



**HAL**  
open science

# Contribution à l'étude du traitement de résidus médicamenteux dans les milieux aqueux par plasmas non thermiques. Application au paracétamol et à l'ésoméprazole

Yasmine Baloul

► **To cite this version:**

Yasmine Baloul. Contribution à l'étude du traitement de résidus médicamenteux dans les milieux aqueux par plasmas non thermiques. Application au paracétamol et à l'ésoméprazole. Autre. Université d'Orléans, 2018. Français. NNT : 2018ORLE2008 . tel-01975687

**HAL Id: tel-01975687**

**<https://theses.hal.science/tel-01975687>**

Submitted on 9 Jan 2019

**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.

**ÉCOLE DOCTORALE**  
**ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS**

Groupe de Recherche sur l'Energétique des Milieux Ionisés

**THÈSE**

Présentée par :

**Yasmine BALOUL**

Soutenue le : 30 janvier 2018

Pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Génie de procédés

**Contribution à l'étude du traitement de  
résidus médicamenteux dans les milieux  
aqueux par plasmas non thermiques.  
Application au paracétamol et à  
l'ésoméprazole**

**THÈSE** dirigée par :

**Dunpin HONG**  
**Olivier AUBRY**

Professeur des Universités, Université d'Orléans  
Maitre de conférences (HDR), Université d'Orléans

---

**MEMBRES DU JURY :**

- **Antoine ROUSSEAU**
- **Stéphanie OGNIER**
- **Monica MAGUREANU**
- **Catherine BATIOU-DUPEYRAT**
- **Dunpin HONG**
- **Olivier AUBRY**
- **Benoît MAUNIT**

Directeur de recherche au CNRS, Rapporteur  
Maitre de conférences (HDR), UPMC, Rapporteur  
Chercheuse, INFLPR, Romania  
Professeur des Universités, Université de Poitiers  
Professeur des Universités, Université d'Orléans  
Maitre de conférences (HDR), Université d'Orléans  
Professeur des Universités, Université d'Orléans



## Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier M<sup>r</sup> Olivier Aubry et M<sup>r</sup> Dunpin Hong, qui m'ont donné l'opportunité de réaliser ces travaux 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 trois années. Je leur suis très reconnaissante du temps qu'ils m'ont accordé et des nombreuses discussions qui ont servi à me guider au cours de ces trois années de doctorat.

Je remercie également très sincèrement Hervé Rabat pour ses nombreux conseils avisés, sa disponibilité et sa gentillesse.

Je souhaite exprimer ici toute ma gratitude à Benoit Maunit et Cyril Colas, pour m'avoir accueilli à l'ICOA, accordé leur confiance et offert l'opportunité d'assurer mon doctorat en collaboration avec eux. Je leur suis également reconnaissant d'avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires pour assurer le bon déroulement de ce projet de recherche.

Je tiens aussi à remercier Chantal Leborgne, directrice du Laboratoire GREMI, de m'avoir accueilli dans ce laboratoire de recherche afin d'y préparer mon doctorat et d'avoir mis à ma disposition les moyens matériels nécessaire à l'aboutissement de ce travail de recherche.

Merci à Stéphanie Ognier et Antoine Rousseau d'avoir accepté de rapