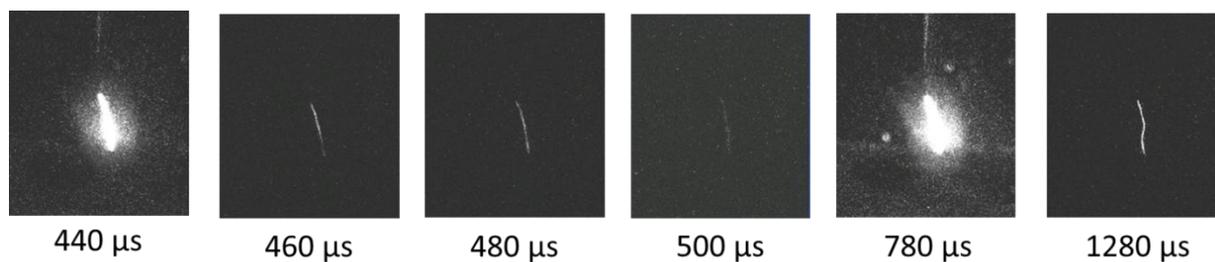


Figure 42. Observation en caméra ICCD des micro-décharges dans l'oxygène à 500 Hz

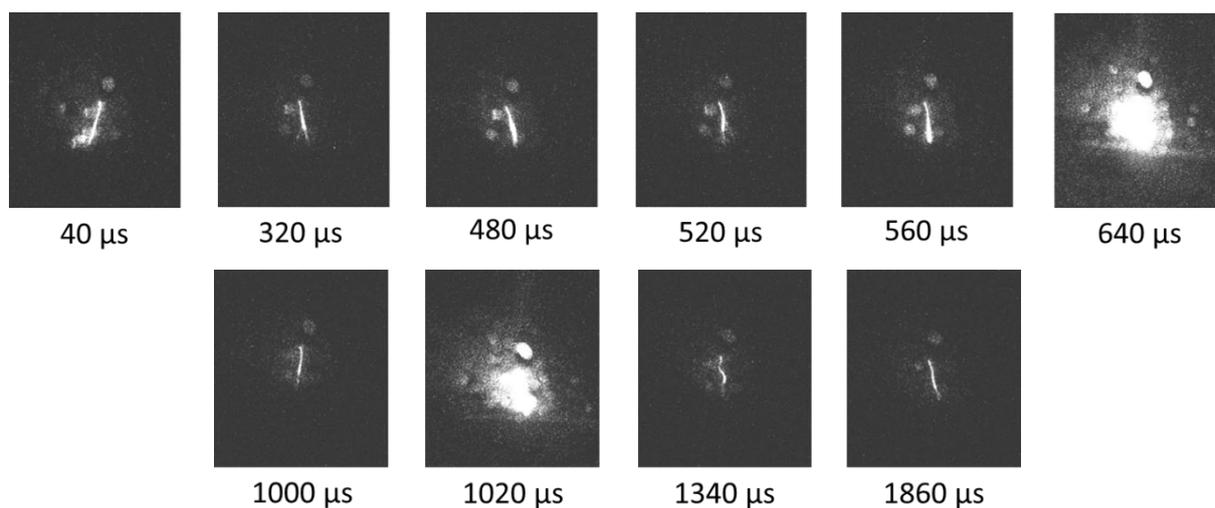


Figure 43. Observation en caméra ICCD des micro-décharges dans l'air à 500 Hz

Ces résultats montrent donc une forte dépendance de la distribution temporelle des micro-décharges et de l'énergie injectée selon le gaz de travail. En se basant sur les observations par caméra ICCD, utiliser l'argon comme gaz de travail permet d'assurer une bonne répartition temporelle de micro-décharges de faible énergie durant toute une période. Au contraire, les décharges dans l'oxygène ou l'air produisent des micro-décharges de plus haute énergie et moins distribuées dans le temps.

Dans l'argon, la bonne répartition des micro-décharges durant une période est due au fait que l'extinction des micro-décharges est bien plus lente comparée à l'oxygène. En conséquence, les espèces actives seront créées et bien réparties dans le réacteur durant toute la période.

L'oxygène mène à la production de plus d'électrons mais également à plus de réactions d'attachement électronique, en raison de sa capacité à capter les électrons. Cela explique la mauvaise répartition des micro-décharges de forte énergie sur une période, qui a pour conséquence des phases de production intense d'espèces actives.

Une autre explication pourrait être le rôle de l'eau dans le système. En effet, l'eau se comporte ici comme un diélectrique. Pour les Décharges à Barrière Diélectrique, l'extinction des streamers est due en premier lieu à la diminution du champ électrique dans le gap gazeux. Lorsque les charges (électrons, ions) s'accumulent en surface du diélectrique, la formation de micro-décharges est inhibée, et ce jusqu'au changement de polarité du signal sinusoïdal. Ainsi, la durée entre deux micro-décharges augmente. En effet, il faut plus de temps aux charges pour s'évacuer et que le champ électrique dans le gaz permette à nouveau le déclenchement d'une micro-décharge. Dans l'argon, l'eau a tendance à se charger moins rapidement que dans l'oxygène ou l'air. Ainsi, la durée pendant laquelle les micro-décharges vont se former est plus importante que dans les deux autres gaz, ce qui mène à cette meilleure homogénéité temporelle de déclenchement des micro-décharges.

Finalement, les décharges dans l'oxygène et l'air sont similaires : peu de micro-décharges d'intensité relativement élevée sont observées.

Les résultats obtenus sont en accord avec les travaux menés par Sato et al. (56) avec une caméra ultra-rapide dans un réacteur gaz-liquide où la décharge se produit à partir de la pointe de l'électrode haute tension, vers la surface de la solution, alimentée par un signal pulsé avec

une fréquence de 100 Hz. En effet, leurs résultats ont montré que davantage de micro-décharges sont formées dans l'argon que dans l'oxygène.

iv. Visualisation du signal de décharge par capture d'écran d'oscilloscope

Le protocole de mesure du courant de décharge par deux résistances en parallèle (décrit dans le chapitre 2) permet également d'obtenir une visualisation des micro-décharges produites.

Les mesures présentées dans cette partie ont été réalisées dans l'oxygène uniquement, pour des raisons de commodité. En effet, chaque capture d'écran procure une quantité très importante de données. Ces captures ayant été réalisées à deux fréquences différentes, et répétées plusieurs fois, la quantité de donnée accumulées a rapidement atteint un niveau conséquent.

Par ailleurs, le reste de ce travail étant réalisé en atmosphère d'oxygène pour les raisons détaillées plus bas, il semblait judicieux de se concentrer sur cette atmosphère gazeuse.

La Figure 44 présente l'évolution de la tension appliquée et du courant de décharge durant une période à 500 Hz et 1000 Hz (une acquisition pour chacune des fréquences est présentée en Figure 44, toutes les acquisitions étant présentées en annexe 4).

L'augmentation de la fréquence diminue (i) la durée entre deux alternances (ce qui est logique) et (ii) la durée entre deux micro-décharges distinctes.

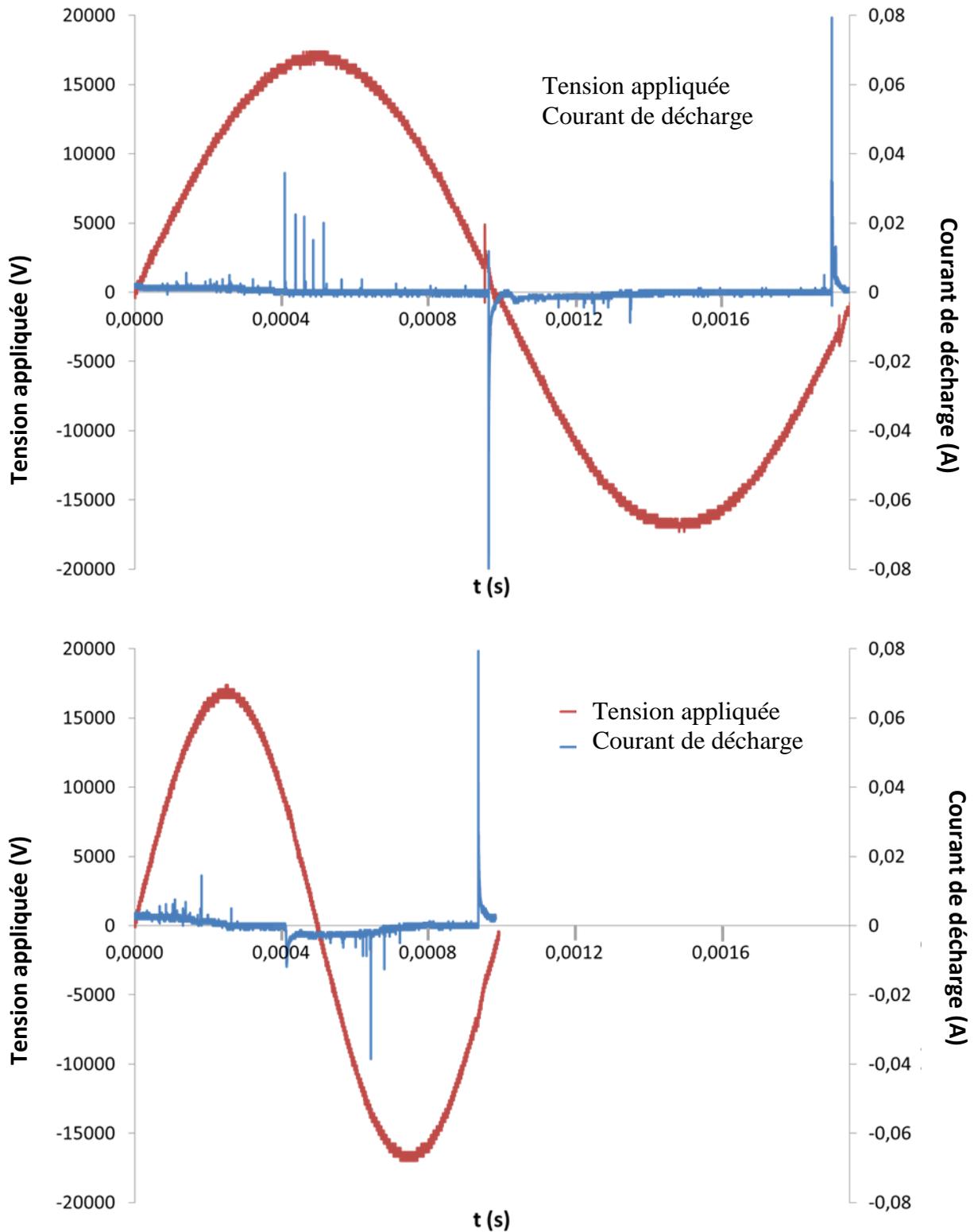


Figure 44. Oscillogrammes des décharges plasma à 500 Hz (au-dessus) et 1000 Hz (en dessous) à 34 kV

La reproductibilité des captures d'écran est difficilement atteinte, en raison du caractère instable des décharges plasma. Le Tableau 9 présente le dénombrement des micro-décharges

dans les alternances positive et négative pour chaque acquisition. Un rapport signal sur bruit de 10 a été choisi.

Tableau 9. Nombre de micro-décharges dans les alternances positive et négative lors des acquisitions à 500 Hz et 1000 Hz

Fréquence			
500 Hz		1000 Hz	
positive	négative	positive	négative
6 (1 très intense)	1 (1 très intense)	2 (1 très intense)	3 (1 très intense)
2 (1 très intense)	1 (1 très intense)	1 (1 très intense)	3 (1 très intense)
6 (1 très intense)	1 (1 très intense)	2 (1 très intense)	3 (1 très intense)
5 (1 très intense)	3 (1 très intense)	2 (1 très intense)	3 (1 très intense)

A 1000 Hz, on observe qualitativement les mêmes phénomènes qu'à 500 Hz, à savoir un nombre de micro-décharges sur une période similaire et des décharges beaucoup plus intenses à certains moments. A noter que pour chaque acquisition et chaque alternance, une micro-décharge très intense est dénombrée à chaque fois.

Comme observé par caméra ICCD, plus de micro-décharges peuvent être également dénombrées dans l'alternance positive que dans la négative à 500 Hz. Par ailleurs, la moyenne des décharges dénombrées par caméra ICCD dans l'oxygène, que ce soit dans l'alternance positive et dans la négative, est proche de la moyenne dénombrée sur les oscillogrammes.

Une intégration par la méthode des rectangles permet de calculer l'aire des micro-décharges observées sur les différents oscillogrammes. Pour cela, la puissance est tracée en fonction du temps, en multipliant la tension lue sur la voie 1 par l'intensité lue sur la voie 2. L'intégration de la puissance en fonction du temps permet d'obtenir l'énergie des décharges.

Le calcul est effectué sur les deux micro-décharges les plus intenses observées, pour chaque fréquence. Les résultats présentés dans le Tableau 10 sont les moyennes des différentes acquisitions présentées en annexe 4, pour chaque condition.

Tableau 10. Somme des énergies calculées dans les deux micro-décharges les plus intenses selon la fréquence

Fréquence (Hz)	E_{deux micro-décharges les plus intenses} (mJ)
500 ± 10	1,1 ± 0,5
1000 ± 10	2,2 ± 0,5

L'énergie des deux micro-décharges les plus intenses est de l'ordre du millijoule. L'énergie moyenne d'une micro-décharge est plus forte à 1000 Hz qu'à 500 Hz sur les différentes acquisitions réalisées pour chaque condition. Le fait que la fréquence augmente, favorise peut-être l'apparition de micro-décharges tellement rapprochées qu'elles se confondent dans une grosse micro-décharge, d'où l'énergie qui augmente avec la fréquence.

Les acquisitions par caméra ICCD dans l'oxygène à 500 Hz permettaient d'estimer une énergie moyenne des micro-décharges les plus intenses de 3 mJ. Les techniques utilisées ici ne sont pas suffisamment précises pour déterminer avec exactitude les énergies des micro-décharges. Cependant, il est clair que l'ordre de grandeur du mJ pour l'énergie d'une micro-décharge dans l'oxygène est bien retrouvé en mesure par caméra ICCD et mesures par oscilloscope.

Les différentes caractérisations (caméra ICCD et observation des oscillogrammes) des décharges plasma obtenues dans différentes atmosphères gazeuses ont permis de mettre en avant l'influence de la composition gazeuse sur la quantité, la répartition et l'intensité des micro-décharges formées. Ainsi, travailler dans l'argon permet d'obtenir des décharges bien réparties sur une période du signal sinusoïdal et d'intensité relativement faible. A contrario, l'oxygène et l'air mènent à une production de micro-décharges concentrées dans un laps de temps donné, et d'intensité relativement élevée (par rapport aux micro-décharges dans l'argon).

Les captures d'écran de l'oscilloscope ont permis d'observer le fait que la fréquence influence la durée moyenne entre deux micro-décharges successives. Ainsi, l'augmentation de la fréquence induit une augmentation de l'énergie des micro-décharges les plus intenses et une diminution de la durée entre deux micro-décharges.

B. Traitement de solutions aqueuses d'acide acétique en réacteur mono-pointe/plan : étude paramétrique

i. Influence de la nature du gaz

1. Traitements dans les gaz purs : argon, oxygène et azote

L'évolution de la dégradation d'acide acétique au cours du temps a été suivie pour les traitements dans des gaz purs. La Figure 45 présente la dégradation d'acide acétique obtenue pour différents temps de traitement et différentes atmosphères, et les densités d'énergie correspondantes. Chaque condition a été répétée deux ou trois fois, pour vérifier la répétabilité des mesures.

Pour une durée de traitement donnée, les densités d'énergie dans l'oxygène et l'azote sont plus élevées que dans l'argon. L'explication se trouve dans l'énergie par période dans chaque gaz, qui est beaucoup plus faible dans l'argon que dans les deux autres gaz (Tableau 6).

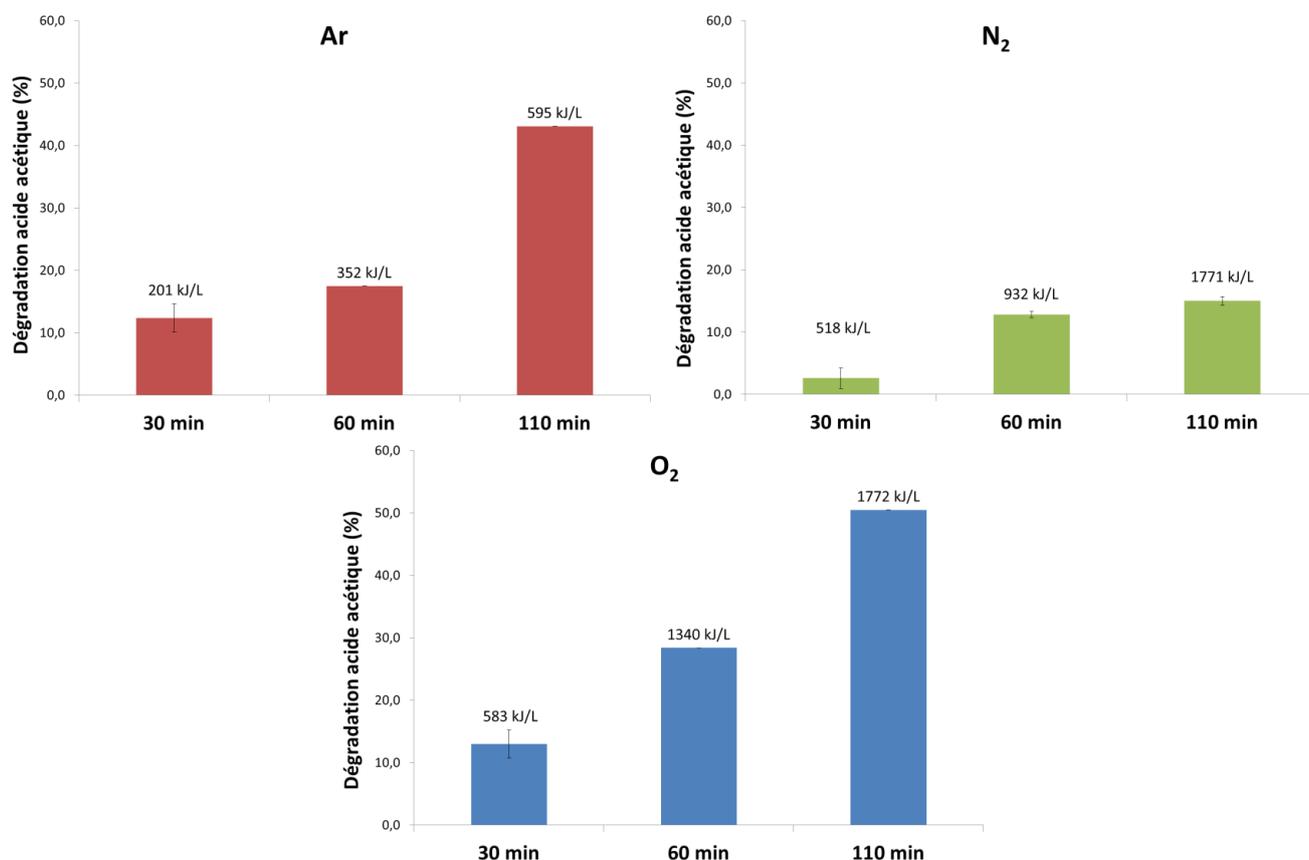


Figure 45. Variation de la dégradation de l'acide acétique selon la durée du traitement dans différents gaz et densité d'énergie des traitements (34 kV, 500 Hz, débit gazeux : 150 mL.min⁻¹)

Les résultats montrent que l'efficacité du traitement augmente de manière monotone avec la durée du traitement, dans le cas de l'argon et de l'oxygène. Dans le cas de l'azote, la dégradation du polluant atteint un plateau après 60 minutes. Cette saturation pourrait être due à la production et à l'accumulation d'espèces azotées dans les phases gazeuse et liquide, comme il en sera discuté plus bas. Pour une durée de traitement donnée, par exemple 110 minutes, la dégradation d'acide acétique atteint presque 50 % dans l'oxygène, 43 % dans l'argon et 15 % dans l'azote. Pour une densité d'énergie d'environ 550 kJ.L⁻¹, la meilleure dégradation est obtenue dans l'argon (43 %) tandis que les dégradations du polluant dans l'oxygène et l'azote sont respectivement de 13 % et 3 %.

Les pH obtenus à l'issue des différents traitements sont résumés dans le Tableau 11.

Tableau 11. Variation du pH au cours des traitements dans l'argon, l'azote et l'oxygène

	pH_{initial}	pH_{final}		
		30 minutes	60 minutes	110 minutes
Ar	3,4 ± 0,3	3,3 ± 0,3	3,0 ± 0,3	3,0 ± 0,3
N₂	3,4 ± 0,3	2,4 ± 0,3	2,4 ± 0,3	2,2 ± 0,3
O₂	3,7 ± 0,3	3,5 ± 0,3	3,6 ± 0,3	3,5 ± 0,3

Hormis lors des traitements dans l'azote, le pH ne varie presque pas au cours des traitements. L'acidification de la solution lors des traitements dans l'azote sera détaillée dans le paragraphe I. b. 2. Cette acidification est due à la formation d'acides nitrique et nitreux en solution par incorporation des NO_x formés dans la phase gazeuse.

2. Traitements dans différents mélanges azote/oxygène

Des traitements ont été réalisés dans différents mélanges azote/oxygène. Tous les traitements ont été menés avec la même densité d'énergie : 590 kJ.L⁻¹. Chaque condition a été répétée trois fois.

D'après l'équation 79, la durée du traitement a été ajustée en raison de la variation de la puissance injectée, selon le mélange gazeux de travail. Les résultats sont présentés en Figure 46.

$$DE = \frac{P \times \Delta t}{V} \quad [79]$$

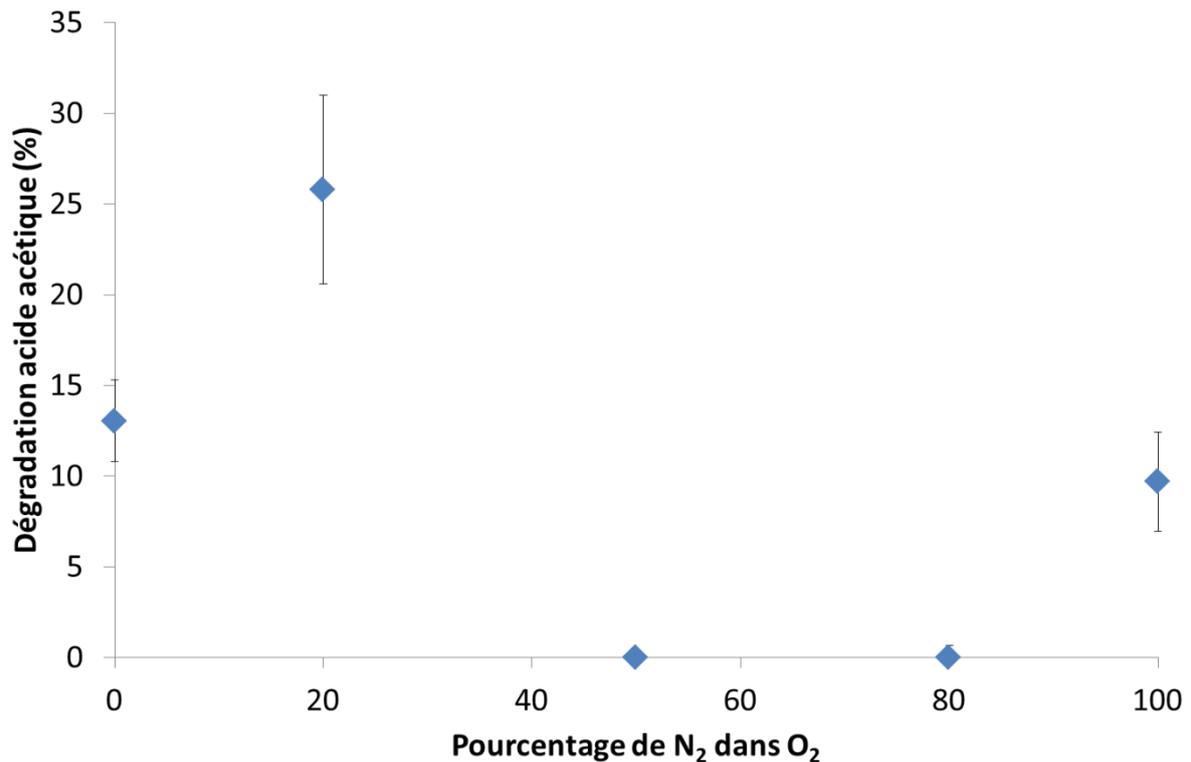


Figure 46 . Variation de la dégradation d'acide acétique selon la composition gazeuse (N₂/O₂) (34 kV, 500 Hz, débit gazeux : 150 mL.min⁻¹)

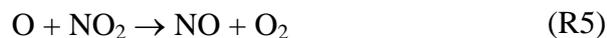
La meilleure dégradation (26 %) est observée à 20 % d'azote. Les dégradations obtenues dans l'oxygène et l'azote purs sont similaires : aux alentours de 10 %. Aucune dégradation n'est observée pour des rapports O₂/N₂ de 21/79 (air) et 50/50.

Pour caractériser la production des espèces stables créées par la décharge, l'évolution de la concentration en ozone dans le gaz en sortie du réacteur a été suivie. Les concentrations en ions nitrates NO₃⁻ en solution ont été également mesurées en fin de traitement.

La Figure 47 présente l'évolution de l'ozone dans le gaz en sortie pour les différents traitements réalisés.

Dans l'azote pur, il n'y a de manière logique aucune formation d'ozone. Dans l'oxygène pur, la production d'ozone atteint presque $5 \text{ gO}_3.\text{Nm}^{-3}$ et augmente durant tout le traitement. Cela indique que l'état stationnaire n'est toujours pas atteint après 30 minutes.

Pour des rapports O_2/N_2 de 50/50 et 21/79, aucune trace d'ozone n'est détectée. En revanche, pour un rapport O_2/N_2 de 80/20, la production d'ozone augmente durant les 3 premières minutes puis diminue régulièrement pour atteindre zéro, après 18 minutes de traitement. Ces résultats montrent que le phénomène d'empoisonnement de la décharge a lieu de manière plus ou moins rapide, selon le ratio O_2/N_2 . Ce phénomène d'empoisonnement de la décharge consiste en la consommation de l'oxygène atomique par NO et NO_2 , comme décrit dans les réactions R4 et R5 (43).



Quand la concentration en NO_x dépasse une valeur critique (0,1 % (43)), les réactions entre l'oxygène atomique et les NO_x (NO et NO_2) s'accroissent par rapport à la réaction entre l'oxygène atomique et l'oxygène moléculaire. La formation d'ozone est ainsi supprimée. Lukes et al. (127) ont travaillé avec des décharges couronne pulsées en réacteur gaz liquide. Ils ont également observé une diminution de la concentration en ozone dans les mélanges O_2/N_2 lorsque le pourcentage en N_2 augmente, expliquée de la même manière que présenté plus haut dans cette partie.

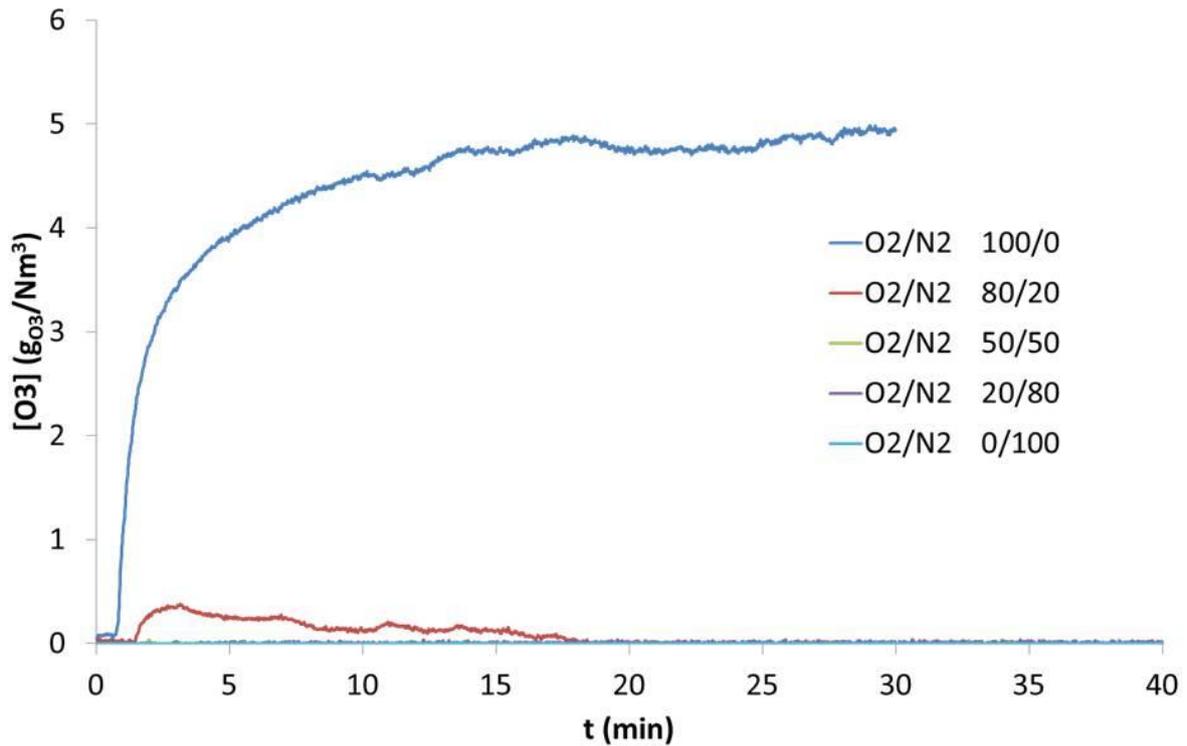


Figure 47. Concentration d'ozone durant les traitements à différents ratios O₂/N₂

Les NO_x formés dans la phase gazeuse se dissolvent ensuite dans l'eau et réagissent avec l'eau pour former des ions NO₃⁻ et NO₂⁻, comme détaillé dans les réactions R6 et R7.



Le Tableau 12 présente les concentrations en NO₃⁻ mesurées en solution par chromatographie ionique après traitement. Les résultats montrent que de fortes concentrations en nitrates sont atteintes pour tous les mélanges O₂/N₂, ce qui confirme l'importance du phénomène d'empoisonnement de la décharge, quel que soit le rapport O₂/N₂.

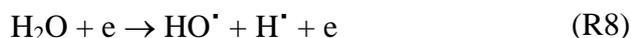
Dans l'oxygène pur, de manière logique, il n'y a pas présence d'ions nitrates ou nitrites. En revanche, dans l'azote pur, des concentrations de 3.10⁻³ en ions NO₃⁻ sont atteintes. Dans ce cas, les NO_x sont formés grâce à l'oxygène de l'eau.

Pour tous les ratios O_2/N_2 , la même valeur de 12 mmol.L^{-1} est mesurée pour les concentrations en ions nitrates NO_3^- à la fin des traitements. Ce résultat peut paraître surprenant dans la mesure où les quantités de NO_x formés dans la phase gazeuse sont à priori différentes selon le ratio O_2/N_2 (128) (129). Ce résultat peut s'expliquer par le fait qu'en fin des différents traitements, le NO_2 gazeux ne se transfère plus dans la solution car la réaction R11 entre le NO_2 dissous et l'eau pour former les acides nitriques et nitreux a atteint un équilibre (130).

Tableau 12. Concentrations en NO_3^- dissous en solution selon le ratio O_2/N_2

O_2/N_2	$NO_3^- \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$
100/0	~0
80/20	$1,2 \cdot 10^{-2} \pm 5 \cdot 10^{-3}$
50/50	$1,2 \cdot 10^{-2} \pm 5 \cdot 10^{-3}$
21/79	$1,2 \cdot 10^{-2} \pm 5 \cdot 10^{-3}$
0/100	$3,0 \cdot 10^{-3} \pm 5 \cdot 10^{-3}$

Dans l'azote et l'oxygène purs, la dégradation d'acide acétique est peu différente, malgré une concentration en ozone de 2 g.m^{-3} dans l'oxygène et une concentration nulle dans l'azote. Cette observation indique que l'ozone n'est pas essentiel à la décomposition du polluant modèle. Dans l'azote pur, par exemple, les radicaux hydroxyles peuvent être formés à partir de l'eau par bombardement électronique de la solution (131), les électrons ayant une énergie minimum de 5,1 eV (132) :

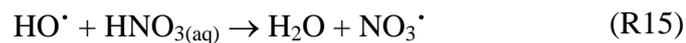
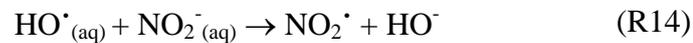


Pour les mélanges O_2/N_2 de 50/50 et 21/79, la dégradation nulle d'acide acétique peut être directement expliquée par une production trop importante de NO_x . En effet, les espèces actives oxydantes telles que l'oxygène atomique, mais également l'ozone et les radicaux hydroxyles peuvent réagir avec NO et NO_2 en phase gazeuse :





La capture des espèces oxydantes peut également avoir lieu en phase liquide, par les réactions suivantes (133) (134) :



Le mélange O_2/N_2 de 80/20 présente la meilleure dégradation d'acide acétique, malgré de grandes quantités de NO_3^- et NO_2^- en solution. En considérant l'évolution de la concentration en ozone au cours du traitement, nous pouvons supposer que la dégradation d'acide acétique a lieu durant la première période du traitement, avant la formation des NO_x . Malgré cela, il est surprenant que la meilleure dégradation soit obtenue pour ce rapport plutôt que dans l'oxygène pur. La présence d'un faible pourcentage d'azote (20%) dans l'oxygène favorisant la dégradation du polluant modèle est pour l'instant inexpliquée.

Une piste pour expliquer le phénomène serait l'influence de la nature du gaz. En effet, la présence d'une faible quantité d'azote pourrait permettre de limiter les réactions d'attachement électronique dues à l'oxygène. Cela aurait pour effet une meilleure répartition des micro-décharges dans le temps, et donc moins de recombinaison des radicaux hydroxyles.

3. Traitements dans différents mélanges argon/oxygène

Des traitements ont été réalisés dans différents rapports d'oxygène et d'argon. Comme précédemment, ces derniers ont été réalisés à une densité d'énergie de 590 kJ.L^{-1} et la durée

du traitement a été ajustée pour atteindre cette densité d'énergie. Chaque condition a été répétée deux ou trois fois. Les résultats sont présentés en Figure 48.

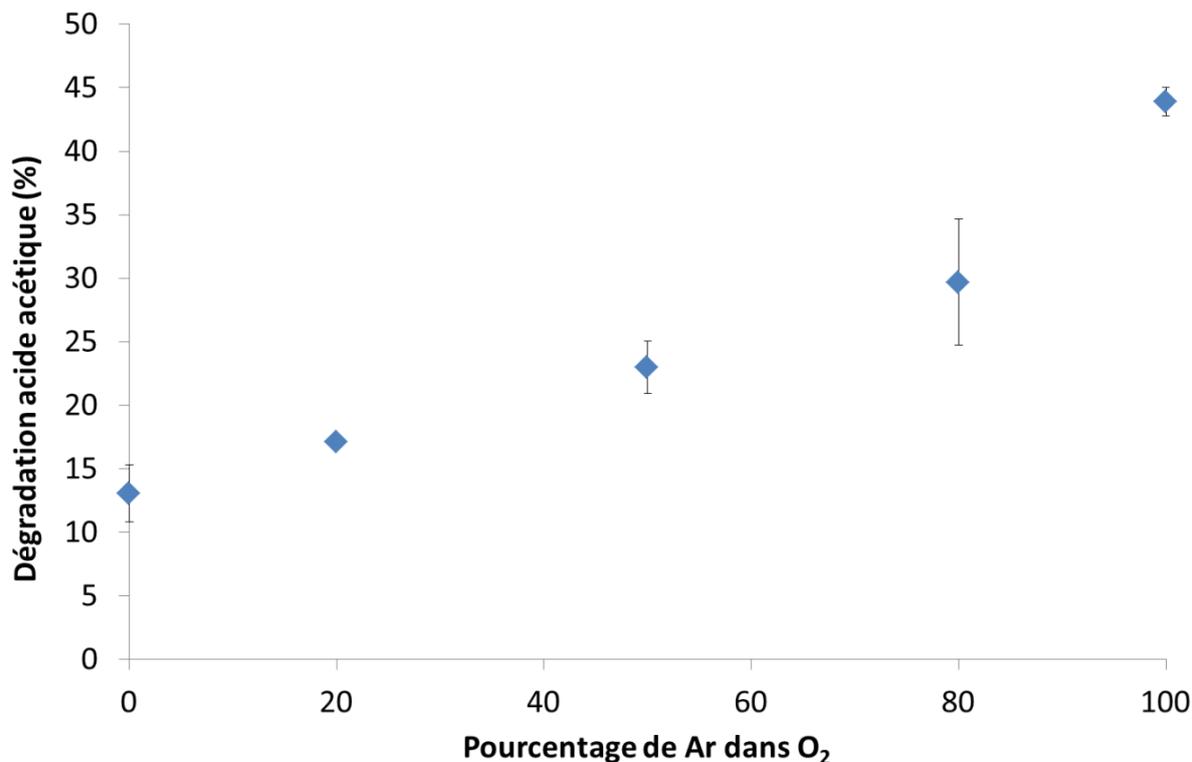


Figure 48 . Variation de la dégradation d'acide acétique selon la composition gazeuse (Ar/O₂) (34 kV, 500 Hz, débit gazeux : 150 mL.min⁻¹)

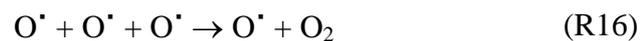
Les résultats montrent qu'à même densité d'énergie, plus il y a d'argon dans le milieu, meilleure est la dégradation d'acide acétique (44 %). Miyazaki et al. (135) ont étudié l'influence du ratio Ar/O₂ sur la dégradation du phénol par une décharge DBD pulsée au-dessus de l'eau. Ils ont remarqué également que la dégradation du phénol augmente de manière monotone lorsque la concentration en argon dans le gaz augmente.

Ainsi, l'argon semble être un choix judicieux par rapport à l'oxygène, au regard de la décomposition d'acide acétique atteinte. En effet, il est possible de dégrader 44 % du polluant dans l'argon pur, contre 11 % dans l'oxygène pur, pour une densité d'énergie identique. Cependant, la durée du traitement est plus longue dans l'argon (122 minutes dans l'argon, contre 31,5 minutes dans l'oxygène).

La présence d'argon, comme détaillé plus haut, permet d'obtenir des micro-décharges peu énergétiques et bien réparties sur une période du signal sinusoïdal.

Dans l'oxygène en revanche, les micro-décharges sont beaucoup plus énergétiques et moins fréquentes. Il résulte que la concentration en HO^{*} générée dans le liquide suite à l'impact de la micro-décharge est à priori beaucoup plus élevée dans l'oxygène que dans l'argon. La conséquence pourrait être une recombinaison plus importante de ces espèces et donc une efficacité énergétique moindre dans l'oxygène par rapport à l'argon.

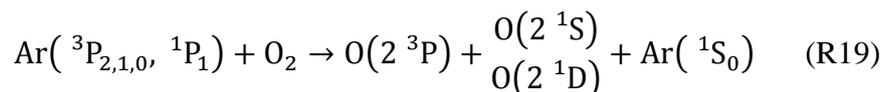
La présence d'une faible quantité d'oxygène dans l'argon permettrait d'éviter la recombinaison des oxygènes atomiques formés par les réactions :



Cela permet la formation de plus de HO^{**} par la réaction :



Par ailleurs, l'énergie de transfert résonnant entre l'argon à l'état excité 4s et l'oxygène pourrait favoriser la production de O^{1D} (136) :

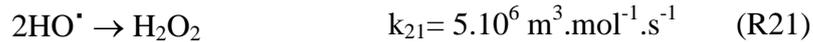


En effet, si l'on considère que les deux principales réactions consommant les radicaux HO^{*} sont :

La réaction de dégradation de l'acide acétique par les radicaux HO[•] :



La réaction de recombinaison des radicaux hydroxyles :



Les sélectivités des deux réactions citées ci-dessus s'expriment de la manière suivante :

$$S_{20} = \frac{k_{15}[\text{CH}_3\text{COOH}]}{k_{15}[\text{CH}_3\text{COOH}] + k_{16}[\text{HO}^\bullet]} \quad [80]$$

$$S_{21} = \frac{k_{16}[\text{HO}^\bullet]}{k_{15}[\text{CH}_3\text{COOH}] + k_{16}[\text{HO}^\bullet]} \quad [81]$$

Il est alors clair qu'une diminution de la concentration en radicaux hydroxyles (dilution) a pour effet de restreindre la réaction de recombinaison des radicaux HO[•] et de favoriser l'attaque de l'acide acétique. La concentration en ozone au cours du temps pour les différents traitements est présentée en Figure 49. De manière logique, plus il y a d'oxygène présent, plus élevée est la concentration en ozone. En utilisant une décharge de ce type Lukes et al. (127) ont également observé une diminution de la concentration d'ozone lorsque la fraction d'argon dans le mélange augmente. A noter également que l'ozone n'est pas formé lorsque le pourcentage d'argon est égal ou supérieur à 80 %. Ces mesures confirment à nouveau qu'il n'y a pas de relation directe entre la quantité d'ozone formée et la décomposition de l'acide acétique. En effet, la meilleure décomposition est obtenue dans l'argon pur, alors qu'aucune trace d'ozone n'y est détectée.

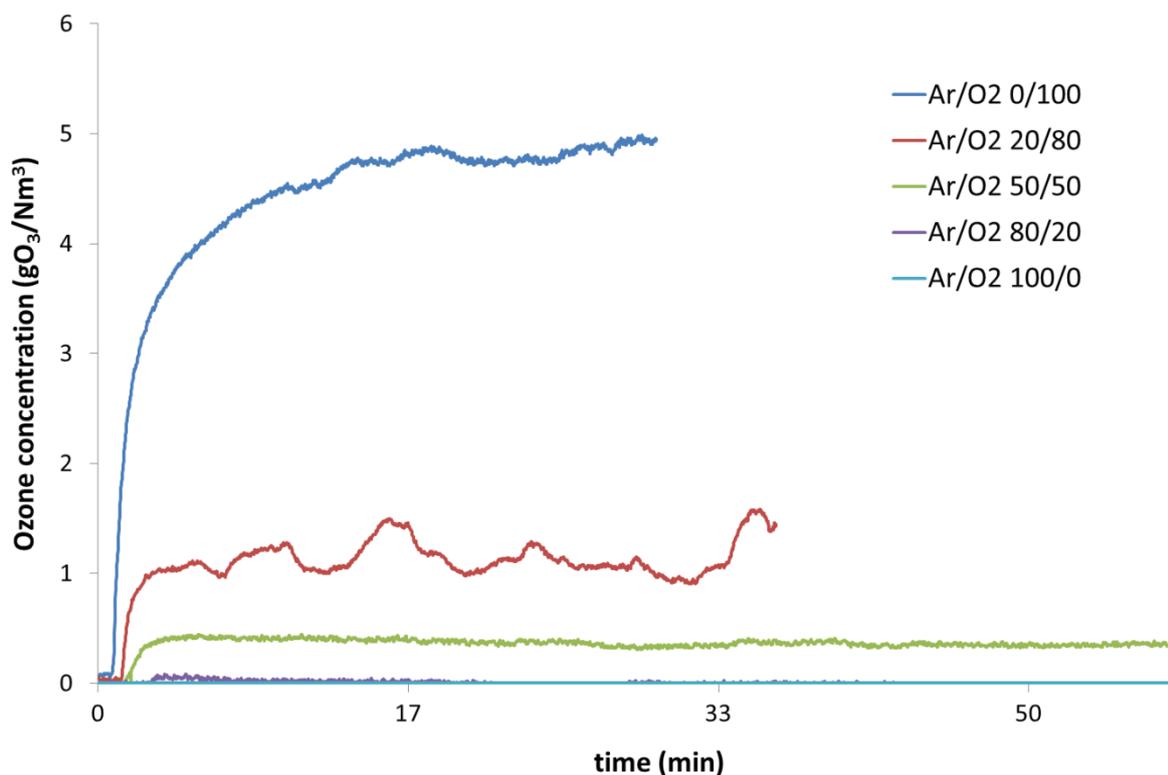


Figure 49 . Concentration en ozone au cours du temps pour différents ratios Ar/O₂

Pour des raisons pratiques, les manipulations rapportées dans le reste de ce travail ont été réalisées dans l'oxygène pur. En effet, ce gaz permet d'atteindre de manière plus rapide des densités d'énergie raisonnables.

ii. Influence du débit gazeux

La Figure 50 présente les dégradations d'acide acétique obtenues selon le débit gazeux utilisé, à une fréquence de 500 Hz. Chaque condition a été répétée deux fois et toutes les expériences ont été menées à 590 kJ.L^{-1} .

Jusqu'à un débit de 300 mL.min^{-1} , une dégradation comprise entre 12 et 22 % est observée. En revanche, à 1000 mL.min^{-1} , la dégradation est presque nulle.

Pour un débit de 150 mL.min^{-1} , la dégradation est inférieure à tous les autres débits compris entre 10 et 300 mL.min^{-1} . Il est possible que l'incertitude sur le réglage du débit gazeux soit en cause dans le résultat obtenu.

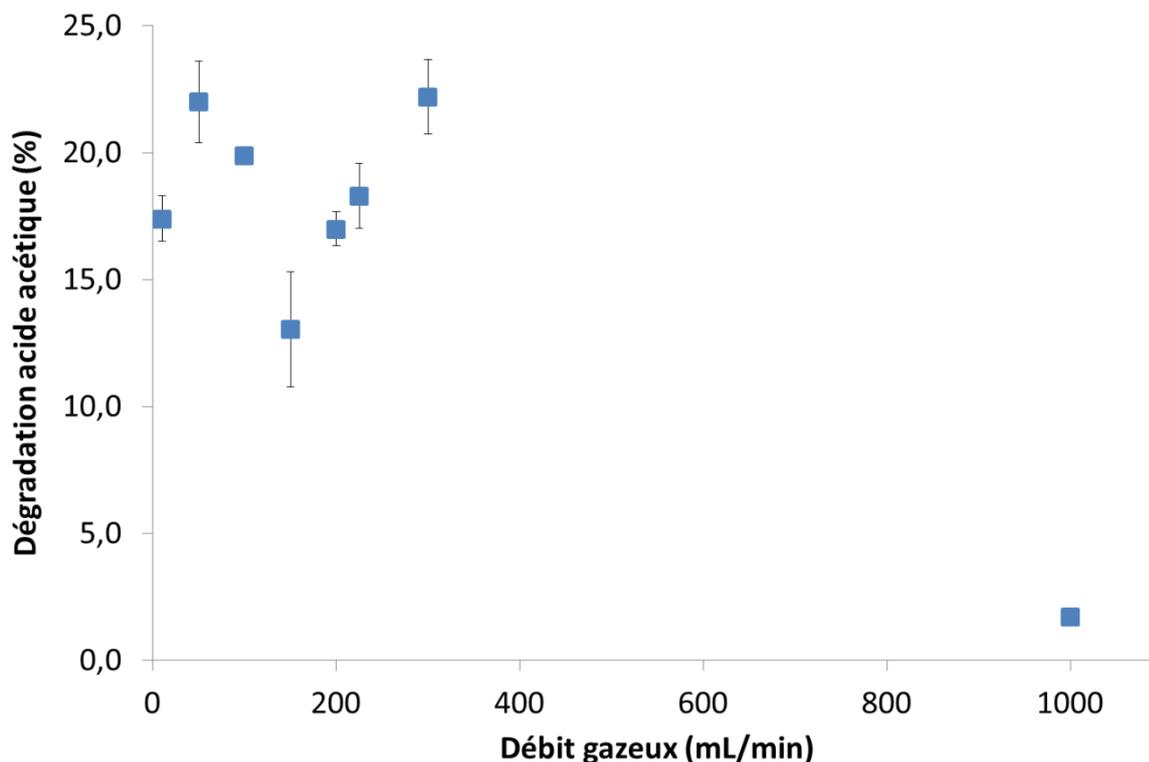
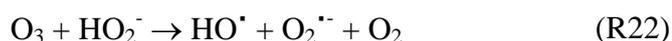


Figure 50. Variation de la dégradation de l'acide acétique selon le débit gazeux (30 minutes dans O₂ pur, 34 kV, 500 Hz)

Pour expliquer l'absence de dégradation observée à un débit de 1000 mL.min⁻¹, il faut revenir aux différents types de mécanismes qui peuvent être responsables de la génération des radicaux hydroxyles en phase liquide :

- Transfert direct d'espèces à courte durée de vie comme les radicaux HO[•] formés en phase gazeuse par dissociation directe des molécules d'eau gazeuse avec les électrons ou par réactions avec des radicaux comme O[•] ou des espèces excitées comme Ar*
- Transfert d'espèce à longue durée de vie comme l'ozone et décomposition de l'ozone en phase liquide (par les radiations UV par exemple) en radicaux hydroxyles (137)



La création des radicaux hydroxyles par bombardement électronique des molécules d'eau est très probable, car souvent observée (125). Il est également probable qu'elle ait lieu entre les électrons et la vapeur d'eau présente au-dessus du liquide.

Les espèces radicalaires à courte durée de vie comme les radicaux HO^{*} ont, à pression atmosphérique, des durées de vie de l'ordre de la centaine de microsecondes (138). Cette durée de vie est donc à priori trop courte pour que le transfert de ces espèces de la phase gazeuse à la phase liquide soit influencé par le débit gazeux injecté dans le réacteur. Il apparaît donc que seules les espèces à longue durée de vie peuvent être affectées par le débit gazeux balayant le réacteur.

D'après les mécanismes proposés ci-dessus, deux espèces à longue durée de vie sont susceptibles d'intervenir dans le mécanisme de production des HO^{*} : O₃ et H₂O.

Le Tableau 13 présente les concentrations en ozone mesurées dans le gaz de sortie ainsi que le taux de production d'ozone en fonction du débit gazeux balayant le réacteur. Le taux de production d'ozone est calculé de la manière suivante :

$$\text{Taux de production O}_3 = \frac{[\text{O}_3] \times Q \times 10^{-6}}{60} \quad [82]$$

Avec :

Taux de production O₃ en g.s⁻¹

[O₃] : Concentration en ozone dans le gaz en g_{O₃}.Nm⁻³

Q : Débit gazeux en mL.min⁻¹

Les résultats indiquent que la concentration d'ozone gazeux n'est pas une fonction décroissante du débit gazeux mais passe par un maximum à 150 mL.min⁻¹. La raison est que le taux de production d'ozone n'est pas indépendant du débit injecté mais au contraire croît lorsque le débit gazeux augmente. Ce résultat peut s'expliquer par le devenir des molécules d'ozone formées à chaque micro-décharge : si le débit gazeux est élevé, l'ozone formé est évacué du canal de décharge avant qu'une nouvelle micro-décharge ne se produise. Si le débit gazeux est faible en revanche, de l'ozone est encore présent dans le canal de décharge lorsqu'une nouvelle décharge se produit : cet ozone est alors susceptible d'être détruit par les nouvelles espèces à courte durée de vie générées dans le canal de décharge.

Lukes et al. (127) ont obtenus des résultats similaires. En effet, l'augmentation du débit d'oxygène entre 500 et 3000 mL.min⁻¹ provoque une diminution de la concentration en ozone formé mais une augmentation de l'efficacité énergétique. Cette observation est vraie pour différentes puissances utilisées, entre 11 W et 36 W.

Tableau 13. Concentration en ozone et taux de production d'ozone selon le débit gazeux

Débit gazeux (mL.min ⁻¹)	[O ₃] (g _{O₃} .Nm ⁻³)	Taux de production d'ozone (g.s ⁻¹)
10 ± 5	2,2 ± 5,0	3,7.10 ⁻⁷ ± 4,0.10 ⁻⁷
50 ± 5	3,6 ± 5,0	3,0.10 ⁻⁶ ± 1,2.10 ⁻⁶
100 ± 5	4,4 ± 5,0	7,3.10 ⁻⁶ ± 1,9.10 ⁻⁶
150 ± 5	4,8 ± 5,0	1,2.10 ⁻⁵ ± 2,6.10 ⁻⁶
200 ± 5	4,0 ± 5,0	1,3.10 ⁻⁵ ± 4,2.10 ⁻⁶
225 ± 5	3,5 ± 5,0	1,3.10 ⁻⁵ ± 5,4.10 ⁻⁶
300 ± 5	3,6 ± 5,0	1,8.10 ⁻⁵ ± 6,9.10 ⁻⁶
1000 ± 5	1,5 ± 5,0	2,4.10 ⁻⁵ ± 5,6.10 ⁻⁵

Dans l'hypothèse où les radicaux HO[•] seraient produits dans la phase liquide après transfert de l'ozone gazeux, alors l'efficacité de dégradation devrait être corrélée à la concentration en ozone gazeux. Une telle relation n'est cependant pas observée expérimentalement, et confirme, en accord avec ce qui a été dit dans les paragraphes précédents, que le mécanisme de formation des radicaux HO[•] en phase liquide ne fait pas intervenir l'ozone.

L'espèce à longue durée de vie qui influencerait la création de radicaux hydroxyles est donc l'eau et l'influence du débit gazeux sur l'efficacité de dégradation de l'acide acétique s'expliquerait de la façon suivante : lorsqu'un système biphasique est à l'équilibre thermodynamique, la pression de vapeur saturante de l'eau au-dessus de la solution fixe la concentration en vapeur d'eau. A faible débit, l'évaporation de l'eau serait donc suffisamment rapide pour que la pression partielle de vapeur d'eau au-dessus de la solution soit égale à la pression de vapeur saturante (équilibre thermodynamique), d'où les résultats observés entre 10 et 300 mL.min⁻¹. En revanche, si le débit augmente fortement (1000 mL.min⁻¹), la vitesse d'évaporation de l'eau n'est plus suffisante pour compenser l'entraînement de la vapeur d'eau et la concentration en vapeur d'eau se retrouve fortement diminuée.

Ainsi, le mécanisme de génération des radicaux hydroxyles en phase liquide se ferait en deux étapes (cf. Figure 51) :

- formation de HO^\bullet en phase gazeuse par dissociation directe des molécules d'eau gazeuse avec les électrons ou par réactions avec des radicaux comme O^\bullet ou des espèces excitées comme Ar^*
- transfert consécutif de HO^\bullet dans la phase liquide.

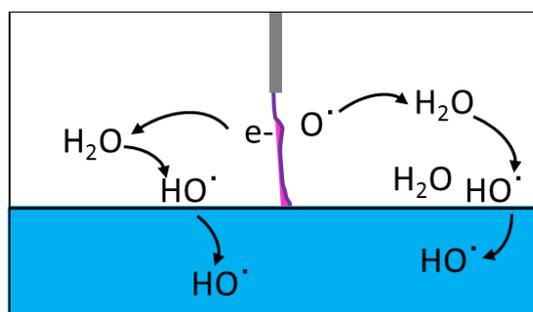


Figure 51. Schéma du mécanisme de génération des radicaux hydroxyles en phase liquide

iii. Influence de la fréquence de décharge

Dans cette partie, l'influence de la fréquence a été étudiée dans l'oxygène. Des traitements à 500, 750 et 1000 Hz ont été menés à la même densité d'énergie : 940 kJ.L^{-1} (cf. Figure 52). Chaque condition a été répétée deux ou trois fois.

Comme précédemment, la durée du traitement a été ajustée de manière à obtenir une même densité d'énergie pour tous les traitements. En effet, la densité d'énergie est sensiblement proportionnelle à la fréquence de la décharge plasma (cf. équation 78 et Tableau 7).

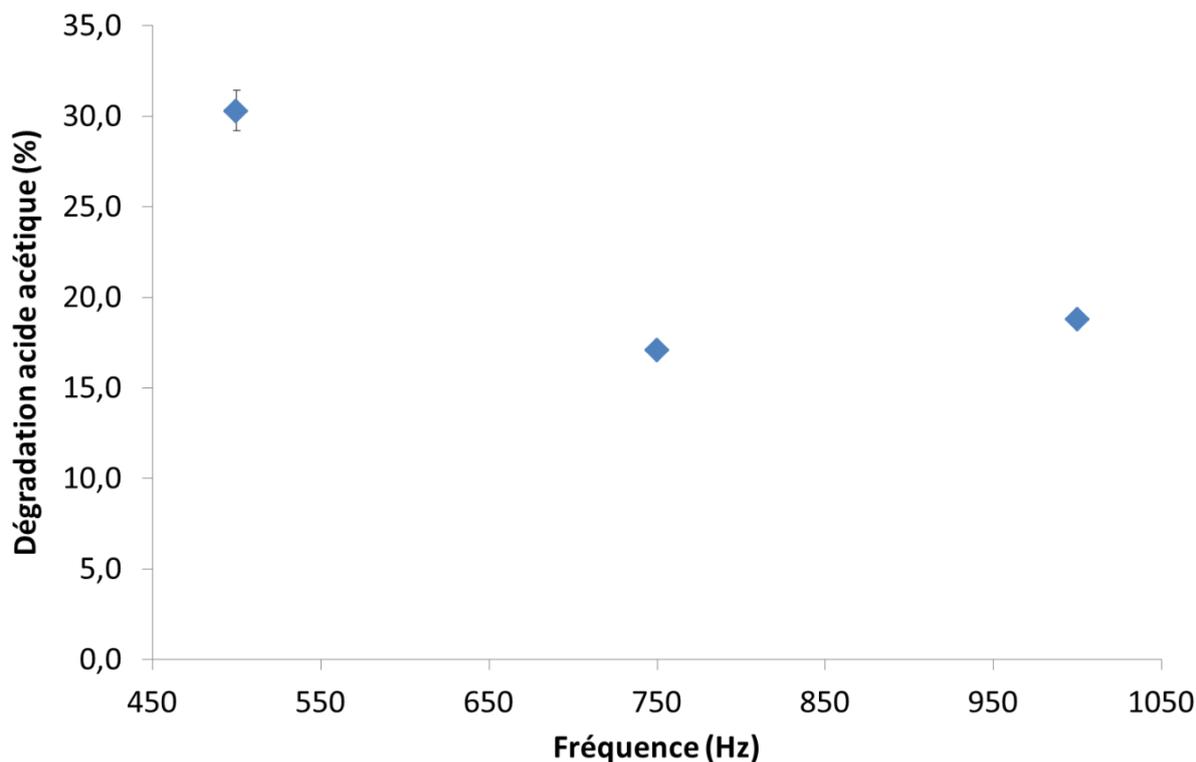


Figure 52 . Variation de la dégradation d'acide acétique en fonction de la fréquence de la décharge (34 kV, dans O_2 $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)

La meilleure dégradation (30 %) est obtenue à 500 Hz tandis que la différence entre les traitements à 750 Hz (17%) et 1000 Hz (18 %) est négligeable.

Il a été supposé dans le paragraphe I. b. ii. que le transfert de la phase gazeuse vers la phase liquide des radicaux HO^\bullet contribue majoritairement à la production des HO^\bullet en phase liquide. L'efficacité du procédé va donc dépendre (i) du rendement de production des radicaux en phase gazeuse et (ii) du rendement d'utilisation des radicaux en phase liquide. On peut alors analyser l'influence de la fréquence du signal de tension en fonction de ces différents phénomènes.

Dans les Décharges à Barrière Diélectrique à pression atmosphérique, les espèces actives telles que les radicaux HO^\bullet sont créées dans les filaments de décharge.

Pour atteindre des performances intéressantes, un bon contact entre les espèces actives et les polluants-cibles doit être obtenu. Si tel n'est pas le cas, les espèces actives auront tendance à rapidement réagir par des réactions de recombinaison telles que :



En conséquence, le polluant cible doit être présent dans le liquide au point d'impact avec le filament. Cela implique que la durée entre deux filaments de décharge doit être suffisamment longue de manière à ce que le polluant modèle puisse diffuser à la surface du liquide.

Comme montré dans la partie caractérisation de la décharge de ce chapitre, l'augmentation de la fréquence a pour effet de diminuer la durée entre les micro-décharges les plus intenses, supposées être majoritairement responsables des mécanismes provoquant la dégradation du polluant en solution.

De cette manière, les espèces actives produites par une micro-décharge ont plus de chances d'être dégradées par la micro-décharge suivante lorsque la fréquence augmente.

La concentration en ozone dans le gaz en sortie a également été mesurée pour les différentes fréquences testées. La concentration en ozone et l'efficacité de création d'ozone (calculée grâce à l'équation 83) sont portées dans le Tableau 14.

$$Y_{\text{O}_3} = \frac{[\text{O}_3]}{\text{DE}} \quad [83]$$

Avec :

Y_{O_3} : Efficacité de création d'ozone ($\text{g}_{\text{O}_3} \cdot \text{J}^{-1}$)

$[\text{O}_3]$: Concentration en ozone ($\text{g}_{\text{O}_3} \cdot \text{Nm}^{-3}$)

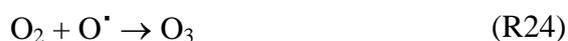
DE : Densité d'énergie ($\text{kJ} \cdot \text{L}^{-1}$)

Tableau 14. Concentration en ozone dans le gaz en sortie de réacteur et efficacité de création d'ozone selon la fréquence ($Q = 150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)

Fréquence (Hz)	[O₃] (g_{O₃}·Nm⁻³)	Y_{O₃} (g_{O₃}·J⁻¹)
100 ± 10	1,3 ± 5,0	1,1.10 ⁻² ± 5,3.10 ⁻³
500 ± 10	4,8 ± 5,0	8,2.10 ⁻³ ± 5,3.10 ⁻³
750 ± 10	2,1 ± 5,0	1,2.10 ⁻³ ± 5,3.10 ⁻³
1000 ± 10	0,5 ± 5,0	5,0.10 ⁻⁴ ± 5,3.10 ⁻³

L'efficacité de création de l'ozone diminue lorsque la fréquence augmente. D'autres études ont montré qu'augmenter la fréquence de traitement pouvait diminuer l'efficacité de création de l'ozone (139). Par ailleurs, pour les décharges pulsées, augmenter la durée des pulses diminuerait également la formation d'ozone (127). Pour expliquer ce résultat, le devenir d'une molécule d'ozone générée par la DBD doit être analysé.

L'ozone est produit par recombinaison entre un oxygène atomique et un oxygène moléculaire (R24). A pression atmosphérique, la durée de vie d'un oxygène atomique est extrêmement courte (environ 1 μs) et l'ozone est donc produit environ 1 μs après l'extinction de la micro-décharge. L'ozone diffuse ensuite en dehors de la région de la micro-décharge et est évacué grâce au débit gazeux. Cependant, si une seconde micro-décharge se produit à la même place, rapidement après la première micro-décharge, une partie de l'ozone produit par la première micro-décharge sera détruite par réaction avec l'oxygène atomique, entre autres, généré par la seconde micro-décharge (R25).



La diminution de l'efficacité de création de l'ozone entre 500 et 1000 Hz peut donc s'expliquer par la destruction d'une partie de l'ozone créé à chaque micro-décharge par la micro-décharge suivante, ce phénomène étant d'autant plus important que la durée entre deux micro-décharges est faible. Finalement, la distribution temporelle des filaments est un

paramètre crucial qui affecte l'efficacité de dégradation du polluant tout comme l'efficacité de production de l'ozone.

C. Conclusion des traitements en réacteur mono-pointe/plan

Les résultats présentés dans cette partie ont permis de montrer la faisabilité de la dégradation d'acide acétique par plasma.

Les principaux enseignements tirés jusque-là concernent l'importance de l'introduction d'énergie à la solution. Ainsi, mieux vaut favoriser des décharges homogènes temporellement et spatialement, de manière à restreindre la recombinaison des espèces actives utiles à la décomposition du polluant. La formation de NO_x doit par ailleurs être proscrite, en raison de sa participation à la consommation des radicaux hydroxyles.

L'étude du débit de la phase gazeuse a permis de mettre en avant l'importance de la formation des radicaux HO^\bullet en phase gaz.

Suite à cette analyse, les points faibles du réacteur mono-pointe plan sont clairement mis en évidence. Tout d'abord le réacteur pointe/plan ne permet pas de répartir les micro-décharges dans l'espace car la présence de la pointe concentre la production des espèces actives en un point de la solution. Ensuite, le renouvellement de la solution sous la décharge se fait uniquement par convection naturelle. Aucune agitation n'est en effet menée durant la manipulation.

Pour ces raisons, un second réacteur conçu pour permettre une meilleure répartition spatiale et temporelle des micro-décharges a été développé. Par ailleurs le renouvellement de la solution sous la décharge a lieu grâce à la circulation en continu de la solution à traiter. L'étude réalisée est détaillée dans la partie ci-après.

II. Réacteur à écoulement en film fin à atmosphère contrôlée de traitement de l'eau

Un schéma du dispositif expérimental utilisé dans cette partie est détaillé dans le chapitre 2 de cette thèse.

A. Avantages du système dynamique par rapport au système pointe/plan

Le réacteur dynamique à atmosphère contrôlée présente plusieurs avantages, comparé au réacteur pointe/plan :

- La répartition spatiale des micro-décharges est améliorée car les micro-décharges sont créées non plus en un faisceau, mais sur une ligne grâce à la géométrie de l'électrode haute-tension et la présence d'un matériau diélectrique ;
- Une limitation de l'énergie par micro-décharge est obtenue grâce (i) à la présence d'un diélectrique sur l'électrode haute-tension et (ii) à un espace inter-électrode plus faible
- Renouvellement rapide de l'eau à traiter grâce à l'écoulement rapide de l'eau à traiter sous la zone de décharge
- L'homogénéisation de la solution est également mieux assurée dans le nouveau réacteur, puisqu'elle ne repose plus seulement sur les mouvements convectifs générés par la décharge mais également sur le mouvement de la solution dans le système.

Un système d'écoulement de la solution sur plaque micro-structurée similaire à celui développé dans ce travail a été mis en place précédemment (140). Ce système consiste à traiter avec une électrode cylindrique en cuivre recouverte d'alumine un film d'eau s'écoulant à la surface d'une plaque micro-structurée. La différence (non négligeable) existant entre les deux systèmes étant la possibilité de travailler en atmosphère contrôlée dans le réacteur mis au point dans ce travail de thèse.

B. Comparaison des réacteurs pointe/plan et dynamique

Dans les deux réacteurs, la tension a été fixée de manière à être la plus forte possible pour que la décharge ne s'éteigne pas en cours de traitement, mais ne soit pas trop élevée, de manière à éviter le passage à l'arc. Les valeurs moyennes utilisées dans les traitements sont portées dans le Tableau 15.

Tableau 15. Récapitulatif des paramètres électriques utilisés dans les deux réacteurs étudiés

	Tension (kV)	Fréquence (Hz)	Energie par période (mJ)	Puissance (W)
Réacteur Pointe/Plan	34 ± 1	500 ± 10	7,4 ± 0,5	3,7 ± 0,3
Réacteur dynamique	28 ± 1	2000 ± 10	3,0 ± 0,5	6,0 ± 1,0

Le passage à l'arc se produisant pour des tensions plus faibles dans le réacteur dynamique comparé au réacteur mono-pointe plan, la tension appliquée est plus faible dans le réacteur dynamique. La différence peut s'expliquer par l'utilisation de gaps gazeux différents dans les deux cas. Par ailleurs, l'énergie injectée par période est plus faible en réacteur dynamique. L'utilisation d'une tension plus faible, ainsi que la présence d'un diélectrique, peut expliquer cette constatation. La présence d'un diélectrique a pour conséquence en effet de limiter la charge électrique déposée. Au final, la puissance injectée est cependant plus élevée dans le réacteur dynamique en raison d'une fréquence appliquée plus élevée (2000 Hz). Ce choix a été fait pour réduire la durée des expériences.

En fin de traitement en réacteur dynamique à une densité d'énergie de 600 kJ.L⁻¹, le pH de la solution a tendance à diminuer, comme indiqué sur le Tableau 16. La solution s'est donc acidifiée, certainement en raison d'une faible introduction d'azote dans le réacteur, malgré l'inertage réalisé. Cette introduction d'azote pourrait causer la formation d'ions nitrates et nitrites en solution.

Tableau 16. Valeurs initiales et finales du pH (traitements à 600 kJ.L⁻¹)

Réacteur	pH_i	pH_f
Pointe/Plan	3,7 ± 10	3,5 ± 10
Dynamique	3,6 ± 10	2,7 ± 10

Pour comparaison, la variation du pH en système pointe/plan dans l'oxygène pour une densité d'énergie d'environ 600 kJ.L⁻¹ était extrêmement faible, passant d'un pH initial de 3,7 à un

pH après traitement (30 minutes) de 3,5 (cf. Tableau 11). Il est probable qu'une meilleure étanchéité est atteinte en réacteur pointe/plan, évitant ainsi l'introduction d'azote.

La non-herméticité du réacteur développé par Olivier Lesage a permis de réaliser des observations par caméra ICCD. En effet, cette disposition du réacteur permet d'obtenir un angle de vue autorisant les observations par caméra ICCD car il n'y a pas présence d'un capot en plexiglas. Celui-ci absorbe la majeure partie du rayonnement émis par le plasma, le rendant quasi-invisible à la caméra ICCD.

Un exemple de cliché par caméra iCCD pris par Olivier Lesage est présenté en Figure 53.

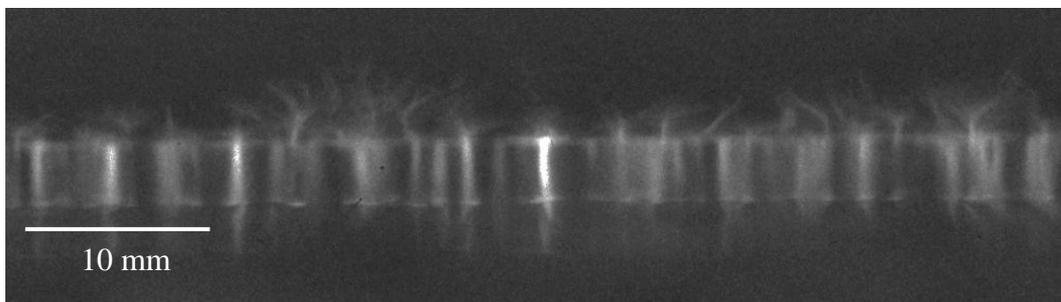


Figure 53. Photographie des micro-décharges à 2000 Hz dans l'air – Olivier Lesage

On remarque tout d'abord la présence de nombreux filaments de décharge bien répartis dans l'espace inter-électrodes. Le comptage du nombre de micro-décharges a donné une valeur de 175 micro-décharges par période pour un traitement à 2000 Hz et 29 kV avec une énergie moyenne de 3,03 mJ par période (conditions utilisées dans les travaux d'Olivier Lesage). L'énergie par micro-décharge dans l'air est donc d'environ 20 μ J (nombre de micro-décharges dénombrées par période divisé par l'énergie moyenne par période).

Les mesures par caméra ICCD présentées plus haut dans ce chapitre et réalisées en réacteur pointe/plan dans l'air à 500 Hz et 34 kV avaient permis de montrer qu'en moyenne, 10 micro-décharges par période étaient observées, et que chaque micro-décharge possédait une énergie moyenne d'environ 0,5 mJ.

Le système dynamique permettrait donc la formation d'environ 20 fois plus de micro-décharges, d'énergie environ 20 fois plus faible que dans le réacteur pointe/plan. Ainsi donc,

des micro-décharges d'énergie plus faible et mieux réparties spatialement sont obtenues en système dynamique.

La production d'ozone dans les deux réacteurs fonctionnant sous oxygène dans des conditions opératoires similaires a été également comparée.

En réacteur pointe/plan, la concentration en ozone pour une fréquence de 500 Hz et un débit de 1000 mL.min⁻¹, correspondant à une énergie injectée par litre d'oxygène de 225 J.L⁻¹, est de 1,5 gO₃.Nm⁻³ (cf. Tableau 13).

Le réacteur dynamique permet lui d'atteindre en moyenne 15 gO₃.Nm⁻³ (débit gazeux de 1000 mL.min⁻¹ et fréquence de 2000 Hz) soit une quantité 10 fois supérieure, pour une énergie injectée par litre d'oxygène de 360 J.L⁻¹.

Le réacteur dynamique permet d'atteindre une concentration en ozone 10 fois supérieure au réacteur pointe/plan. Cela pourrait s'expliquer par la tension de travail utilisée plus élevée dans le premier réacteur. En effet, étant donné que l'interface plasma/solution est plus important dans le réacteur dynamique, l'augmentation de la fréquence causerait moins de phénomènes de destruction des espèces créées, comme observé en réacteur pointe/plan (paragraphe I. b. iii.). Une autre explication serait la densité d'énergie dans le gaz qui est légèrement plus élevée en réacteur dynamique qu'en pointe/plan.

Au niveau efficacité de dégradation, deux traitements réalisés à même densité d'énergie (environ 600 kJ.L⁻¹) sur une solution d'acide acétique à 1 mmol.L⁻¹ ont permis la comparaison des deux réacteurs.

En système pointe/plan, le débit de la phase gazeuse était de 150 mL.min⁻¹, la tension appliquée de 34 kV et la fréquence de 500 Hz. Ce traitement a permis d'atteindre une dégradation de 22 %.

En revanche, en système dynamique, pour un débit de phase liquide de 410 mL.min⁻¹, un débit de phase gazeuse de 200 mL.min⁻¹, une tension appliquée de 27 kV et une fréquence de 2000 Hz, la dégradation obtenue est de 28 %.

La différence observée entre les deux techniques dans des conditions de traitement similaires est faible. La légère amélioration du système dynamique par rapport au pointe/plan est quelque peu décevante. Elle peut être attribuée à l'espace inter-électrodes trop important dans le réacteur dynamique qui induirait une recombinaison importante des espèces radicalaires formées par la décharge. Concrètement, cet espace inter-électrodes ne peut être réduit

puisque, quand il diminue, la solution est attirée par l'électrode cylindrique, ce qui a pour effet d'éteindre la décharge.

En résumé, le réacteur dynamique permet une meilleure répartition spatiale des micro-décharges, menant à la formation plus importante d'ozone, ce qui laisse à penser que de manière générale, plus d'espèces actives sont formées. Cependant, les tests préliminaires consistant à traiter une solution aqueuse d'acide acétique ont montré une efficacité du réacteur dynamique seulement légèrement supérieure.

C. Etude paramétrique

Afin de cerner les paramètres influant sur l'efficacité du procédé développé, le débit de recirculation de la phase liquide, la concentration en polluant et la puissance de traitement ont été étudiés.

La concentration en polluant a augmenté par rapport aux manipulations en réacteur pointe/plan (10 mmol.L^{-1} contre 1 mmol.L^{-1} précédemment). En effet, le système utilisé dans cette partie multiplie les possibilités de pollution de la solution (tuyaux de la pompe péristaltique, téflon du réacteur en contact avec la solution, etc.). Des pollutions supplémentaires sont effectivement observées dans le second réacteur, rendant difficile la détermination de la concentration en acide acétique, en raison d'un chevauchement des pics sur les chromatogrammes. Pour cette raison, le travail à plus forte concentration permet d'augmenter la précision de détermination des concentrations.

i. Influence du débit de recirculation de la phase liquide

Le débit de la phase liquide est un paramètre aisément contrôlable en raison de l'utilisation d'une pompe péristaltique. Afin d'étudier son influence, trois débits ont été testés : 200 mL.min^{-1} , 410 mL.min^{-1} et 513 mL.min^{-1} . Le Tableau 17 reprend les paramètres des différents traitements effectués. Des solutions d'acide acétique à 10 mmol.L^{-1} ont été traitées avec un débit de circulation d'oxygène de 1000 mL.min^{-1} . Le débit d'oxygène a été augmenté par rapport au cas précédent de manière à ce que le débit gazeux soit suffisamment important pour éviter toute entrée d'air extérieur dans le réacteur.

Tableau 17. Conditions opératoires des traitements réalisés à différents débits de phase liquide

Débit de circulation en solution (mL.min ⁻¹)	P _{moy} (W)	E _{moy} (mJ)	U _{moy} (kV)
200 ± 20	6,3 ± 1,0	3,1 ± 0,5	28,2 ± 1
410 ± 20	6,8 ± 1,0	3,4 ± 0,5	30,1 ± 1
513 ± 20	6,1 ± 1,0	3,1 ± 0,5	30,6 ± 1

On constate d'après le Tableau 17 que la tendance est à une augmentation de la tension appliquée pour maintenir une puissance fixe d'environ 6,5 W. Ce phénomène peut s'expliquer par l'influence du débit sur la capacité diélectrique du système de décharge.

L'eau agissant en effet ici comme un diélectrique, la capacité diélectrique du système de décharge va dépendre en effet de l'épaisseur du film d'eau. Le potentiel électrique d'un diélectrique est lié à sa capacité C et à la charge électrique déposée Q par la relation :

$$Q = C \times U \quad [84]$$

En assimilant le film d'eau à un condensateur plan, il est possible d'exprimer la capacité C de l'eau de la manière suivante :

$$C = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{S}{e} \quad [85]$$

Avec :

ε_r : permittivité diélectrique de l'eau (F.m⁻¹)

ε_0 : permittivité du vide (F.m⁻¹)

S : surface du condensateur (m²)

e : épaisseur du film liquide (m)

En combinant les équations 84 et 85, on obtient :

$$Q = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{S}{e} U \quad [86]$$

Au cours de la décharge, le diélectrique se charge et son potentiel électrique U augmente selon la relation (18). Dès lors que le potentiel électrique U excède une certaine valeur, la tension dans le gap gazeux devient inférieure à la tension de claquage et la décharge est stoppée. Ainsi donc, il est clair que pour obtenir la même puissance de la décharge aux différents débits testés, plus le débit de liquide est grand, plus la tension appliquée doit être élevée.

La Figure 54 présente la variation de la concentration en acide acétique obtenue pour différents débits de phase liquide, en fonction de la densité d'énergie appliquée au cours des traitements. En effet, des prélèvements ont été réalisés au cours du temps pour des densités d'énergie de 150, 300 et 600 kJ.L^{-1} . Chaque condition a été répétée deux ou trois fois.

Il est clair que plus le débit de la phase liquide est élevé, plus la dégradation d'acide acétique est importante.

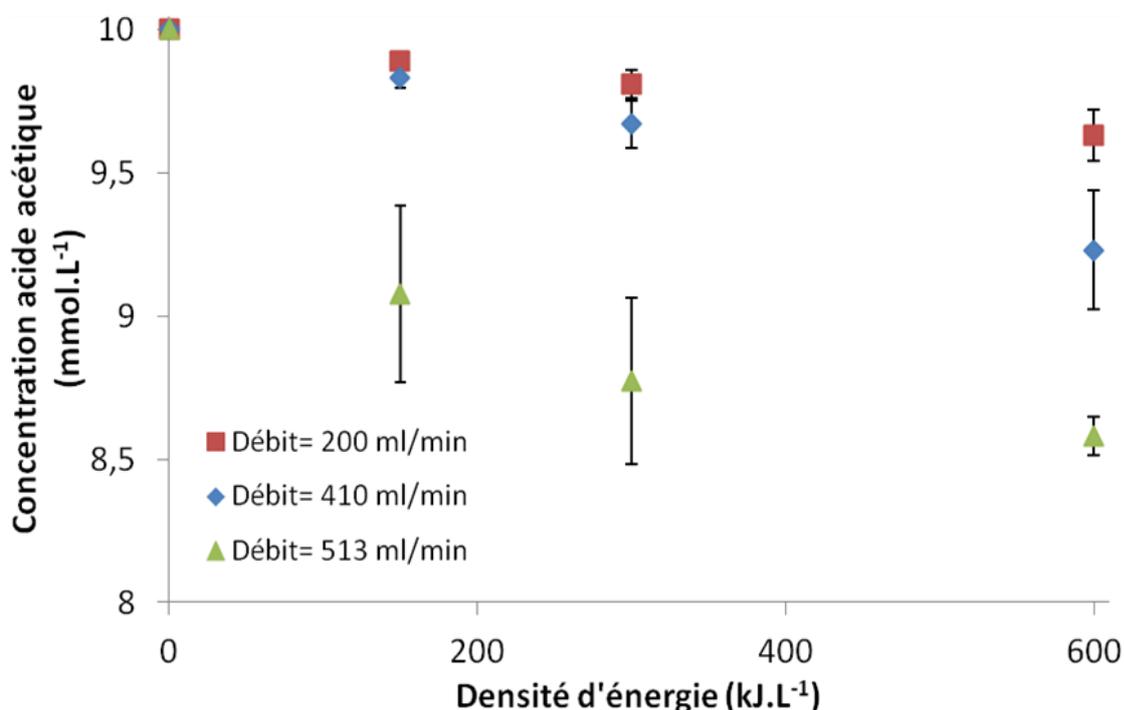


Figure 54. Variation de la concentration en acide acétique selon le débit de la phase liquide

Afin d'interpréter ce résultat, il convient d'étudier l'influence de la variation du débit de phase liquide sur différents paramètres du procédé : l'épaisseur du film liquide et la vitesse de celui-ci.

La Figure 55 propose une représentation du dispositif.

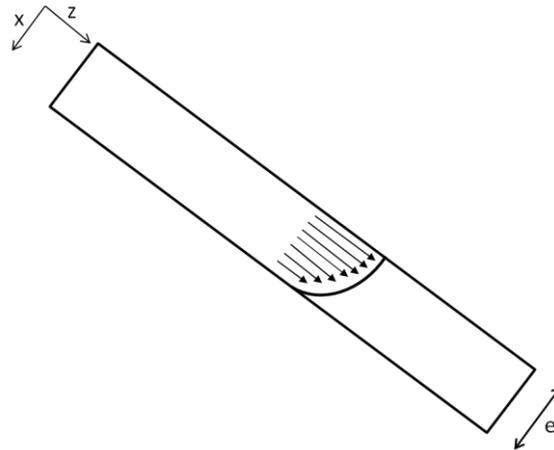


Figure 55. Schéma de l'écoulement du film liquide sur la plaque en inox

L'expression du débit volumique Q (en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) sur la plaque en inox est la suivante :

$$Q = V \cdot L \cdot e \quad [87]$$

Avec :

V : vitesse de l'écoulement ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)

L : largeur de la plaque (0,07 m)

e : épaisseur du film (m)

La largeur de la plaque étant fixe, l'augmentation du débit implique soit l'augmentation de la vitesse V , soit celle de l'épaisseur du film e .

La théorie permet d'estimer l'épaisseur du film (en supposant la plaque plane et non pas micro-structurée) et le profil de vitesse dans le film en fonction du débit en régime laminaire.

L'épaisseur e (en m) du film est calculée par la relation d'épaisseur du film équivalente suivante (141) :

$$e = \left(3 * \mu * \frac{Q}{\rho * g * L * \cos \beta} \right)^{1/3} \quad [88]$$

Avec :

Q : débit volumique ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)

μ : viscosité dynamique de la solution, assimilée à celle de l'eau ($1 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

ρ : masse volumique de la solution, assimilée à celle de l'eau ($1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

g : gravité ($9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$)

L : largeur du film (0,07 m)

β : angle d'inclinaison entre la plaque et l'horizontale, mesuré à 70°

La Figure 56 reprend les différentes valeurs d'épaisseur de film calculées pour des débits variant entre 0 et $520 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Ainsi, pour un débit de $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, l'épaisseur du film est de $350 \mu\text{m}$, tandis qu'à $513 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, elle est de $480 \mu\text{m}$, soit une augmentation de $130 \mu\text{m}$.

La variation d'épaisseur ne représente que 4 % de la distance totale inter-électrodes ($3000 \mu\text{m}$). Il est donc très probable que l'augmentation du débit a peu d'influence sur la distance inter-électrodes, et donc sur les propriétés des filaments de décharge créés dans cet espace.

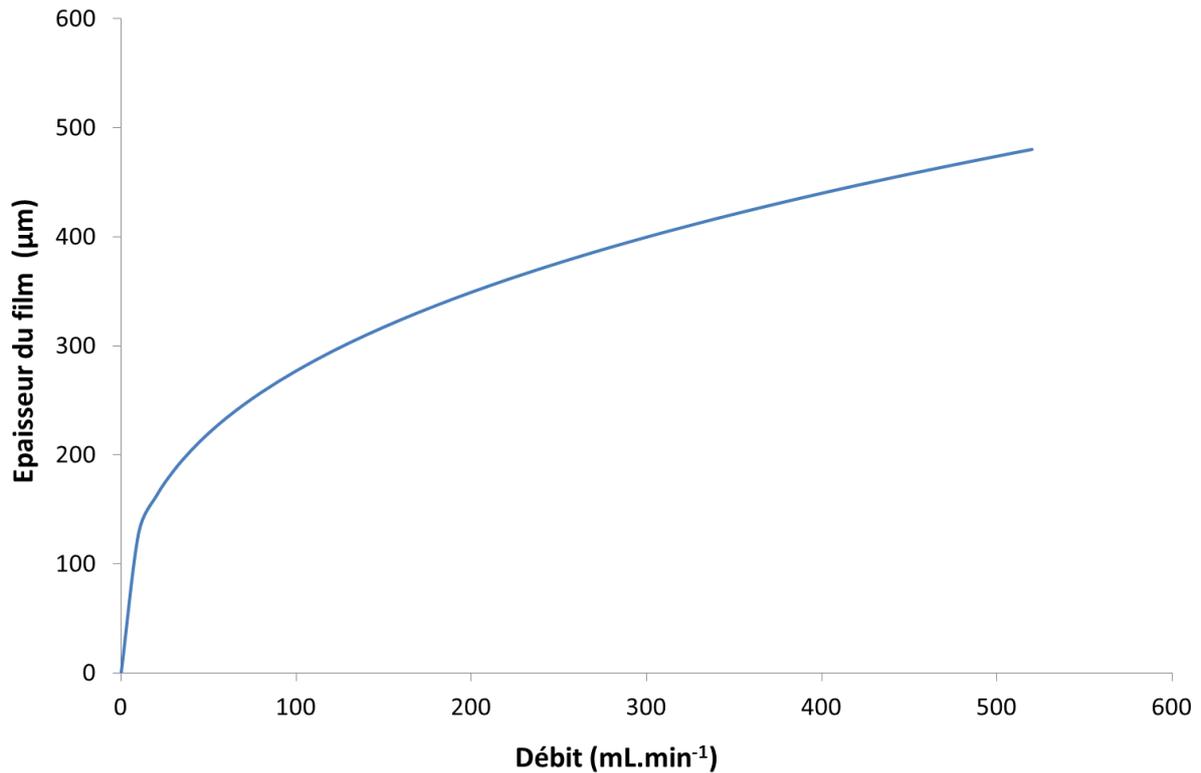


Figure 56. Variation de l'épaisseur du film tombant en fonction du débit de la phase liquide

Concernant la variation de la vitesse en surface du film, le calcul se fait en considérant un flux laminaire. Il est alors possible de poser l'équation suivante (141) :

$$V_z = \rho * g * e^2 * \frac{\cos(\beta)}{2\mu} \left[1 - \left(\frac{x}{e} \right)^2 \right] \quad [89]$$

Avec :

ρ : masse volumique de la solution, assimilée à celle de l'eau (1000 kg.m⁻³)

g : gravité (9,81 m.s⁻²)

e : épaisseur du film liquide (m)

β : angle d'inclinaison entre la plaque et l'horizontale, mesuré à 70°

μ : viscosité dynamique de la solution, assimilée à celle de l'eau (1.10⁻³ kg. m⁻¹.s⁻¹)

Cette vitesse est maximale pour $x = 0$, soit à l'interface liquide-décharge, donc :

$$V_{\max} = \rho * g * e^2 * \frac{\cos(\beta)}{2\mu} \quad [90]$$

La vitesse moyenne de l'écoulement s'écrit :

$$V_{\text{moyenne}} = \rho * g * e^2 * \frac{\cos(\beta)}{3\mu} \quad [91]$$

Le Tableau 18 présente les résultats des calculs d'épaisseur et de vitesse réalisés pour les trois débits testés expérimentalement. La vitesse du liquide varie entre 0,399 et 0,747 m.s^{-1} selon le débit. Un rapide calcul permet de s'assurer que le flux sur la plaque micro-structurée peut bien être considéré comme laminaire, ainsi qu'il a été supposé plus haut. Des valeurs comprises entre 837 et 2152 sont en effet obtenues pour le nombre de Reynolds, proches de la valeur seuil de 1500 caractérisant la transition entre les régimes laminaire et turbulent dans le cas d'un film tombant.

Tableau 18. Epaisseur du film et vitesse d'écoulement calculées pour différents débits de phase liquide

Débit (mL.min^{-1})	Epaisseur (m)	V_{moyenne} (m.s^{-1})	V_{maximale} (m.s^{-1})
200 ± 20	$3,5. 10^{-4}$	0,399	0,598
410 ± 20	$4,4. 10^{-4}$	0,643	0,965
513 ± 20	$4,8. 10^{-4}$	0,747	1,121

Les résultats indiquent donc que l'augmentation du débit permet une augmentation non négligeable de la vitesse. Entre un débit de 200 mL.min^{-1} et un débit de 513 mL.min^{-1} , la vitesse maximale augmente de 87 %. Cela entraîne un renouvellement plus rapide du volume passant sous la décharge. Ainsi, le flux de HO^{\bullet} créé par la décharge sera d'autant plus dilué en surface du film liquide que le débit sera grand. En effet, le temps de diffusion de l'acide acétique vers la surface du film est plus long que la durée entre deux décharges successives.

Il est intéressant d'étudier l'influence de la vitesse sur la concentration des radicaux hydroxyles dans le film.

Cette concentration se calcule de la manière suivante :

$$\text{Concentration (mol. L}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Quantité (mol)}}{\text{Volume de solution (L)}} \quad [92]$$

En supposant la durée de diffusion des HO[•] dans le film liquide de 100 μs (durée de vie approximative des HO[•] en phase gazeuse (142)), il est possible de calculer le volume de solution passant sous la décharge et exposé au transfert des HO[•] pour chaque débit (et donc vitesse) de phase liquide.

En effet :

$$\text{Volume} = \text{Vitesse} \times \text{durée} \times \text{épaisseur} \times \text{largeur} \quad [93]$$

Le volume exposé au transfert des HO[•] est donc directement proportionnel au produit de l'épaisseur du film par la vitesse du liquide sur la plaque d'écoulement. Ainsi, la concentration en radicaux hydroxyles dans le film liquide sera fonction du débit de la solution. Le rapport entre les concentrations en radicaux hydroxyles C₁ et C₂ pour deux débits différents est donné par l'expression:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{e_2 \times V_2}{e_1 \times V_1} \quad [94]$$

Ainsi, le rapport de concentration en radicaux hydroxyles entre la vitesse de 0,598 m.s⁻¹ à 200 mL.min⁻¹ et celle de 1,121 m.s⁻¹ à 513 mL.min⁻¹ est de 2,6. La concentration en radicaux HO[•] pour un débit de 513 mL.min⁻¹ est presque 3 fois plus diluée qu'à 200 mL.min⁻¹. L'influence du débit sur l'efficacité pourrait donc s'expliquer par une dilution des radicaux HO[•] plus importante à fort débit, ce qui permet de limiter la réaction parasite de recombinaison des HO[•] entre eux.

ii. Influence de la concentration en polluant

Afin d'étudier le paramètre « concentration en acide acétique », les traitements ont été réalisés avec un débit de phase gazeuse (oxygène) de $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et un débit de circulation de phase liquide de $410 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Deux concentrations d'acide acétique ont été testées : 1 et 10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Les paramètres opératoires des traitements réalisés sont présentés dans le Tableau 19, ainsi que les concentrations en ozone obtenues. A noter une variation de la tension moyenne appliquée entre les deux concentrations. En effet, au cours du traitement, la tension a tendance à ne pas rester stable, pouvant entraîner une certaine différence de tension moyenne entre deux traitements, comme il sera discuté dans le paragraphe suivant.

Tableau 19. Conditions opératoires des traitements réalisés à différentes concentrations en acide acétique

Concentration en polluant ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	P_{moy} (W)	E_{moy} (mJ)	U_{moy} (kV)	$[\text{O}_3]$ ($\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$)	DE_{gaz} ($\text{J}\cdot\text{L}^{-1}$)
1 ± 1	6,0 ± 1,0	3,0 ± 0,5	28 ± 1	27 ± 5	1812 ± 2
10 ± 1	5,3 ± 1,0	2,6 ± 0,5	30 ± 1	18 ± 5	1584 ± 2

La Figure 57 présente l'évolution de la quantité d'acide acétique dégradé à différentes densités d'énergie pour deux concentrations initiales en polluant.

La courbe de la concentration à 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ fait figurer des barres d'erreur représentant l'écart-type des trois manipulations réalisées dans les mêmes conditions. En revanche, la courbe de concentration 10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ne présente pas de barre d'erreur car une seule manipulation dans ces conditions a été menée.

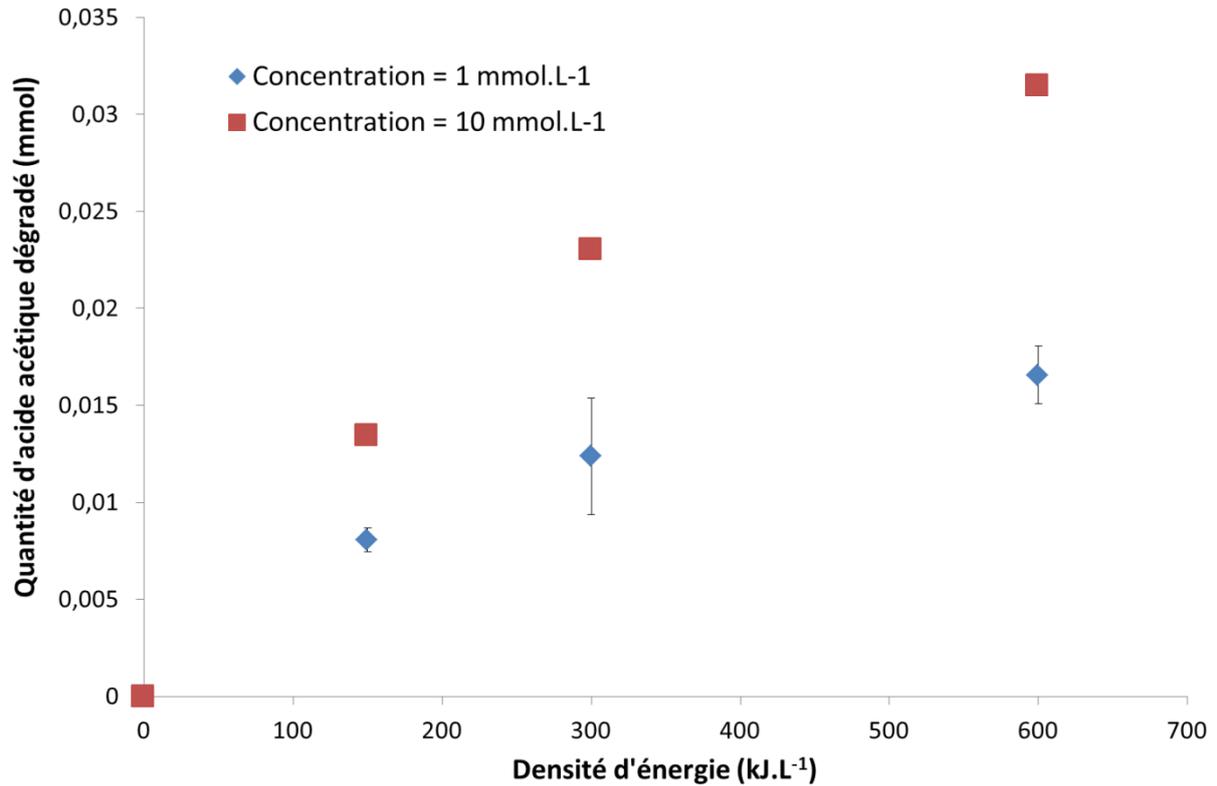


Figure 57. Variation de la quantité d'acide acétique dégradée selon la densité d'énergie pour deux concentrations initiales en acide acétique

Une différence de concentration en ozone formé est observée entre les deux conditions. Cette différence pourrait être due à la différence de puissance entre les deux expériences.

Une plus grande quantité d'acide acétique est dégradée à plus forte concentration en acide acétique. Cela peut être lié à l'augmentation de la densité de molécules de polluant à l'interface liquide-décharge. Ainsi l'efficacité de ce procédé revient à mettre le maximum de molécules polluantes en contact avec les groupements hydroxyles créés par la décharge.

En se référant aux expressions des sélectivités présentées plus haut, il apparaît clairement qu'une augmentation de la concentration en acide acétique favorisera la réaction de dégradation du polluant.

iii. Influence de l'énergie et de la puissance injectée

Afin d'étudier l'influence de la puissance injectée sur la dégradation en acide acétique, des tensions différentes variant entre 27 et 32 kV ont été utilisées. Les autres paramètres ont été fixés comme suit :

- Débit de circulation de la phase liquide : $410 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$
- Concentration en polluant : $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$
- Débit de circulation d'oxygène : $1000 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

La comparaison des dégradations pour les différentes tensions étudiées est présentée en Figure 58. Afin de rendre la lecture du graphe plus aisée, deux zones ont été déterminées. La zone délimitée par un trait continu correspond aux valeurs de dégradation obtenues pour de plus fortes tensions, tandis que celle délimitée par des tirets correspond aux plus faibles tensions.

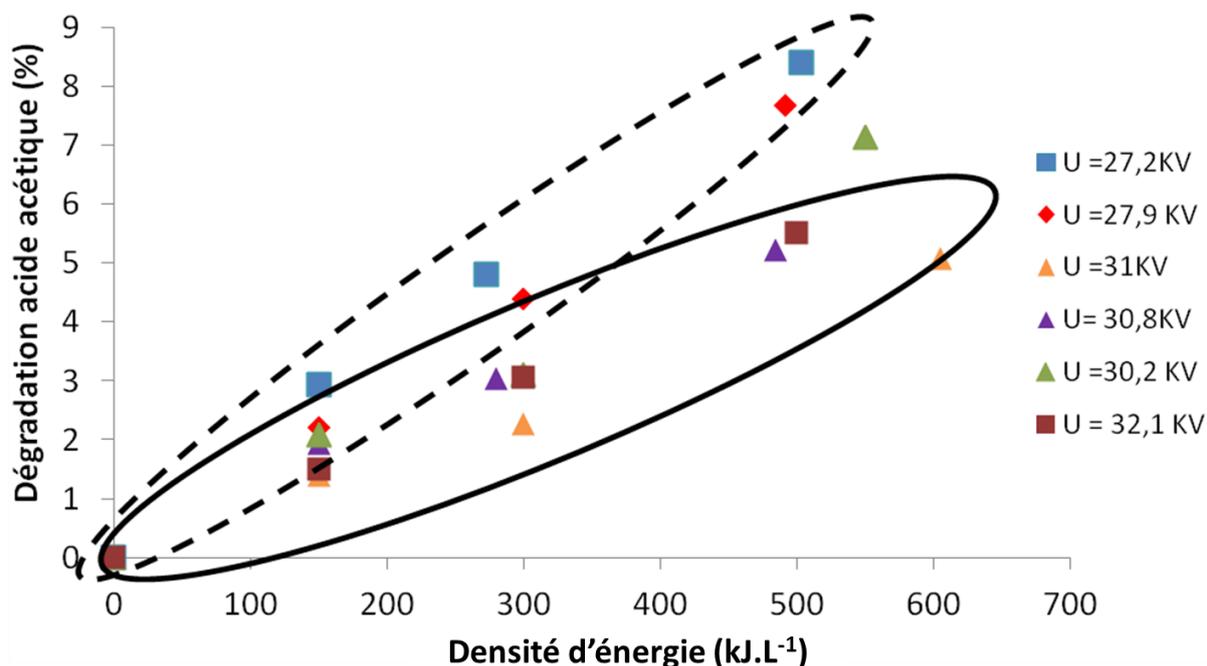


Figure 58. Variation du pourcentage de dégradation d'acide acétique selon la tension appliquée

Les résultats concernant la puissance et l'énergie moyennes fournies au liquide, ainsi que la concentration en ozone et en peroxyde d'hydrogène, sont regroupés dans le Tableau 20.

Celui-ci présente les valeurs moyennées des résultats de la Figure 58 : les traitements à 27,2 et 27,9 kV ont été moyennés entre eux, ainsi que ceux à 31, 30,8 et 30,2 kV.

Tableau 20. Conditions opératoires et résultats des traitements pour différentes tensions

U_{moyenne} (kV)	E_{moyenne} (mJ)	P_{moyenne} (W)	$[O_3]_{\text{moyenne}}$ (g.Nm ⁻³)	$[H_2O_2]_{\text{moyenne}}$ (mmol.L ⁻¹)	$\Delta t_{\text{traitement}}$ (min)	DE_{liquide} (kJ.L ⁻¹)	DE_{gaz} (J.L ⁻¹)	Dégradation (%)
28 ± 1	2,1 ± 0,5	4,2 ± 1,0	7 ± 5	2,3 ± 0,5	116,0	497	252	8,0
31 ± 1	3,5 ± 0,5	7,0 ± 1,0	11 ± 5	2,3 ± 0,5	78,6	546	420	5,8
32 ± 1	3,8 ± 0,5	7,5 ± 1,0	13 ± 5	2,2 ± 0,5	66,0	500	450	5,5

Même si l'incertitude sur ces mesures est élevée, il apparaît que les concentrations en ozone mesurées augmentent avec la tension de travail utilisée, ce qui est logique puisque la densité d'énergie injectée par volume de gaz (DE_{gaz}) augmente. A noter que ces concentrations sont inférieures aux concentrations données dans le Tableau 19. Cela est dû au fait que les concentrations indiquées dans le Tableau 19 ont été obtenues avec un débit d'oxygène de 200 mL.min⁻¹, et donc une densité d'énergie par litre de gaz beaucoup plus importante. On retrouve les résultats obtenus par Lukes et al. (127) qui ont montré que l'augmentation de la densité d'énergie entre 0,18 kJ.L⁻¹ et 4,50 kJ.L⁻¹ provoquait une augmentation de la concentration en ozone formé, mais une diminution de l'efficacité énergétique.

En ce qui concerne la concentration en peroxyde d'hydrogène, elle reste constante, de manière logique, avec la densité d'énergie apportée au liquide. La manière dont l'énergie est apportée ne semble donc pas avoir d'influence : les traitements à plus faible tension pour une durée plus importante présentent la même concentration en H₂O₂ que les traitements à plus forte tension pour une durée plus courte.

L'étude des résultats du Tableau 20 permet cependant de constater que des tensions plus faibles appliquées pendant une durée importante permettent une meilleure dégradation du polluant.

Pour interpréter ces résultats, l'hypothèse suivante peut être avancée. L'énergie par micro-décharge pouvant être supposée constante quelle que soit la tension utilisée, le nombre de micro-décharges générées au cours d'un traitement à 500 kJ.L⁻¹ est identique. Cependant, plus

la tension est élevée, plus le temps de traitement est court et plus les micro-décharges seront donc rapprochées temporellement. Par conséquent, l'acide acétique n'aurait pas le temps de diffuser jusqu'à la surface de la solution, comme il a été expliqué plus haut dans ce chapitre.

III. Conclusion du chapitre

L'étude menée dans ce chapitre a permis de mettre en avant l'importance de l'apport d'énergie au système. Il est ainsi plus avantageux, du point de vue de l'efficacité du procédé, d'apporter l'énergie petit à petit au système. Cela permettrait une meilleure assimilation de l'énergie et une meilleure production d'espèces actives. De faibles fréquences sont préférables car elles laissent le temps aux espèces actives créées par la décharge plasma de diffuser hors de la zone de décharge pour pouvoir réagir avec l'acide acétique en solution.

Concernant l'introduction de gaz dans le système, de plus faibles débits permettent une meilleure dégradation, ce qui met en avant l'importance des espèces à longue durée de vie pour la dégradation.

Le réacteur dynamique présente de meilleurs résultats de dégradation que le réacteur pointe/plan, en considérant des traitements réalisés dans ces deux réacteurs. Il permet également de travailler à plus basse tension tout en augmentant l'interface plasma/solution. Plus d'ozone est également formé en réacteur dynamique, ce qui laisse penser que les espèces actives y sont produites en plus grande quantité.

En système dynamique, de forts débits de recirculation sont préférables, puisqu'ils rendent possible la dilution de la concentration de radicaux hydroxyles produits en surface de la solution. Ce phénomène permet de limiter leur recombinaison en peroxyde d'hydrogène, et donc de favoriser la réaction de dégradation de l'acide acétique.

De plus fortes concentrations en acide acétique limitent également la recombinaison, comme l'indique la formule de sélectivité de la réaction.

Enfin, de plus faibles tensions sont préférables pour les traitements, car elles permettent de limiter à nouveau les réactions de recombinaison des radicaux hydroxyles.

L'amélioration du réacteur dynamique pourrait consister à mieux maîtriser l'apport d'énergie au système, par l'utilisation de décharges pulsées, par exemple. Il faut en effet trouver un

compromis entre énergie apportée au système et surface de contact plasma/solution. L'idéal serait de travailler à énergie faible, avec une surface de contact la plus grande possible (utilisation d'électrodes planes, par exemple).

Des premières conclusions quant à l'influence de l'apport des radicaux hydroxyles sur l'efficacité du procédé ont été tirées. Ces conclusions vont dans le même sens : les micro-décharges créées doivent être réparties non seulement spatialement, mais également temporellement. Ainsi, la densité en radicaux en un point sera modérée, ce qui évitera tout phénomène de recombinaison.

Le chapitre modélisation qui suit vise à obtenir une vision plus globale des phénomènes à l'interface plasma/solution. Ainsi, une attention particulière sera apportée dans le chapitre suivant à éclaircir l'influence de la quantité de radicaux apportés par surface.

Chapitre 4

Modélisation du procédé plasma dynamique en géométrie 1D sous Comsol Multiphysics et sous Scilab

« Dans la vie, rien n'est à craindre, tout est à comprendre »

Marie Curie

Chapitre 4 : Modélisation du procédé plasma dynamique en géométrie 1D sous Comsol Multiphysics et sous Scilab

Un procédé plasma ayant été développé dans le chapitre 3, il est ensuite intéressant de le modéliser afin de mieux en appréhender les différents aspects et paramètres jouant un rôle clé sur l'efficacité du procédé. L'outil numérique Comsol Multiphysics a été utilisé pour la modélisation du mécanisme cinétique de dégradation de l'acide acétique par décharge plasma. La modélisation a été réalisée en 1D.

Le procédé modélisé correspond au réacteur dynamique présenté dans le chapitre 3.

Afin de représenter au mieux ce réacteur, la durée d'une micro-décharge, ainsi que la circulation de la solution à traiter sur la plaque ont été prises en compte.

I. Description de la représentation du procédé sous Comsol Multiphysics

A. Géométrie

Le système modélisé représente un film d'eau tombant sur une plaque inclinée (comme décrit dans le chapitre 3). Il a été décidé de modéliser la cinétique de dégradation pour une géométrie de dimension 1D, c'est-à-dire sur une ligne d'écoulement représentant l'intérieur d'un micro-canal où l'une des extrémités est l'interface plaque/liquide, et l'autre représente l'interface liquide/décharge.

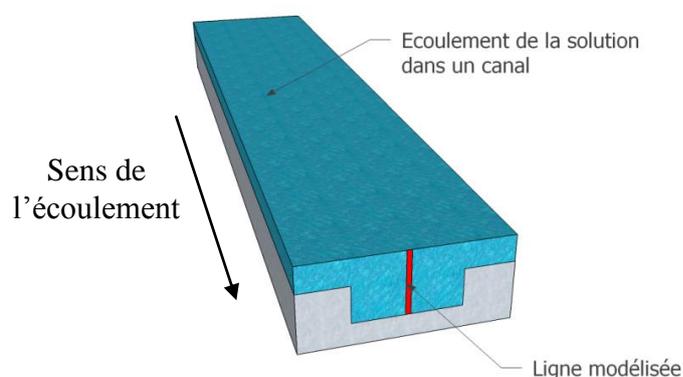


Figure 59. Schéma simplifié de l'écoulement de l'eau sur un micro-canal de la plaque en inox

Sous Comsol, la ligne modélisée a l'allure présentée en Figure 60.



Figure 60. Micro-canal représenté en géométrie 1D sous COMSOL

Les deux extrémités de la ligne sont l'interface liquide-décharge d'une part et l'interface liquide-plaque d'autre part. Le maillage est affiné au niveau de l'interface liquide-décharge, car c'est à ce niveau qu'ont lieu les réactions et transferts étudiés. Ainsi, à cette interface, l'espacement entre deux points de maillage est de 10^{-10} m, tandis que l'espacement maximal entre deux points du maillage à l'interface liquide-plaque est de 10^{-6} m.

B. Détermination de l'épaisseur du film de solution

L'épaisseur du film de solution a été calculée dans le chapitre 3. Pour rappel, l'épaisseur e (en m) du film est calculée par la relation d'épaisseur du film équivalente suivante (141) :

$$e = \left(3 * \mu * \frac{Q}{\rho * g * L * \cos\beta} \right)^{1/3} \quad [95]$$

Avec :

Q : débit volumique ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)

μ : viscosité dynamique de la solution, assimilée à celle de l'eau ($1 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

ρ : masse volumique de la solution, assimilée à celle de l'eau ($1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

g : gravité ($9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$)

L : largeur du film (0,07 m)

β : angle d'inclinaison entre la plaque et l'horizontale, mesuré à 70°

Ainsi, pour un débit de $410 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, l'épaisseur du film calculée est de $440 \mu\text{m}$. Pour un débit de $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, cette épaisseur est de $350 \mu\text{m}$.

C. Concept de cycle

Dans le but de réaliser une modélisation représentant la circulation de la solution durant tout le traitement, le concept de cycle a été mis en place.

Celui-ci représente le nombre de fois où un volume de solution traverse tout le système (récipient contenant la solution, passage dans la pompe, circulation sur la plaque micro-structurée) pour revenir à son point initial (cf. Figure 61). Pour simplifier la modélisation, il sera supposé (i) que l'écoulement de la solution du point A (sortie de la plaque) au point B (entrée de la plaque) est de type piston et que (ii) la solution est parfaitement homogène à son arrivée au point B.

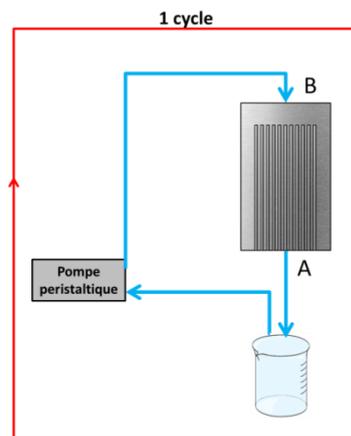


Figure 61. Représentation d'un cycle

La détermination de l'énergie d'une micro-décharge est essentielle pour calculer le nombre de fois où le volume de solution considéré rencontre une décharge.

i. Détermination de l'énergie par période d'une micro-décharge par comparaison des décharges dans l'air et dans l'oxygène par caméra iCCD et mesure des énergies

Les résultats présentés dans le chapitre 3 ont montré une certaine similitude dans les décharges obtenues dans l'air et dans l'oxygène, en réacteur pointe/plan.

En effet, à la fois dans l'air et dans l'oxygène, moins de micro-décharges sont observées, comparativement aux décharges menées dans l'argon. Par ailleurs, l'énergie par micro-décharge calculée est relativement proche dans l'air et dans l'oxygène.

De cette constatation, il a été supposé que les décharges obtenues dans l'air et dans l'oxygène en système dynamique sont également similaires. En effet, il n'a pas été possible de réaliser des clichés en caméra ultra-rapide dans le système en atmosphère contrôlée en raison de l'herméticité du système, gênant les prises de vue.

L'énergie par micro-décharge calculée dans le cas de l'air est de 20 μJ par période. Cette valeur a été calculée dans des travaux précédents (thèse Lesage (140)). Les traitements menés avaient alors été réalisés à l'air libre, sans aucun contrôle de l'atmosphère gazeuse. Cela permet d'obtenir un angle de vue permettant les observations par caméra iCCD. Le procédé est similaire à celui développé dans ce travail : il consiste à traiter avec une électrode cylindrique en cuivre recouverte d'alumine un film d'eau s'écoulant à la surface d'une plaque micro-structurée identique à celle utilisée dans nos travaux. Les manipulations sont réalisées à 500 Hz et 2000 Hz avec un débit de circulation d'environ 200 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et une tension de 29 kV.

Un exemple de cliché par caméra iCCD d'un travail précédent est présenté en Figure 62 (140).

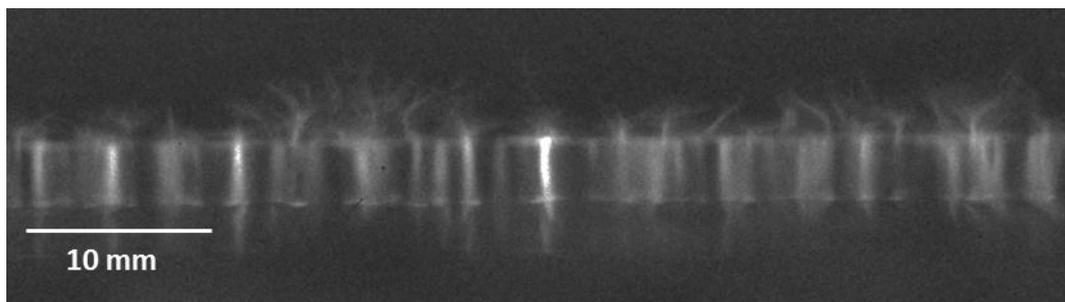


Figure 62. Photographie des micro-décharges à 2000 Hz dans l'air – accumulation de 50 μs

Le comptage du nombre de micro-décharges obtenues a donné une valeur d'environ 175 micro-décharges par période (pour un traitement à 2000 Hz et 29 kV, similaires aux conditions de traitement utilisées plus bas dans cette partie, cf. Tableau 23). L'énergie

moyenne du traitement était de 3,03 mJ par période. Elle est comparable aux traitements en système dynamique à atmosphère contrôlée de 3,40 mJ dans l'oxygène et 3,80 mJ dans l'air.

Dans la suite de ce travail, c'est donc la valeur de 20 μ J qui sera retenue comme étant l'énergie d'une micro-décharge dans l'oxygène.

ii. Calcul du nombre de cycles correspondant aux manipulations expérimentales

Le nombre de cycles a été calculé de la manière suivante :

$$\text{Nombre de cycles} = \frac{\text{Durée de traitement}}{\text{Durée d'un cycle}} \quad [96]$$

Avec la durée d'un cycle :

$$\text{Durée d'un cycle} = \frac{\text{Volume à traiter}}{\text{Débit de circulation}} \quad [97]$$

Il est important de noter que les prélèvements réalisés aux cours des manipulations font varier le volume traité, et donc la durée d'un cycle. Dans la suite de ce chapitre, les nombre de cycles calculés prennent en compte les changements de volume dus aux prélèvements.

Pour calculer le nombre de micro-décharges rencontrant le volume de solution au cours d'un cycle, il a fallu d'abord calculer le pourcentage de la longueur plasma-liquide en contact avec une micro-décharge pendant son temps de séjour sous la décharge.

Le temps de séjour du volume de solution considéré sous la décharge est calculé par l'équation 98.

$$\text{Temps de séjour sous la décharge} = \frac{V_{\text{sous la décharge}}}{\text{débit de circulation}} \quad [98]$$

Sachant que :

$$V_{\text{sous la décharge}} = \text{largeur micro - décharge} \times \text{épaisseur film} \times \text{largeur plaque} \quad [99]$$

Avec :

Largeur micro-décharge : 200 μm

Épaisseur film : 440 μm à 410 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ou 350 μm à 200 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$

Largeur plaque : 7 cm

Pour un débit de 200 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, le temps de séjour sous la décharge est de 1,5 ms. A 410 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ il est de 0,9 ms.

Le nombre de micro-décharges ayant impacté la surface du film d'eau pendant une période (0,5 ms) est calculé comme suit :

$$\text{Nombre de micro - décharges} = \frac{E_{\text{moyenne}}}{E_{\text{micro-décharge}}} \quad [100]$$

L'énergie moyenne par période est évaluée à 3,40 mJ. C'est l'énergie moyenne des traitements expérimentaux réalisés et considérés dans cette partie modélisation. L'énergie par micro-décharge étant évaluée à 20 μJ , le nombre de micro-décharges par période calculé par l'équation 100 est donc de 170 durant une période (500 μs). En faisant l'approximation que les micro-décharges sont réparties de manière homogène durant toute la période, par produit en croix, on calcule 510 micro-décharges rencontrées par cycle par le volume de solution à 200 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et 306 à 410 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

La longueur L' occupée par toutes les micro-décharges le long de l'interface plasma-solution pendant le temps de séjour de la solution sous la zone de décharge (en supposant que les micro-décharges n'impactent jamais plusieurs fois le même endroit) est calculée comme ci-dessous :

$$L' = \text{Nombre de micro-décharges} * \text{Largeur d'une micro-décharge} \quad [101]$$

Le diamètre moyen d'une micro-décharge est estimé à 200 μm , d'après la littérature (46). Ainsi, la longueur L' occupée par toutes les micro-décharges est de 10,2 cm à 200 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et 6,1 cm à 410 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Cette longueur L' représente un certain pourcentage de la longueur totale de la plaque en inox L (7 cm), calculé comme suit :

$$\text{Pourcentage de la longueur totale} = \frac{L'}{L} \times 100 \quad [102]$$

La longueur occupée par les micro-décharges le long de l'interface plasma-solution pendant le temps de séjour de la solution sous la zone de décharge représente donc 146 % de la longueur totale à 200 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et 87 % à 410 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Cela signifie qu'en moyenne le volume de solution rencontre 1,46 micro-décharge par cycle à 200 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et 0,87 à 410 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

La modélisation mise en place ne prend en compte que les cycles où la ligne modélisée rencontre une micro-décharge. Le nombre de cycles ainsi obtenu sera appelé « nombre de cycles réels » par la suite. Un problème se pose cependant lorsque plus d'une micro-décharge impacte la solution par cycle. C'est le cas par exemple à 200 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. En effet, chaque cycle comporte un ou deux impacts (puisque le nombre de micro-décharge par cycle est de 1,46, comme calculé ci-dessus). Il n'est pas aisé de mettre en place une modélisation faisant varier le nombre d'impact de micro-décharges par cycle. Par ailleurs, il ne serait pas représentatif de la réalité d'augmenter le nombre de cycles pour prendre en compte ces impacts « supplémentaires », car chaque cycle comprend une étape d'impact avec une micro-décharge puis une étape d'homogénéisation de la solution. Ainsi, si en un cycle, deux impacts de décharge interviennent, la solution n'aura pas été ré-homogénéisée entre les deux décharges. L'approximation suivante a donc été faite : à 200 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, une décharge impacte la surface à chaque cycle expérimental : le nombre de cycles réels est donc identique au nombre de cycles expérimentaux. Pour 410 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, le nombre de cycles réels est calculé en multipliant le nombre de cycles expérimentaux par 0,87.

D. Détermination de la durée du pulse de décharge

La durée du créneau représente la durée pendant laquelle les radicaux hydroxyles sont fournis à l'interface plasma/solution.

Comme il a été déduit du chapitre 3, les radicaux sont produits en phase gazeuse puis se transfèrent dans le liquide. Il convient donc d'évaluer la durée pendant laquelle les radicaux hydroxyles créés par la décharge entrent en contact avec la solution.

Une durée de 100 μs sera considérée, puisque c'est la durée de vie approximative des radicaux hydroxyles en phase gazeuse (142). Il sera également supposé que le flux de radicaux HO^\bullet qui se transfèrent dans la phase liquide est constant pendant la durée de 100 μs .

Les radicaux sont amenés de manière discontinue à l'interface décharge-liquide (cf. partie « concept de cycle »). Pour cela, sous Comsol Multiphysics, la quantité de HO^\bullet est définie par une fonction pulse, avec un créneau donné, comme le montre la figure suivante :

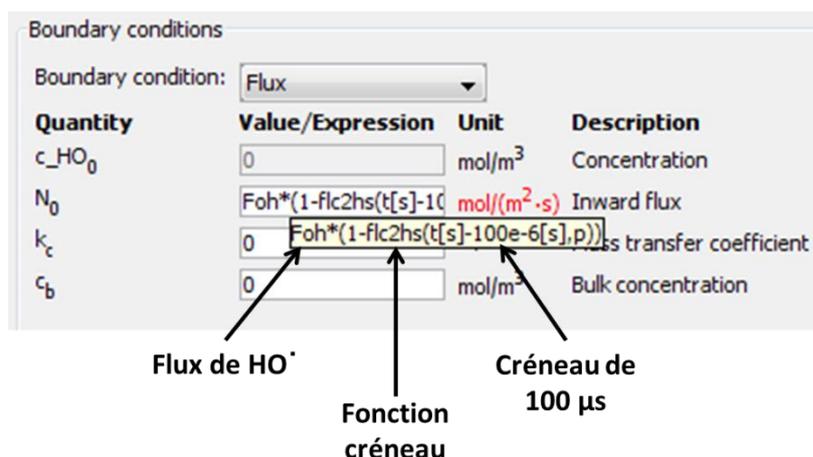


Figure 63. Fonction pulse de la quantité d' OH^\bullet sur COMSOL

Pour estimer le flux de HO^\bullet apporté par la décharge, des simulations de dégradation pour différents flux sont réalisées et comparées avec les dégradations obtenues expérimentalement (cf. partie II de ce chapitre).

E. Schéma réactionnel

Le schéma réactionnel de dégradation de l'acide acétique et de l'ozone est présenté dans le Tableau 21 (143). Il met en jeu 14 espèces et 20 réactions.

Tableau 21. Schéma réactionnel considéré de dégradation de l'acide acétique et de l'ozone

	Réaction	k (m³.mol⁻¹.s⁻¹ ou s⁻¹, signifié par *)
1	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{Produits}$	$1,6.10^4$
2	$\text{O}_3 + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{O}_2$	$9,0.10^2$
3	$2 \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5,0.10^6$
4	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$6,5.10^6$
5	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{H}^+$	$4,5.10^{-5} *$
6	$\text{HO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$1,0.10^7$
7	$\text{O}_3 + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{HO}^\bullet + \text{O}_2^{\bullet -} + \text{O}_2$	$2,8.10^2$
8	$\text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$2,7.10^4$
9	$\text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{O}_2^{\bullet -} + \text{H}^+$	$3,2.10^2 *$
10	$\text{O}_2^{\bullet -} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2^\bullet$	$2,0.10^7$
11	$\text{HO}^\bullet + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{O}_2^{\bullet -} + \text{H}_2\text{O}$	$7,5.10^6$
12	$\text{O}_2^{\bullet -} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_3^{\bullet -} + \text{O}_2$	$1,6.10^6$
13	$\text{HO}_3^\bullet \rightarrow \text{O}_3^{\bullet -} + \text{H}^+$	$3,3.10^{-1} *$
14	$\text{O}_3^{\bullet -} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_3^\bullet$	$5,2.10^7$
15	$\text{HO}^\bullet + \text{O}_2^{\bullet -} \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2$	$1,0.10^7$
16	$\text{HO}^\bullet + \text{HO}_3^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$5,0.10^6$
17	$2 \text{HO}_3^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{O}_2$	$5,0.10^6$
18	$\text{HO}_3^\bullet + \text{O}_2^{\bullet -} \rightarrow \text{OH}^- + 2\text{O}_2$	$1,0.10^7$
19	$\text{O}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{O}_2^{\bullet -}$	$7,0.10^{-2}$
20	$\text{HO}_3^\bullet \rightarrow \text{HO}^\bullet + \text{O}_2$	$1,1.10^2 *$

En ce qui concerne le mécanisme de dégradation, le réseau réactionnel a été simplifié en une seule réaction globale : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^\bullet = \text{Produits}$. Il est à noter que les réactions de dégradation par les radicaux HO_2^\bullet ou $\text{O}_2^{\bullet -}$, bien qu'ayant probablement lieu, n'ont pas été prises en compte dans ce modèle, par souci de simplification.

En effet, cette simplification est nécessaire car le schéma réactionnel de dégradation de l'acide acétique, ainsi que les sous-produits formés, sont peu connus. Par ailleurs, les constantes de vitesse des réactions mises en jeu sont inconnues.

F. Détermination des concentrations initiales des espèces

Les concentrations initiales de différentes espèces en phase liquide ont été fixées : de manière générale, les espèces dissoutes présentes durant la manipulation sont l'ozone (produit très rapidement par la décharge plasma), les ions OH⁻, les ions H⁺ et O₂.

Le pH de manipulation étant proche de 3, la concentration en OH⁻ est considérée comme étant de 10⁻¹¹ mol.L⁻¹ et celle de H⁺ de 10⁻³ mol.L⁻¹.

Les concentrations en ozone et en oxygène dissous sont calculées grâce à la loi de Henry.

La concentration en ozone dans la phase gazeuse durant l'ensemble de la manipulation est de 15 g.m⁻³ en moyenne. La loi de Henry permet d'écrire :

$$C_{O_3\text{liquide}} = K_{O_3} \times p_{O_3} \quad [103]$$

Avec :

$C_{O_3\text{ liquide}}$: concentration en ozone dissous dans le gaz (mol.L⁻¹)

K_{O_3} : inverse de la constante de Henry de l'ozone (1,1.10⁻² mol.L⁻¹.atm⁻¹ (144))

Sachant que :

$$p_{O_3} = x_{O_3\text{ gaz}} \times P_{\text{totale}} \quad [104]$$

Avec P_{totale} égale à 1 atm.

La fraction molaire d'ozone dans le gaz $x_{O_3 \text{ gaz}}$ est calculée de la manière suivante :

$$x_{O_3 \text{ gaz}} = \frac{[O_3]_{\text{gaz}}}{M_{O_3} C_{\text{tot gaz}}} \quad [105]$$

Avec :

$$[O_3]_{\text{gaz}} = 15 \text{ g.m}^{-3} = 15.10^{-3} \text{ g.L}^{-1}$$

$$M_{O_3} = 48 \text{ g.mol}^{-1}$$

Et :

$$C_{\text{tot gaz}} = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \quad [106]$$

Avec :

$$P = 1 \text{ atm}$$

$$R = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

Dans ces conditions, la concentration calculée en ozone dissous dans la solution est de $8,39.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Etant donné que l'ozone est une espèce à longue durée de vie produite par la décharge plasma durant tout le traitement, la concentration en ozone dissous sera supposée constante durant les simulations.

Par ailleurs, l'inverse de la constante de Henry de l'oxygène est de $1,3.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$ (144). Les manipulations étant réalisées sous oxygène, la concentration en oxygène dans le gaz représente 100 % volumique (la concentration en ozone produite par la décharge est négligée). Ainsi, une concentration en oxygène dissous de $1,3.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ est donc calculée par la loi de Henry (équation 103).

II. Comparaison de la modélisation avec les résultats expérimentaux

A. Détermination du coefficient de dispersion du système dû à la décharge plasma sous Scilab

i. Par modélisation sous Comsol Multiphysics

Dans le chapitre 4 de sa thèse (145), Djakaou Iya-Sou a montré que la dégradation du 1-heptanol traité par décharge plasma en surface de l'eau a lieu uniquement dans la phase gazeuse. Ainsi, le 1-heptanol contenu en phase liquide doit tout d'abord passer en phase gazeuse pour pouvoir être dégradé par les espèces actives créées par la décharge plasma (électrons, radicaux, etc.). Cette observation sera utilisée pour déterminer le coefficient de dispersion dû à la décharge plasma.

Traiter du 1-heptanol à 1 mmol.L^{-1} par décharge plasma dans le système dynamique étudié permet donc, par différence avec une circulation de 1-heptanol sans décharge dans le système, de connaître la quantité de 1-heptanol passé en phase gazeuse en raison de la décharge plasma uniquement. Cela revient à évaluer le coefficient de dispersion, différent du coefficient de diffusion.

En effet, on parle de diffusion lorsque les espèces étudiées migrent en raison d'une différence de concentration dans le milieu. Ce phénomène permet d'homogénéiser les concentrations. En revanche, on parle de dispersion lorsqu'il existe un mélangeage dû à un processus physique. Dans le cas étudié dans ce chapitre, le plasma a effectivement un effet physique sur le mélangeage de la solution. En effet, les forces électrostatiques produites par la décharge plasma ont un effet physique sur la solution traitée (146).

A l'interface liquide-décharge, l'hypothèse faite dans ce travail est que la concentration en 1-heptanol est nulle à l'interface liquide-décharge. Il est en effet supposé que le 1-heptanol en phase gaz est totalement consommé par les espèces réactives formées par le plasma. L'étape limitante est donc le transport du 1-heptanol jusqu'à l'interface liquide/décharge.

Des manipulations ont donc été réalisées dans le système dynamique sous oxygène : elles consistent à réaliser des prélèvements à 15, 30 et 60 minutes. Des manipulations de

circulation de la solution sans décharge et avec décharge sont menées. Une concentration de 1 mol.L⁻¹ de NaNO₂ est ajoutée à la solution de 1-heptanol. L'ion NO₂⁻ permet d'éviter l'oxydation en solution du 1-heptanol (par l'ozone, par exemple).

Le Tableau 22 présente les résultats de concentration restante en 1-heptanol avec et sans décharge, ainsi que la concentration fictive de 1-heptanol restant en solution lorsque seul l'effet de la décharge plasma est pris en compte. C'est cette dernière concentration qui sera utilisée comme référence à faire correspondre à la modélisation. En effet, cette concentration est représentative de l'effet dispersif du plasma seul et permet de s'affranchir du stripping qui a lieu en dehors de la zone de décharge. Le stripping dépend de la concentration en 1-heptanol dans la solution : plus cette concentration est élevée, plus le stripping sera important. La soustraction des concentrations réalisée dans le Tableau 22 néglige donc le fait que le stripping « naturel » se produisant hors de la zone de décharge, lors de la manipulation avec décharge, est certainement légèrement différent de celui se produisant dans cette zone en l'absence de décharge, du fait de la différence de concentration au cours de ces deux expériences. Cette approximation a été faite dans un souci de simplification de la modélisation, puisque le but de celle-ci est d'estimer un ordre de grandeur de coefficient de dispersion.

Les manipulations ont été réalisées avec 60 mL de solution de 1-heptanol à 1 mmol.L⁻¹. Un inertage a été mené durant 40 minutes avec prélèvement à 20 minutes puis à 40 minutes (correspondant au point t₀ de lancement de la décharge plasma). Une fois la décharge plasma lancée, d'autres prélèvements à 15, 30 et 60 minutes ont été réalisés. Les prélèvements sont de 3 mL, ce qui correspond respectivement à 56, 115 et 240 cycles réels.

Tableau 22. Concentration en 1-heptanol restant en système dynamique sous oxygène

Temps de prélèvement (min)	[1-heptanol] _{sans décharge} (mmol.L ⁻¹)	[1-heptanol] _{avec décharge} (mmol.L ⁻¹)	C _{initiale} – (sans décharge – avec décharge) (mmol.L ⁻¹)
0	1,00 ± 0,10	1,00 ± 0,10	1,00 ± 0,10
15	0,92 ± 0,10	0,61 ± 0,10	0,69 ± 0,10
30	0,92 ± 0,10	0,40 ± 0,10	0,48 ± 0,10
60	0,89 ± 0,10	0,27 ± 0,10	0,39 ± 0,10

Une simulation sous Comsol Multiphysics permet ensuite de fitter la valeur du coefficient de dispersion afin de trouver celle correspondant le mieux aux résultats obtenus. Cette simulation consiste en la résolution de la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla(D\nabla C) \quad [107]$$

Avec :

C : concentration en 1-heptanol

D : coefficient de dispersion

La simulation consiste à prendre la géométrie en 1D sur une ligne représentant 350 μm (comme détaillé plus haut dans ce chapitre), et à imposer un flux de 1-heptanol extrêmement élevé (de $10^{18} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) à l'interface liquide-décharge pour la durée d'une micro-décharge (100 ns (77)) de façon à ce que la concentration en 1-heptanol soit nulle à l'interface liquide-décharge.

Une fois passé sous la décharge, le volume poursuit son chemin dans le système, permettant ainsi à la concentration de 1-heptanol de s'homogénéiser. Pour représenter cela, la simulation est poursuivie pendant une durée de 300 s. Pendant cette durée, le flux à l'interface liquide-décharge est fixé à zéro. Cette durée est largement surestimée (la durée réelle moyenne hors de la zone de décharge est d'environ 18 s par cycle), à nouveau, de manière à s'assurer du bon équilibrage de la concentration dans le volume avant le cycle suivant. A la fin de chaque cycle, la concentration à l'équilibre est prise comme nouvelle concentration initiale pour le cycle suivant.

Les pas de temps choisis pour la résolution sont :

- Passage du volume considéré sous la micro-décharge : la micro-décharge dure 100 ns (77), le pas choisi est de 1 ns

- Equilibrage pendant 300 s : pas choisi de 1 s

La Figure 64 présente les résultats de disparition du 1-heptanol une fois la décharge plasma mise en marche, selon le coefficient de dispersion choisi, comparés aux valeurs expérimentales des traitements réalisés (soustraction de la manipulation avec décharge et de celle sans décharge).

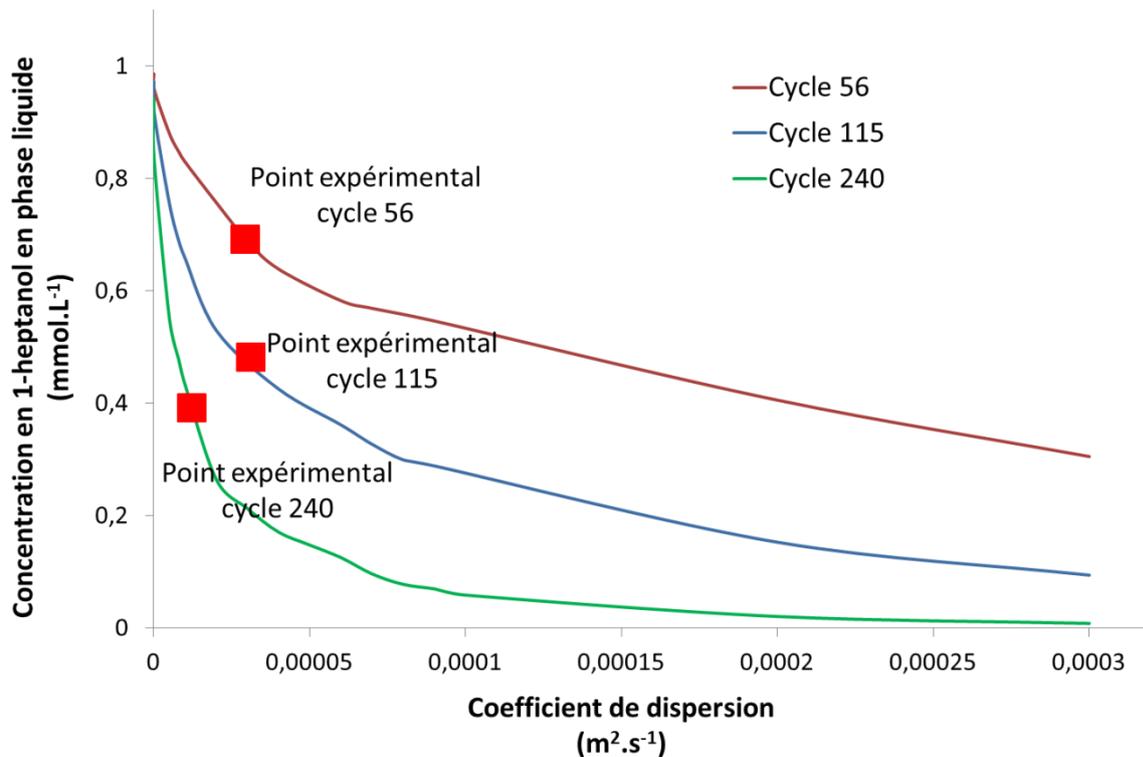


Figure 64. Variation du coefficient de dispersion et comparaison avec les valeurs expérimentales de disparition du 1-heptanol

Les résultats permettent de déterminer le coefficient de dispersion correspondant à chaque cycle, par comparaison avec les valeurs de concentration obtenues expérimentalement : $2,8.10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ pour le cycle 56, $3,0.10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ pour le cycle 115 et $1,1.10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ pour le cycle 240. Les valeurs calculées pour les trois cycles considérés sont proches entre elles.

La moyenne de ces trois coefficients de dispersion donne une valeur de $2,3.10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. On remarque que pour de très faibles coefficients de dispersion, tels que $1.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, la disparition du 1-heptanol est très faible. L'ordre de grandeur de $1.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ correspond à des phénomènes de diffusion uniquement, et pas de dispersion (147). Il est donc clair que la décharge plasma a un effet loin d'être négligeable sur la dispersion du 1-heptanol, ce qui confirme la nécessité de l'évaluer par modélisation.

ii. Par modélisation sous Scilab

La modélisation décrite dans la partie ci-dessus repose sur la résolution de l'équation de la seconde loi de Fick, relative à la diffusion uniquement (cf. équation 107).

Il a été décidé de résoudre cette équation grâce au logiciel Scilab, parallèlement à la résolution sous Comsol, de manière à réaliser une comparaison entre les deux méthodes de résolution.

La résolution se fait sous forme matricielle.

On peut écrire :

$$\frac{dC}{dx} = \frac{C_{ix+1} - C_{ix}}{\Delta x} = \frac{C_{ix} - C_{ix-1}}{\Delta x} \quad [108]$$

Le développement limité de Taylor permet ensuite d'écrire :

$$C_{ix+1} = C_{ix} + \frac{dC}{dx} \Delta x + \frac{1}{2} \frac{d^2C}{dx^2} \Delta x^2 \quad [109]$$

$$C_{ix-1} = C_{ix} - \frac{dC}{dx} \Delta x + \frac{1}{2} \frac{d^2C}{dx^2} \Delta x^2 \quad [110]$$

L'addition des équations 109 et 110 permet d'écrire :

$$\frac{d^2C}{dx^2} = \frac{C_{ix+1} - 2C_{ix} + C_{ix-1}}{\Delta x^2} \quad [111]$$

Et en remplaçant l'équation 111 dans l'équation 107 :

$$\frac{dC}{dt} = \frac{C_{ix}^{it+1} - C_{ix}^{it}}{\Delta t} = D \frac{C_{ix+1} - 2C_{ix} + C_{ix-1}}{\Delta x^2} \quad [112]$$

L'expression de C_{ix}^{it} devient alors :

$$C_{ix}^{it} = \left(-\frac{D}{\Delta x^2} \Delta t\right) C_{ix-1}^{it+1} + \left(1 + 2\frac{D\Delta t}{\Delta x^2}\right) C_{ix}^{it+1} + \left(-D\frac{\Delta t}{\Delta x^2}\right) C_{ix+1}^{it+1} \quad [113]$$

La résolution matricielle consiste à définir une première matrice A ayant pour diagonale les expressions entre parenthèse de l'équation 113. La matrice A comporte 351 lignes et 351 colonnes (car la distance x étudiée est de 350 μm , avec un pas de 1 μm). La matrice A est multipliée par une seconde matrice C (351 lignes, 1 colonne).

La matrice C comporte les valeurs de concentration en 1-heptanol le long de la ligne modélisée, au temps $t+1$.

Enfin, la multiplication des matrices A et C donne la matrice B, comportant les valeurs de concentrations en 1-heptanol le long de la ligne modélisée, au temps t.

On a ainsi :

$$A.C = B \quad [114]$$

Les valeurs recherchées étant les valeurs de la matrice C (car les valeurs initiales de la matrice B sont connues), l'équation 114 est modifiée pour donner :

$$C = A^{-1}.B \quad [115]$$

Durant la durée du pulse, la concentration en 1-heptanol à l'interface plasma/solution est forcée à zéro.

L'autre condition appliquée est l'égalité entre la concentration à l'extrémité du film (ixl , du côté de la plaque en acier) et celle de la concentration du point au pas précédent ($ixl-1$). Ainsi, le coefficient de la dernière ligne et l'avant dernière colonne de la matrice A (qui multiplie la concentration au point $ixl-1$ dans la matrice C) est -1. Le coefficient de la dernière ligne et la dernière colonne de la matrice A (qui multiplie la concentration au point ixl dans la matrice

C) est 1. Par ailleurs, le coefficient de la dernière ligne de la matrice B est 0. Ainsi, par calcul matriciel, on retrouve bien $C_{ixl} - C_{ixl-1} = 0$.

Scilab réalise les calculs de concentration pour les 240 cycles considérés et pour des valeurs de coefficient de dispersion allant de $10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à $10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ avec un pas de $9,9 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

A la fin de chaque pulse, un profil de concentration selon la ligne modélisée est obtenu. L'intégration par la méthode des rectangles permet de calculer la concentration moyenne, qui sera considérée comme la nouvelle concentration initiale du cycle suivant. Le code de résolution est présenté en annexe 5. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 65.

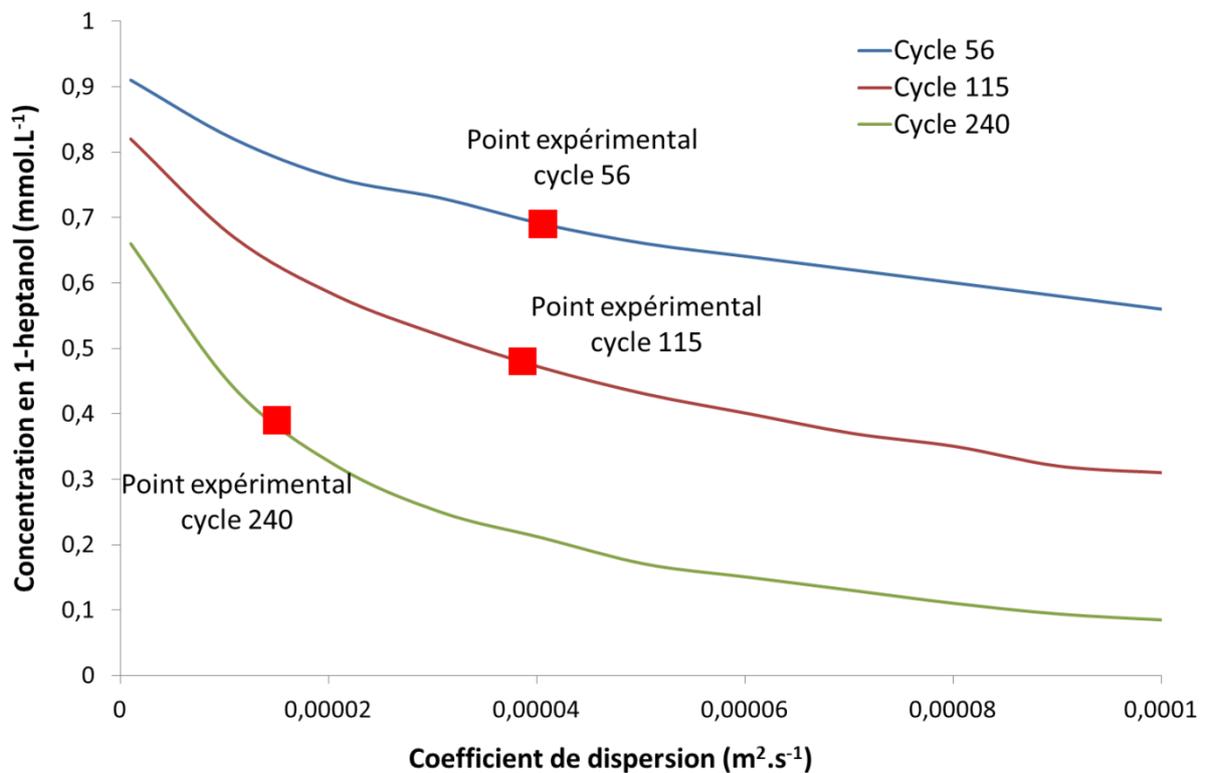


Figure 65. Résultats de concentration en 1-heptanol restant pour les cycles 56, 115 et 240 selon le coefficient de dispersion

Les résultats permettent de déterminer le coefficient de dispersion correspondant à chaque cycle, par comparaison avec les valeurs de concentration obtenues expérimentalement : $4,1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le cycle 56, $3,9 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le cycle 115 et $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le cycle 240. Les valeurs calculées pour les trois cycles considérés sont proches entre elles.

La moyenne de ces trois coefficients de dispersion donne une valeur de $3,1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Elle est proche de la valeur trouvée par simulation sous Comsol. La différence obtenue entre les

deux méthodes, bien que très faible, pourrait être due au maillage sous Comsol et aux pas de distance et de temps sous Scilab, qui ne correspondent pas exactement l'un à l'autre.

La Figure 66 présente par ailleurs la comparaison pour trois coefficients de dispersion des résultats obtenus par Comsol et Scilab. Il est clair que les résultats obtenus par les deux méthodes pour un coefficient de dispersion donné sont très proches.

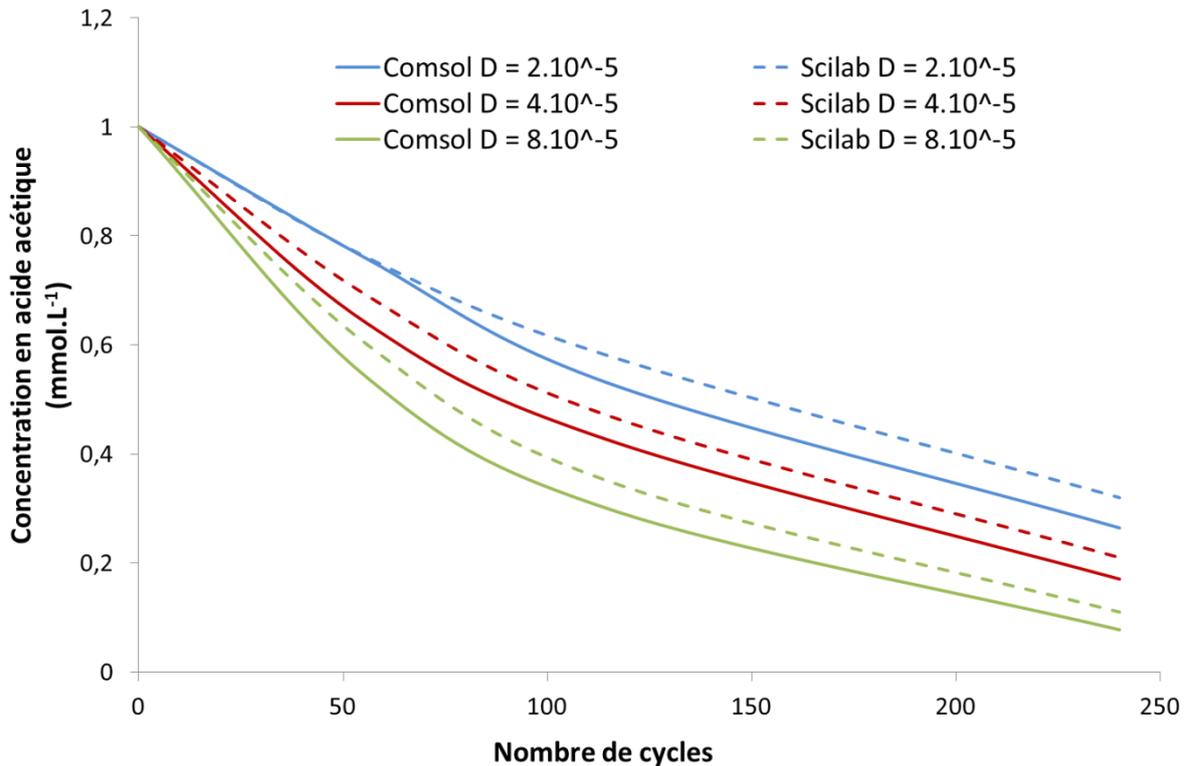


Figure 66. Comparaison des résultats de dégradation d'acide acétique pour trois coefficients de dispersion des résultats calculés par Comsol et Scilab

Pour la suite de la modélisation, la valeur de $2,7.10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ sera utilisée, la moyenne du coefficient de dispersion calculé sous Comsol et sous Scilab.

B. Vérification de la durée du pulse de décharge par l'estimation du flux de radicaux hydroxyles apportés par la décharge et la quantité de peroxyde d'hydrogène formé

Afin de modéliser le procédé, il a été décidé d'utiliser une valeur moyenne des expériences présentées dans le chapitre 3 et réalisées dans les conditions expérimentales précisées dans le Tableau 23.

La modélisation prend en compte le schéma réactionnel du Tableau 21. La durée du créneau sera considérée de 100 μ s, comme détaillé plus haut (durée de vie approximative des radicaux hydroxyles en phase gazeuse). Cette durée de créneau sera par la suite ramenée à 1 μ s, afin d'étudier l'influence du créneau sur l'efficacité du procédé. Le temps donné au système pour l'équilibration des concentrations après un pulse est de 10^{-2} secondes. En effet, cette durée a été remarquée comme étant suffisante pour homogénéiser les concentrations dans la solution. Elle est très différente des 300 s précédentes, pour la partie détermination du coefficient de dispersion sous Comsol, car la variation de la concentration dans cette dernière partie était plus importante pour chaque cycle.

Tableau 23. Conditions expérimentales considérées pour la modélisation du procédé

Fréquence (Hz)	Tension (kV)	E_{moyenne} (mJ)	Débit de circulation de la phase liquide (mL.min ⁻¹)	Concentration acide acétique (mmol.L ⁻¹)	Débit d'oxygène (mL.min ⁻¹)
2000 \pm 10	30 \pm 1	3,40 \pm 0,5	410 \pm 20	10 \pm 1	1000 \pm 20

Les résultats moyens obtenus ainsi que les temps de traitement moyens pour des densités d'énergie de 150 kJ.L⁻¹, 300 kJ.L⁻¹ et 600 kJ.L⁻¹ et le nombre de cycles réels correspondant (calculés comme présenté plus haut, avec un volume initial de 60 mL et des prélèvements de 1 mL) sont reportés dans le Tableau 24.

Tableau 24. Résumé des résultats expérimentaux des traitements considérés pour la modélisation

DE (kJ.L ⁻¹)	Durée de traitement (min)	Nombre de cycles réels	Concentration en acide acétique après traitement (mmol.L ⁻¹)
0	0	0	10,0 \pm 1,0
150 \pm 8	27	161	9,8 \pm 1,0
300 \pm 15	52	312	9,7 \pm 1,0
600 \pm 26	89	540	9,2 \pm 1,0

i. Créneau de 100 μs

Différents flux de radicaux HO^\bullet apportés par la décharge plasma sont considérés. Le but étant de cerner le flux faisant correspondre au mieux la dégradation expérimentale avec celle modélisée. La comparaison entre résultats expérimentaux et simulations est portée en Figure 67.

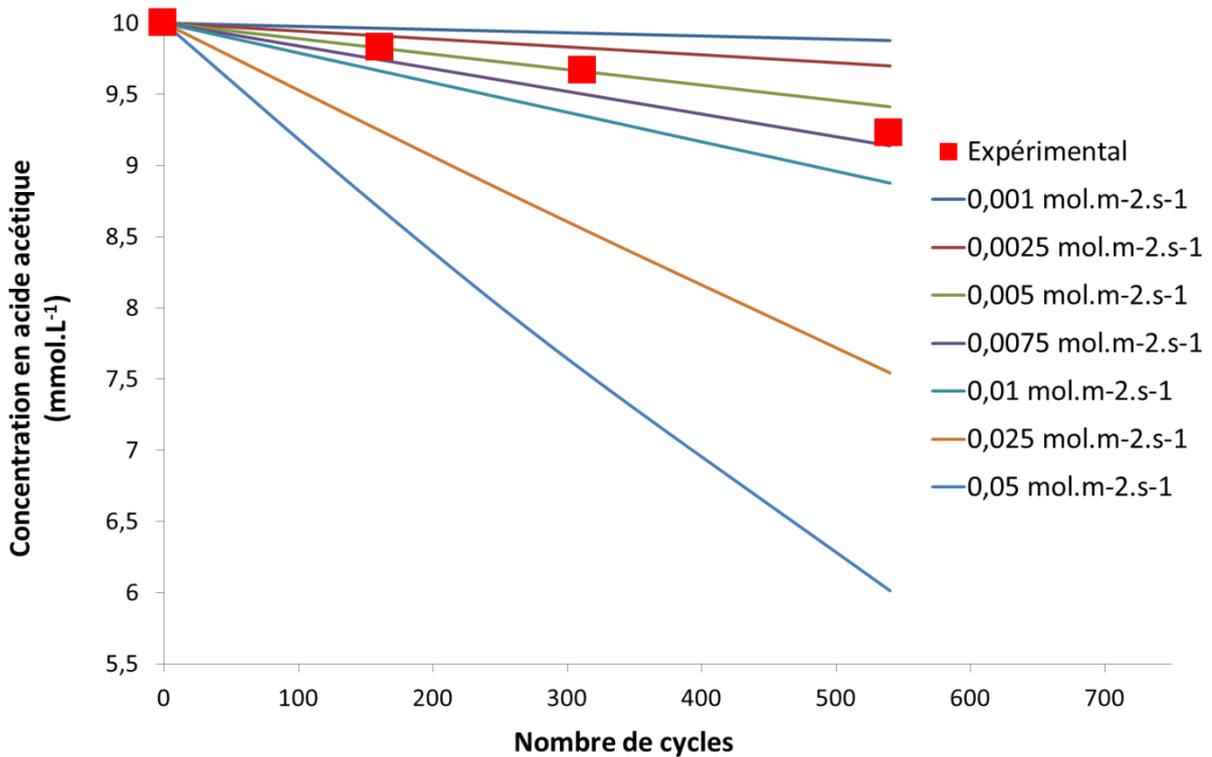


Figure 67. Comparaison de la dégradation d'acide acétique expérimentale avec les simulations sous Comsol réalisées avec différents flux de HO^\bullet pour un créneau de 100 μs

Le flux faisant correspondre au mieux les valeurs simulées avec les valeurs expérimentales est retenu. Le calcul de l'écart entre valeurs expérimentales et valeurs calculées se fait comme suit : pour chaque cycle correspondant à un prélèvement, le pourcentage de correspondance est calculé entre la valeur expérimentale de concentration en 1-heptanol du cycle et la valeur calculée à ce cycle :

$$\text{écart} = 1 - \frac{|[\text{AP}]_{\text{calculé pour le cycle } x} - [\text{AP}]_{\text{expérimental au cycle } x}|}{[\text{AP}]_{\text{expérimental au cycle } x}} \quad [116]$$

Une moyenne de correspondance est ensuite calculée sur les trois cycles considérés pour une valeur de flux donnée.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 25.

Tableau 25. Ecarts entre résultats expérimentaux et résultats de modélisation à différents cycles et moyenne des écarts selon le flux de HO[•] choisi pour un créneau de 100 μs

Flux HO [•] (mol.m ⁻² .s ⁻¹)	Ecart à l'expérimental selon le numéro de cycle			Moyenne des écarts
	161	312	540	
0,001	0,98640	0,97314	0,92975	0,96310
0,0025	0,99181	0,98381	0,94909	0,97490
0,005	0,99947	0,99902	0,98018	0,99289
0,0075	0,99109	0,98256	0,99011	0,98792
0,01	0,98303	0,96678	0,96175	0,97052
0,025	0,94033	0,88433	0,81732	0,88066
0,05	0,88452	0,78155	0,65156	0,77254
0,1	0,80567	0,64938	0,46937	0,64147
0,15	0,75049	0,56675	0,37355	0,56360
0,2	0,70856	0,50920	0,31417	0,51065
0,5	0,56947	0,34600	0,17262	0,36270

La valeur de flux la plus proche de l'expérimental est 0,005 mol.m⁻².s⁻¹.

Il est toutefois important de noter que l'aspect des courbes obtenues par simulation est différent de celui de la courbe expérimentale. En effet, à la fin du traitement, la concentration en acide acétique diminue de manière accélérée par rapport au reste du traitement. Il est possible qu'un échauffement des électrodes durant la manipulation résulte en une augmentation du flux de radicaux hydroxyles au cours du traitement.

Un créneau de 1 μs est alors considéré, afin d'étudier l'influence de la durée du créneau sur la dégradation de l'acide acétique. Le créneau de 100 μs avait été estimé comme la durée de vie moyenne des radicaux hydroxyles. Cette estimation pouvant s'avérer inexacte, il est intéressant de tester une seconde valeur de flux, suffisamment différente du créneau de 100 μs (de 2 ordres de grandeur).

ii. Créneau de 1 μs

Dans le but de garder la quantité de radicaux hydroxyles apportés constante par rapport au graphe précédent (Figure 68), le flux de radicaux a été modifié, avec le nouveau créneau de 1 μs . En effet, la quantité de HO^\bullet par surface est définie par :

$$N_{\text{HO}^\bullet} = \text{Flux} \times \text{Durée du créneau} \quad [117]$$

Les résultats obtenus sont présentés en Figure 68.

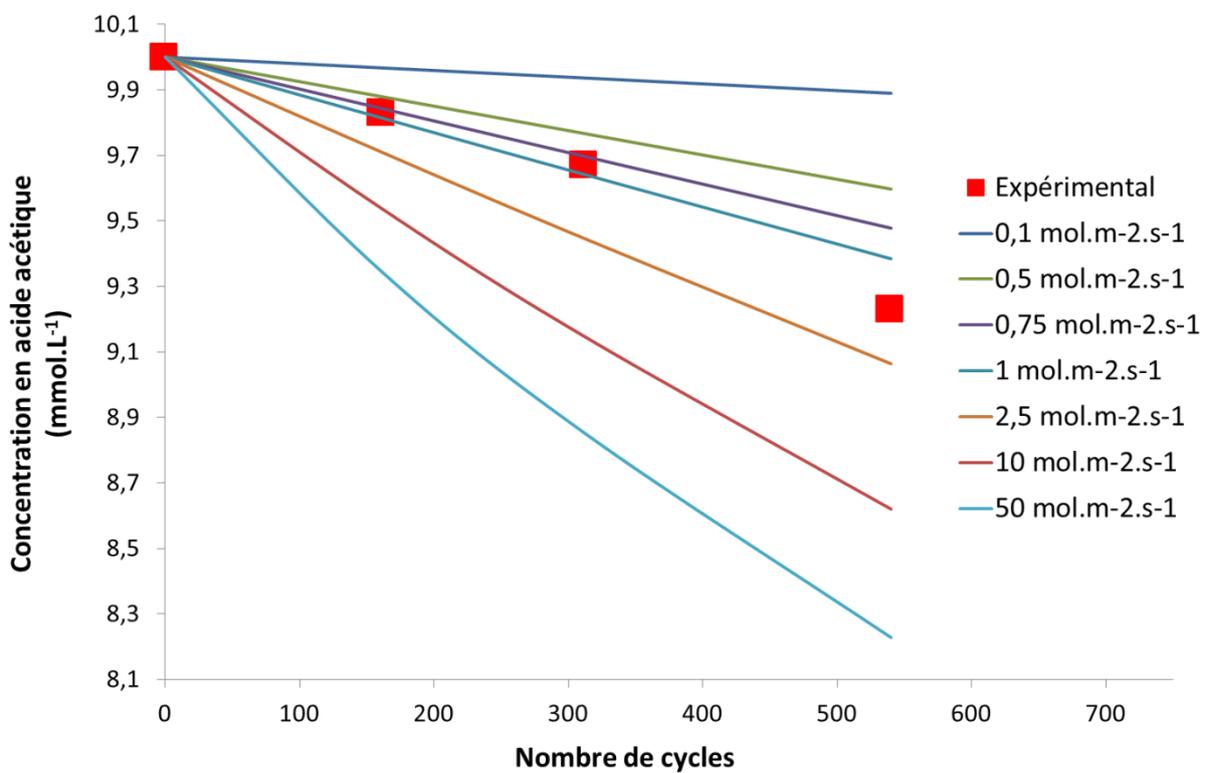


Figure 68. Comparaison de la dégradation d'acide acétique expérimentale avec les simulations sous Comsol réalisées avec différents flux de HO^\bullet pour un créneau de 1 μs

A nouveau, les calculs d'écarts entre expérimental et simulation sont menés. Les résultats sont présentés dans le Tableau 26.

Tableau 26. Ecart entre résultats expérimentaux et résultats de modélisation à différents cycles et moyenne des écarts selon le flux de HO[·] choisi pour un créneau de 1 μs

Flux HO [·] (mol.m ⁻² .s ⁻¹)	Ecart à l'expérimental selon le numéro de cycle			Moyenne des écarts
	161	312	540	
0,1	0,98605	0,97247	0,92854	0,96235
0,25	0,99003	0,98031	0,94273	0,97102
0,5	0,99498	0,99002	0,96024	0,98174
0,75	0,99868	0,99725	0,97317	0,98970
1	0,99838	0,99704	0,98329	0,99290
2,5	0,98777	0,97683	0,98196	0,98219
5	0,97908	0,96098	0,95642	0,96549
10	0,97026	0,94587	0,93390	0,95001
15	0,96516	0,93764	0,92235	0,94171
20	0,96161	0,93209	0,91473	0,93614
50	0,95066	0,91539	0,89140	0,91915

Cette fois, la valeur la plus proche de l'expérimental est de 1 mol.m⁻².s⁻¹.

En conservant constante la quantité calculée de radicaux hydroxyles apportés par la décharge dans le paragraphe II. b. i. (équation 117), pour un créneau de 1 μs, le flux de radicaux hydroxyles correspondant est 0,5 mol.m⁻².s⁻¹. Pour un créneau plus court, il faut donc apporter une plus grande quantité de radicaux pour obtenir la même dégradation du polluant. Ce résultat recoupe les conclusions du chapitre 3 de cette thèse : la manière dont sont apportés les espèces oxydantes à courte durée de vie impacte grandement leur efficacité. Un apport de faibles quantités durant une longue période favorise l'efficacité des espèces oxydantes apportées par la décharge.

La comparaison des quantités dégradées selon les deux différents créneaux (cf. Figure 69) montre que la dégradation d'acide acétique est meilleure dans le cas où les radicaux hydroxyles sont amenés sur une longue durée.

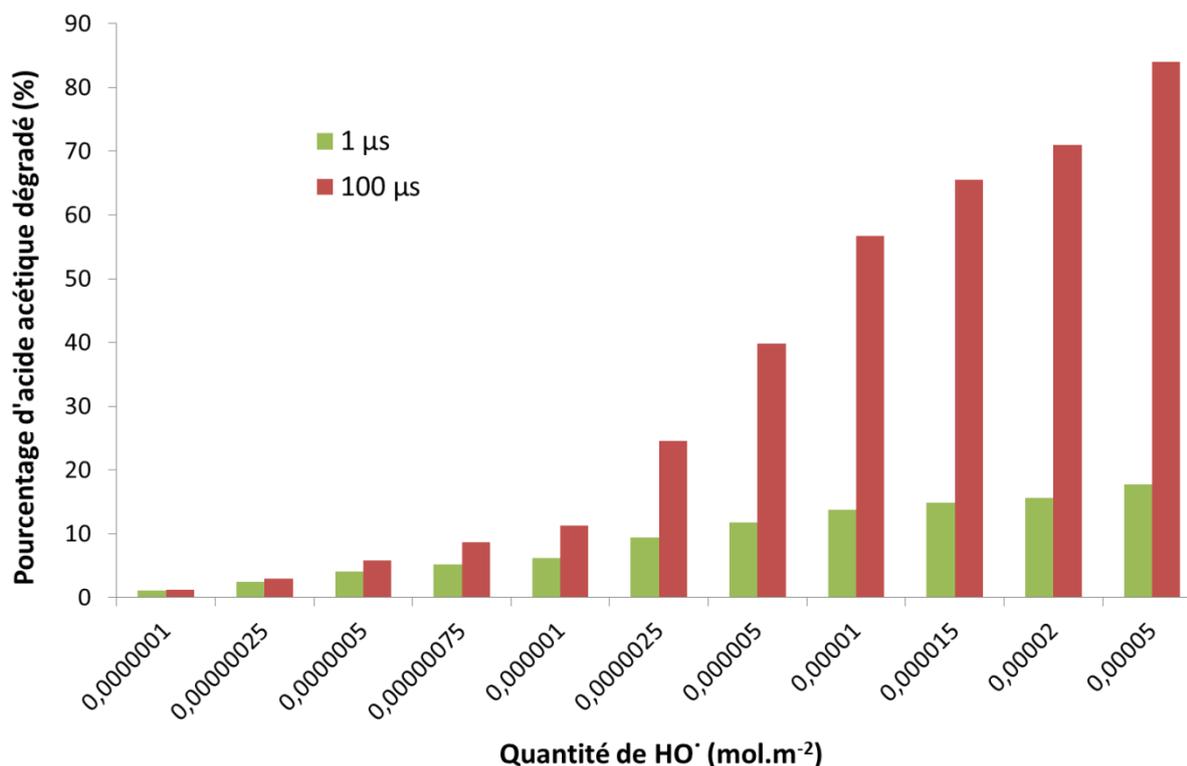


Figure 69. Comparaison du pourcentage de dégradation d'acide acétique pour les deux créneaux testés, à quantité de radicaux hydroxyles donnée

Le fait d'apporter les groupements hydroxyles sur une longue durée limite la recombinaison de ces derniers.

iii. Comparaison des quantités de peroxyde d'hydrogène formées pour les deux créneaux considérés

Afin de déterminer lequel des deux créneaux considérés (100 μs et 1 μs) permet de mieux représenter la réalité, la concentration en peroxyde d'hydrogène formé expérimentalement, est également comparée avec celles calculées lors des simulations.

Expérimentalement, une concentration en H₂O₂ de 2,2 mmol.L⁻¹ est mesurée en fin de traitement dont les paramètres sont détaillés dans le Tableau 23 (traitement de 89 minutes, à 2000 Hz, 3,4 mJ).

Pour le créneau de 100 μs, et un flux de 0,005 mol.m⁻².s⁻¹, la concentration en H₂O₂ en fin de traitement est de 0,012 mmol.L⁻¹. Pour le créneau de 1 μs et un flux de 1 mol.m⁻².s⁻¹, cette

concentration est de $0,288 \text{ mmol.L}^{-1}$. Ainsi, pour une durée de créneau plus courte, les phénomènes de recombinaison des radicaux hydroxyles en peroxyde d'hydrogène sont favorisés. En effet, une quantité apportée sur une courte période peut provoquer une densité spatiale élevée en radicaux hydroxyles et ainsi favoriser leur réaction de recombinaison.

Il semble que la valeur de créneau se rapprochant le plus des valeurs expérimentales de dégradation d'acide acétique et de formation de peroxyde d'hydrogène est de $1 \mu\text{s}$. Le créneau de $100 \mu\text{s}$ considéré dans un premier temps aurait peut-être été surestimé, au vu des résultats de simulation. Toutefois, l'écart observé entre résultats expérimentaux et modèle reste élevé (facteur 7). La fiabilité du modèle est donc à améliorer. Cela pourrait passer par une complétion du schéma réactionnel considéré, qui est en effet simplifié dans cette étude.

C. Répartition de l'utilisation des radicaux hydroxyles pour la dégradation d'acide acétique ou la formation de peroxyde d'hydrogène

Les espèces à longue durée de vie mises en jeu dans le procédé modélisé sont : O_3 , O_2 , H_2O , H_2O_2 , H^+ , OH^- , ainsi que l'acide acétique et les produits de dégradation, P.

L'utilisation des radicaux hydroxyles se fera, de manière simplifiée, par deux réactions concurrentes : celle de dégradation de l'acide acétique, et celle de recombinaison des radicaux hydroxyles pour former du peroxyde d'hydrogène.

Il est alors intéressant d'étudier la répartition des HO^\bullet dans ces deux réactions concurrentes, en comparaison avec tous les radicaux hydroxyles apportés durant le traitement.

Cette quantité totale sera calculée sous Comsol en supprimant toutes les réactions introduites. Ainsi les radicaux apportés s'accumuleront tout au long du traitement (cette accumulation est bien évidemment fictive, pour le calcul de la quantité de radicaux amenés au cours du traitement).

La répartition des radicaux dans ces deux réactions sera calculée de la manière suivante : la quantité de produits P créés par la réaction 1 sera considérée comme égale à la quantité de radicaux hydroxyles consommés pour la dégradation de l'acide acétique. La quantité de peroxyde d'hydrogène multipliée par deux sera considérée comme la quantité de HO^\bullet utilisée par cette réaction concurrente.

Le pourcentage de répartition de radicaux hydroxyles sera ensuite calculé en considérant la quantité totale de HO[•] mis en jeu calculée comme détaillé ci-dessus.

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 27.

Tableau 27. Répartition de la consommation des radicaux hydroxyles entre la réaction de dégradation d'acide acétique et celle de formation du peroxyde d'hydrogène, selon le créneau et le flux mis en jeu

Créneau					
Flux (mol.m ⁻² .s ⁻¹)	100 μs		1 μs		
	Pourcentage consommation pour dégradation acide acétique	Pourcentage consommation pour formation H ₂ O ₂	Flux (mol.m ⁻² .s ⁻¹)	Pourcentage consommation pour dégradation acide acétique	Pourcentage consommation pour formation H ₂ O ₂
0,001	99,1	0,9	0,1	90,0	9,9
0,0025	97,8	2,1	0,25	78,7	20,9
0,005	95,7	4,1	0,5	65,7	33,0
0,0075	93,6	5,9	0,75	56,7	41,2
0,01	91,5	7,6	1	50,2	47,0
0,025	80,1	15,7	2,5	30,5	63,5
0,05	65,0	23,4	5	19,1	72,3
0,1	46,2	29,1	10	11,2	77,9
0,15	35,6	30,5	15	8,1	79,9
0,2	28,9	30,7	20	6,3	80,9
0,5	13,7	28,2	50	2,9	82,1

Il est clair que plus le flux de HO[•] augmente, plus la réaction de recombinaison des radicaux est favorisée, en raison d'une augmentation de leur densité sur la surface du film d'eau. Les Figure 70 illustrent ce fait. Elles présentent l'évolution de la concentration en radicaux hydroxyles au cycle 1 au cours du temps à l'interface plasma/solution. Les courbes sont tracées pour le créneau de 1 μs (et flux de 0,1 et 10 mol.m⁻².s⁻¹) et pour le créneau de 100 μs (flux de 0,001 et 0,1 mol.m⁻².s⁻¹).

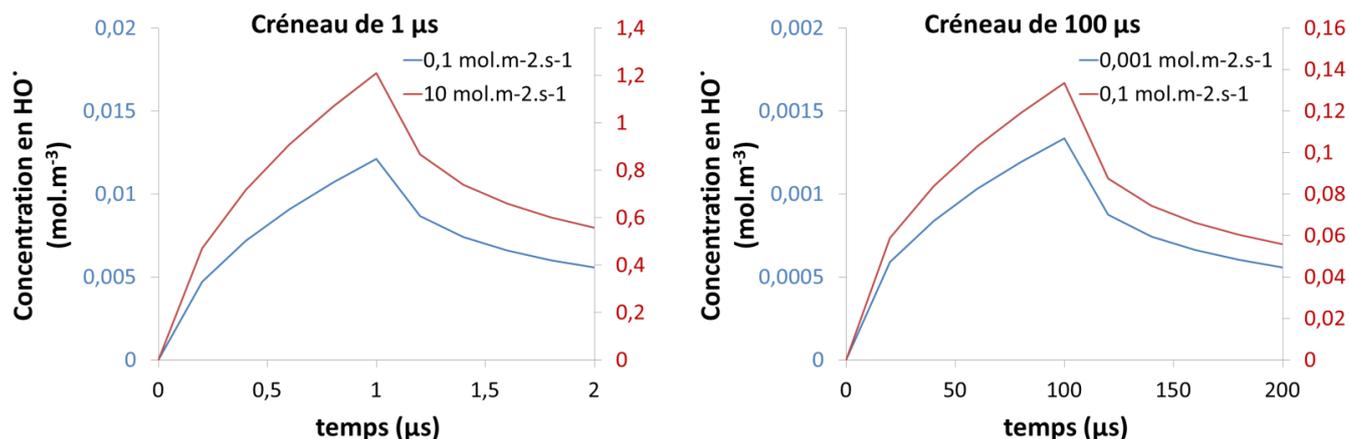


Figure 70. Evolution de la concentration en HO· au cours du temps pour les créneaux de 1 µs et 100 µs et pour différents flux

La densité de radicaux est plus importante lorsque le flux augmente, pour les deux créneaux considérés. Par ailleurs, elle est également plus élevée lorsque la durée du créneau diminue. Cependant, cette forte densité est étalée sur une plus courte période.

D'après le Tableau 27, plus la quantité apportée de radicaux est faible, moins ces derniers seront consommés par des réactions autres que les deux réactions principales concurrentes.

D. Confrontation du modèle développé avec d'autres conditions expérimentales

Afin de vérifier que le modèle développé est robuste, il a été décidé de changer quelques paramètres :

- La concentration en acide acétique : passage de 10 mmol.L⁻¹ à 1 mmol.L⁻¹
- La nature du polluant traité : passage de l'acide acétique à l'acide pyruvique (à 1 mmol.L⁻¹ également)

Dans le second cas, le changement consiste en la modification de la constante de réaction passant de $1,6 \cdot 10^7$ L.mol⁻¹.s⁻¹ pour l'acide acétique (118), à $1,2 \cdot 10^8$ L.mol⁻¹.s⁻¹ pour l'acide pyruvique (120).

Les paramètres des manipulations expérimentales pour les deux cas considérés sont présentés dans le Tableau 28, ainsi que le nombre de cycles calculés correspondant aux traitements et l'épaisseur de film considérée, selon le débit de phase liquide appliqué.

Tableau 28. Paramètres expérimentaux appliqués et nombre de cycles réels et épaisseur du film calculés

	Fréquence (Hz)	Energie (mJ)	Durée	Débit phase liquide (mL.min⁻¹)	Nombre de cycles réels	Epaisseur du film (µm)
AP 1 mmol.L ⁻¹	2000	2,9	31 min 33 s	513	154	480
AA 1 mmol.L ⁻¹	2000	3,0	90 min 50 s	410	478	440

La comparaison des résultats expérimentaux avec la modélisation pour les deux créneaux considérés est présentée dans le Tableau 29. Pour un créneau de 100 µs, un flux de 0,005 mol.m⁻².s⁻¹ a été utilisé, alors que pour 1 µs le flux était de 1 mol.m⁻².s⁻¹.

Tableau 29. Résultats de simulation pour les acides pyruvique et acétique à 1 mmol.L⁻¹

	Concentration expérimentale fin de traitement (mmol.L⁻¹)	Concentration théorique fin de traitement Créneau de 100 µs (mmol.L⁻¹)	Concentration théorique fin de traitement Créneau de 1 µs (mmol.L⁻¹)
AP 1 mmol.L ⁻¹	0,33	0,77	0,78
AA 1 mmol.L ⁻¹	0,72	0,71	0,79

En ce qui concerne la variation de la concentration en acide acétique, il semble que le modèle développé corresponde bien aux valeurs expérimentales, et plus particulièrement pour un créneau de 100 µs. Il avait cependant été constaté que le créneau de 1 µs permettait une meilleure corrélation entre résultats de dégradation d'acide acétique et résultats de formation de peroxyde d'hydrogène. Il est probable que le schéma de réactions considéré dans la modélisation ne soit pas entièrement représentatif de la réalité, particulièrement au niveau des

sous-produits de dégradation formés, qui peuvent avoir un rôle prépondérant dans le mécanisme réactionnel.

Pour ce qui est de l'acide pyruvique, il n'y a pas de correspondance entre manipulation et modélisation, quel que soit le créneau considéré. A nouveau, le problème des sous-produits de dégradation est à prendre en compte. Il est également possible que la réaction directe de l'ozone avec l'acide pyruvique puisse fausser les résultats de modélisation puisque celle-ci n'a pas été prise en compte dans le modèle développé. En effet, l'acide pyruvique réagit de manière plus importante que l'acide acétique avec l'ozone, comme détaillé dans le chapitre II de cette thèse.

III. Conclusion du chapitre

Le premier volet de ce chapitre simulation a consisté à déterminer le coefficient de dispersion dû à la décharge plasma, par l'évaluation du stripping du 1-heptanol. Les modélisations ont été réalisées en parallèle sur le logiciel Comsol Multiphysics et sur Scilab. Les deux programmes ont permis de calculer un coefficient de dispersion moyen de $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Ce coefficient a ensuite été reporté dans la simulation sous Comsol, représentant le traitement d'une solution de $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'acide acétique par décharge plasma. Le but de cette simulation est de mieux appréhender les mécanismes mis en jeu durant les traitements, et de comprendre les paramètres qui favorisent la dégradation du polluant.

La première difficulté est de pouvoir estimer le créneau à considérer, pendant lequel les radicaux hydroxyles sont apportés à la surface de la solution. La durée de vie des radicaux hydroxyles en phase gazeuse étant de $100 \mu\text{s}$, un premier créneau de $100 \mu\text{s}$ a tout d'abord été considéré. Par la suite, un créneau de $1 \mu\text{s}$ a été également considéré, afin d'étudier l'influence du créneau sur l'efficacité du traitement. Les valeurs de concentration en peroxyde d'hydrogène mènent à penser que la valeur de créneau de $1 \mu\text{s}$ correspond mieux à la réalité. La comparaison entre les deux créneaux considérés a été réalisée en se fixant à quantité de radicaux hydroxyles fixe. Ainsi, il apparaît qu'un créneau plus long favorise la décomposition de l'acide acétique et restreint les réactions de recombinaison des radicaux pour former du peroxyde d'hydrogène. L'explication la plus probable, qui recoupe d'ailleurs les conclusions du chapitre 3, est que les radicaux hydroxyles doivent être apportés de manière la plus diffuse

possible (une quantité donnée apportée sur une durée plus longue), de manière à réduire leur densité en un point. Cela évitera leur recombinaison excessive durant le traitement.

Dans le but de vérifier la robustesse du modèle développé, des essais sont réalisés avec de l'acide acétique et de l'acide pyruvique à 1 mmol.L^{-1} . Dans le cas de l'acide acétique à 1 mmol.L^{-1} , le modèle semble correspondre à la réalité. En revanche, dans le cas de l'acide pyruvique, le modèle et l'expérience divergent de manière considérable. Le schéma réactionnel considéré peut être mis en cause, car celui-ci ne prend pas en compte les sous-produits formés par le traitement. Ces derniers pourraient jouer un rôle important dans le mécanisme de dégradation.

Le modèle doit maintenant être amélioré. La principale amélioration concerne le schéma réactionnel considéré, qui doit être complété. En effet, par souci de simplification, seule la dégradation de l'acide par HO^\bullet a été considérée. Il faudrait donc introduire les réactions de dégradation par d'autres espèces, telles que HO_2^\bullet et $\text{O}_2^{\bullet-}$. Par ailleurs, la seconde amélioration consisterait à mieux prendre en compte la vitesse de la solution. En effet, dans le modèle actuel, cette vitesse est uniquement prise en compte au niveau de l'épaisseur du film (plus le débit de solution augmente, plus la vitesse et l'épaisseur du film augmentent). Pour prendre en compte cette donnée, il faudrait réaliser la modélisation en 2D.

Les différents paramètres concernant la décharge plasma ayant été étudiés, il reste maintenant à se concentrer sur l'aspect catalytique du procédé, puis à étudier le couplage entre plasma et catalyse.

Chapitre 5

Caractérisation de l'activité catalytique de catalyseurs pour l'ozonation catalytique d'acides carboxyliques et tests préliminaires de couplage plasma/catalyse

« Plutôt que de maudire les ténèbres, allumons une
chandelle, si petite soit-elle. »

Confucius

Chapitre 5 : Caractérisation de l'activité catalytique de catalyseurs pour l'ozonation catalytique d'acides carboxyliques et tests préliminaires de couplage plasma/catalyse

La possibilité de traiter des polluants organiques par décharge plasma a été vérifiée dans le chapitre 3. Le but de ce travail étant la combinaison du plasma et de la catalyse dans l'optique de développer un procédé de traitement de l'eau, il reste donc à choisir le catalyseur le plus efficace pour la dégradation de polluants. Les deux catalyseurs envisagés sont le Co_3O_4 et le Al_2O_3 . Il est souhaitable de sélectionner un catalyseur peu coûteux, car le procédé développé a vocation à être utilisé industriellement. Une fois sélectionné, le catalyseur Co_3O_4 est ensuite caractérisé, enfin des tests de couplage plasma / catalyse sont menés.

I. Tests préliminaires d'efficacité de catalyseurs Co_3O_4 et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pulvérulents pour l'ozonation catalytique d'acide pyruvique

Deux catalyseurs ont été présélectionnés pour être intégrés au procédé développé. Il s'agit de l'oxyde de cobalt et de l'alumine gamma. En effet, des résultats encourageants en ce qui concerne leur capacité pour l'ozonation catalytique ont déjà été présentés dans la bibliographie (83) (110) (114).

A. Caractérisation des catalyseurs à base de cobalt et d'alumine

i. Observation au microscope électronique à transmission du Co_3O_4 et de l'alumine gamma

L'oxyde de cobalt dont nous disposons étant un produit pour lequel peu d'informations sont disponibles, des observations au microscope électronique à transmission sont réalisées. Elles permettent d'obtenir un ordre de grandeur de la taille des grains de catalyseur, ainsi que de la distribution de ces tailles.

Le cliché présenté en Figure 71 est une image prise de la poudre d'oxyde de cobalt.

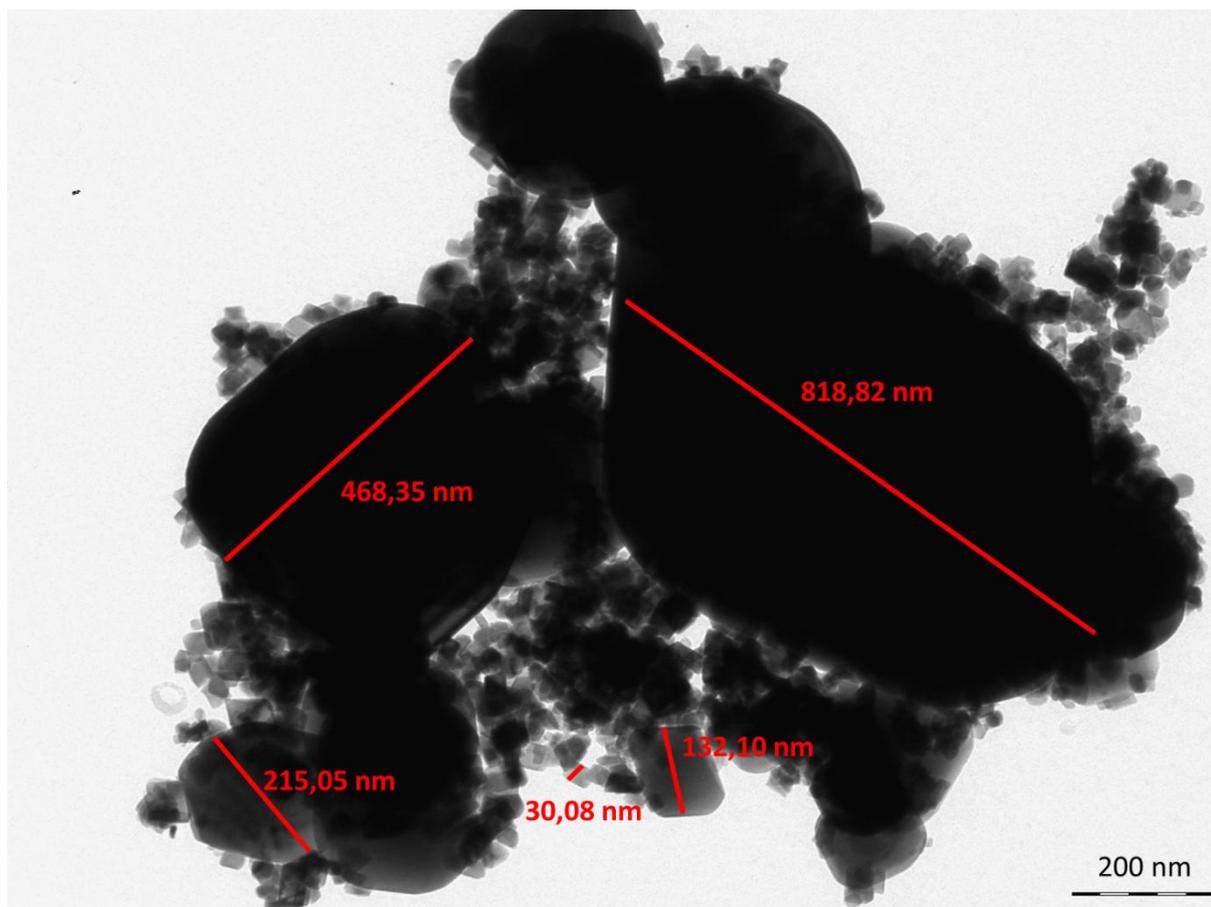


Figure 71. Cliché de microscopie électronique en transmission de Co_3O_4

Les nombreux autres clichés pris sur cette poudre ont permis de mettre en avant une grande disparité dans la taille des grains. En effet, les grains ont un diamètre variant d'une vingtaine de nanomètres jusqu'à environ 500 nm.

Une observation de la poudre d'alumine utilisée a également été menée (cf. Figure 72), de manière à avoir un visuel de cette dernière.

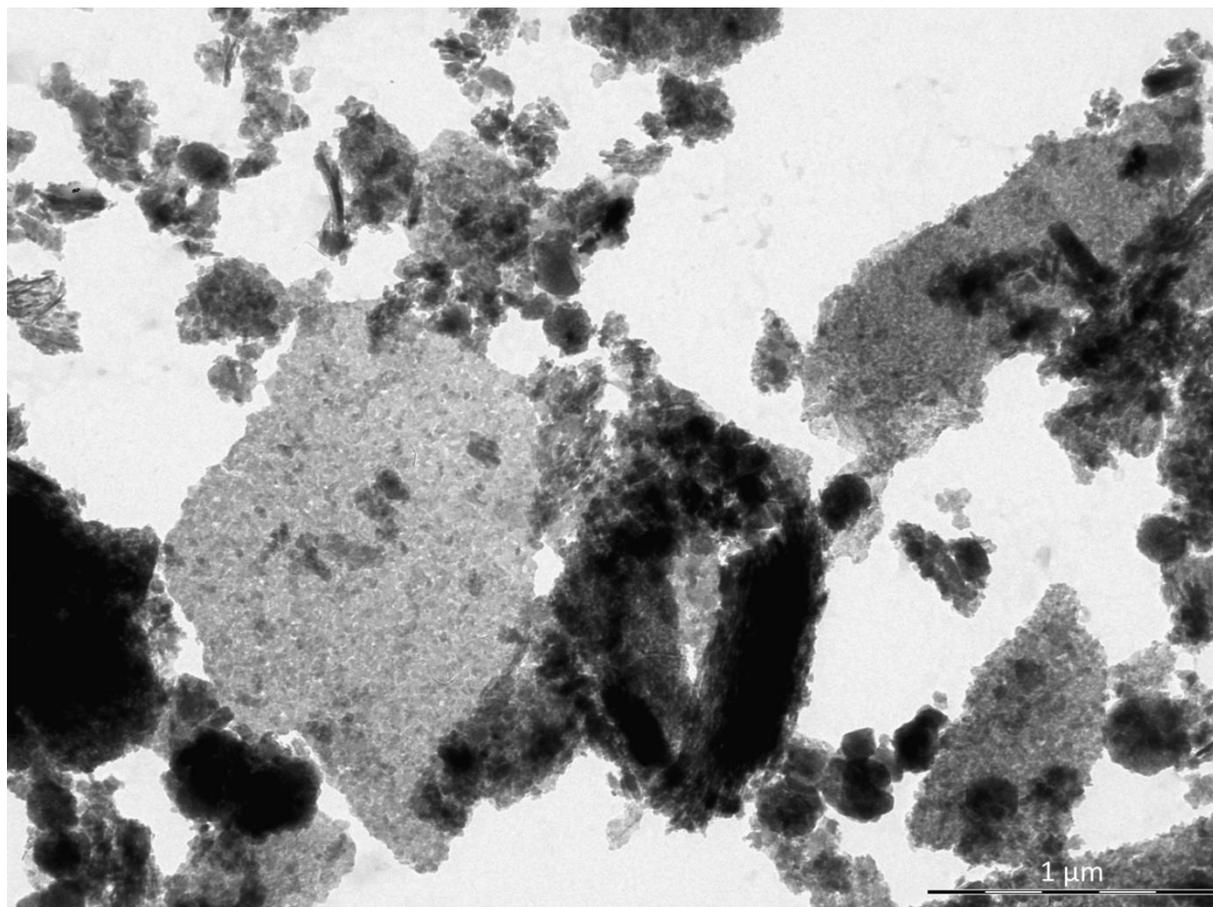


Figure 72. Cliché de microscopie électronique en transmission de la poudre de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

L'alumine se présente sous forme de grains compacts dont le diamètre est de l'ordre du micromètre. Le fournisseur fait état d'un diamètre de particules de $3\ \mu\text{m}$, ce qui semble surestimé, d'après le cliché présenté ci-dessus. Par ailleurs, la présence de particules très fines rend délicate la détermination d'une taille moyenne.

ii. Mesure de la surface spécifique ou Surface BET

La surface spécifique d'un catalyseur est un paramètre primordial. En effet, en catalyse hétérogène, les réactions ont lieu à la surface du catalyseur. Ainsi, la valeur de la surface spécifique de l'oxyde de cobalt et celle de l'alumine sont mesurées.

Les résultats sont rapportés dans le Tableau 30.

Tableau 30. Valeurs BET des poudres de cobalt et d'alumine

Poudre de catalyseur	BET (m².g⁻¹)
Co ₃ O ₄	11,8 ± 0,5
γ-Al ₂ O ₃	57,1 ± 0,5

La surface spécifique de l'alumine est bien supérieure à celle du cobalt, peut-être en raison de la présence de particules très fines en plus grande quantité dans le cas de l'alumine.

iii. Diffraction des rayons X

Une analyse DRX a été menée sur la poudre de cobalt, de manière à s'assurer de la présence largement prédominante de l'espèce Co₃O₄ dans la poudre. En effet, l'oxyde de cobalt peut également être présent sous forme CoO, cependant la littérature attribue une activité catalytique plus intense au Co₃O₄ par rapport au CoO (148).

La Figure 73 présente le diffractogramme de rayons X de l'oxyde de cobalt.

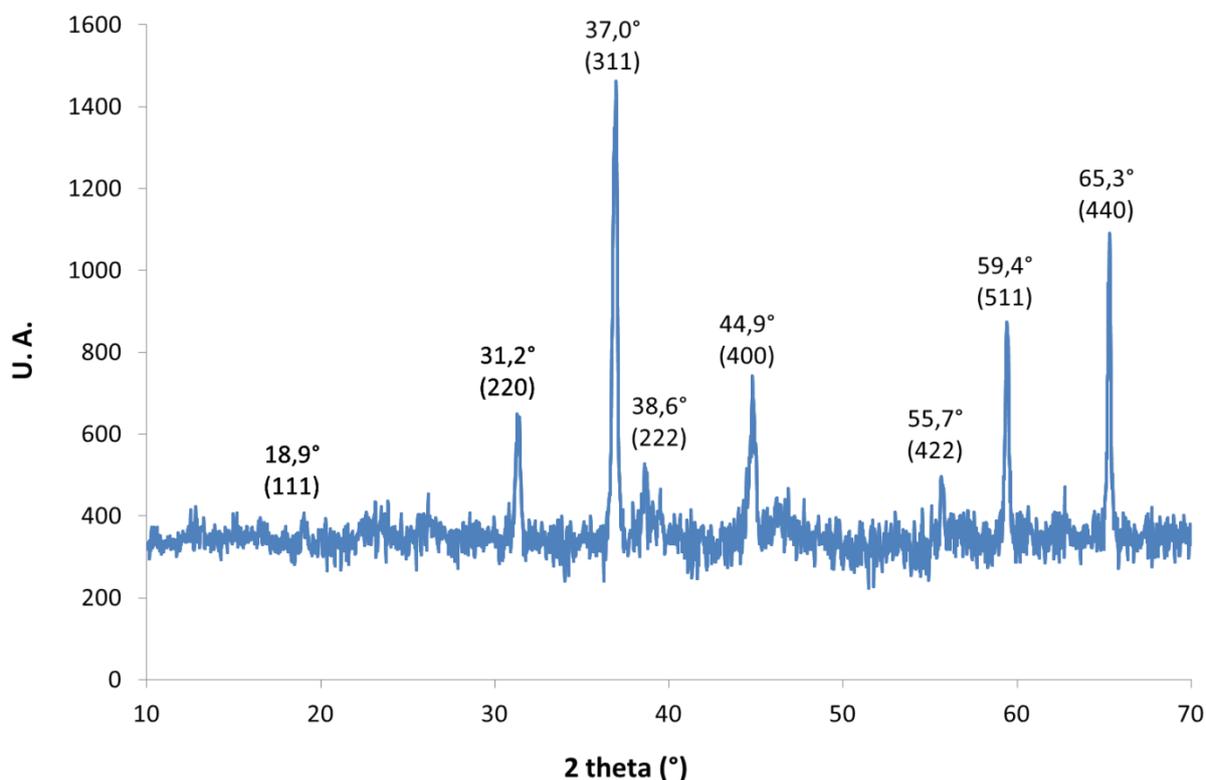


Figure 73. Diffractogramme de la poudre de Co₃O₄

Tous les pics de diffraction observés entre 10° et 70° ont été attribués au Co₃O₄ de structure spinelle cubique (149).

B. Comparaison de l'efficacité catalytique de Co₃O₄ et de γ -Al₂O₃ pour l'ozonation catalytique

Afin d'étudier et de comparer la capacité des deux catalyseurs à dégrader par ozonation catalytique un acide carboxylique, trois expériences sont réalisées :

- Ozonation simple : bullage d'ozone dans la solution de polluant, afin de vérifier que le polluant-modèle est résistant à l'ozone
- Adsorption simple : mise en contact du catalyseur avec le polluant-modèle, sans ozone. Cette manipulation permet d'estimer la capacité d'adsorption du polluant sur le catalyseur, sans dégradation.
- Ozonation catalytique : bullage d'ozone dans la solution de polluant-modèle avec le catalyseur en suspension. La différence observée entre les deux manipulations précédentes permet d'estimer la capacité du catalyseur vis-à-vis de l'ozonation catalytique.

Le polluant-modèle testé initialement est l'acide acétique, défini dans les chapitres précédents. Le rapport Surface de catalyseur/Quantité de polluant est calculé de la manière suivante :

$$\text{Rapport} \frac{S}{Q} = \frac{m_{\text{catalyseur}} \times \text{BET}_{\text{catalyseur}}}{C_{\text{Acide Acétique}} \times V_{\text{solution}}} \quad [118]$$

Avec :

$m_{\text{catalyseur}}$: masse de catalyseur introduite dans le réacteur (g)

$\text{BET}_{\text{catalyseur}}$: surface spécifique de chaque catalyseur, déterminée par la méthode BET (m².g⁻¹)

$C_{\text{Acide Acétique}}$: concentration en acide acétique de la solution (mmol.L⁻¹)

V_{solution} : volume de la solution d'acide acétique introduit dans le réacteur (15 mL)

Les manipulations d'ozonation simple, adsorption simple et d'ozonation catalytique ont été réalisées dans les conditions présentées dans le Tableau 31.

Tableau 31. Paramètres opératoires des traitements d'ozonation catalytique d'acide acétique par la poudre de cobalt

Concentration Acide acétique (mmol.L ⁻¹)	Durée du traitement (min)	m _{catalyseur} (mg)	Volume traité (mL)	[O ₃] _{gaz} (g.Nm ⁻³)	Débit O ₃ (mL.min ⁻¹)	Rapport S/Q (m ² .mol ⁻¹)
10	90	74	15	14,7	33	5920

Pour ces conditions, aucune transformation de l'acide acétique n'a été observée, dans aucun des traitements réalisés (ozonation simple, adsorption simple et ozonation catalytique). Le faible rapport S/Q peut être mis en cause. Toutefois, même si l'efficacité de l'oxyde de cobalt pour la décomposition d'acides organiques a été prouvée (110), il a également été mis en avant la plus grande difficulté à dégrader l'acide acétique, comparé à d'autres acides organiques tels que l'oxalique, le salicylique et le succinique (114).

Cela a mené à opter pour l'acide pyruvique comme polluant-modèle, puisque ce dernier est censé être plus facilement décomposable que l'acide acétique. En effet, il est impératif de pouvoir visualiser une décomposition du polluant-modèle pour pouvoir caractériser l'efficacité d'un catalyseur.

De nouvelles manipulations sur l'acide acétique seront réalisées dans la suite de ce travail, sur une seconde poudre de catalyseur Co₃O₄. Celles-ci ont, quant à elles, montré une efficacité non nulle pour la dégradation du polluant.

L'acide pyruvique a une constante de réaction avec l'ozone de $k_{O_3/AP} = 0,13 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à pH 1 et de $0,98 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à pH 7 (119).

Pour chaque poudre, le rapport Surface de catalyseur/Quantité de polluant est gardé constant. De cette manière, les résultats obtenus entre les deux poudres peuvent être comparés. Le rapport choisi dans cette étude est de $200\,000 \text{ m}^2.\text{mol}^{-1}$. Celui-ci permet de travailler avec un volume de 15 mL et une concentration en polluant modèle de 5 mmol.L^{-1} pour les deux poudres. Le paramètre variant est la masse de catalyseur à introduire, qui est plus importante

dans le cas du cobalt (1,25 g) que dans celui de l'alumine (0,26 g) en raison de leurs valeurs de BET respectives (cf. équation 118). Les masses de catalyseur à introduire sont raisonnables et permettent une agitation de la solution de manière à ce que toute la poudre introduite soit en suspension dans la solution de polluant modèle. Chaque expérience a été répétée trois fois.

Les résultats sont rapportés en Figure 74.

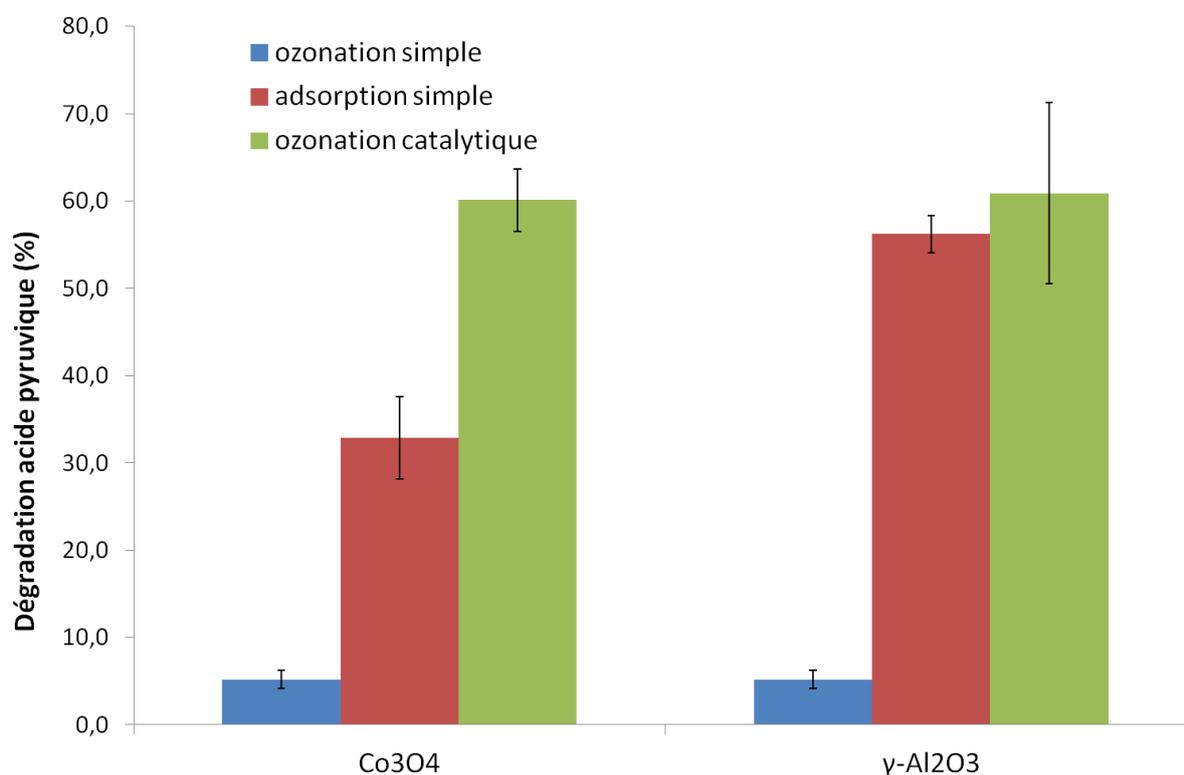


Figure 74. Résultats d'ozonation simple, adsorption simple et ozonation catalytique de Co₃O₄ et γ -Al₂O₃ ($[O_3]_{\text{gazeux}} : 14,7 \text{ g.Nm}^{-3}$, concentrations en acides : 5 mmol.L^{-1} , rapport S/Q: $200\,000 \text{ m}^2.\text{mol}^{-1}$)

La manipulation d'ozonation simple confirme que l'acide pyruvique présente une grande résistance à l'ozone, puisque durant un traitement de 1h30, seuls 5 % de la quantité d'acide pyruvique introduite initialement ont été dégradés.

La comparaison de l'adsorption simple pour les deux poudres est intéressante : elle montre que pour un même ratio S/Q, l'alumine a une capacité d'adsorption plus élevée (57 %) que le cobalt (33 %).

Il est possible qu'il existe une différence d'affinité chimique du polluant vis-à-vis des deux différents catalyseurs. Par exemple le cobalt pourrait avoir un caractère plus basique que l'alumine.

Finalement, la disparition d'acide pyruvique obtenue par ozonation catalytique est similaire pour les deux catalyseurs (environ 60 %). Il est important de noter la différence existant entre l'adsorption simple et l'ozonation catalytique : pour le cobalt, la différence observée est d'environ 27 %, en revanche pour l'alumine, elle est seulement de 3 %. Par ailleurs, en additionnant la disparition d'acide pyruvique par ozonation simple et celle obtenue par adsorption simple, on trouve dans le cas de l'alumine à peu près la même valeur que la disparition par ozonation catalytique. Ainsi, dans le cas de l'alumine, la manipulation dite « d'ozonation catalytique » pourrait simplement revenir à l'addition de l'ozonation simple d'acide pyruvique et de son adsorption simple. Le catalyseur alumine n'aurait alors aucun effet vis-à-vis de l'ozonation catalytique.

En ce qui concerne l'oxyde de cobalt, l'addition de l'ozonation simple et de l'adsorption simple donne une disparition de 38 % d'acide pyruvique. Il existe donc bien une différence avec l'ozonation catalytique. En se basant sur ces résultats, l'activité catalytique du Co_3O_4 pour l'ozonation catalytique est mise en évidence.

Si le cobalt a un caractère plus basique que l'alumine, comme il est connu que l'ozone se décompose mieux en milieu basique (86), le cobalt pourrait favoriser la formation des radicaux hydroxyles. Cependant, aucune donnée n'a pu être trouvée dans la littérature pour comparer la basicité des deux poudres testées.

Les résultats présentés ci-dessus ont donc mené à opter pour le Co_3O_4 plutôt que l'alumine, pour la suite de cette étude.

C. Détermination de l'isotherme d'adsorption de Co_3O_4

Comme indiqué ci-dessus, la capacité d'adsorption est une propriété essentielle d'un catalyseur. Dans l'optique de mieux caractériser l'adsorption d'acide pyruvique sur le cobalt, la méthode du batch bottle point est utilisée (122). Cette méthode est détaillée dans le chapitre « matériel et méthodes » et consiste à laisser en agitation dans un bécher, couvert de parafilm,

15 mL de solution d'acide pyruvique de différentes concentrations, avec différentes masses de catalyseur. Le temps d'équilibrage choisi est de 1 heure, temps suffisant pour obtenir l'équilibre d'adsorption, comme il a été observé au paragraphe III. a. de ce chapitre.

Les expériences menées sont reportées dans le Tableau 32. Une seule manipulation a été réalisée à chaque point.

Tableau 32. Concentration en acide pyruvique et masse de catalyseur mises en jeu pour tracer l'isotherme d'adsorption de l'acide pyruvique sur Co_3O_4

numéro	1	2	3	4	5	6	7
expérience							
[AP]_{initial} (mmol.L⁻¹)	0	0,4	0,7	1,1	1,7	2,4	5,0
m_{catalyseur} (g)	0	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125
[AP]_{final} (mmol.L⁻¹)	0	0,3	0,6	1,0	1,5	2,3	4,8

numéro	8	9	10	11	12	13	14
expérience							
[AP]_{initial} (mmol.L⁻¹)	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
m_{catalyseur} (g)	0,05	0,250	0,375	0,500	0,750	1,000	1,250
[AP]_{final} (mmol.L⁻¹)	4,9	4,6	4,5	4,2	3,7	3,4	3,1

La Figure 75 présente l'allure de l'isotherme obtenue.

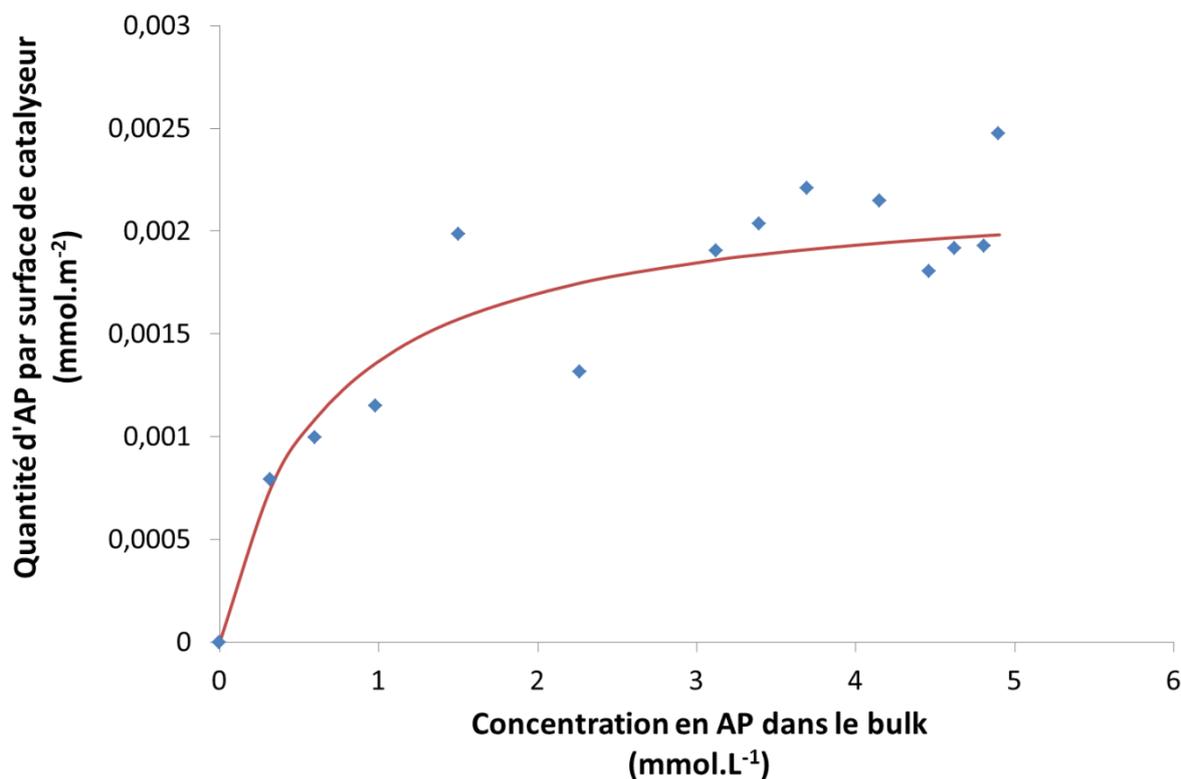


Figure 75. Points de l'isotherme d'adsorption de Co_3O_4 et courbe de tendance

En raison de l'incertitude de manipulation, il n'a pas été tenté d'identifier l'équation de l'isotherme obtenue à une isotherme de Langmuir ou de Freundlich. Il est toutefois intéressant de noter que pour des concentrations en acide pyruvique dans le bulk variant entre 1 et 5 mmol.L^{-1} , la concentration en acide pyruvique en surface du catalyseur varie peu, signifiant que le catalyseur est recouvert au maximum de sa capacité par les molécules d'acide pyruvique.

L'intérêt du Co_3O_4 pour le procédé développé dans ce travail ayant été prouvé, la suite de cette étude a été menée avec une nouvelle poudre de Co_3O_4 présentant une distribution de la taille des grains variant de 2 à 6 μm . Cette poudre possède une disparité de la taille des grains réduite par rapport à la première poudre utilisée. Ainsi, les calculs de surface géométrique sont rendus plus précis. Par ailleurs, la première poudre de cobalt envisagée n'était plus disponible chez aucun fournisseur, ce qui a forcé à considérer une seconde poudre.

II. Caractérisation de l'activité catalytique d'un second échantillon de Co_3O_4 et comparaison avec le premier échantillon Co_3O_4

A. Caractérisation de l'échantillon 2 de Co_3O_4

i. Microscopie optique

Une observation de Co_3O_4 a été réalisée par microscopie électronique (cf. Figure 76).

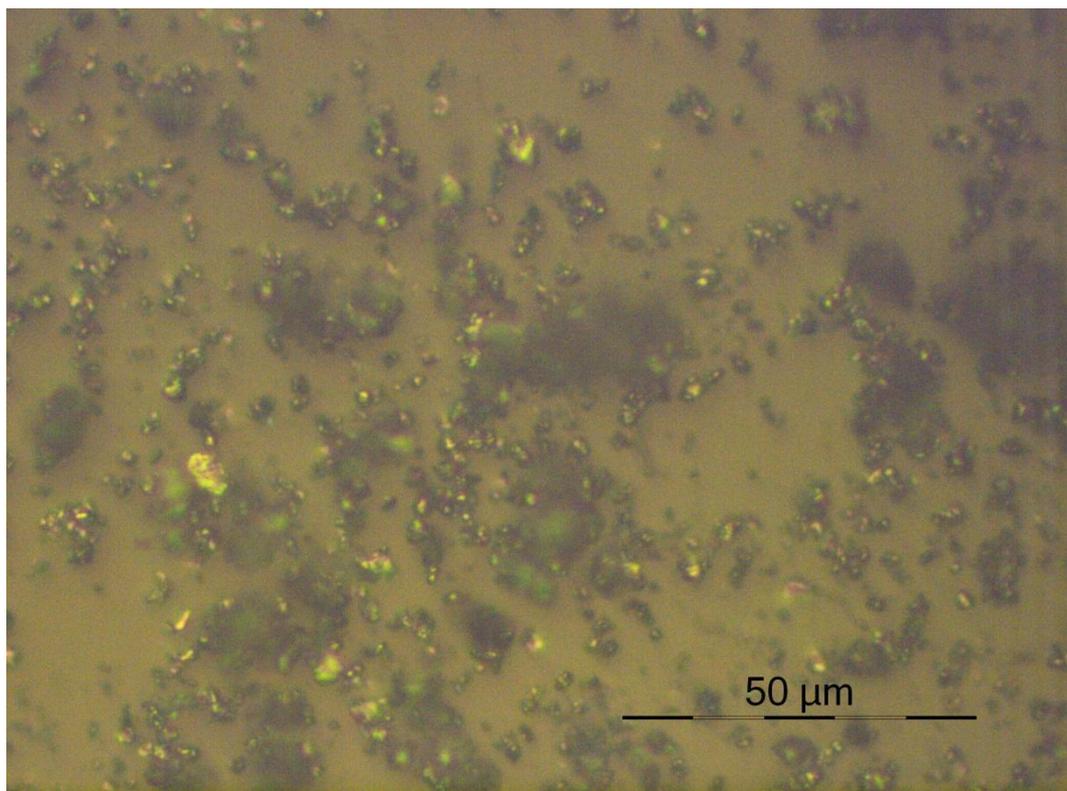


Figure 76. Cliché de Co_3O_4 obtenu par microscopie optique (grossissement par 50)

Celle-ci permet de confirmer qu'il existe bien une certaine homogénéité de la taille des grains.

ii. Microscopie électronique à transmission

Des clichés de microscopie électronique à transmission ont été réalisés sur le nouvel échantillon de cobalt (cf. Figure 77).

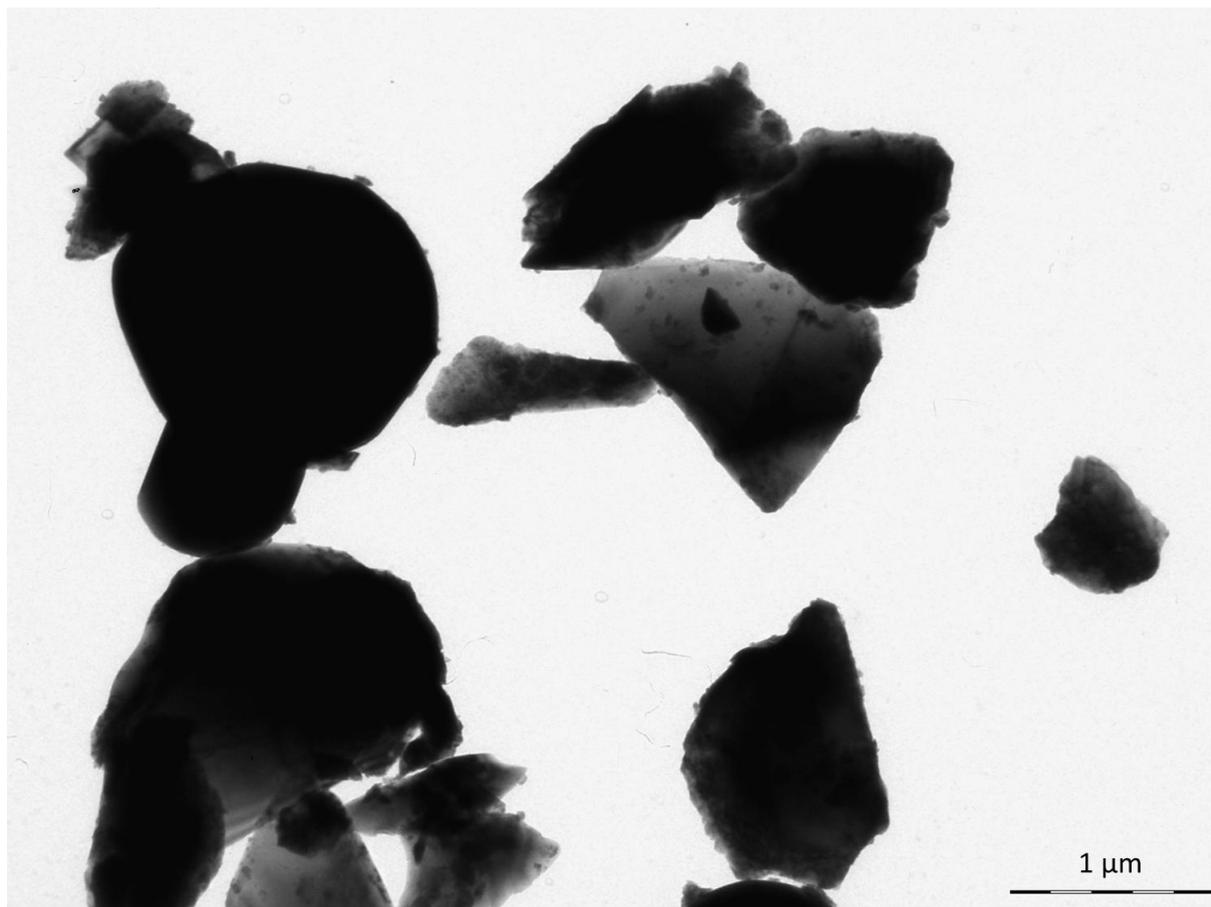


Figure 77. Cliché de microscopie électronique en transmission de Co_3O_4

Le cliché permet d'observer la forme des grains de cobalt. Ainsi, les grains ont une forme irrégulière, laissant penser que la poudre a subi un broyage. Par ailleurs, la taille moyenne des grains est de l'ordre du micron, ce qui est en adéquation avec l'information donnée par le fabricant (de 2 à 6 μm).

iii. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET

Une analyse de surface BET de la nouvelle poudre commerciale de Co_3O_4 est menée. La valeur mesurée de BET de Co_3O_4 est portée dans le Tableau 33 tandis que celle de l'ancien échantillon y est rappelée. Par ailleurs, une comparaison avec la surface spécifique géométrique des grains est réalisée dans le cas de la nouvelle poudre commerciale. Cette dernière est calculée comme suit.

L'aire d'un grain de catalyseur est calculée par la formule suivante :

$$A_{\text{un grain}} = 4\pi r^2 \quad [119]$$

Avec r le rayon d'un grain de catalyseur.

La masse d'un grain de catalyseur est :

$$m_{\text{un grain}} = \rho \times V_{\text{un grain}} \quad [120]$$

Avec :

$$V_{\text{un grain}} = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad [121]$$

Ainsi, la surface spécifique géométrique d'une poudre de catalyseur se calcule de la manière suivante :

$$\text{Surface spécifique géométrique} = \frac{3}{\rho \times r} \quad [122]$$

La masse volumique de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 théorique trouvée est de $6,11 \text{ g.cm}^{-3}$. Des tailles de grain théoriques de 1, 2, 3 et 4 μm seront considérées pour l'échantillon 2.

Tableau 33. Valeurs de BET des échantillons 1 et 2 de Co_3O_4

Poudre de catalyseur	BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Surface spécifique géométrique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
Echantillon 1	$11,8 \pm 0,5$	
Echantillon 2 - 1 μm	$0,7 \pm 0,5$	0,49
Echantillon 2 - 2 μm		0,25
Echantillon 2 - 3 μm		0,16
Echantillon 2 - 4 μm		0,12

L'ancien échantillon, dont les plus gros grains étaient de 500 nm, présente des particules bien plus petites que celles de la nouvelle poudre (2-6 μm). Il est évident que pour une masse de catalyseur donnée, plus les grains sont petits, plus la surface spécifique est grande. C'est bien ce qui est observé entre les deux échantillons de cobalt considérés.

Par ailleurs, dans le cas de la nouvelle poudre de cobalt commerciale (échantillon 2), la différence entre surface BET et surface géométrique calculée est faible en considérant une taille moyenne de grain de l'ordre de 1 μm , ce qui est la taille moyenne probable d'après le cliché présenté Figure 77. Ainsi, la nouvelle poudre de cobalt commerciale est à priori peu poreuse car les deux valeurs (BET et géométrique) sont proches.

iv. Diffraction de rayons X

Le diffractogramme des rayons X du nouvel échantillon est comparé à celui obtenu plus haut (cf. Figure 78).

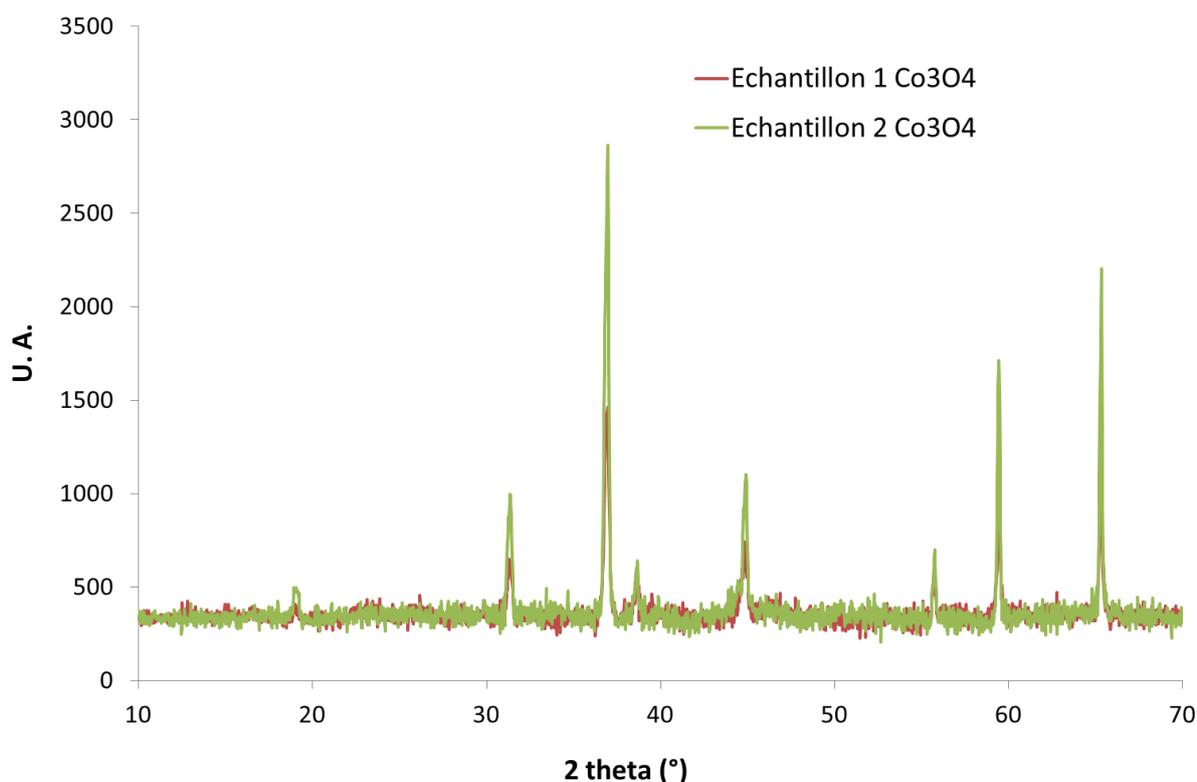


Figure 78. Diffractogrammes de rayons X des deux échantillons de Co_3O_4

Les pics de diffraction obtenus sont entièrement superposables pour les deux poudres, preuve que la même espèce y est bien présente : du Co_3O_4 . Les pics du nouvel échantillon sont plus intenses que ceux de l'ancien. Ceci peut s'expliquer par une meilleure cristallinité des grains. Par ailleurs, la largeur à mi-hauteur des pics du premier échantillon est légèrement plus importante que celle du second. Cela peut être dû à la taille des grains : plus les grains sont petits, plus leur largeur à mi-hauteur est importante. Toutefois, étant donné la large dispersion de la taille des grains dans le premier échantillon, il reste difficile de tirer des conclusions quant à ce léger élargissement des pics.

B. Mesure de l'efficacité catalytique de l'échantillon 2 de Co_3O_4 pour l'ozonation catalytique d'acide pyruvique

Il est important de savoir si la catalyse réalisée est de type hétérogène ou bien homogène. En effet, il est possible que le cobalt solide (présent à l'état d'oxydation II et III dans le Co_3O_4) se dissocie et se retrouve ainsi sous forme d'ions Co(II) et Co(III) en solution. Beltran et al. (83) ont observé que l'ozonation catalytique d'acide oxalique sur catalyseur $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ était due en moyenne à 80 % à de la catalyse hétérogène. Dans la suite de ce travail, les dégradations observées seront attribuées de manière à simplifier les interprétations, à la catalyse hétérogène seule.

Les manipulations détaillées ci-dessus, pour la détermination de l'activité des catalyseurs pour l'ozonation catalytique, sont menées sur le nouvel échantillon d'oxyde de cobalt. Les résultats sont présentés en Figure 79, ceux précédemment obtenus sur l'ancien Co_3O_4 y sont également rappelés. En raison d'une valeur de BET plus faible, et pour travailler avec un ratio S/Q de $200\,000\text{ m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ identique aux tests réalisés précédemment, la masse de catalyseur et la concentration en acide pyruvique ont été modifiées. En effet, si la concentration en acide pyruvique est égale à $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ comme précédemment, la masse à introduire dans 15 mL est égale à 21,4 g. Le problème est que cette masse élevée est difficile à mettre en suspension. Ainsi, il a été nécessaire de diminuer la concentration en acide pyruvique. La masse de catalyseur introduite dans le réacteur pour les manipulations détaillées plus bas est de 3 g tandis que la concentration en acide pyruvique est de $0,7\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

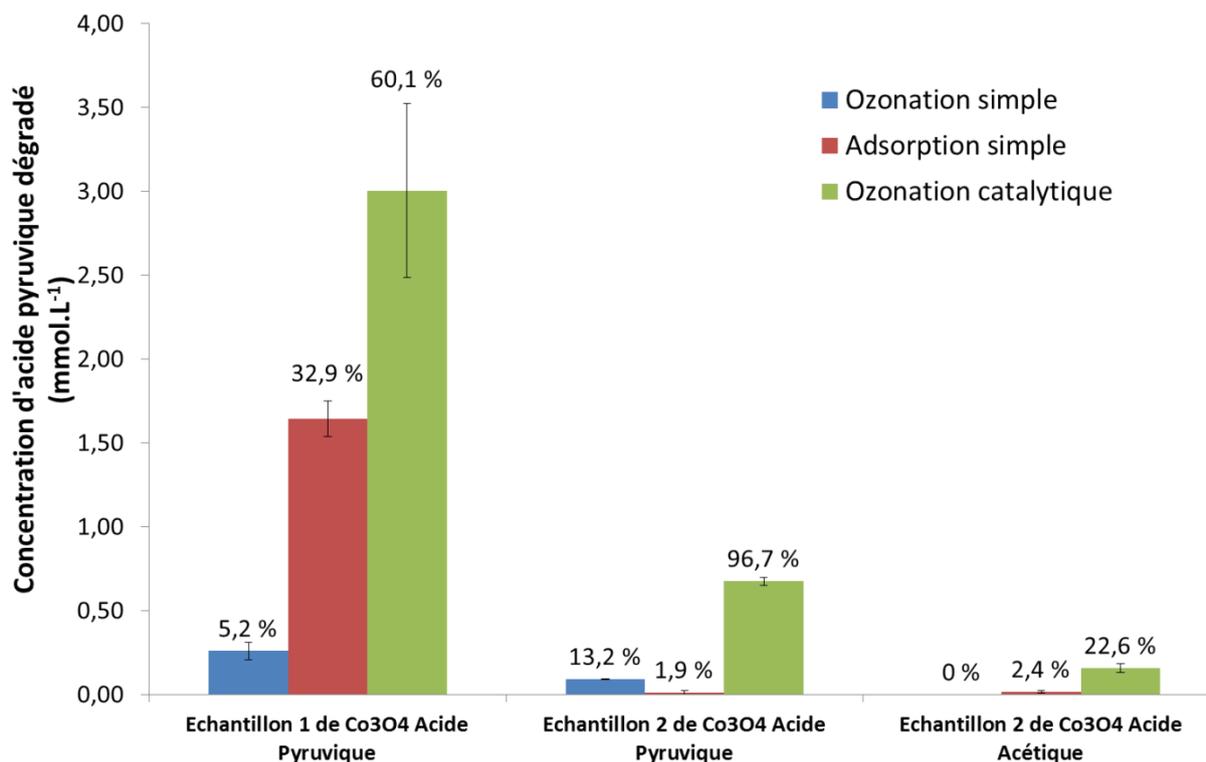


Figure 79. Concentration d'acide dégradé et pourcentage par rapport à la concentration initiale pour les manipulations d'ozonation simple, adsorption simple et ozonation catalytique ($[O_3]_{\text{gazeux}} : 14,7 \text{ g.Nm}^{-3}$, concentrations en acides : $0,7 \text{ mmol.L}^{-1}$ (échantillon 2) ou 5 mmol.L^{-1} (échantillon 1), rapport S/Q: $200\,000 \text{ m}^2.\text{mol}^{-1}$)

De manière logique, au vu de leurs constantes de réaction respectives avec l'ozone (voir Tableau 34), l'acide pyruvique est plus rapidement dégradé par ozonation simple que l'acide acétique. La dégradation due à l'ozonation simple (Figure 79) est légèrement plus importante dans le cas de la série de manipulations avec le nouvel échantillon, lorsque la concentration en polluant est plus faible ($0,7 \text{ mmol.L}^{-1}$ contre 5 mmol.L^{-1} pour la première série) pour une concentration en ozone dans le gaz inchangée ($14,7 \text{ gO}_3.\text{Nm}^{-3}$). Ainsi, une même quantité d'ozone est introduite dans la solution et seule la quantité de polluant à dégrader diffère. En ce qui concerne l'adsorption simple, le second échantillon est beaucoup moins efficace que le premier. Cette différence reste pour l'instant inexpliquée. Une hypothèse que l'on peut cependant proposer est que l'adsorption est plus importante dans l'échantillon 1 à cause de la présence de particules de taille nanométriques. Par ailleurs, les adsorptions d'acide acétique et pyruvique sont similaires sur la seconde poudre, ce qui indiquerait que l'affinité du cobalt pour ces deux acides est proche. Étant donné les faibles pourcentages d'adsorption d'acide pyruvique obtenus avec le nouveau catalyseur, il est difficile de tracer une isotherme avec la nouvelle poudre de cobalt. En effet, les incertitudes de manipulation seront trop importantes.

Il est toutefois intéressant de positionner les points obtenus pour l'adsorption simple d'acide pyruvique en surface du catalyseur (manipulations avec 3 g et 6 g de catalyseur) sur l'isotherme tracée avec l'ancienne poudre de cobalt. Les points correspondants sont donnés dans le Tableau 34.

Tableau 34. Manipulations d'adsorption simple d'acide pyruvique en surface du Co_3O_4

$[\text{AP}]_i$ (mmol.L^{-1})	$m_{\text{catalyseur}}$ (g)	Disparition d'acide pyruvique (%)	$[\text{AP}]_{\text{bulk}}$ ($\text{mmol.L}^{-1}.\text{m}^{-2}$)	$[\text{AP}]_{\text{surface}}$ catalyseur (mmol.m^{-2})
0,7	$3 \pm 0,5$	1,9	0,69	0,000095
0,7	$6 \pm 0,5$	7,3	0,65	0,000183

La Figure 80 présente le report de ces deux points sur l'isotherme obtenue précédemment.

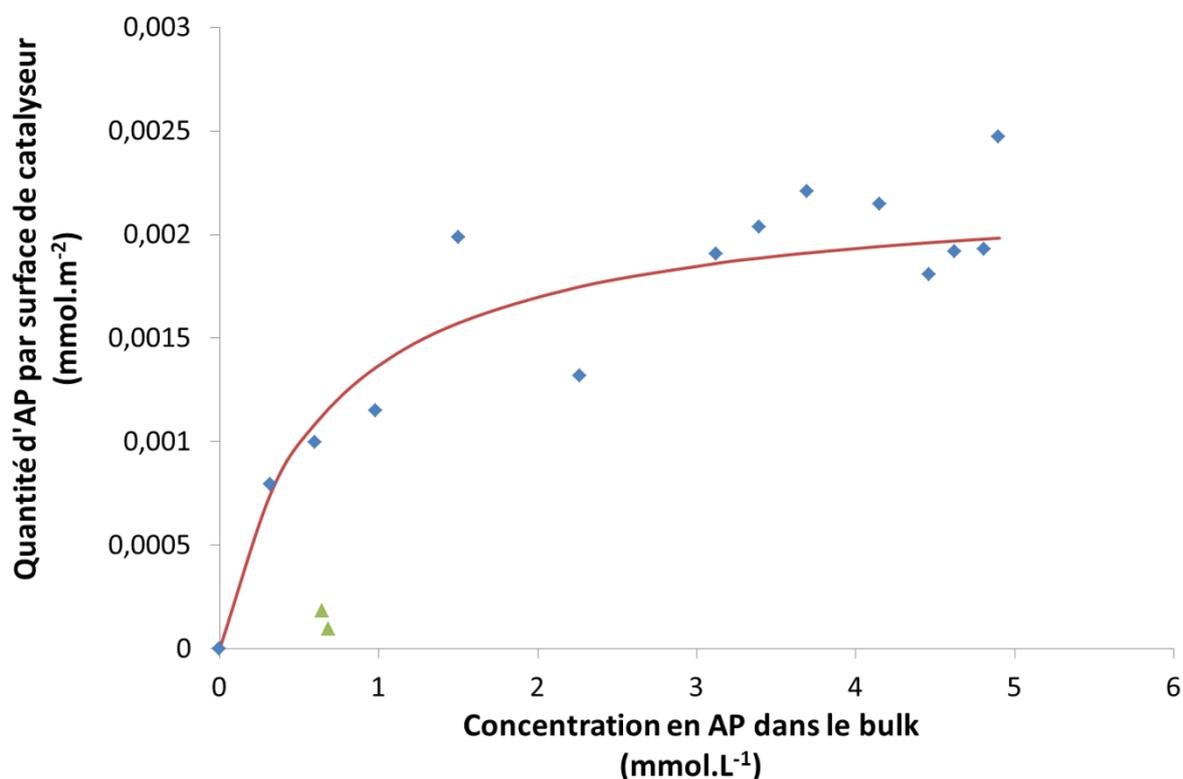


Figure 80. Isotherme d'adsorption : comparaison entre les deux échantillons

Ainsi, le nouvel oxyde de cobalt semble présenter une capacité d'adsorption plus basse que l'ancienne poudre.

Une certaine efficacité pour l'ozonation catalytique est observée sur l'acide acétique, alors qu'aucune dégradation de cet acide n'avait été observée avec la première poudre de Co_3O_4 . Il faut noter que le rapport S/Q utilisé dans ces manipulations est environ 30 fois plus important que dans la première manipulation avec la première poudre. Le catalyseur de cobalt est efficace pour la dégradation de l'acide acétique, bien que son efficacité soit plus faible sur cet acide que sur l'acide pyruvique. Une piste pour expliquer cela consiste à étudier les constantes de réaction entre les deux acides et le radical hydroxyle. Les constantes de vitesse de l'acide pyruvique et de l'acide acétique avec le radical hydroxyle sont présentées dans le Tableau 35. L'acide pyruvique réagit environ 10 fois plus vite que l'acide acétique avec le radical hydroxyle. L'acide pyruvique réagira donc de manière privilégiée avec les radicaux hydroxyles, comparé à l'acide acétique.

Tableau 35. Constante de vitesses des acides acétique et pyruvique avec l'ozone et les radicaux hydroxyles (115) (118) (119) (120)

	Constante de vitesse Acide Acétique ($\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	Constante de vitesse Acide Pyruvique ($\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
O_3	$3,0.10^{-5}$	$1,3.10^{-1}$ (à pH 1)
HO^{\bullet}	$1,6.10^7$	$1,2.10^8$

Par ailleurs, la diminution du COD pour la manipulation d'ozonation catalytique de l'acide acétique est de 12,9 %, ce qui représente 57,1 % des 22,6 % de disparition de l'acide acétique. En ce qui concerne l'acide pyruvique, 22,0 % de la quantité totale dégradée a été minéralisée. Ainsi, si l'acide acétique est plus difficilement dégradé par ozonation catalytique, il sera en revanche plus facilement minéralisé, peut-être en raison des 3 carbones de l'acide pyruvique, contre 2 pour l'acide acétique.

Le nouvel oxyde de cobalt permet une dégradation presque complète de l'acide pyruvique lorsque le catalyseur et l'ozone sont présents. L'écart entre les deux références (ozonation simple et adsorption simple) et la manipulation d'ozonation catalytique est conséquent, par rapport à l'ancien oxyde de cobalt, ce qui tend à prouver que le second échantillon est plus efficace en ce qui concerne l'ozonation catalytique de l'acide pyruvique.

Cette affirmation doit cependant être tempérée par la concentration initiale en acide dans le bulk mise en jeu selon le catalyseur utilisé. Ainsi, la manipulation présentant la moins bonne

dégradation (celle avec l'ancienne poudre de cobalt) pourrait voir son efficacité diminuer en raison de la forte concentration en acide pyruvique qui pourrait « empoisonner » le catalyseur.

III. Caractérisation de la vitesse d'ozonation catalytique d'acide pyruvique avec l'échantillon 2 de Co_3O_4

A. Vitesses de la réaction d'ozonation catalytique

Les vitesses des réactions d'ozonation simple, adsorption simple et ozonation catalytique peuvent être déterminées par des prélèvements au cours de la manipulation.

Les courbes obtenues sont présentées en Figure 81.

A noter qu'étant donné les faibles disparitions d'acide pyruvique en adsorption simple sur le nouvel échantillon pour un ratio S/Q de $200\,000\text{ m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ (cf. Figure 79), ce ratio a été doublé (introduction du double de la masse de poudre de catalyseur), de manière à ce que la détermination des quantités disparues d'acide pyruvique soit plus fiable.

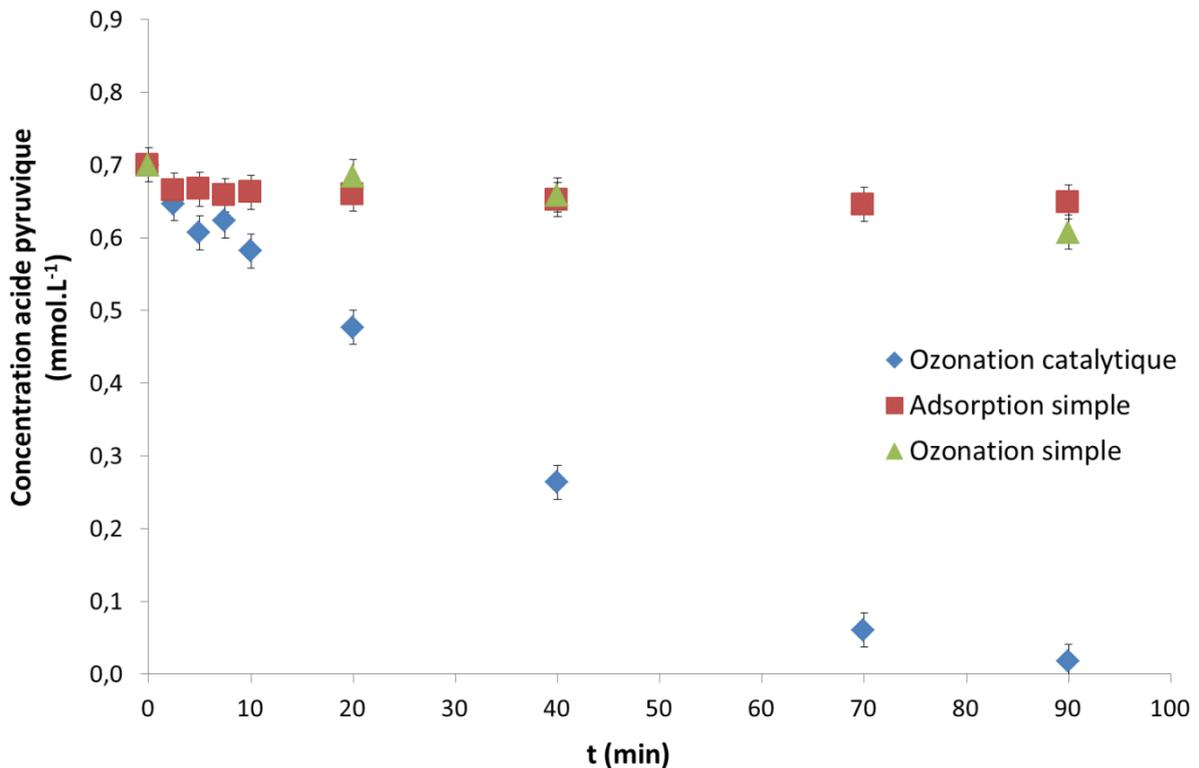


Figure 81. Courbes de vitesse d'ozonation simple, adsorption simple et ozonation catalytique d'acide pyruvique de Co_3O_4 étudiée ($[\text{O}_3]_{\text{gazeux}} : 14,7\text{ g}\cdot\text{Nm}^{-3}$, concentration en acide : $0,7\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, rapport S/Q: $200\,000\text{ m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)

Un palier est rapidement atteint pour la courbe d'adsorption simple, preuve que le phénomène d'adsorption est rapide. Par ailleurs, l'ozonation simple est, quant à elle, faible et augmente de manière plus ou moins linéaire au cours du temps. Il est difficile de tirer des conclusions quant à l'ordre de cette réaction, étant donné les faibles quantités dégradées.

B. Influence de la concentration en acide pyruvique sur sa vitesse de dégradation par ozonation catalytique

Plusieurs concentrations initiales en acide pyruvique sont utilisées pour tracer les courbes de vitesse d'ozonation catalytique. Les résultats sont présentés dans la Figure 82.

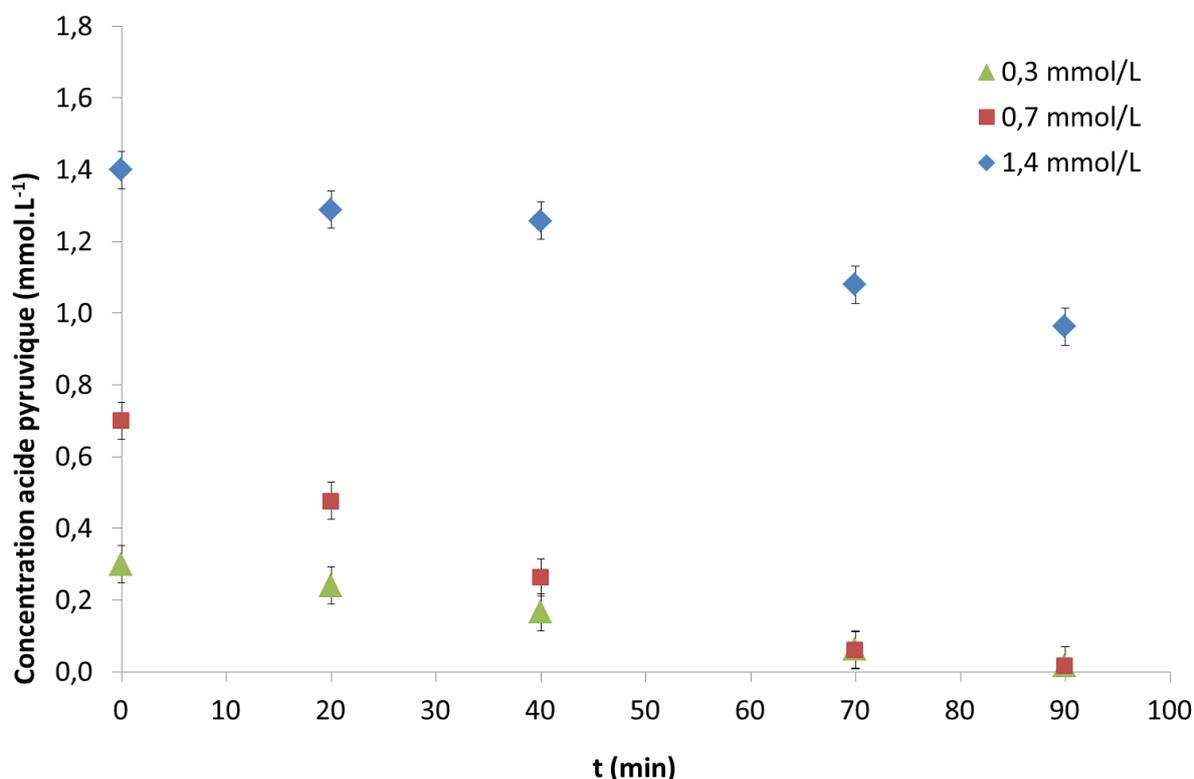


Figure 82. Courbes de vitesse d'ozonation catalytique pour différentes concentrations initiales d'acide pyruvique

La concentration en acide pyruvique diminue de façon linéaire au cours du temps quelle que soit la concentration initiale en acide pyruvique. La dégradation la plus rapide est observée dans le cas d'une concentration initiale en acide pyruvique de 0,7 mmol.L⁻¹ tandis que la vitesse de dégradation est peu différente pour des concentrations initiales de 0,3 et 1,4 mmol.L⁻¹.

En prenant les valeurs de pourcentage de dégradation obtenues à 40 minutes pour chaque concentration, il est possible de calculer la quantité d'acide pyruvique dégradée dans chaque cas, comme le montre l'équation 123 :

$$Q_{AP \text{ dégradé}} = [AP]_{\text{initiale}} \times \frac{\% \text{dégradation}}{100} \times V \quad [123]$$

Avec :

$Q_{AP \text{ dégradé}}$: quantité d'acide pyruvique dégradée (mmol)

$[AP]_{\text{initiale}}$: concentration initiale en acide pyruvique

$\% \text{dégradation}$: pourcentage de dégradation

V : volume de solution traitée

Le Tableau 36 présente les quantités dégradées pour chaque condition.

Tableau 36. Quantité d'acide pyruvique dégradée à 40 minutes de traitement selon la concentration initiale en acide pyruvique

Concentration initiale en acide pyruvique (mmol.L⁻¹)	Quantité d'acide pyruvique dégradée (mmol)
0,3	0,13
0,7	0,44
1,4	0,14

Pour les concentrations initiales de 0,3 et 1,4 mmol.L⁻¹, les quantités dégradées sont proches. En revanche, à 0,7 mmol.L⁻¹, la quantité dégradée est trois fois plus importante. Cette différence pourrait s'expliquer par les conditions dans lesquelles ont été effectués les traitements. En effet, les variations de la température ambiante ont pu permettre de dégrader une plus grande quantité dans le cas des manipulations à 0,7 mmol.L⁻¹ (qui ont été effectuées bien avant les manipulations à 0,3 mmol.L⁻¹ et 1,4 mmol.L⁻¹).

En considérant donc les manipulations à $0,3 \text{ mmol.L}^{-1}$ et $1,4 \text{ mmol.L}^{-1}$ qui ont été réalisées à la même période, on observe une très faible influence de la concentration en acide pyruvique sur la vitesse de disparition de celui-ci. Il peut ainsi être avancé que la réaction d'ozonation catalytique de l'acide pyruvique est d'ordre 0 par rapport à l'acide pyruvique, car les vitesses de dégradation sont très proches : $0,0032 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ pour une concentration en acide pyruvique initiale de $0,3 \text{ mmol.L}^{-1}$ et $0,0047 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ pour $1,4 \text{ mmol.L}^{-1}$.

Une hypothèse possible pour expliquer un ordre zéro par rapport à l'acide pyruvique est que l'étape limitante de la dégradation est la réaction entre l'ozone et l'acide adsorbé. La vitesse n'est donc pas imposée par la concentration dans le bulk, mais par celle adsorbée. Les concentrations dans le bulk considérées se situent certainement sur le palier de l'isotherme d'adsorption. On peut supposer en effet que, comme dans le cas de la poudre 1 d'oxyde de cobalt dont l'isotherme est présentée en Figure 80, la poudre 2 présente un palier d'adsorption.

La diminution du COD pour le traitement à $0,3 \text{ mmol.L}^{-1}$ est de 20,8 % en fin de manipulation. La disparition d'acide pyruvique observée étant de 94,2 %, le pourcentage d'acide pyruvique entièrement minéralisé est de 22,0 %, le reste formant des sous-produits de dégradation.

C. Influence de la concentration en ozone gazeux sur la vitesse de dégradation de l'acide pyruvique

L'influence de la concentration en ozone dans le gaz d'entrée est étudiée en faisant varier la concentration en ozone par variation de la puissance du générateur d'ozone. Le débit gazeux, quant à lui, reste constant.

La Figure 83 permet de mettre en avant l'influence de la concentration en ozone sur la quantité d'ozone dissous. En effet, l'absorbance à 259 nm (maximum d'absorption de l'ozone) a été enregistrée durant 15 minutes pour différentes concentrations en ozone, bullant dans de l'eau distillée.

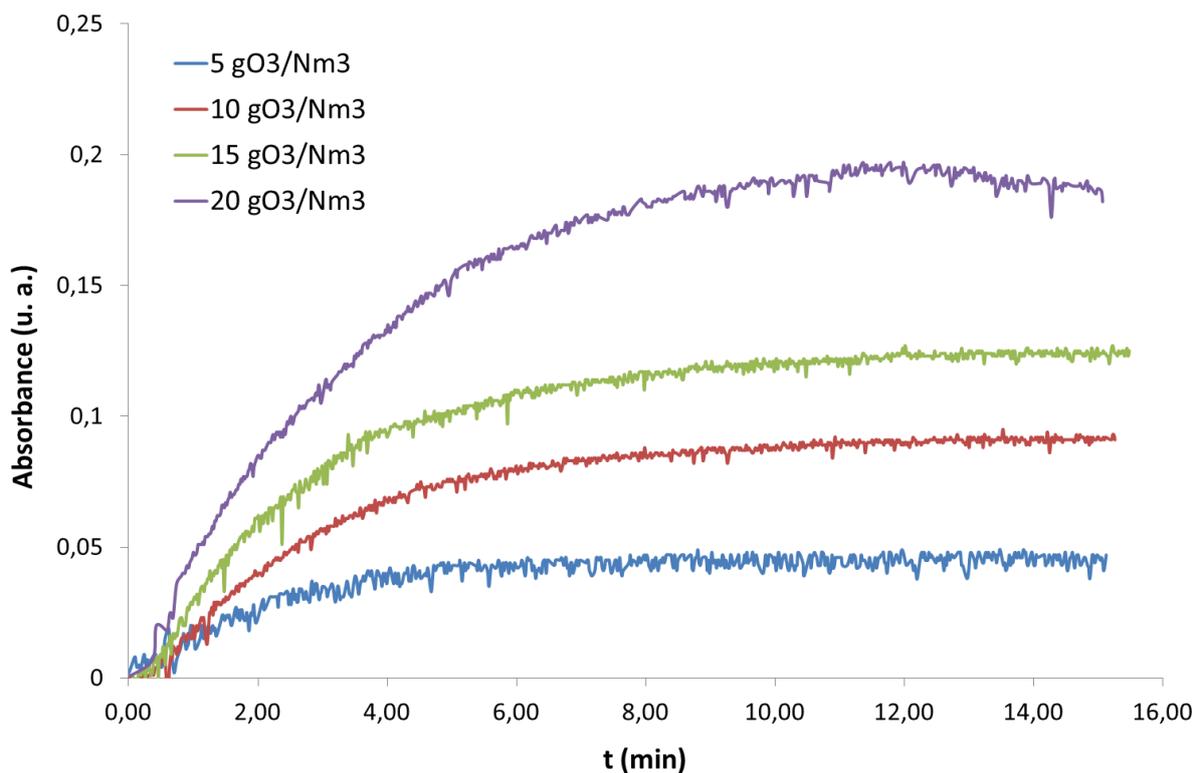


Figure 83. Suivi de l'absorbance à 259 nm d'eau distillée avec bullage d'ozone au cours du temps à différentes concentrations en ozone dans le gaz

D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance à une longueur d'onde donnée est directement liée à la concentration d'une espèce donnée ($A = \epsilon l C$).

La Figure 83 montre que la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre varie selon la concentration en ozone dans le gaz : plus la concentration est élevée, plus le système a besoin de temps pour arriver à l'équilibre.

Par ailleurs, plus la concentration en ozone gazeux est élevée, plus l'absorbance augmente de manière linéaire. Ainsi, au bout de 15 minutes de bullage d'ozone à différentes concentrations dans le gaz, les absorbances correspondantes sont relevées et placées sur un graphe (cf. Figure 84)

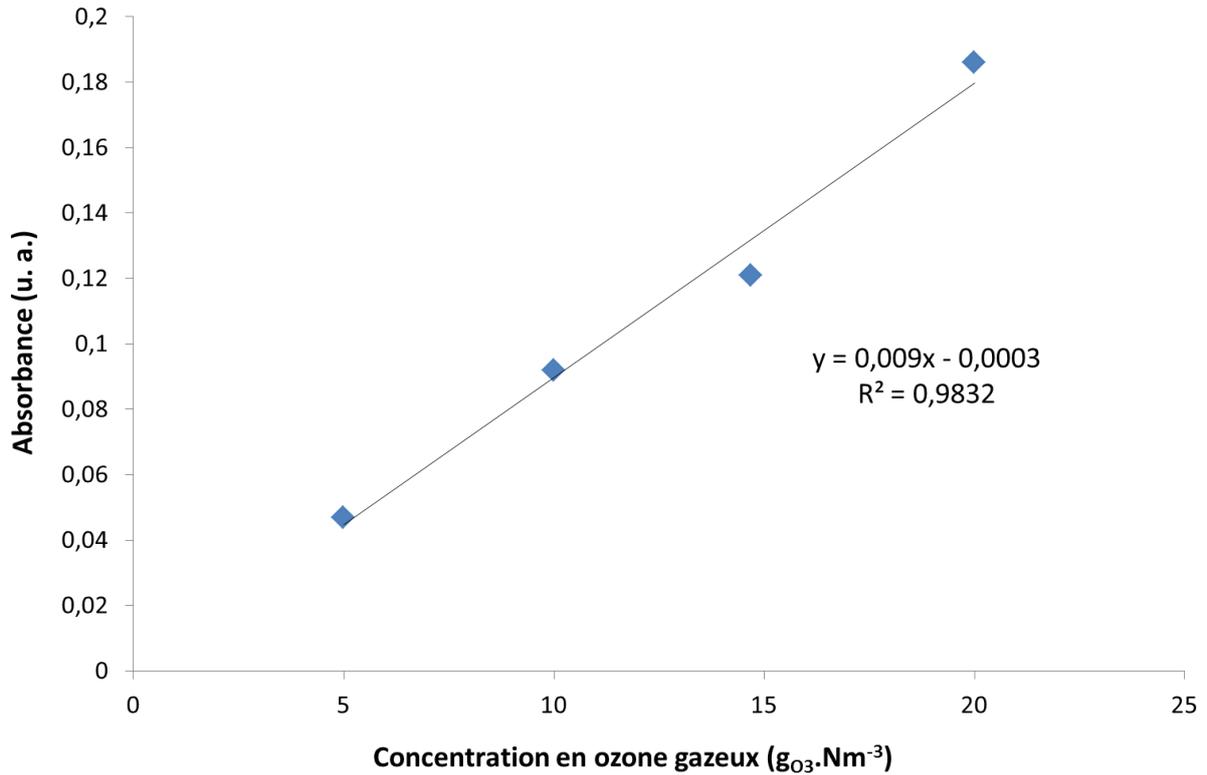


Figure 84. Absorbance à 259 nm mesurée dans l'eau lorsque le palier est atteint en fonction de la concentration en ozone gazeux

Cette observation semble logique car, selon la loi de Henry (équation 124), qui permet de calculer la concentration en ozone dissous par rapport à la concentration (ou fraction molaire) en ozone présent dans le gaz, il existe une relation de proportionnalité entre la concentration en ozone dans le gaz et celle dans le liquide :

$$C_{O_3 \text{ liquide}} = K_{O_3} \times \frac{[O_3]_{\text{gaz}} \times R \times T}{M_{O_3}} \quad [124]$$

Avec :

$C_{O_3 \text{ liquide}}$: concentration en ozone dissous en solution

K_{O_3} : constante de Henry ($1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$)

$[O_3]_{\text{gaz}}$: concentration en ozone dans le gaz ($\text{mol} \cdot L^{-1}$)

R : $0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$

T : 298 K

M_{O_3} : masse molaire de l'ozone ($48 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

La loi de Beer-Lambert permet d'écrire :

$$A = \varepsilon \times l \times C \quad [125]$$

Avec :

A : absorbance de l'ozone dissous dans l'eau distillée à 259 nm

ε : coefficient d'absorption molaire de l'ozone à 259 nm : 3300 L.mol⁻¹.cm⁻¹

l : longueur du réacteur (2,54 cm)

Donc :

$$C_{O_3 \text{ liq}} = \frac{A}{\varepsilon l} \quad [126]$$

Ainsi, les calculs des différentes concentrations en ozone dissous par les deux méthodes présentées sont portés dans le Tableau 37.

Tableau 37. Calcul de la concentration en ozone dissous par les lois de Beer-Lambert et Henry

$[O_3]_{\text{gaz}}$ (mol.m ⁻³)	Ozone dissous	Ozone dissous
	Beer-Lambert (mol.L ⁻¹)	Henry (mol.L ⁻¹)
5	2,8.10 ⁻⁵	5,6.10 ⁻⁶
10	5,6.10 ⁻⁵	1,1.10 ⁻⁵
15	8,4.10 ⁻⁵	1,4.10 ⁻⁵
20	1,1.10 ⁻⁵	2,2.10 ⁻⁵

Ces valeurs sont du même ordre de grandeur et confirment que dans nos conditions expérimentales il y a une relation de proportionnalité entre l'ozone dissous dans la solution et l'ozone en phase gazeuse.

Les résultats des traitements d'acide pyruvique avec différentes concentrations en ozone dans le gaz sont présentés en Figure 85.

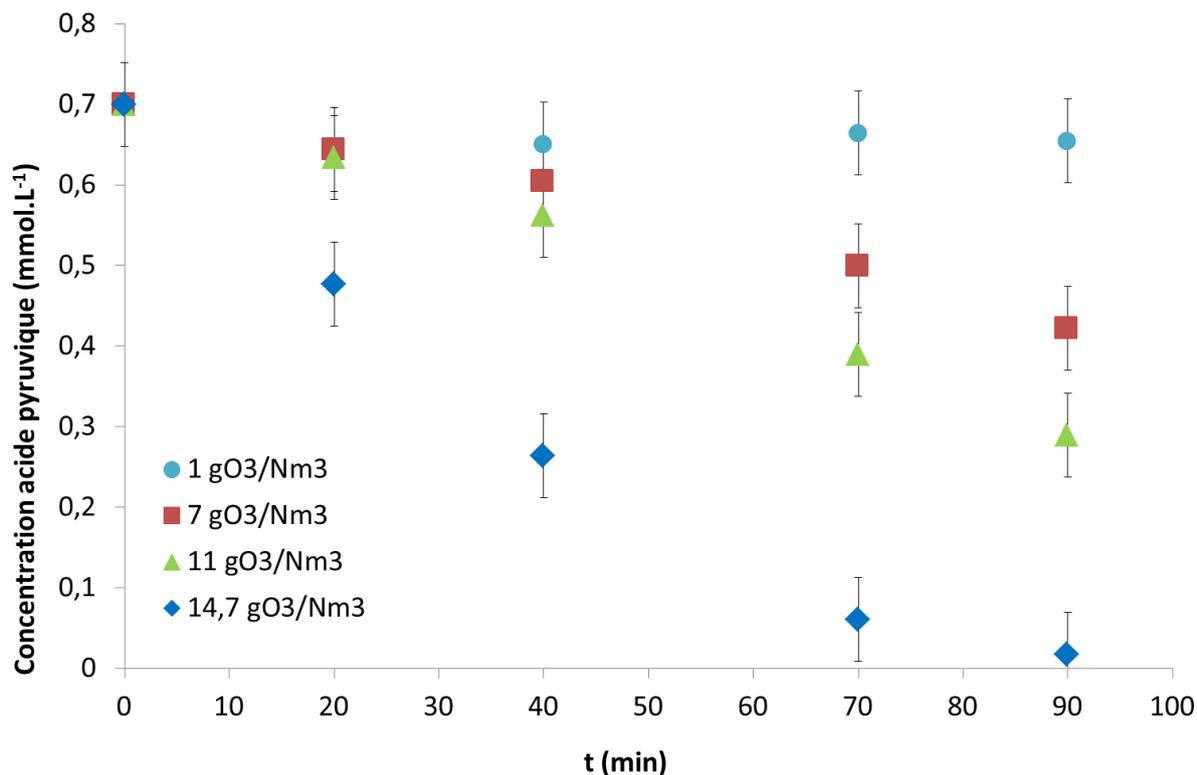


Figure 85. Courbes de vitesse d'ozonation catalytique pour différentes concentrations en ozone gazeux

Les résultats indiquent que plus il y a d'ozone apporté à la solution, plus l'acide pyruvique est dégradé rapidement. Cela permet de supposer que contrairement à l'acide pyruvique qui réagit une fois adsorbé, c'est l'ozone non-adsorbé qui réagit probablement. Ainsi donc, il n'y a pas de palier d'adsorption d'ozone limitant la réaction, comme il a pu être observé pour l'acide pyruvique.

On pourrait envisager une seconde hypothèse : la capacité du catalyseur à adsorber l'ozone est largement supérieure à celle d'adsorption de l'acide. Ainsi, pour les concentrations en ozone testées, la concentration permettant d'obtenir un palier d'adsorption n'est pas atteinte et la concentration en ozone intervient directement dans la concentration en ozone adsorbée. Cette seconde hypothèse ne peut être vérifiée avec les moyens à disposition, car il est impossible de distinguer l'adsorption de l'ozone d'une probable décomposition de celui-ci au contact du catalyseur.

Par ailleurs, pour la manipulation à 11 gO₃.Nm⁻³, la diminution de COD représente 13,3 % en fin de manipulation, alors que la dégradation de l'acide pyruvique est de 58,6 %. Ainsi,

seulement 22,8 % de l'acide pyruvique dégradé est complètement minéralisé. Ce pourcentage est proche de celui observé pour la manipulation citée plus haut, à 0,3 mmol.L⁻¹.

Le calcul de l'ordre apparent de réaction par rapport à l'ozone est réalisé de la manière suivante :

$$-r = k'[O_3]_{\text{gaz}}^\alpha \quad [127]$$

Et donc :

$$\ln r = \alpha \ln [O_3]_{\text{gaz}} + \ln k' \quad [128]$$

En traçant $\ln r$ en fonction de $[O_3]_{\text{gaz}}$, l'ordre de réaction α par rapport à l'ozone peut être calculé. Il est calculé à 1,4 et sera considéré comme étant de 1.

Ainsi, il est possible de poser l'équation suivante :

$$-r = k [AP]^0 [O_3]_{\text{gaz}} = k [O_3]_{\text{gaz}} \quad [129]$$

La pente de chaque courbe obtenue étant égale à $-r$, il est possible de calculer k pour chaque manipulation présentée dans les Figure 82 et Figure 85, en réarrangeant l'équation 129 et en prenant en compte la concentration en ozone dans le gaz correspondant à la manipulation considérée (cf. Tableau 38). La valeur gardée est la moyenne de tous les k calculés. Cette moyenne est de 0,00041 u. a.

Tableau 38. Calcul de la constante de vitesse pour chaque manipulation considérée

-r (mmol.L⁻¹.min⁻¹)	[O₃]_{gaz} (g.Nm⁻³)	k calculée (u. a.) x 10⁻⁴
0,0046	14,7	3,13
0,0032	14,7	2,18
0,0097	14,7	6,60
0,0044	11	4,00
0,0029	7	4,14

La Figure 86 permet la comparaison entre courbes expérimentales et courbes théoriques tracées à partir de l'équation 129, pour quelques conditions expérimentales.

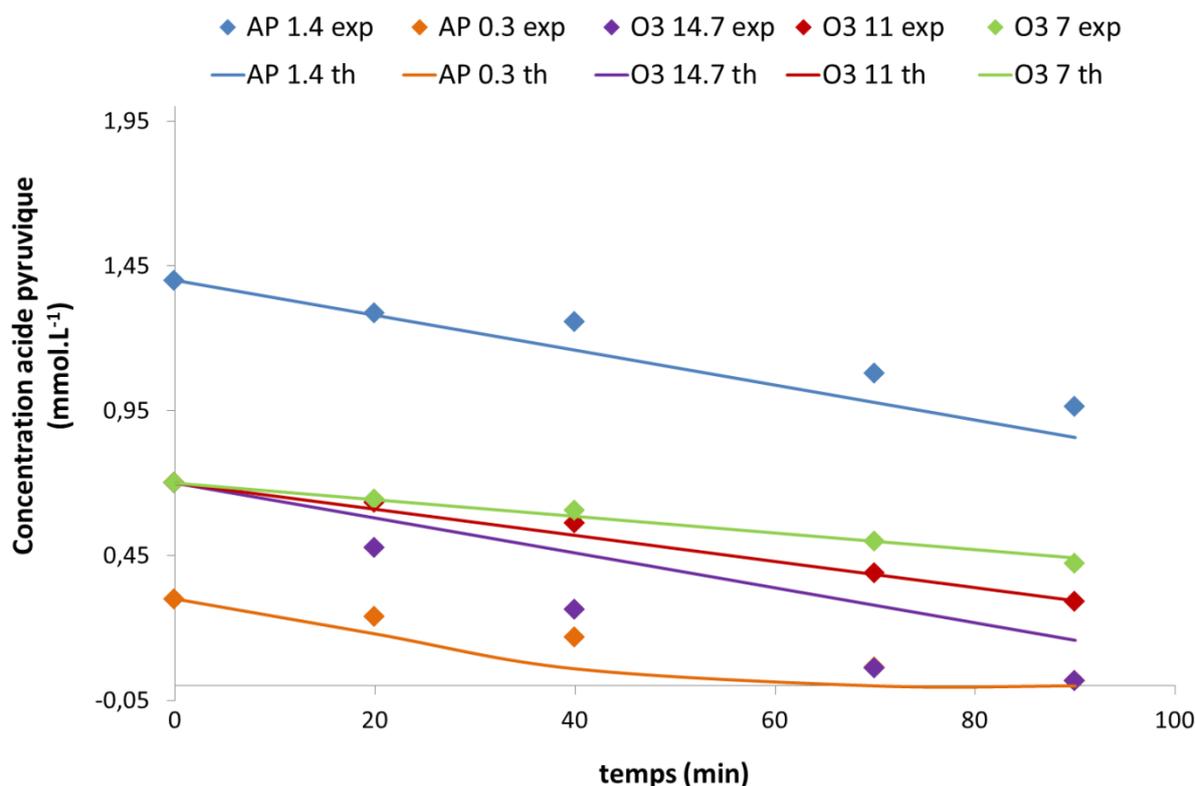


Figure 86. Graphe de correspondance entre courbes expérimentales et courbes théoriques calculées

De manière générale, la correspondance entre les manipulations et les valeurs calculées théoriquement sont proches, ce qui permet de donner du crédit à la relation développée.

IV. Couplage plasma/catalyse pour la dégradation d'acides pyruvique et acétique dans le réacteur pointe/plan

Le procédé développé consiste à coupler traitement plasma et traitement catalytique. Dans le futur, le catalyseur devra être déposé par procédé plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) sur la plaque en inox. Cependant le dépôt n'ayant pu être optimisé jusqu'ici, il a été décidé de coupler plasma et catalyse en introduisant le catalyseur sous forme de poudre dans la solution traitée.

Le couplage a été réalisé dans le réacteur pointe/plan et les acides pyruvique et acétique ont été utilisés. L'acide pyruvique a été traité avec une densité d'énergie de 200 kJ.L^{-1} ($t_{\text{traitement}} =$

10 minutes) tandis que l'acide acétique a été traité à 400 kJ.L^{-1} ($t_{\text{traitement}} = 17$ minutes). La fréquence de travail était de 500 Hz, le débit d'oxygène de 150 mL.min^{-1} , la tension de 34 kV. Les concentrations en acides sont de 1 mmol.L^{-1} . La masse de Co_3O_4 introduite est de 3,11 g et correspond à un ratio de $200\,000 \text{ m}^2.\text{mol}^{-1}$.

A. Vérification de l'efficacité catalytique de l'oxyde de cobalt pour la dégradation d'acide acétique lors du couplage plasma/catalyse par comparaison avec une matrice de silice

Les manipulations présentées dans cette partie visent à observer si la poudre de Co_3O_4 permet une augmentation de la dégradation d'acide acétique par rapport au traitement plasma simple. Par ailleurs, elles permettent également de s'assurer que cette amélioration n'est pas uniquement due à l'effet physique de l'ajout de poudre en solution, mais bien à l'effet catalytique du cobalt.

Pour cela, une silice SiO_2 de taille comprise entre 70 et 200 μm est utilisée comme référence. Bien qu'il ait été démontré que la silice présente une certaine efficacité pour la décomposition de l'ozone (150), elle sera considérée comme négligeable comparée à celle de l'oxyde de cobalt considéré. Par ailleurs, il a été également démontré que les radicaux hydroxyles peuvent réagir avec la poudre de catalyseur SiO_2 .

Les résultats obtenus sont présentés en Figure 87. Le rapport S/Q dans le cas de l'utilisation de la poudre de cobalt est gardé à $200\,000 \text{ m}^2.\text{mol}^{-1}$. Ne connaissant pas la valeur de BET de la poudre de silice, il a été choisi de prendre la même masse de silice que celle de cobalt. Les grains de silice étant beaucoup plus petits que les grains de cobalt, la surface développée sera à priori beaucoup plus élevée dans le cas de la poudre de silice.

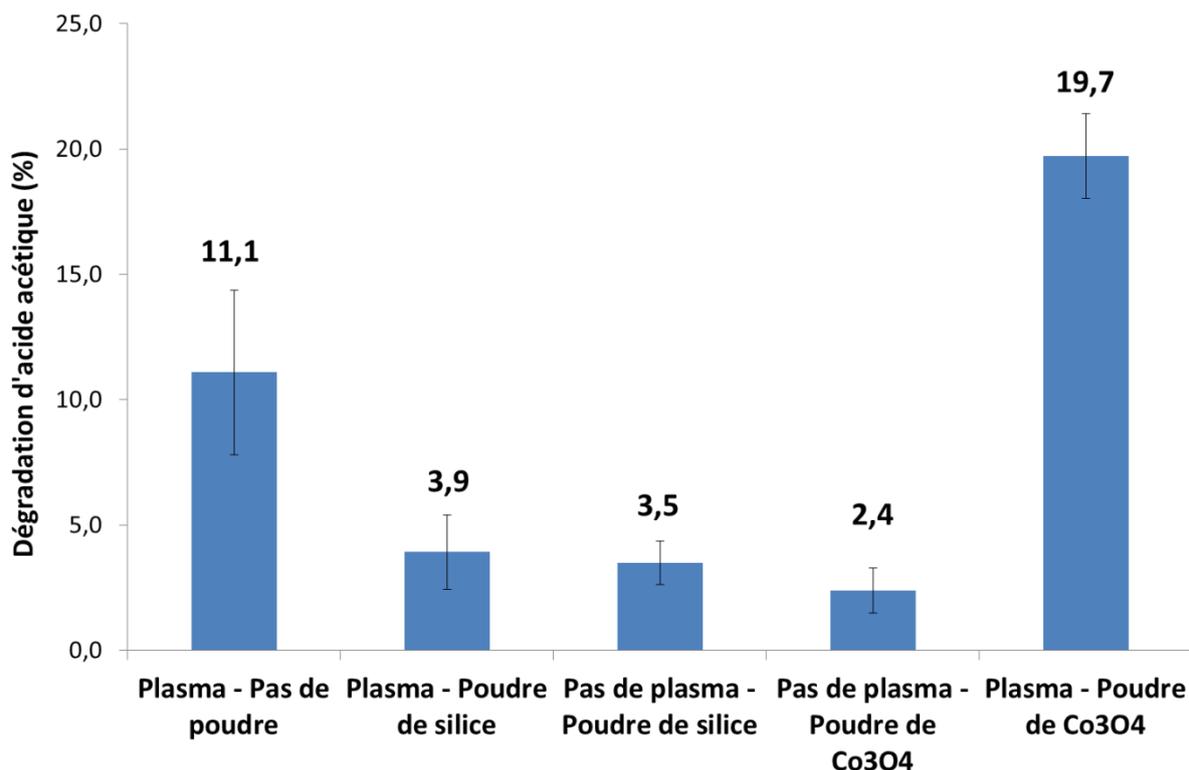


Figure 87. Dégradation d'acide acétique par couplage plasma/catalyse en réacteur pointe/plan Co_3O_4 et SiO_2 ($S/Q : 200\,000 \text{ mol.m}^{-2}$ (excepté pour SiO_2), $f : 500 \text{ Hz}$, $DE : 400 \text{ kJ.L}^{-1}$, débit $\text{O}_2 : 150 \text{ mL.min}^{-1}$)

Le traitement par plasma seul présente un meilleur résultat de décomposition que la manipulation avec la poudre de silice et le plasma. Il est possible que la présence du catalyseur sous forme de poudre rende plus difficile le contact entre le plasma et le polluant-modèle. En présence de poudre de cobalt en revanche, cet effet néfaste de la poudre est contré par son efficacité catalytique. Il est possible également que la poudre de silice consomme une partie des radicaux HO^\bullet générés dans la solution par le plasma, avec pour conséquence la diminution du taux de dégradation de l'acide pyruvique. Par ailleurs, la manipulation en présence de catalyseur et sans plasma, permet de s'assurer que l'adsorption sur la silice est extrêmement faible. Enfin, l'écart observé entre les « blancs » et la manipulation avec plasma et Co_3O_4 permet de s'assurer de l'efficacité de ce dernier catalyseur pour le couplage. En effet, 9 % de dégradation supplémentaires sont observés par rapport à la manipulation en plasma seul, et 15 % par rapport à la manipulation avec silice.

Ainsi, l'addition de l'effet de la poudre seule (adsorption simple sur $\text{Co}_3\text{O}_4 : 2,4 \%$) avec l'effet du plasma seul (11,1 %) reste bien inférieure à la dégradation obtenue en présence de la combinaison du plasma et de la poudre, preuve d'une synergie existant entre le plasma et la

poudre de cobalt. Des tests de couplage similaires ont été effectués ensuite avec l'acide pyruvique.

B. Comparaison du couplage plasma/catalyse entre l'acide acétique et l'acide pyruvique

La Figure 88 compare les résultats obtenus avec l'acide acétique présentés précédemment (400 kJ.L^{-1}) avec ceux de l'acide pyruvique (200 kJ.L^{-1}).

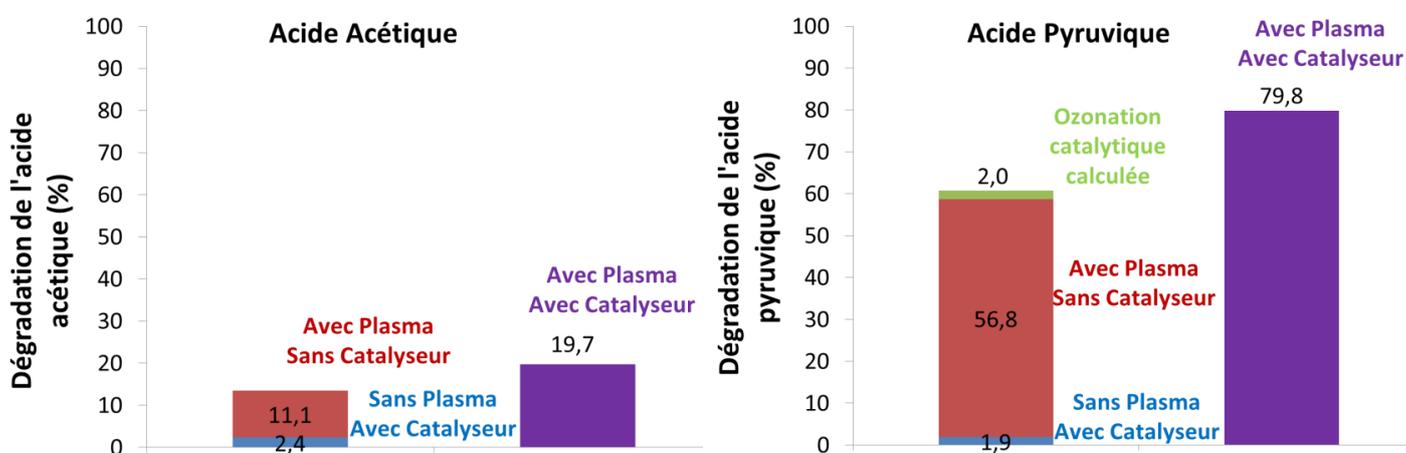


Figure 88. Résultats des traitements plasma sans et avec Co_3O_4 en réacteur pointe plan ($f : 500 \text{ Hz}$, débit $\text{O}_2 : 150 \text{ mL.min}^{-1}$, $V_{\text{traité}} : 11 \text{ mL}$, $S/Q : 200\,000 \text{ m}^2.\text{mol}^{-1}$)

Comme il a été dit dans le chapitre IV, le traitement par plasma seul est plus efficace sur l'acide pyruvique que sur l'acétique, probablement en raison des constantes de réaction avec l'ion hydroxyle, plus favorables pour l'acide pyruvique. La constante de l'acide acétique est de $1,6.10^7 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (118), tandis que celle de l'acide pyruvique est de $1,2.10^8 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (120). Ainsi, l'acide acétique est plus difficilement dégradé par rapport à l'acide pyruvique, alors que la densité d'énergie mise en jeu pour l'acide acétique est plus importante.

Dans le cas de l'acide pyruvique, l'efficacité du traitement associant plasma et catalyseur est supérieure aux efficacités cumulées du traitement plasma seul et de l'adsorption seule sur la poudre. Un effet de synergie est donc observé comme dans le cas de l'acide acétique. Une première hypothèse qui peut être proposée est que cet effet synergique est dû au phénomène d'ozonation catalytique. La concentration moyenne en ozone gazeux dans les traitements plasma est en effet de $4,8 \text{ g.Nm}^{-3}$. L'équation 129 a donc été utilisée pour calculer la part théorique que devrait prendre l'ozonation

catalytique sur les traitements de l'acide pyruvique. Le pourcentage calculé est de 2 % au bout des 10,2 minutes du traitement.

Le phénomène d'ozonation catalytique n'est donc pas le phénomène responsable de l'effet synergique observé lors du traitement plasma en présence de catalyseur. Il est possible que le phénomène de mélangeage de la solution dû à la décharge plasma (146) permette une meilleure utilisation du catalyseur, comme une adsorption plus importante ou plus rapide du polluant à sa surface. Cela mènerait à des réactions de décomposition du polluant plus rapides.

V. Conclusion du chapitre

Le travail présenté dans ce chapitre a permis de démontrer l'efficacité du Co_3O_4 pour l'ozonation catalytique des petits acides organiques. Il a été observé que l'utilisation de poudre d'alumine gamma permet une bonne adsorption du polluant à sa surface, cependant l'activité catalytique du composé est restreinte. Une seconde poudre de Co_3O_4 a également été testée. Cette seconde poudre a présenté une meilleure efficacité pour l'ozonation catalytique d'acide pyruvique. Des manipulations pour déterminer la vitesse de réaction de l'ozonation catalytique ont permis de montrer que dans les conditions opératoires testées, l'étape limitant la réaction serait la réaction entre l'ozone et l'acide adsorbé.

L'acide acétique, tout comme l'acide pyruvique, peut être dégradé par ozonation catalytique en présence d'oxyde de cobalt. Cependant, l'efficacité du catalyseur est plus faible sur l'acide acétique. S'il est considéré que le catalyseur permet d'abaisser l'énergie d'activation des réactions, il est possible que cette énergie soit plus importante, malgré tout, pour la réaction entre ozone et acide acétique, qu'entre ozone et acide pyruvique.

Les résultats préliminaires de couplage sont très encourageants et vont dans le sens d'une amélioration de l'efficacité du procédé. Il reste bien entendu de nombreux perfectionnements à apporter au procédé pour que celui-ci puisse un jour être compétitif. Entre autre, le dépôt du catalyseur sur la plaque micro-structurée par PECVD. Par ailleurs, l'interface plasma/solution doit être maximisée de manière à favoriser le transfert des espèces actives formées à la solution.

Conclusion générale et perspectives

« Le futur appartient à ceux qui voient les possibilités avant qu'elles ne deviennent évidentes. »

Théodore Levitt

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse a concerné l'étude et le développement d'un procédé de traitement de l'eau par couplage plasma/catalyse.

L'efficacité du traitement plasma simple a été étudiée dans un premier temps en réacteur pointe/plan. Une première série d'expériences a consisté à faire varier la composition gazeuse dans le réacteur pour étudier son influence sur les performances des traitements. Ainsi, il a été remarqué tout d'abord que la formation d'oxydes d'azote doit absolument être évitée (travail en l'absence d'azote gazeux). En effet, ces derniers auront tendance à réagir avec les radicaux hydroxyles produits, ce qui empêchera la dégradation du polluant. Les traitements dans l'argon ont présenté les meilleurs résultats en termes de décomposition de l'acide acétique, à une densité d'énergie donnée. En revanche, en raison des caractéristiques des gaz, la durée du traitement nécessaire pour atteindre la densité d'énergie souhaitée est bien plus longue dans l'argon que dans l'oxygène (énergie d'ionisation plus faible dans l'oxygène que dans l'argon). Ainsi, l'oxygène permet le meilleur compromis entre dégradation de l'acide acétique et durée du traitement.

Il a été montré ensuite que le débit de la phase gazeuse joue un rôle important : un débit trop élevé annule l'efficacité du traitement plasma. Plus le débit de gaz est élevé, plus les concentrations en espèces à longue durée de vie que sont l'ozone et l'eau diminuent par le phénomène de dilution. Les résultats précédents ayant indiqué que l'efficacité de dégradation est indépendante de la concentration en ozone, ce résultat indique donc que la concentration en vapeur d'eau dans la phase gazeuse est un paramètre crucial et que le mécanisme majoritaire de formation des HO[•] en phase liquide serait la formation de radicaux HO[•] en phase gazeuse (par bombardement électronique ou réaction avec les autres radicaux générés par la décharge) suivi de leur transfert dans la phase liquide.

Enfin, la fréquence joue également un rôle prédominant. De plus faibles fréquences présentent les meilleurs résultats de dégradation de l'acide acétique. Plus la fréquence diminue, plus la durée entre deux micro-décharges successives augmente. Cela laisse le temps aux espèces actives créées de diffuser hors de la zone de décharge. De cette manière, elles ne sont pas dégradées par la micro-décharge suivante et peuvent réagir avec le polluant.

Un second réacteur a été développé. Il permet d'obtenir des micro-décharges mieux réparties spatialement (car sur une ligne, et non plus en un faisceau comme en réacteur pointe/plan). Par ailleurs, l'utilisation d'un diélectrique permet d'obtenir des micro-décharges de plus faible énergie. Enfin, l'homogénéisation de la solution y est mieux assurée qu'en réacteur pointe/plan, en raison du caractère dynamique du réacteur.

Le système dynamique à atmosphère contrôlée mis en place a permis de mettre en avant l'importance du débit de circulation de la phase liquide. Plus celui-ci est important, plus la dégradation obtenue est élevée. Ce résultat a été expliqué par la réduction des réactions de recombinaisons parasites telles que la recombinaison des radicaux HO[•] en H₂O₂, lorsque le volume de solution sous la décharge plasma est renouvelé plus rapidement.

La concentration initiale en polluant modèle influe sur l'efficacité du procédé : plus la concentration en polluant augmente, plus la sélectivité de la réaction de dégradation du polluant augmente. Enfin, plus la puissance de traitement est faible, meilleure est la dégradation d'acide acétique. A nouveau, une introduction de l'énergie de manière répartie dans le temps est bénéfique à l'utilisation des espèces actives pour la dégradation des polluants.

La phase expérimentale mise en œuvre permet d'utiliser les résultats obtenus pour modéliser le procédé. Cette modélisation consiste à représenter en 1D une ligne de la solution contenue entre la plaque micro-structurée et la décharge plasma. Chaque cycle modélisé représente le contact entre la solution et une micro-décharge. La durée du créneau durant lequel les radicaux hydroxyles sont apportés est estimée à 100 μs. Une deuxième valeur de créneau de 1 μs est ensuite envisagée. Pour les deux valeurs de créneau considérées, le flux de radicaux hydroxyles apportés par la décharge est ajusté de manière à faire correspondre les valeurs expérimentales à la modélisation. Les paramètres permettant de conclure sur la bonne corrélation entre modélisation et expérience sont la dégradation d'acide acétique atteinte et la concentration en H₂O₂ obtenue en fin de manipulation. Les simulations permettent de confirmer l'importance d'une introduction maîtrisée de radicaux (de manière à obtenir une densité de surface en radicaux faible), toujours dans le but de restreindre au maximum leur recombinaison.

Enfin, la partie catalytique a été abordée. Elle a permis de choisir l'oxyde de cobalt Co_3O_4 comme catalyseur pour le procédé développé dans cette thèse. En effet, celui-ci présente des résultats satisfaisants pour l'ozonation catalytique d'acide pyruvique.

La vitesse de réaction de l'ozonation catalytique a été calculée, ainsi que l'ordre de réaction par rapport à l'acide pyruvique, qui est de zéro. Il apparaît que l'étape limitante à la dégradation du polluant est la réaction entre l'ozone et l'acide adsorbé. En effet, à partir d'une certaine valeur (environ 1 mmol.L^{-1}), la concentration en acide dans le bulk n'a pas d'influence sur la vitesse de dégradation de celui-ci, car le palier d'adsorption de cette espèce en surface du catalyseur est atteint.

Enfin, des manipulations préliminaires de couplage plasma/catalyse ont présenté des résultats très encourageants, en réacteur pointe/plan et en réacteur dynamique. De fait, en présence de poudre de catalyseur en suspension dans la solution, les polluants-modèles considérés sont dégradés de manière plus rapide par décharge plasma. Un effet de synergie est mis en avant, puisque la dégradation observée lors du couplage est supérieure aux effets additionnés d'adsorption simple du polluant sur le catalyseur, d'ozonation catalytique et de dégradation par plasma. Il est possible que la décharge plasma, du fait de son effet sur le mélangeage de la solution, permette d'augmenter l'efficacité du catalyseur pour l'ozonation catalytique.

Bien que plusieurs aspects puissent être améliorés, le procédé développé est un point de départ à un nouveau système de traitement de l'eau qui se veut efficace pour les polluants les plus résistants.

Les points d'amélioration pourraient être les suivants :

- utilisation d'électrodes en parallèle afin d'augmenter la surface de contact entre plasma et solution. Cela permettrait une création de radicaux de manière plus diffuse dans l'espace ;
- utilisation d'électrodes planes permettant d'obtenir une interface plasma/solution plus importante tout en diminuant la densité de surface des radicaux oxydants formés. En effet, l'interface plasma/solution étant plus importante, pour une même puissance de traitement, les radicaux créés seront mieux répartis spatialement ;

- dépôt de couche mince de catalyseur, permettant la création de radicaux hydroxyles par ozonation catalytique. Cela mènerait à un contact en radicaux et polluant ayant lieu aux deux extrémités du film de solution (interface plaque/solution et interface solution/décharge).

Ce travail a pu être mené durant le temps imparti et a permis d'obtenir des résultats encourageants quant à sa faisabilité et son efficacité. L'apport du procédé développé est de permettre l'étude de la synergie entre plasma et catalyseur. Cette étude de la synergie devra être poursuivie par la suite et pourra permettre d'apporter des éclaircissements quant à son fonctionnement.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

1. **Degrémont, la Lyonnaise des eaux.** *Memento technique de l'eau, Tome 1.* Evreux : Edition du cinquantenaire 1989, 1989.
2. **Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie.** L'eau potable en France, La qualité de l'eau potable et santé. [En ligne] 15 mai 2013. [Citation : 15 mai 2013.] <http://www.developpement-durable.gouv.fr/La-qualite-de-l-eau-potable-et.html>.
3. **CNRS.** Dégradations - La pollution par les nitrates. *Dossiers scientifiques Saga Science.* [En ligne] 6 juillet 2004. [Citation : 15 mai 2013.] http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doseau/decouv/degredation/07_pollution.htm.
4. **Le Figaro.** Toujours des pesticides dans les rivières. *LeFigaro.fr.* [En ligne] 15 octobre 2007. [Citation : 15 mai 2013.] http://www.lefigaro.fr/sciences/2006/08/19/01008-20060819ARTFIG90427-toujours_des_pesticides_dans_les_rivieres.php.
5. **Le Figaro .** Environnement : les eaux polluées par les médicaments. *LeFigaro.fr.* [En ligne] 14 octobre 2007. [Citation : 15 mai 2013.] http://www.lefigaro.fr/sciences/2007/07/26/01008-20070726ARTWWW90498-environnement_les_eaux_polluees_par_les_medicaments.php..
6. **CNRS.** Eau potable : toxicité de certains polluants chimiques. *Dossiers scientifiques Saga Science.* [En ligne] 6 juillet 2004. [Citation : 15 mai 2013.] <http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doseau/decouv/potable/toxicChim.html>.
7. **Directions Régionales de l'Industrie de la Recherche et de l'Environnement.** La pollution de l'eau d'origine industrielle. [En ligne] 13 novembre 2008. [Citation : 13 mai 2013.] http://www.bretagne.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/pano_20072008_4_Eau_cle037b3c.pdf.
8. **Pouzol, T.** Stratégies d'échantillonnage - Optimisation des stratégies d'échantillonnage des eaux résiduaires industrielles et urbaines. [Rapport de stage]. 2010. Agence de l'eau Rhône Méditerranée et Corse, INSA de Lyon.
9. **Gaïd, A.** Traitement des eaux résiduaires. *Techniques de l'ingénieur.* 10 février 2008.
10. **Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie.** Polluants organiques persistants (POP). *www.developpement-durable.gouv.fr.* [En ligne] 20 mai 2013. [Citation : 20 mai 2013.] <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Polluants-organiques-persistants,1495.html>.
11. **Les polluants organiques persistants, Rapport d'évaluation, L. Ritter, K.R. Solomon, J. Forget, M. Stemeroff, C. O'Leary.** *Les polluants organiques persistants, Rapport d'évaluation.* 2001.
12. **Le Figaro Santé.** Eau potable. *LeFigaro.fr.* [En ligne] 15 mai 2013. [Citation : 15 mai 2013.] <http://sante.lefigaro.fr/mieux-etre/environnement/eau-potable/definition-generalites>.
13. *Improvement of coagulation-flocculation process using anionic polyacrylamide as coagulant aid.* **M.I. Aguilar, J. Saez, M. Llorens, A. Soler, J.F. Ortuno, V. Meseguer, A. Fuentes.** 2005, Chemosphere, Vol. 58, pp. 47–56.
14. *Coagulation-flocculation by ferric chloride of some organic compounds in aqueous solution.* **E. Lefebvre, B. Legube.** 3, 1993, Water Research, Vol. 27, pp. 433-447.
15. **Sénat.** La qualité de l'eau et l'assainissement en France (rapport). *Sénat, un site au service des citoyens.* [En ligne] 22 décembre 2011. [Citation : 15 mai 2013.] <http://www.senat.fr/rap/102-215-1/102-215-138.html>.
16. *Development of microbubble aerator for wastewater treatment using aerobic activated sludge.* **K. Terasaka, A. Hirabayashi, T. Nishino, S. Fujioka, D. Kobayashi.** 2011, Chemical Engineering Science, Vol. 66, pp. 3172–3179.

17. *Aerobic domestic wastewater treatment in a pilot plant with complete sludge retention by cross-flow filtration.* **E. B. Muller, A. H. Stouthamer, H. W. van Verseveld, D. H. Eikelboom.** 4, 1995, *Water Research*, Vol. 29, pp. 1179-1189.
18. *Model-based scale-up and performance of the biogas tower reactor for anaerobic wastewater treatment.* **G. Reinhold, H. Märkl.** 8, 1997, *Water Research*, Vol. 31, pp. 2057-2065.
19. *Anaerobic on-site treatment of black water and dairy parlour wastewater in UASB-septic tanks at low temperatures.* **S. A. Luostarinen, J. A. Rintala.** 2005, *Water Research*, Vol. 39, pp. 436-448.
20. *Grey water treatment in a series anaerobic – Aerobic system for irrigation.* **L. Abu Ghunmi, G. Zeeman, M. Fayyad, J. B. Van Lier.** 2010, *Bioresource Technology*, Vol. 101, pp. 41-50.
21. *Kinetics of aqueous chlorination of some pharmaceuticals and their elimination from water matrices.* **J. L. Acero, F. J. Benitez, F. J. Real, G. Roldan.** 2010, *Water Research*, Vol. 44, pp. 4158-4170.
22. *Analysis and occurrence of odorous disinfection by-products from chlorination of amino acids in three different drinking water treatment plants and corresponding distribution networks.* **S. Brosillon, M. Lemasle, E. Renault, D. Tozza, V. Heim, A. Laplanche.** 2009, *Chemosphere*, Vol. 77, pp. 1035-1042.
23. *The formation of trichloronitromethane (chloropicrin) and chloroform in a combined ozonation/chlorination treatment of drinking water.* **J. Hoigné, H. Bader.** 3, 1988, *Water Research*, Vol. 22, pp. 313-319.
24. *Identification of ozonation by-products of 4- and 5-methyl-1H-benzotriazole during the treatment of surface water to drinking water.* **A. Müller, S. C. Weiss, J. Beisswenger, H. G. Leukhardt, W. Schulz, W. Seitz, W. K. L. Ruck, W. H. Weber.** 2012, *Water Research*, Vol. 46, pp. 679-690.
25. *Virus inactivation during water treatment by a progressive ozonation unit.* **J-C. Joret, A. Hassen, M. M. Bourbigot, F. Agabalika, P. Hartemann, J. M. Foliguet.** 7, 1986, *Water Research*, Vol. 20, pp. 871-876.
26. *Water purification by electrical discharges.* **M. A. Malik, A. Ghaffar, S. A. Malik.** 2001, *Plasma Sources Science and Technology*, Vol. 10, pp. 82-91.
27. **S. Baig, P. Mouchet.** Oxydation et réduction appliqués au traitement de l'eau. *Techniques de l'ingénieur.* 10 février 2010.
28. *Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}-$) in Aqueous Solution.* **G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross.** 17, 1988, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol. 513.
29. *Treatment of water-based printing ink wastewater by Fenton process combined with coagulation.* **X. J. Ma, H. L. Xia.** 2009, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 162, pp. 386-390.
30. *Continuous combined Fenton's oxidation and biodegradation for the treatment of pentachlorophenol-contaminated water.* **J. A. Zimbron, K. F. Reardon.** 2011, *Water Research*, Vol. 45, pp. 5705-5714.
31. *Industrial waste water treatment: large scale development of a light-enhanced Fenton reaction.* **E. Oliveros, O. Legrini, M. Hohl, T. Müller A. M. Braun.** 1997, *Chemical Engineering and processing*, Vol. 36, pp. 397-405.
32. *Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide - Part I: the ferrous ion reaction.* **W. G. Barb, J. H. Baxendale, P. George, K. R. Hargrave.** 1951, *Transactions of the Faraday Society*, Vol. 47, pp. 462-500.

33. *Dark and Photoassisted Fe³⁺-Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide.* **Pignatello, J. J.** 1992, Environmental Science & Technology, Vol. 26, pp. 944-951.
34. *On ozone-photocatalysis synergism in black-light induced reactions: Oxidizing species production in photocatalytic ozonation versus heterogeneous photocatalysis.* **E. Mena, A. Rey, B. Acedo, F.J. Beltran, S. Malato.** 2012, Chemical Engineering Journal, Vol. 204-206, pp. 131-140.
35. *TiO₂ and Fe (III) photocatalytic ozonation processes of a mixture of emergent contaminants of water.* **E. M. Rodriguez, G. Fernandez, P.M. Alvarez, F. J. Beltran.** 46, 2012, Water Research, pp. 152-166.
36. *Heterogeneous Photocatalysis.* **M. A. Fox, M. Dulay.** 1993, Chemical reviews, Vol. 93, pp. 341-357 .
37. *Photochemistry on Nonreactive and Reactive (Semiconductor) Surfaces.* **Kamat, P. V.** 1993, Chemical reviews, pp. 267-300.
38. *Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes.* **R. Kotz, S. Stucki, B. Carcer.** 1991, Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 21, pp. 14-20.
39. *Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part II: Anode performance and applications.* **S. Stucki, R. Kotz, B. Carcer, W. Suter.** 1991, Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 21, pp. 99-104.
40. *Indirect Oxidations Using Electrogenenerated Hydrogen Peroxide.* **Pletcher, D.** 1999, Acta Chemica Scandinavia, Vol. 53, pp. 745-750.
41. *Oxidising and disinfecting by hydrogen peroxide produced in a two-electrode cell.* **P. Drogui, S. Elmaleh, M. Rumeau, C. Bernard, A. Rambaud.** 13, 2001, Water Research, Vol. 35, pp. 3235–3241.
42. *Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires.* **F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J. F. Blais.** 4, 2009, Journal of Water Science, Vol. 22, pp. 535-564.
43. **Fridman, A.** *Plasma chemistry.* Philadelphie : Cambridge press, 2008.
44. *Corona Discharge Processes,* **J. S. Chang, J. S. Chang, P. A. Lawless, T. Yamamoto.** 6, 1991, IEEE Transactions on Plasma Science, Vol. 19.
45. *Pulsed positive corona streamer propagation and branching.* **E. M. van Veldhuizen, W. R. Rutgers.** 2002, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 35, pp. 2169–2179.
46. *Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications.* **Kogelschatz, U.** 1, 2003, Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 23.
47. *Role of electronegative gas admixtures in streamer start, propagation and branching phenomena.* **Pancheshnyi, S.** 2005 : s.n., Plasma Sources Science and Technology, Vol. 14, pp. 645-653.
48. **J. M. Meek, J. D. Craggs.** *Electrical Breakdown of Gases.* [éd.] Oxford University Press. s.l. : The International Series of Monographs of Physics, 1953. p. 542.
49. **Allégraud, K.** *Décharge à Barrière Diélectrique de surface : physique et procédé.* s.l. : Thèse, 2008. p. 227.
50. *Influence of the charges deposition on the spatio-temporal self-organization of streamers in a DBD.* **S. Celestin, G. Canes-Boussard, O. Guaitella, A. Bourdon, A. Rousseau.** 205214, 2008, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 41.
51. *The dynamic measurement of surface charge distribution deposited from partial discharge in air by Pockels effect technique.* **Y. Zhuy, T. Takaday, K. Sakaiz, D. Tu.** 1996, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 29, pp. 2892–2900.
52. *Ultraviolet radiation from electrical discharges in water.* **J. W. Robinson, M. Ham M, A. N. Balaster.** 1973, Journal of Applied Physics, Vol. 44, pp. 72-75.

53. *Ultraviolet radiation from the pulsed corona discharge in water.* **P. Lukes, M. Clupek, V. Babicky, P. Sunka.** 2008, Plasma Sources Science & Technology, Vol. 17.
54. **Zeldovich, Y. B.** 1946, Acta Physicochimica USSR, Vol. 21, p. 577.
55. *On the Volumetric Relations of Ozone, and the Action of the Electrical Discharge on Oxygen and Other Gases.* **T. Andrews, P. G. Tait.** 1860, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Vol. 150, pp. 113-131.
56. *Aqueous Phenol Decomposition by Pulsed Discharges on the Water Surface.* **M. Sato, T. Tokutake, T. Ohshima, A. T. Sugiarto.** 5, 2008, Transactions on Industry Applications, Vol. 44.
57. *Corona Above Water Reactor for Systematic Study of Aqueous Phenol Degradation.* **L. R. Grabowski, E. M. van Veldhuizen, A. J. M. Pemen, W. R. Rutgers.** 1, 2006, Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 26.
58. *Oxidative decoloration of dyes by pulsed discharge plasma in water.* **A. T. Sugiarto, S. Ito, T. Ohshima, M. Sato, J. D. Skalny.** 2003, Journal of Electrostatics, Vol. 58, pp. 135-145.
59. *Experimental and theoretical study of acetic acid decomposition by a pulsed dielectric barrier discharge in a gas-liquid two phase flow.* **Y. Matsui, N. Takeuchi, K. Sasaki, R. Hayashi, K. Yasuoka.** 2011, Plasma Sources Science and Technology, Vol. 20.
60. *Water Purification by Atmospheric DC/Pulsed Plasmas inside Bubbles in Water.* **A. Yamatake, H. Katayama, K. Yasuoka, S. Ishii.** 1, 2007, International Journal of Plasma Environmental Science & Technology, Vol. 1, pp. 91-95.
61. *Generation of Reactive Species by Gas-Phase Dielectric Barrier Discharges.* **Q. Tang, W. Jiang, Y. Cheng, S. Lin, T. M. Lim, J. Xiong.** 2011, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 50, pp. 9839-9846.
62. *Analysis of Mechanisms at the Plasma-Liquid Interface in a Gas-Liquid Discharge Reactor Used for Treatment of Polluted Water.* **S. Ognier, D. Iya-Sou, C. Fourmond, S. Cavadias.** 2009, Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 29, pp. 261-273.
63. *Decomposition of Persistent Organics in Water Using a Gas-Liquid Two-Phase Flow Plasma Reactor.* **H. Katayama, H. Honma, N. Nakagawara, K. Yasuoka.** 6, 2009, IEEE transactions on Plasma Science, Vol. 37.
64. *Influence of dissolved inorganic additives on decomposition of phenol and acetic acid in water by direct contact of gas corona discharge.* **N. Sano, T. Fujimoto, T. Kawashima, D. Yamamoto, T. Kanki, A. Toyoda.** 2004, Separation and Purification Technology, Vol. 37, pp. 169-175.
65. *Review of the methods to form hydrogen peroxide in electrical discharge plasma with liquid water.* **B. R. Locke, K. Y. Shih.** 2011, Plasma Sources Science and Technology, Vol. 20, p. 034006.
66. *Propene Epoxidation with In-Site H₂O₂ Produced by H₂/O₂ Non-Equilibrium Plasma.* **J. Zhao, J. Zhou, J. Su, H. Guo, X. Wang, W. Gong.** 12, 2007, AIChE Journal, Vol. 53, pp. 3204-3209.
67. *Co-Generation of Ozone and Hydrogen Peroxide by Dielectric Barrier AC Discharge in Humid Oxygen.* **J. Velikonja, M. A. Bergougnou, G. S. P. Castle, W. L. Cairns, I. I. Inculet.** 6, 2001, Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association, Vol. 23, pp. 467-478.
68. *Chemical and Physical Characteristics of Pulsed Electrical Discharge Within Gas Bubbles in Aqueous Solutions.* **K. Y. Shih, B. R. Locke.** 2010, Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 30, pp. 1-20.
69. *Hydrogen Peroxide and Ozone Formation in Hybrid Gas-Liquid Electrical Discharge Reactors.* **P. Lukes, A. T. Appleton, B. R. Locke.** 1, 2004, IEEE Transactions on Industry Applications, Vol. 40, pp. 60-67.

70. *Phenol Degradation by a Nonpulsed Diaphragm Glow Discharge in an Aqueous Solution*. **Y. J. Liu, X. Z. Jiang**. 2005, *Environmental Science & Technology*, Vol. 39, pp. 8512-8517.
71. *Analysis of Energetic Species Caused by Contact Glow Discharge Electrolysis in Aqueous Solution*. **J. Gao, A. Wang, Y. Fu, J. Wu, D. Ma, X. Guo, Y. Li, W. Yang**. 1, s.l. : *Plasma Science and Technology*, 2008, Vol. 10.
72. *Aqueous p-chloronitrobenzene decomposition induced by contact glow discharge electrolysis*. **Liu, Y.** 2009, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 166, pp. 1495–1499.
73. *Degradation of reactive dyes to contact glow discharge electrolysis in the presence of Cl⁻ ions : Kinetics and AOX formation*. **S. N. Ramjaun, R. Yuan, Z. Wang, J. Liu**. 2011, *Electrochimica Acta*, Vol. 58, pp. 364-371.
74. *Contact Glow-Discharge Electrolysis*. **A. Hickling, M. D. Ingram**. 1964, *Transactions of the Faraday Society*, Vol. 60, pp. 783-793.
75. *Photocatalyzed Oxidation of Phenol in Water Using a Cocurrent Downflow Contactor Reactor (CDCR)*. **J. M. Winterbottom, Z. Khan, A. P. Boyes, S. Raymahasay**. 2, 1997, *Environmental Progress*, Vol. 16, pp. 125-131.
76. *Enhancement of Phenol Degradation by Electron Acceptors in Anodic Contact Glow Discharge Electrolysis*. **L. Wang, Y. Liu**. 2012, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol. 32, pp. 715-722.
77. *Modeling and Applications of Silent Discharge Plasmas*. **B. Eliasson, U. Kogelschatz**. 2, 1991, *IEEE Transactions on Plasma Science*, Vol. 19, pp. 309-323.
78. **Guisnet, M.** Introduction à la catalyse – Mécanismes et applications industrielles. *Techniques de l'ingénieur*. 10 février 2012, p. J 1 200.
79. **Lattes, A.** Paul Sabatier, prix Nobel de chimie 1912 : un universitaire régionaliste et chercheur de talent. *L'actualité chimique*. novembre 2012, 367-368.
80. **M. Guisnet, C. Naccache.** Catalyse hétérogène – mode d'action des catalyseurs. *Techniques de l'ingénieur*. 10 décembre 2004.
81. **J. A. Dumesic, G. W. Huber, M. Boudar.** *Principles of the Heterogeneous Catalysis*. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. s.l. : VCH Weinheim, 2008. pp. 1-15.
82. *Studies on Ozone Bleaching. I. The Effect of PH, Temperature, Buffer Systems and Heavy Metal-Ions on Stability of Ozone in Aqueous Solution*. **G. Y. Pan, C. L. Chen, H. M. Chang, J. S. Gratzl**. 3, 1984, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, Vol. 4, pp. 367-387.
83. *Ozone-Enhanced Oxidation of Oxalic Acid in Water with Cobalt Catalysts. 1. Homogeneous Catalytic Ozonation*. **F. J. Beltran, F. J. Rivas, R. Montero-de-Espinosa**. 2003, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 42, pp. 3210-3217.
84. *Homogeneous catalytic ozonation of C.I. Reactive Red 2 by metallic ions in a bubble column reactor*. **C. H. Wu, C. Y. Kuo, C. L. Chang**. 2008, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 154, pp. 748–755.
85. *Decolorization of C.I. Reactive Red 2 by catalytic ozonation processes*. **C. H. Wu, C. Y. Kuo, C. L. Chang**. 2008, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 153, pp. 1052–105.
86. *Décomposition de l'ozone en solution aqueuse en présence de charbon actif*. **H. Dehouli, O. Chedeville, B. Cagnon, V. Caqueret, C. Porte**. p. 8.
87. *Ozonation catalyzed by homogeneous and heterogeneous catalysts for degradation of DEHP in aqueous phase*. **M. H. Khan, J. Y. Jung**. 2008, *Chemosphere*, Vol. 72, pp. 690–696.
88. *Kinetic Modeling of Pyruvic Acid Ozonation in Aqueous Solutions Catalyzed by Mn(II) and Mn(IV) ions*. **R. Andreozzi, V. Caprio, R. Marotta, V. Tufano**. 1, 2001, *Water Research*, Vol. 35, pp. 109-120.

89. *Quinoline ozonation in aqueous solution*. **R. Andreozzi, A. Insola, V. Caprio, M. G. D'Amore**. 5, 1992, *Water Research*, Vol. 36, pp. 639-643.
90. *The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation*. **J. Nawrockia, B. Kasprzyk-Hordern**. 2010, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 99, pp. 27-42.
91. *Why oxalic acid protects cellulose during ozone treatments?* **M. B. Roncero, J.F. Colom, T. Vidal**. 2003, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 52, pp. 411-422.
92. *Ozone Decomposition in Water Catalyzed by Activated Carbon: Influence of Chemical and Textural Properties*. **P. C. C. Faria, J. J. M. Orfao, M. F. R. Pereira**. 2006, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 45, pp. 2715-2721.
93. *Efficiency of activated carbon to transform ozone into OH radicals: Influence of operational parameters*. **M. Sanchez-Polo, U. von Gunten, J. Rivera-Utrilla**. 2005, *Water Research*, Vol. 39, pp. 3189-3198.
94. *The influence of various factors on aqueous ozone decomposition by granular activated carbons and the development of a mechanistic approach*. **P.M. Alvarez, J.F. Garcia-Araya, F.J. Beltran, I. Giraldez, J. Jaramillo, V. Gomez-Serrano**. 2006, *Carbon*, Vol. 44.
95. *Dynamic behaviour of activated carbon catalysts during ozone decomposition at room temperature*. **C. Subrahmanyam, D. A. Bulushev, L. Kiwi-Minsker**. 2005, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 61, pp. 98-106.
96. *Synthesis of novel Ag modified MCM-41 mesoporous molecular sieve and beta zeolite catalysts for ozone decomposition at ambient temperature*. **N. Kumar, P. M. Konova, A. Naydenov, T. Heikilla, T. Salmi, D. Y. Murzin**. 1, 2004, *Catalysis Letters*, Vol. 98, pp. 57-60.
97. *Catalytic ozone aqueous decomposition promoted by natural zeolite and volcanic sand*. **H. Valdés, V. J. Farfán, J. A. Manoli, C. A. Zaror**. 2009, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 165, pp. 915-922.
98. *Effect of the structure of Copper (II) complexes, adsorbed on the surface of SiO₂, on their catalytic activity in ozone decomposition*. **T. L. Rakitskaya, A. S. Truba, L. A. Raskola, A. Y. Bandurko, A. A. Golub**. 1, 2006, *Theoretical and Experimental Chemistry*, Vol. 42.
99. *Ozone decomposition on Ag/SiO₂ and Ag/clinoptilolite catalysts at ambient temperature*. **P. Nikolov, K. Genov, P. Konova, K. Milenova, T. Batakliiev, V. Georgiev, N. Kumar, D. K. Sarker, D. Pishev, S. Rakovsky**. 2010, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 184.
100. *Adsorption and decomposition of water-dissolved ozone on high silica zeolites*. **H. Fujita, J. Izumi, M. Sagehashi, T. Fujii, A. Sakoda**. 2004, *Water Research*, Vol. 38, pp. 159-165.
101. *Effective catalysts for decomposition of aqueous ozone*. **J. Lin, A. Kawai, T. Nakajima**. 2002, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 39, pp. 157-165.
102. *Influence of calcination temperature on the performance of Pd-Mn/SiO₂-Al₂O₃ catalysts for ozone decomposition*. **Q. Yu, H. Pan, M. Zhao, Z. Liu, J. Wang, Y. Chen, M. Gong**. 2009, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 172, pp. 631-634.
103. *Benzene oxidation with ozone over supported manganese oxide catalysts: Effect of catalyst support and reaction conditions*. **H. Einaga, A. Ogata**. 2009, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 164, pp. 1236-1241.
104. *Catalytic Ozonation and Methods of Enhancing Molecular Ozone Reactions in Water Treatment*. **B. Kasprzyk-Hordern, M. Ziolk, J. Nawrocki**. 2003, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 46, pp. 639-669.
105. *Effects of catalysts during ozonation of salicylic acid, peptides and humic substances in aqueous solution*. **N. Karpel Vel Leitner, B. Delouane, B. Legube, F. Luck**. 1998, *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association*, Vol. 21, pp. 261-276.

106. *Catalytic ozonation: a promising advances oxidation technology for water treatment.* **B. Legube, N. Karpel Vel Leitner.** 1999, *Catalysis Today*, Vol. 53, pp. 61-72.
107. *Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO₂ slurry reactor.* **F. J. Beltran, F. J. Rivas, R. Montero-de-Espinosa.** 2002, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 39, pp. 221–231.
108. *Cerium, manganese and cobalt oxides as catalysts for the ozonation of selected organic compounds.* **P.C.C. Faria, D.C.M. Monteiro, J.J.M. Orfao, M.F.R. Pereira.** 2009, *Chemosphere*, Vol. 74, pp. 818–824.
109. *Catalytic ozonation of toxic pollutants over magnetic cobalt-doped Fe₃O₄ suspensions.* **A. Lv, C. Hu, Y. Nie, J. Qu.** 2012, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 117-118, pp. 246–252.
110. *Preparation and structural characterization of Co/Al₂O₃ catalysts for the ozonation of pyruvic acid.* **P. M. Alvarez, F. J. Beltran, J. P. Pocostales, F. J. Masa.** 2007, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 72, pp. 322-330.
111. *Catalytic ozonation for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution by ceramic honeycomb-supported manganese.* **L. Zhao, J. Maa, Z. Z. Sun, X. D. Zhai.** 2008, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 83, pp. 256–264.
112. *Heterogeneous catalytic ozonation of ciprofloxacin in water with carbon nanotube supported manganese oxides as catalyst.* **M. Sui, S. Xing, L. Sheng, S. Huang, H. Guo.** 2012, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 227– 228, pp. 227-236.
113. *Fe/MCM-41 as a promising heterogeneous catalyst for ozonation of p-chlorobenzoic acid in aqueous solution.* **R. H. Huang, J. Liu, L. S. Li, Q. Y. Zhang, L. X. Zeng, P. Lu.** 2011, *Chinese Chemical Letters*, Vol. 22, pp. 683–686.
114. *Catalytic ozonation of refractory organic model compounds in aqueous solution by aluminum oxide.* **M. Ernst, F. Lurot, J. C. Schrotter.** 2004, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 47, pp. 15-25.
115. *Rate Constants of Reactions of ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water - II.* **J. Hoigné, H. Bader.** 1983, *Water Research*, Vol. 17, pp. 185-194.
116. *Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: A review.* **K. H. Kim, S. K. Ihm.** 2011, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 186, pp. 16-34.
117. *Perovskite catalytic ozonation of pyruvic acid in water Operating conditions influence and kinetics.* **F.J. Rivas, M. Carbajo, F.J. Beltran, B. Acedo, O. Gimeno.** 62, 2006, *Applied Catalysis B: Environmental*, pp. 93-103.
118. *Degradation of Acid Orange 7 by electrochemically generated OH radicals in acidic aqueous medium using a boron-doped diamond or platinum anode: A mechanistic study.* **S. Hammami, N. Bellakhal, N. Oturana.** 2008, *Chemosphere*, Vol. 73, pp. 678-684.
119. *Kinetic measurements on the reactivity of hydrogen peroxide and ozone towards small atmospherically relevant aldehydes, ketones and organic acids in aqueous solution.* **L. Schöne, H. Herrmann.** 2013, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, Vol. 13, pp. 25537–25566.
120. *Temperature-dependent rate constants for hydroxyl radical reactions with organic compounds in aqueous solutions.* **B. Ervens, S. Gligorovski, H. Herrmann.** 2003, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 5, pp. 1811-1824.
121. **Lenntech.** Water treatment solutions. [En ligne] [Citation : 15 octobre 2013.] <http://www.lenntech.fr/bibliotheque/ozone/decomposition/ozone/ozone-decomposition.htm>.
122. *Activated Carbon Adsorption and Desorption of Toluene in the Aqueous Phase.* **D. Chatzopoulos, A. Varma, R. L. Irvine.** 12, 1993, *AIChE Journal*, Vol. 39, pp. 2027-2041.

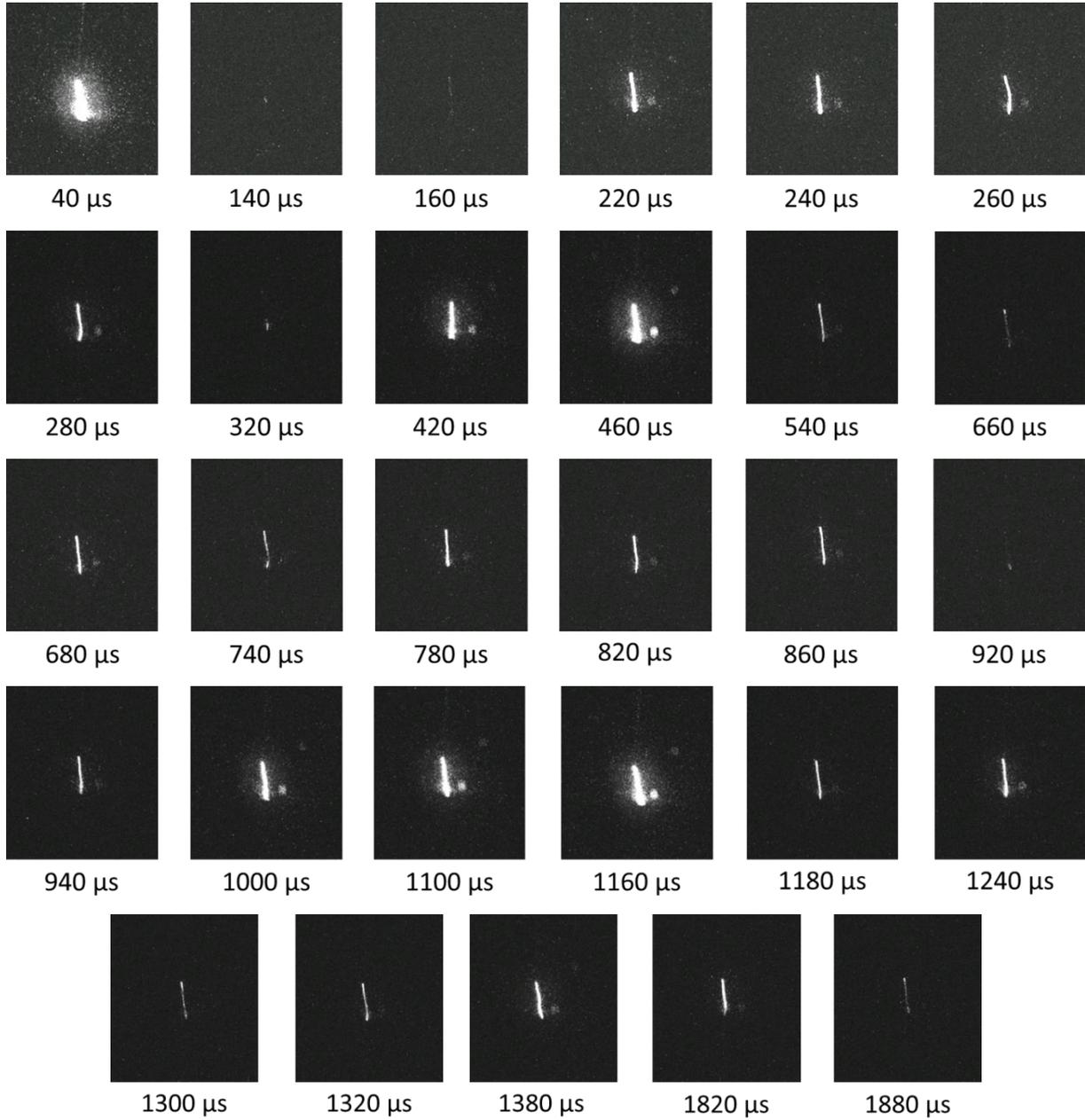
123. *Dynamics of ozone and OH radicals generated by pulsed corona discharge in humid-air flow reactor measured by laser spectroscopy.* **R. Ono, T. Oda.** 10, 2003, Journal of Applied Physics, Vol. 93, pp. 5876-5882.
124. *OH Radical Measurement in a Pulsed Arc Discharge Plasma Observed by a LIF Method.* **R. Ono, T. Oda.** 3, 2001, IEEE Transactions on Industry applications, Vol. 37, pp. 709-714.
125. *On OH production in water containing atmospheric pressure plasmas.* **P. Bruggeman, D. C. Schram.** 2010, Plasma Sources Science and Technology, Vol. 19, p. 045025.
126. *Ozone Generation by Positive and Negative Wire-to-Plate Streamer Discharges.* **F. Hegeler, H. Akiyama.** 1997, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 36, pp. 5335-5339.
127. *Generation of ozone by pulsed corona discharge over water surface in hybrid gas-liquid electrical discharge reactor.* **P. Lukes, M. Clupek, V. Babicky, V. Janda, P. Sunka.** 2005, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 38, pp. 409-416.
128. *Modeling of nitrogen oxides formation and destruction in combustion systems.* **S. C. Hill, L. D. Smoot.** 2000, Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 26, pp. 417-458.
129. *Mechanism of ozone generation in air-fed ozonisers.* **S. Yagi, M. Tanaka.** 1979, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 12, pp. 1509-1520.
130. *Solubility Equilibria of the Nitrogen Oxides and Oxyacids in Dilute Aqueous Solution.* **Schwartz S E, White W H.** New York : Gordon and Breach Science Publishers, 1981. Vol. 4.
131. *Water Treatment with Pulsed Discharges Generated Inside Bubbles.* **K. Sato, K. Yasuoka, S. Ishii.** 1, 2010, Electrical Engineering in Japan, Vol. 170, pp. 401-406.
132. *Role of solution conductivity in the electron impact dissociation of H₂O induced by plasma processes in the pulsed corona discharge in water.* **P. Lukes, M. Clupek, V. Babicky, M. Simek, I. Tothova, V. Janda, T. Moucha, M. Kordac.** Oléron Island : s.n., 2008.
133. **Neta P, Huie R E, Ross A B.** *Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution.* Washington DC : National Bureau of Standards, 1979.
134. *Chemistry of OH in Remote Clouds and Its Role in the Production of Formic Acid and Peroxymonosulfat.* **Jacob, D. J.** D9, 1986, Journal of Geophysical Research, Vol. 91, pp. 9807-9826.
135. *Pulsed Discharge Purification of Water Containing Nondegradable Hazardous Substances.* **Y. Miyazaki, K. Satoh, H. Itoh.** 2, 2011, Electrical Engineering in Japan, Vol. 174, pp. 172-178.
136. *Dissociative Excitation Transfer and Optimal Maser oscillation in Ne-O₂ and Ar-O₂ rf Discharges.* **W. R. Bennett, Jr., W. L. Faust, R. A. McFarlane, C. K. N. Patel.** 1962, Physical Review Letters, Vol. 8, pp. 470-473.
137. *Decomposition of Ozone in Water: Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide.* **J. Staehelin, J. Hoigné.** 1982, Environmental Science & Technology, Vol. 16, pp. 676-681.
138. *Measurement of Hydroxyl Radicals in an Atmospheric Pressure Discharge Plasma by Using Laser-Induced Fluorescence.* **R. Ono, T. Oda.** 12-15 Oct. 1998. Industry Applications Conference, Thirty-Third IAS Annual Meeting. Vol. 3, pp. 1777-178.
139. *Ozone Production in a High Frequency Dielectric Barrier Discharge Generator.* **R.G. Haverkamp, B.B. Miller, K.W. Free.** 2002, Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association, Vol. 24, pp. 321-328.
140. **Lesage, Olivier.** *Développement d'un procédé d'oxydation avancée pour le traitement d'effluents aqueux contaminés par des polluants réfractaires.* Université Pierre et Marie Curie - Université Laval. 2014. Thèse.

141. *Transport phenomena*. **R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot**. [éd.] John Wiley & sons Inc. 1960, p. 435. ISBN 0-471-41077-2.
142. *OH Radicals as Oxidizing Agent for the Abatement of Organic Pollutants in Gas Flows by Dielectric Barrier Discharges*. **R. Rudolph, K. P. Francke, H. Miessner**. 2, 2003, *Plasmas and Polymers*, Vol. 8, pp. 153-161.
143. *Development of Ozone Self-Decomposition Model for Engineering Design*. **T. Mizuno, H. Tsuno, H. Yamada**. 2007, *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association*, Vol. 29, pp. 55-63.
144. **Sander, R.** *Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry*. Mainz (Allemagne) : s.n., 1999.
145. **Iya-Sou, D.** *Élimination de solutés organiques polluants d'effluents liquides par plasma non thermique : comparaison des processus mis en jeu à l'interface liquide-plasma dans les procédés Glidarc et DBD*. Université Pierre et Marie Curie- Université de Yaoundé. Paris : s.n., 2012. Thèse.
146. *Existence of electromagnetic-hydrodynamic waves*. **Alfven, H.** 3805, 1942, *Nature*, Vol. 150, pp. 405-406.
147. **Cussler, E. L.** *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*. s.l. : Cambridge Series in Chemical Engineering, 2009. Vol. 3ème édition.
148. *Oxidative degradation properties of Co-based catalysts in the presence of ozone*. **M. Gruttadauria, L. F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, G. Deganello, P. Lo Meo, C. Aprile, R. Noto**. 2007, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 75, pp. 281-289.
149. *Effect of calcination temperature on the porous structure of cobalt oxide micro-flowers*. **X. Chen, J. P. Cheng, Q. L. Shou, F. Liu, X. B. Zhang**. 2012, *CrystEngComm*, Vol. 14, pp. 1271-1276.
150. *Evaluation of water treatment sludge as a catalyst for aqueous ozone decomposition*. **M. Muruganandham, S.H. Chen, J.J. Wu**. 2007, *Catalysis Communications*, Vol. 8, pp. 1609-1614.

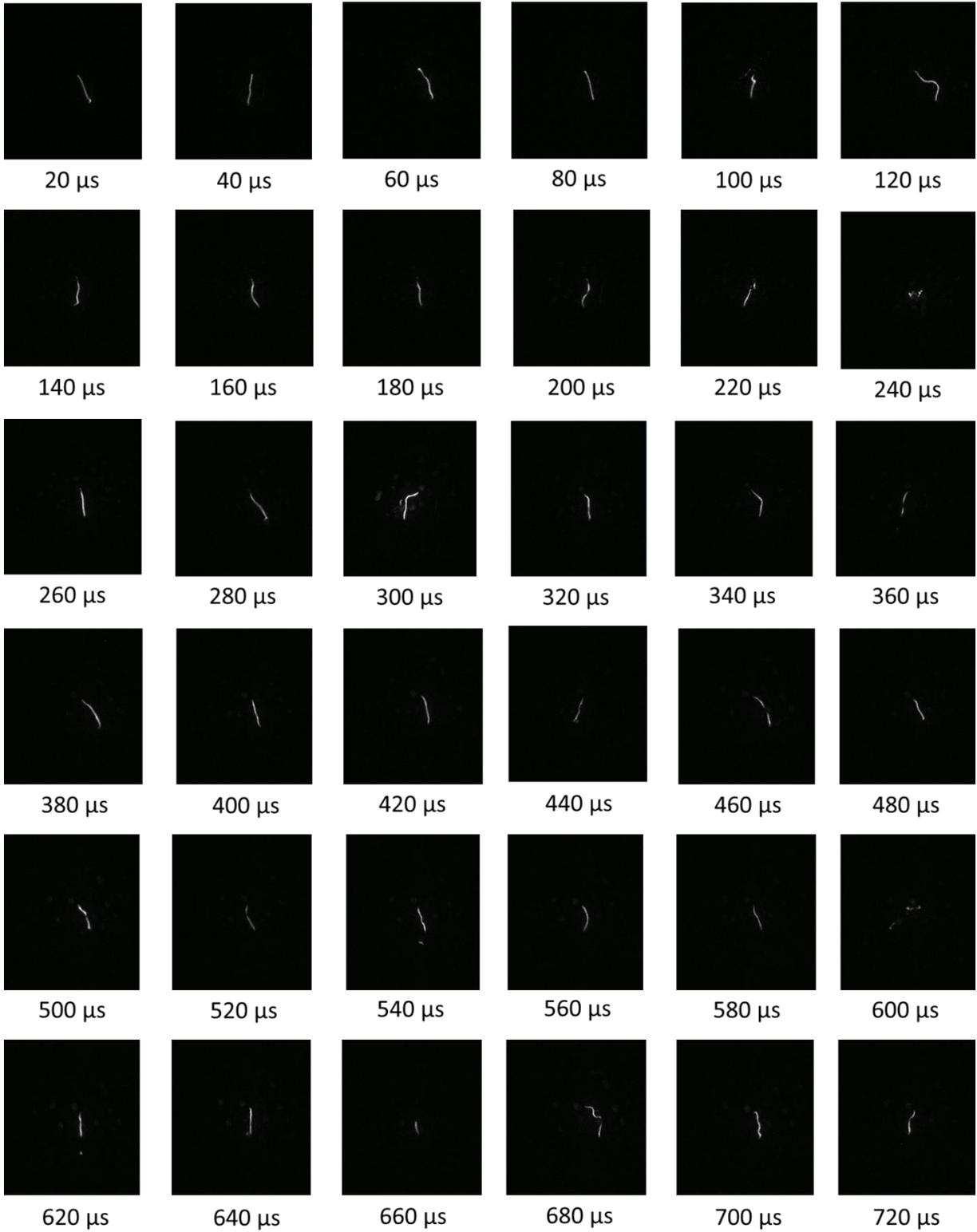
Annexes

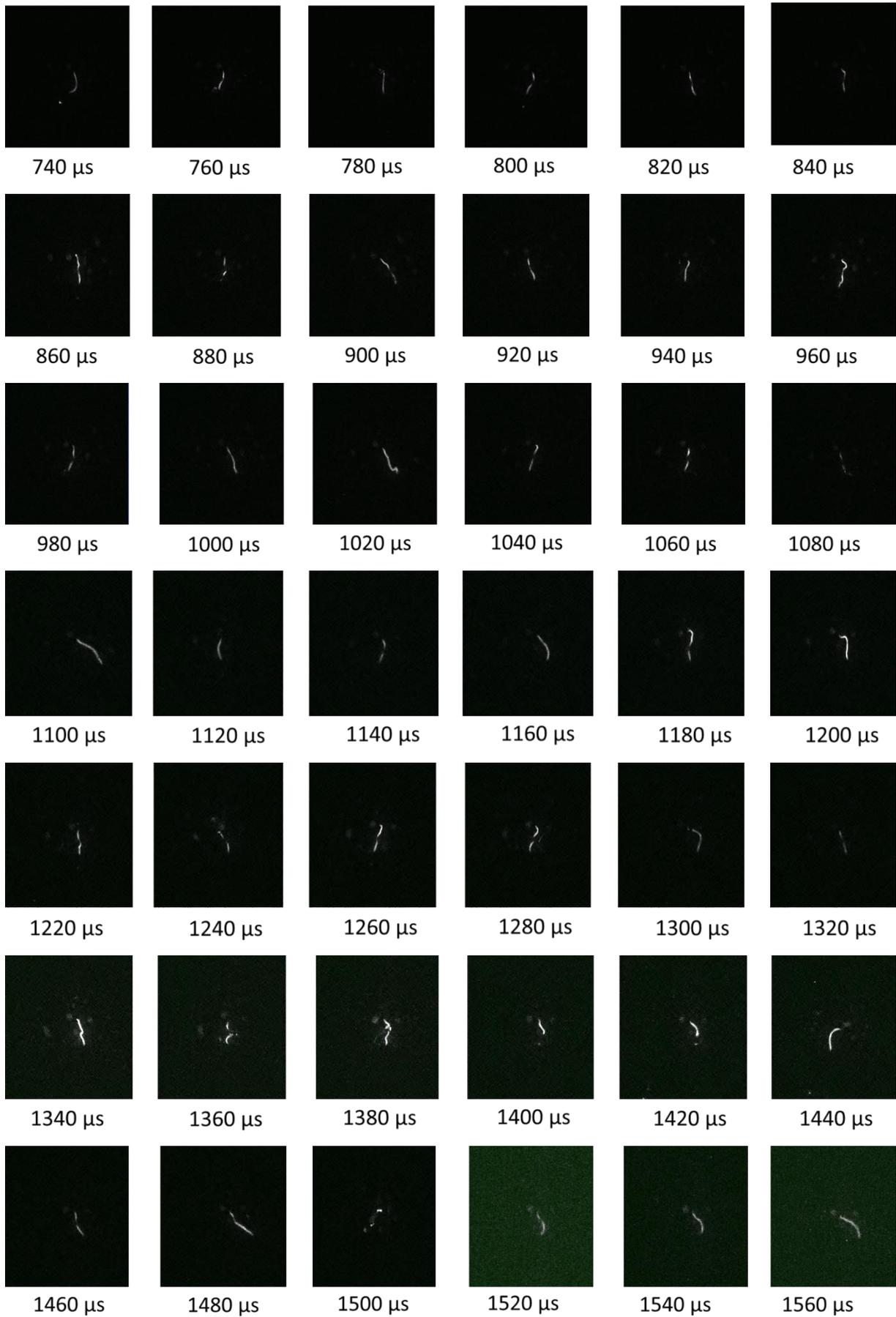
ANNEXE 1

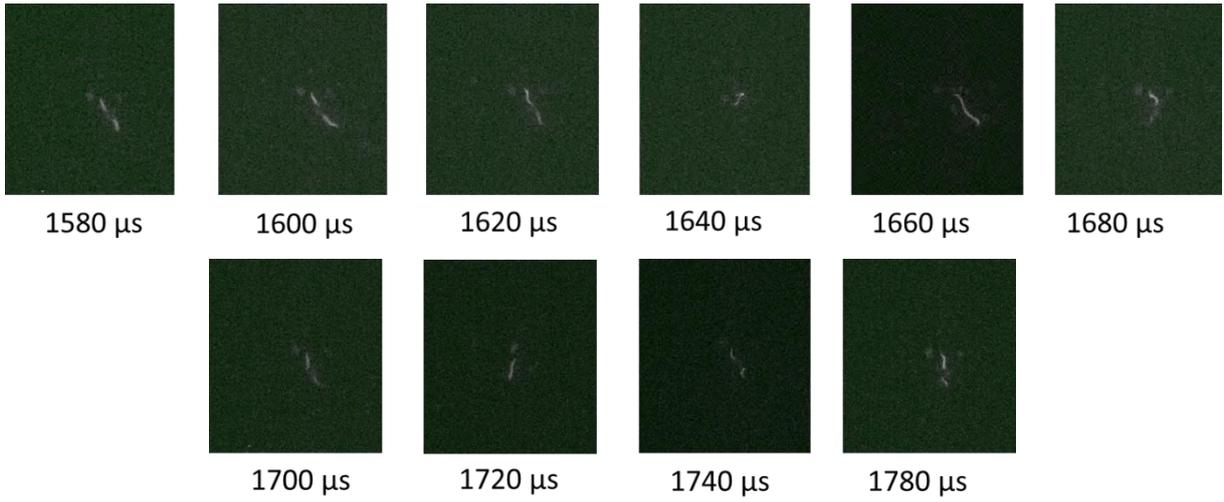
Acquisitions par camera ICCD des micro-décharges en atmosphère d'argon

1^{ère} (présentée dans le chapitre)

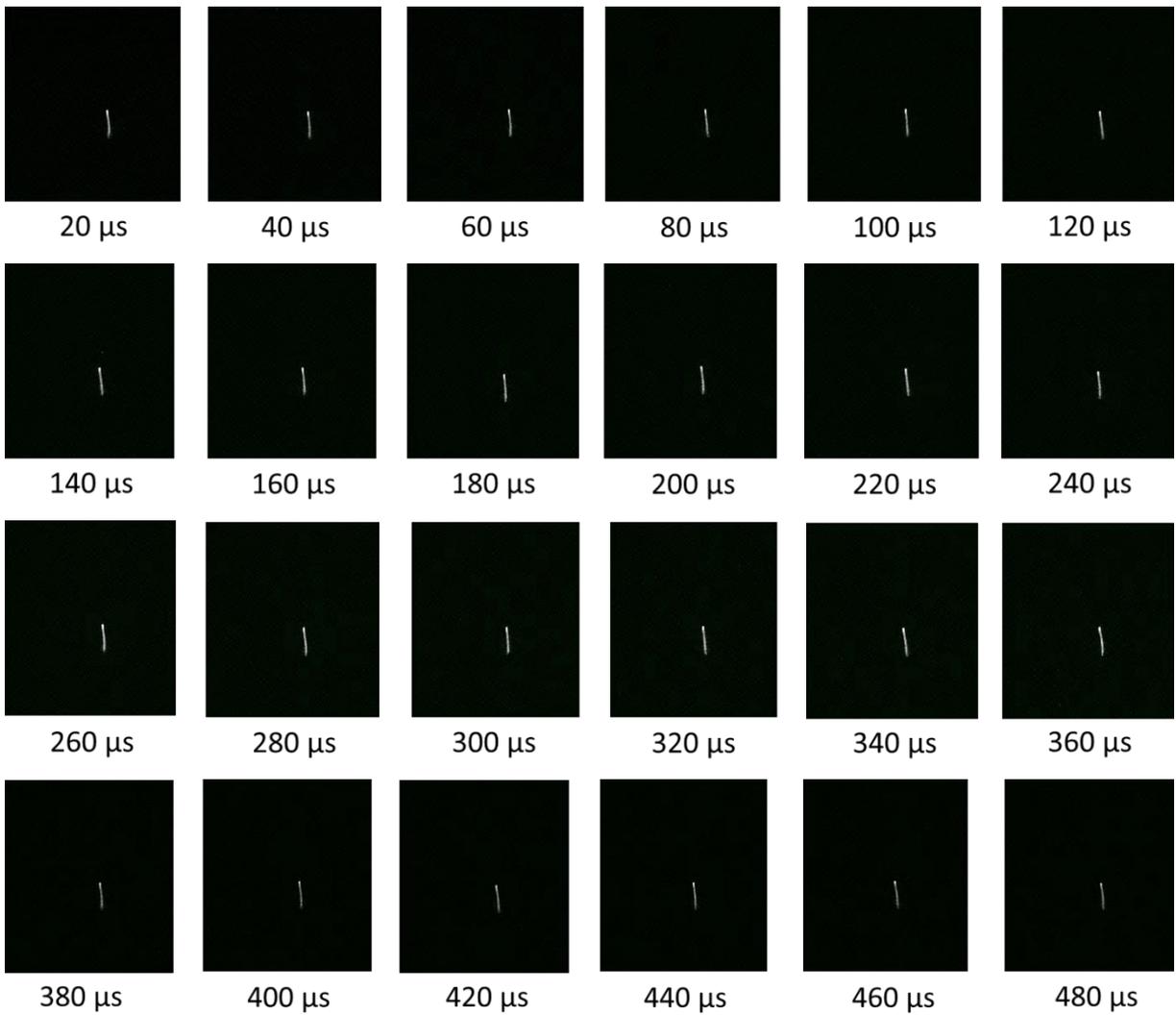
2^{ème}

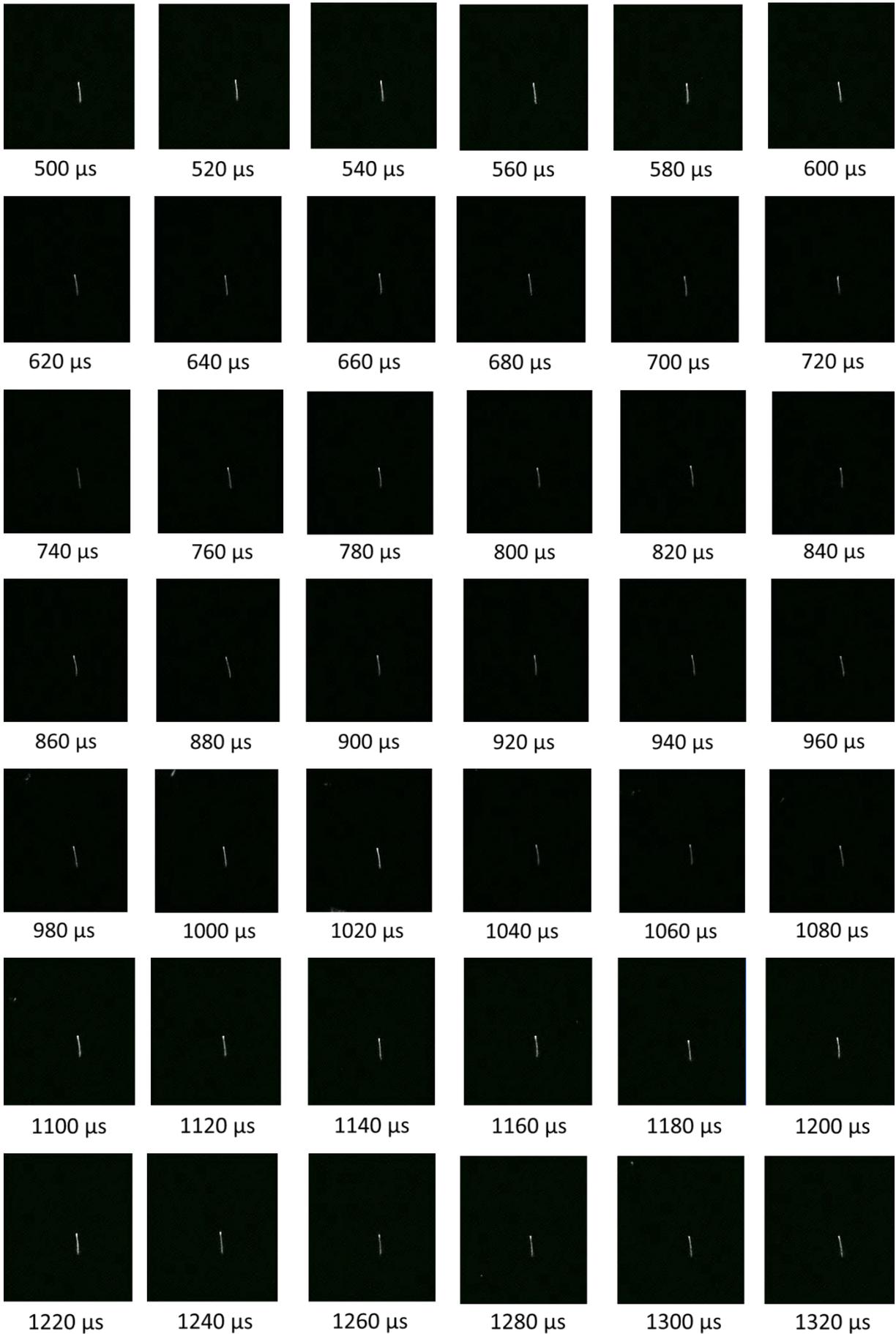


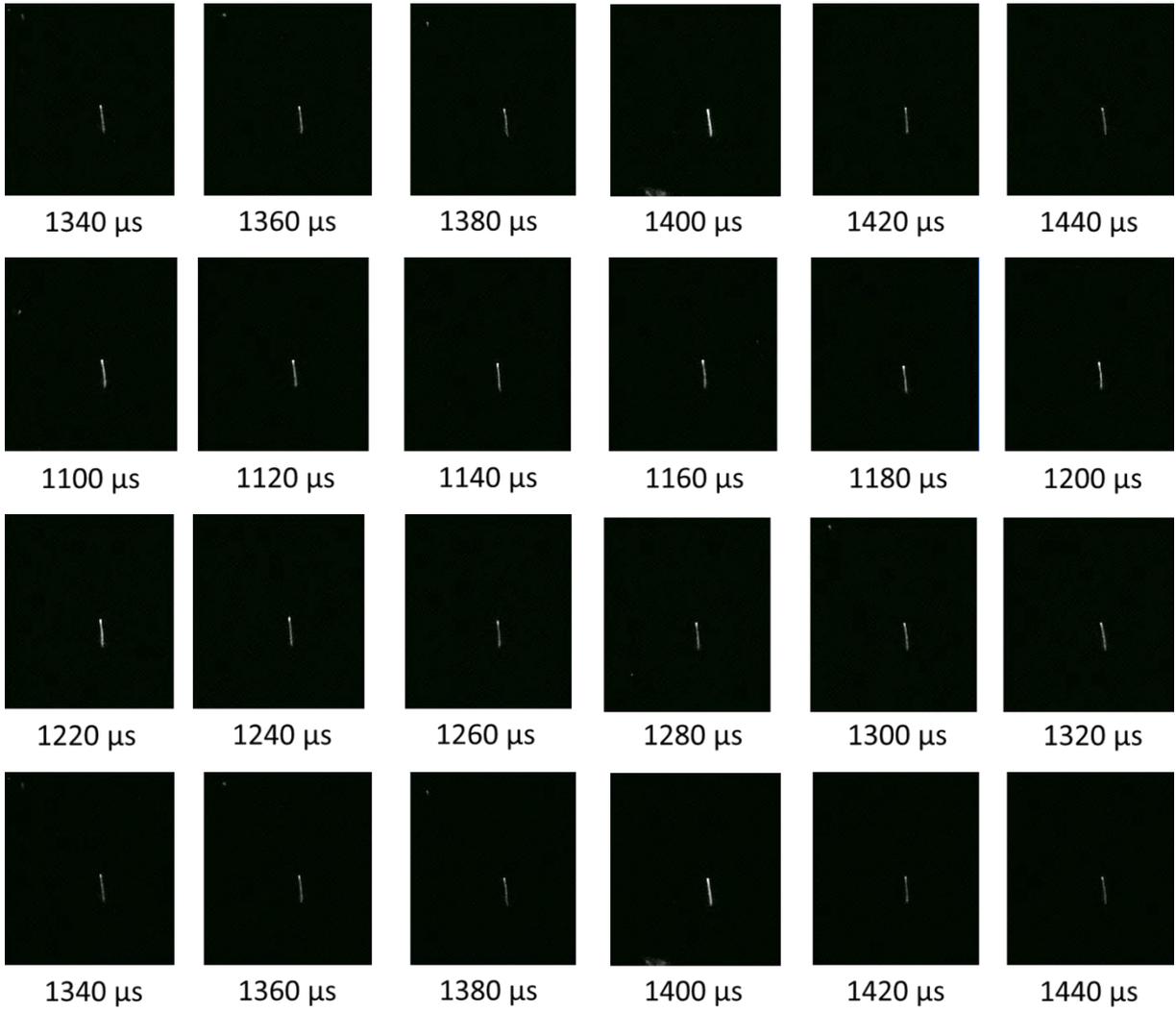




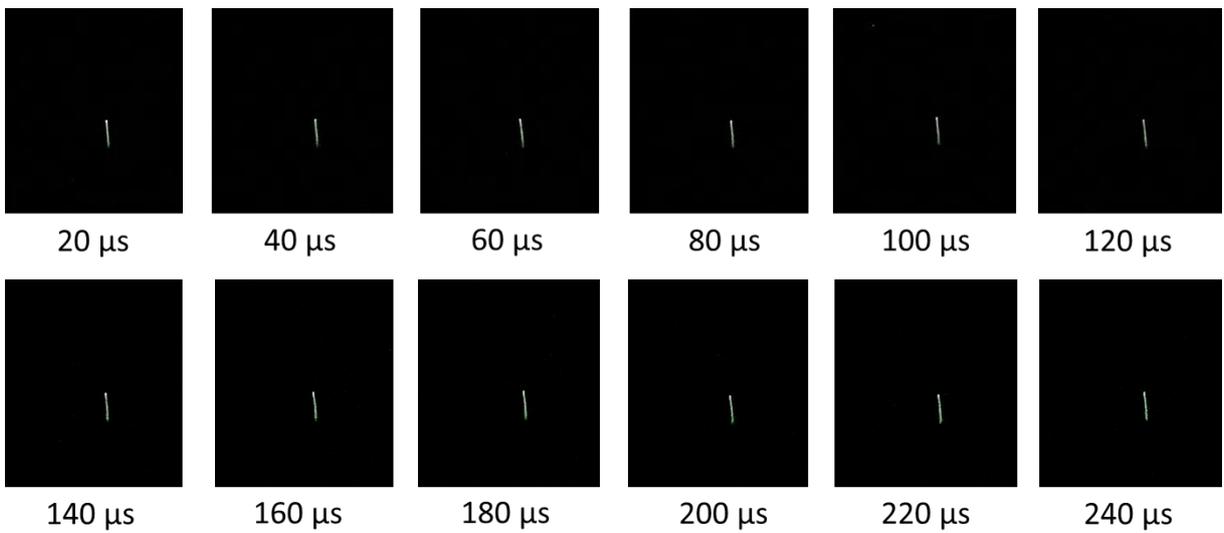
3^{ème}

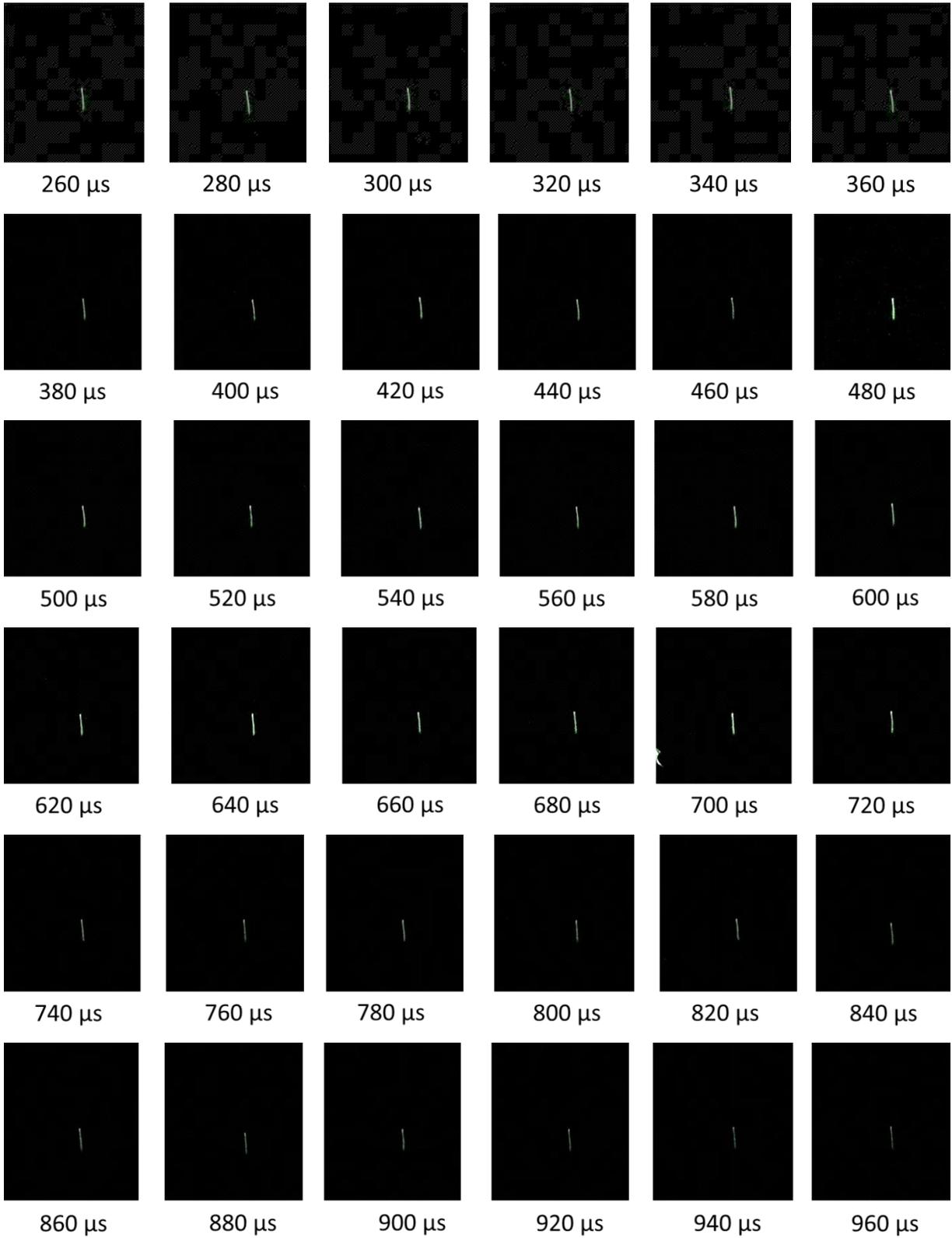


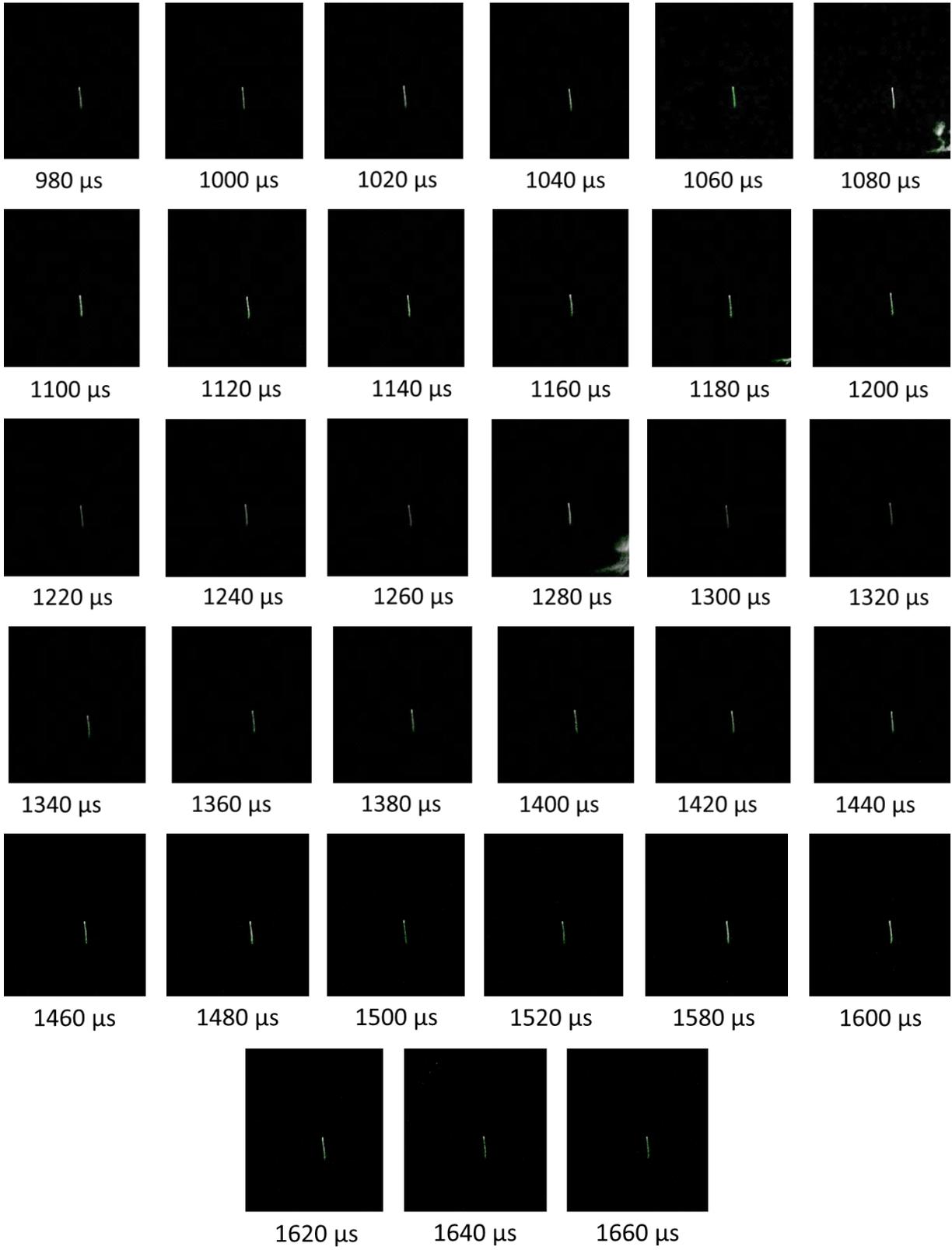




4^{ème}



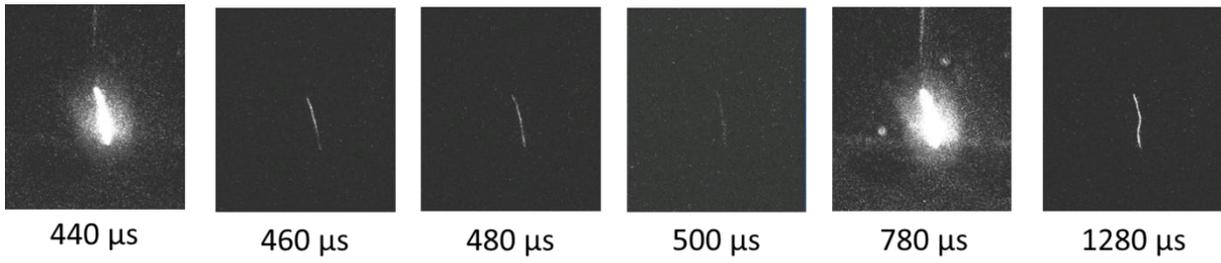




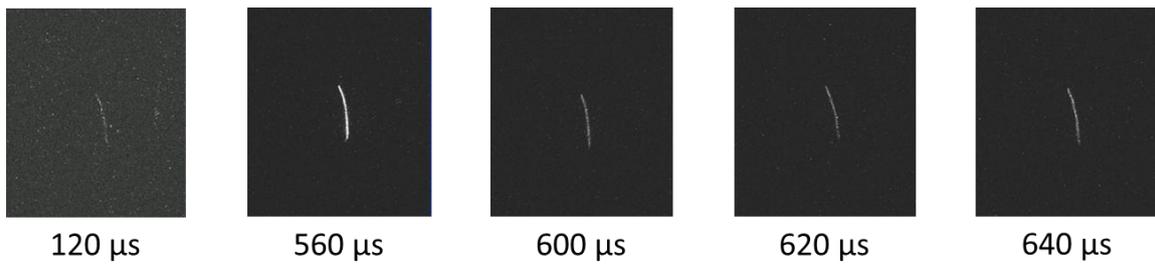
ANNEXE 2

Acquisitions par camera ICCD des micro-décharges en atmosphère d'oxygène

1^{ère} (présentée dans le chapitre)



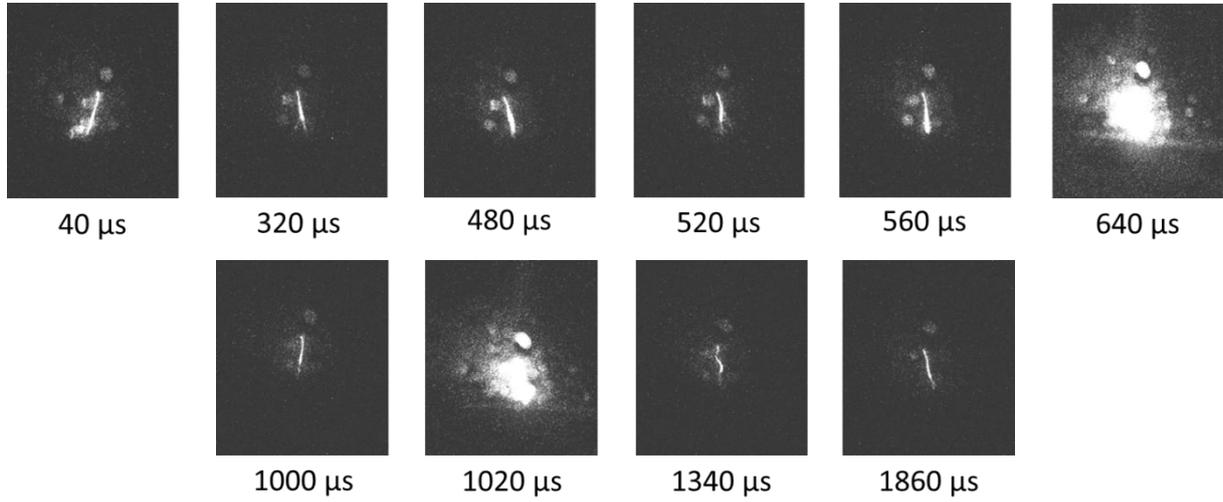
2^{ème}



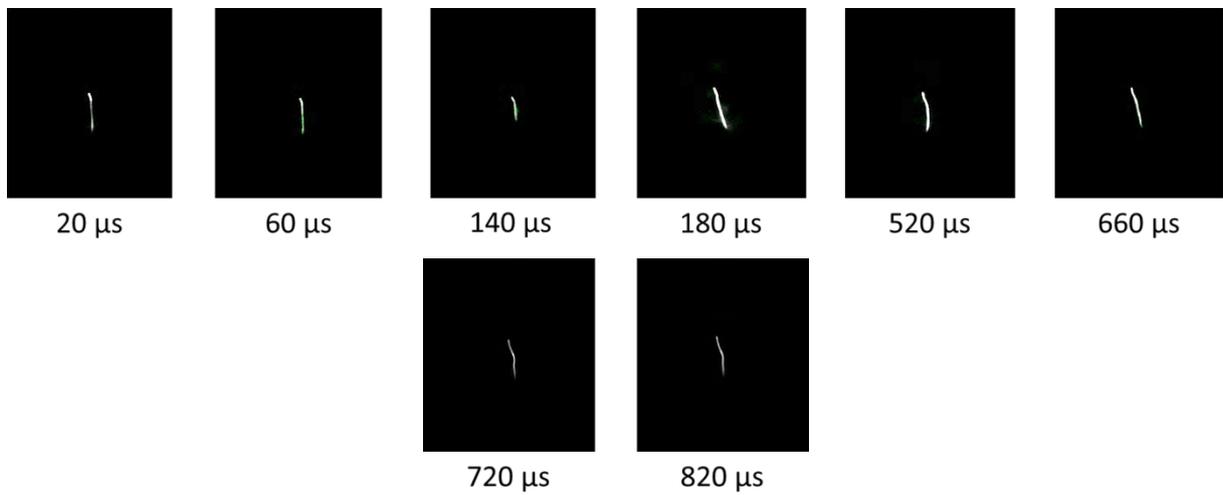
ANNEXE 3

Acquisitions par camera ICCD des micro-décharges en atmosphère d'air

1^{ère} (présentée dans le chapitre)



2^{ème}



3^{ème}



40 μs



60 μs



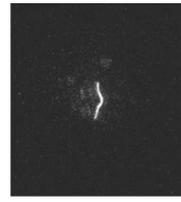
500 μs



780 μs



880 μs



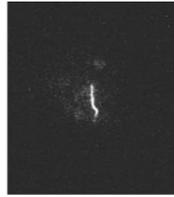
1000 μs



1280 μs



1340 μs



1560 μs

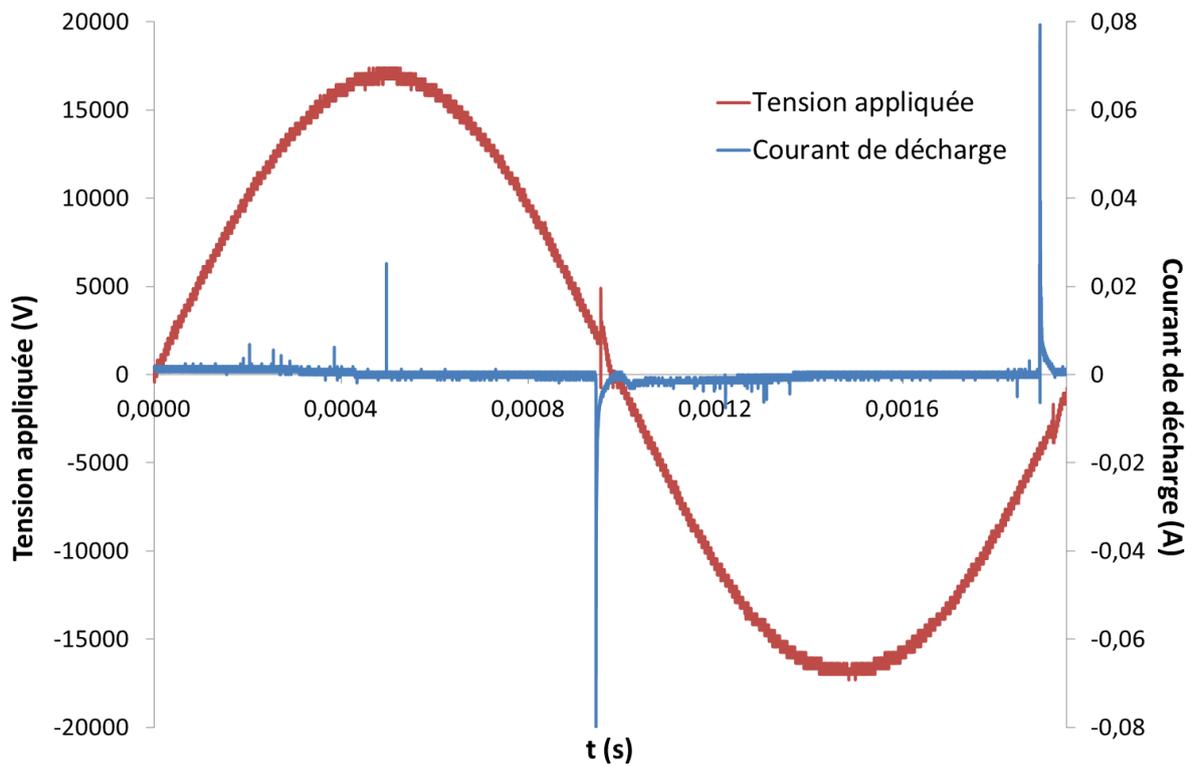
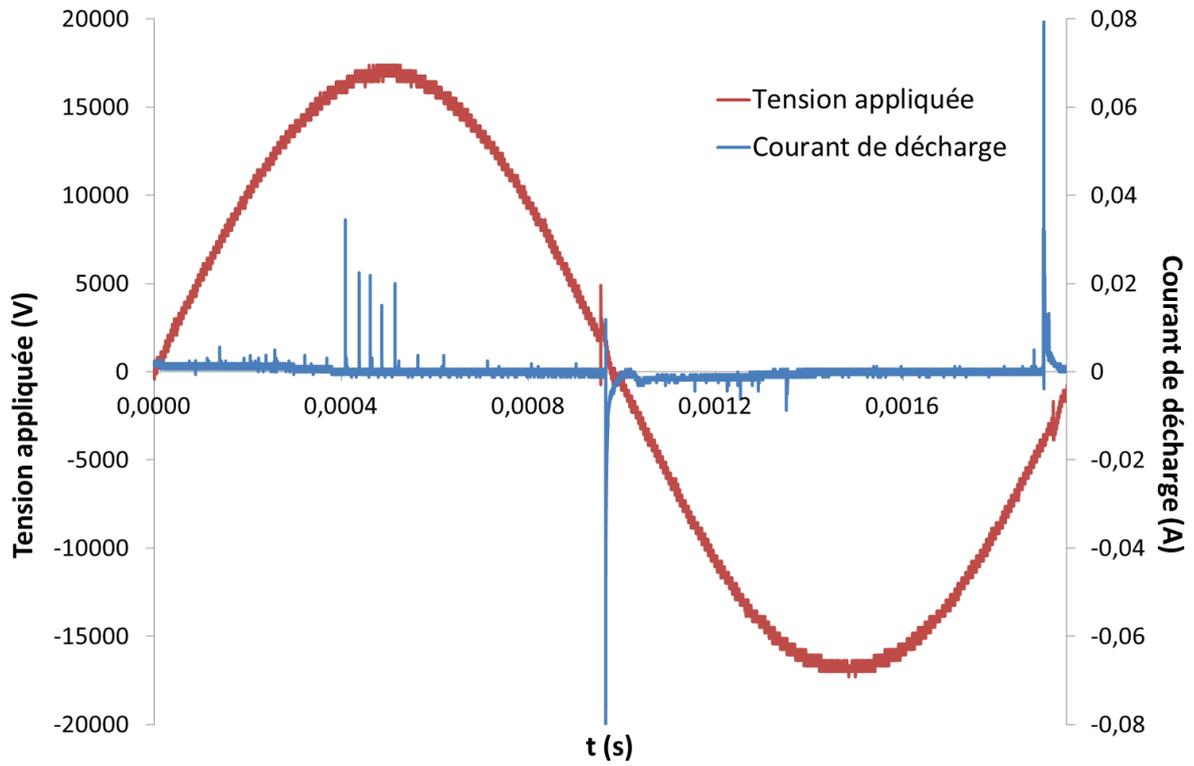


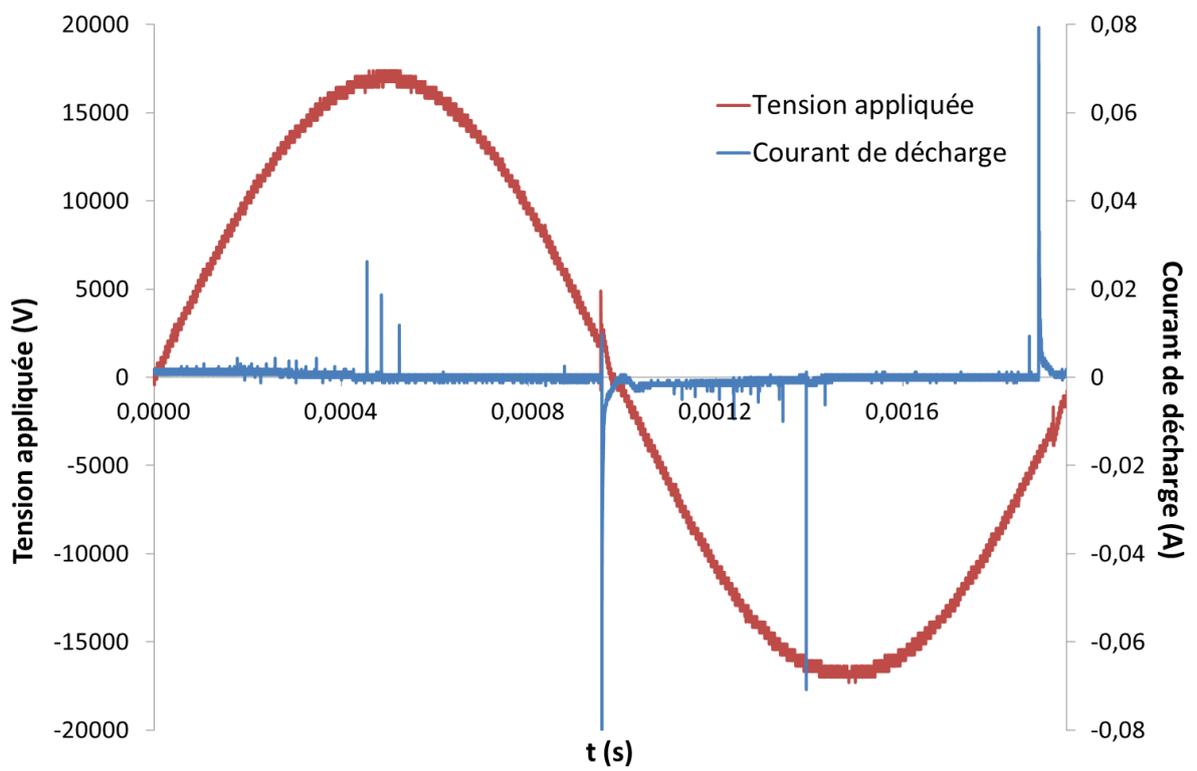
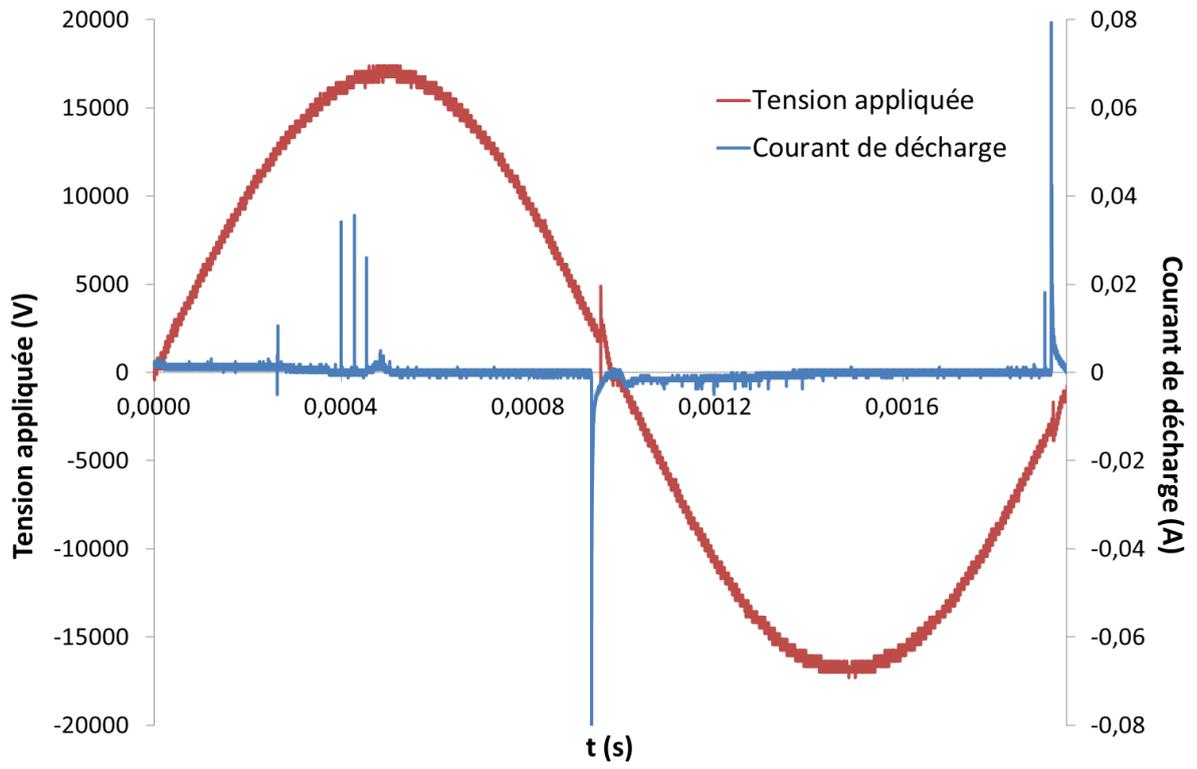
1880 μs

ANNEXE 4

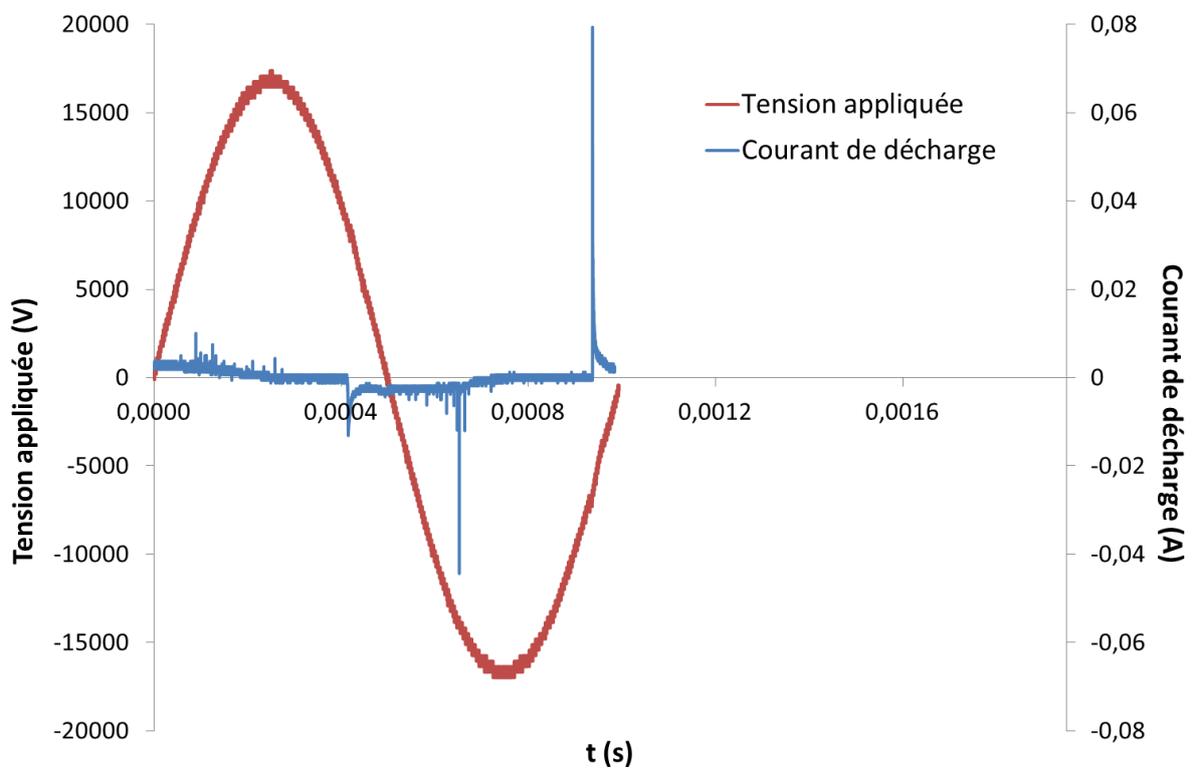
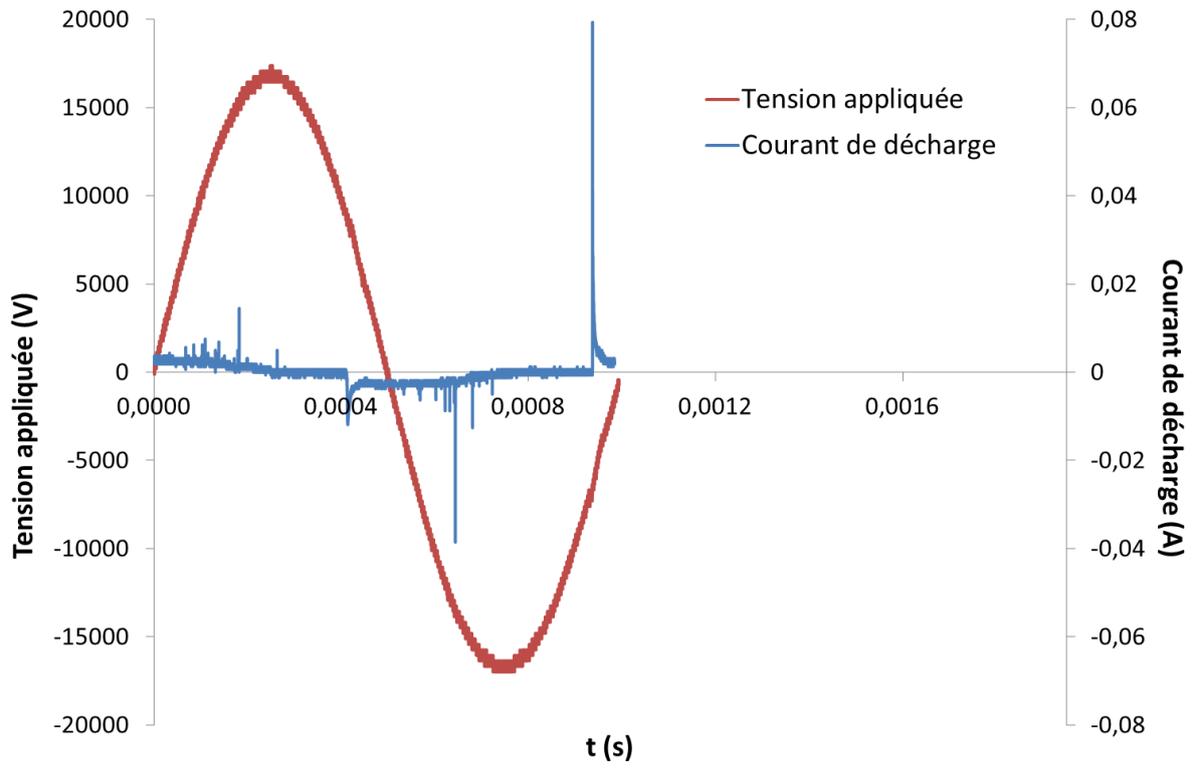
Captures d'écran de l'oscilloscope pour les différentes acquisitions à 500 Hz et 1000 Hz

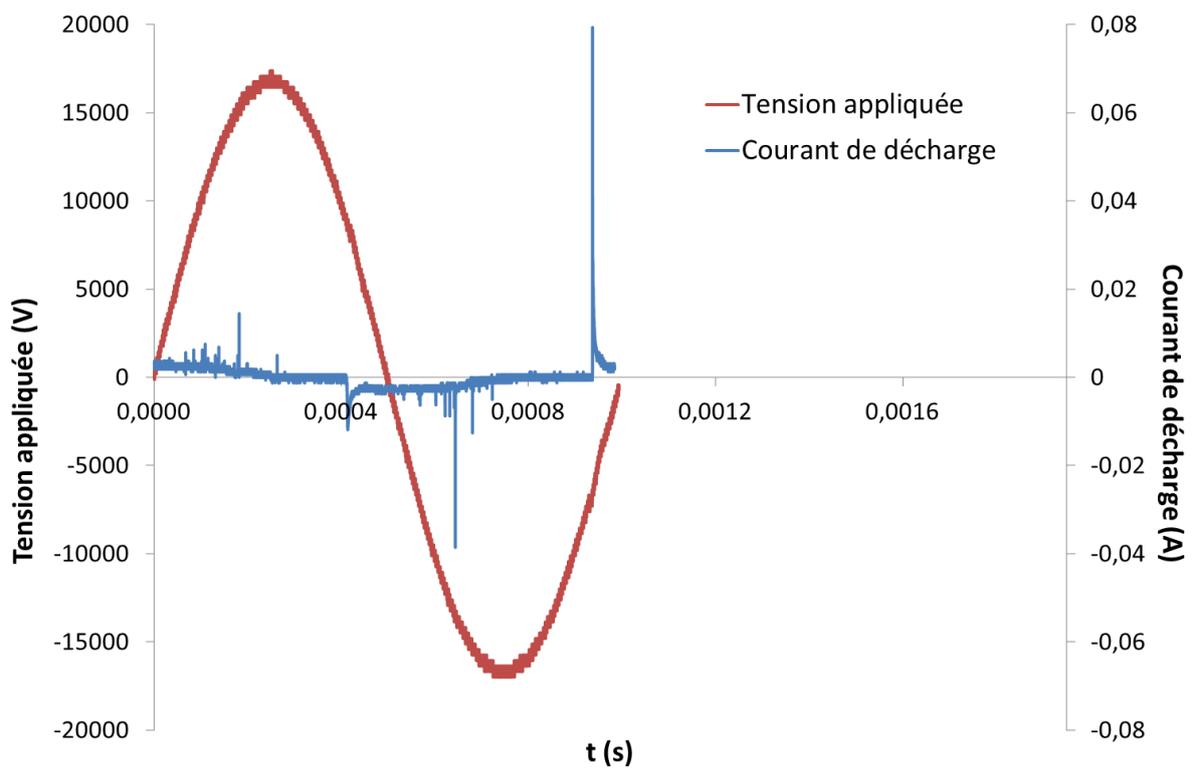
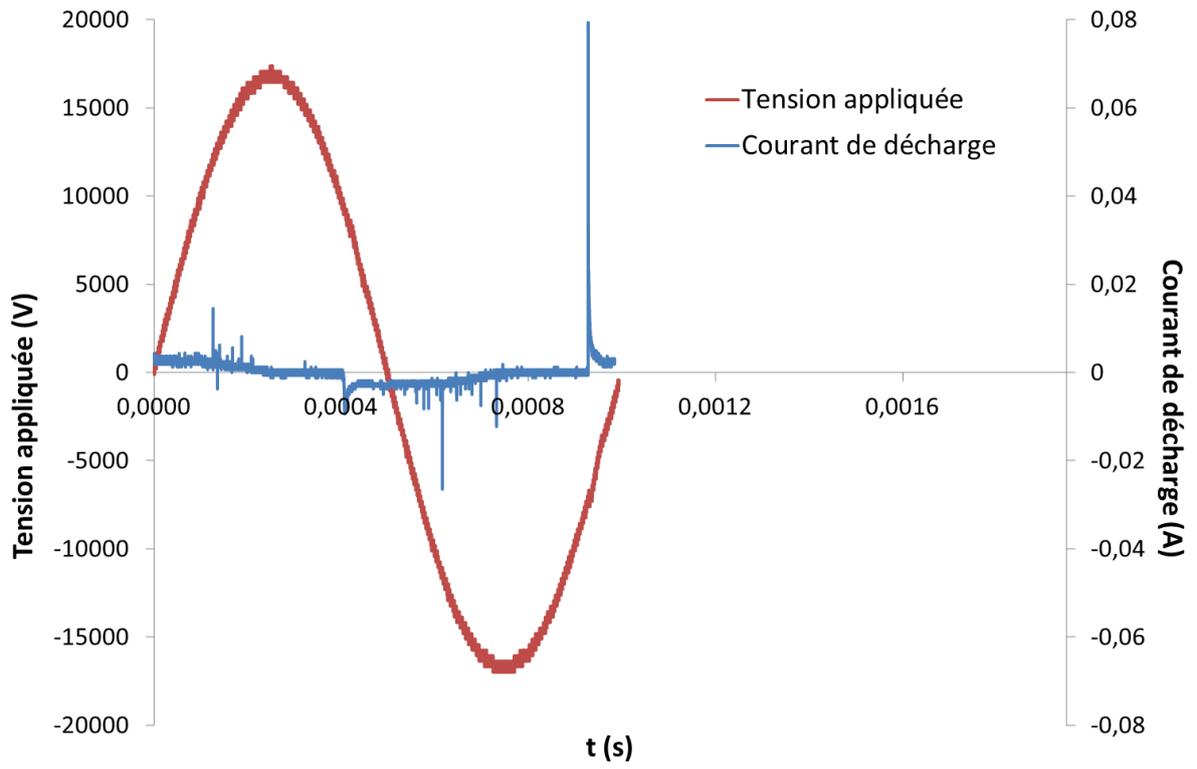
Captures d'écran décharges à 500 Hz





Captures d'écran décharges à 1000 Hz





ANNEXE 5

Code de resolution de l'équation de Fick sous Scilab

```

1 //Données initiales (S.I. units):
2 //c0... Concentration initiale en polluant (mol/m3)
3 //L... Ligne modélisée (m)
4 //t... Temps (s)
5 //Ex... Coefficient de dispersion (m2/s)
6
7 //Equation à résoudre... A.C(it)=B(it-1)
8
9 //Initialisation des paramètres
10 clear;
11 stacksize('max')
12
13 c0=1; //à compléter
14 L=350e-6; //à compléter
15
16 tpulse= 100e-9; //à compléter
17
18 dx= 1e-6 //pas de distance
19 dt= tpulse/500 //pas de temps
20
21 xi=0:dx:L; //xi (position) initialisation du vecteur
22 ixl=size(xi,"c"); //indice max position
23 ti=0:dt:tpulse; //ti (time) initialisation vecteur
24 itl= size(ti,"c"); //indice max temps
25 Ex=1e-6
26
27 //Boucle de D
28 C_D(1,:)= [0 0 0 0]
29 kl=10
30 for k=1:kl
31 ... Ex(k)=1e-6+(1e-4-1e-6)/(kl-1)*(k-1);
32 ... //création de la matrice
33 ... C_D(1,1)=Ex(k)
34
35 ... A=zeros(ixl,ixl); //initialisation de la matrice
36
37 ... for ix=2:ixl-1
38 ... A(ix,ix)= 1+2*Ex(k)*dt/(dx*dx); //coefficient diagonale centrale
39 ... A(ix,ix-1)=-Ex(k)*dt/(dx*dx); //coefficient diagonale bas
40 ... A(ix,ix+1)=-Ex(k)*dt/(dx*dx); //coefficient diagonale haute
41 ... end
42

```

```

43 -----//Conditions-aux-frontières-côté-gauche
44 ----- A(1,1)=-1; ---//..
45 ----- A(1,2)=0; ---//..
46 ----- B(1)=0; ---//..
47
48 -----//Conditions-aux-frontières-côté-droit-
49 ----- A(ixl,ixl)=-1; ---//..
50 ----- A(ixl,ixl-1)=-1 ; ---//..
51 ----- B(ixl)=0 ; -----//..
52
53 ----- invA=inv(A); ---//Inversion-matrice
54
55 ----- disp('%%-%-matrix-creation-and-inversion-finished');
56
57 -----//boucle-du-cycle
58 ----- C_avg(1)=1.
59
60 ----- for j=1:240
61 ----- disp('%%-%-calculating-for-j='+msprintf('%2i.',j))
62
63 -----//Calcul-boucle-de-temps
64
65 ----- C(1:ixl,1:itl-1:itl)=C_avg(j); ---//Initialisation-concentrations
66 ----- for it =2:itl
67 ----- B= C(:,it-1);
68 -----//B-Conditions-aux-frontières
69 ----- B(1)=0; -----//à-compléter
70 ----- B(ixl)=0; -----//à-compléter
71
72 ----- C(:,it)=invA*B; ---//Résolution-équation
73 ----- end
74 -----//Intégration
75 ----- C_avg(j+1)=0.0
76 ----- for ix=1:ixl-1
77 ----- C_avg(j+1)=C_avg(j+1)+(C(ix,itl)+C(ix+1,itl))/2.*dx
78 ----- end
79 ----- C_avg(j+1)=C_avg(j+1)/L
80
81 ---end
82 --- C_D(k,2)=C_avg(57)
83 --- C_D(k,3)=C_avg(116)
84 --- C_D(k,4)=C_avg(241)
85 end
86 disp('%%-%-calculation-finished');
87
88
89 //Tracer-solutions
90 clf;
91
92 plot2d(Ex(:),C_D(:,2))
93 plot2d(Ex(:),C_D(:,3))
94 plot2d(Ex(:),C_D(:,4))

```


Diane GUMUCHIAN

Développement et étude d'un procédé d'oxydation avancée de traitement de l'eau pour composés organiques résistants par couplage plasma/catalyse

Résumé

Ce travail de thèse a permis le développement d'un procédé de traitement de l'eau par couplage plasma/catalyse.

Les traitements plasma ont été réalisés dans deux réacteurs différents : un réacteur pointe/plan et un réacteur dynamique. Ces deux réacteurs autorisent un contrôle de l'atmosphère gazeuse du traitement. La faisabilité de la dégradation d'acide acétique a été prouvée. Certains paramètres de traitement en réacteur pointe/plan (gaz de traitement, du débit gazeux et de la fréquence de la décharge) et dynamique (débit de recirculation de phase liquide, concentration du polluant et puissance injectée) ont été étudiés.

Une modélisation du procédé en utilisant les logiciels Comsol Multiphysics et Scilab a été menée. Grâce à elle, la manière dont les espèces actives (essentiellement les radicaux hydroxyles) sont apportées à la solution a été mise en évidence.

Une poudre de catalyseur de Co_3O_4 a été étudiée dans le but de coupler le traitement plasma avec un traitement catalytique. Pour cela, des manipulations d'ozonation catalytique ont été entreprises. Elles ont mis en exergue l'efficacité du catalyseur pour la décomposition de polluants.

Finalement, le couplage plasma/catalyse a présenté des résultats encourageants, puisqu'une amélioration de la décomposition des polluants a été observée.

Les points d'amélioration peuvent consister à optimiser la quantité et la forme des électrodes haute tension utilisées (électrodes en parallèle, de géométrie plane, etc.). Le dépôt de catalyseur en couche mince sur l'électrode de masse par la technique PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) devra être réalisé.

Abstract

This work enabled the development of a method of water treatment by plasma/catalysis coupling.

The plasma treatments were carried out in two different reactors: a point/plane reactor and a dynamic reactor. Both reactors allow to control the gas atmosphere of the treatment. The feasibility of the degradation of acetic acid has been proven. Some processing parameters in the point/plane reactor (treatment gas, gas flow rate and frequency of discharge) and the dynamic reactor (liquid phase flow, concentration of the pollutant and injected power) were studied.

A modeling of the process using Comsol Multiphysics and Scilab softwares was conducted. It was possible to observe the importance of the way active species (mainly hydroxyl radicals) are brought to the solution.

A Co_3O_4 powder catalyst was studied in order to couple the plasma treatment with a catalytic treatment. Thus, manipulations of catalytic ozonation were conducted. They highlighted the efficiency of the catalyst for the decomposition of pollutants.

Finally, the plasma/catalysis coupling produced promising results, since it improved the decomposition of pollutants.

Possible improvements of the process could be to maximize the amount of high voltage electrodes and to redesign their shape (electrodes in parallel, plane geometry, etc.). Depositing a thin layer of catalyst on the grounded electrode by PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) technique has to be performed.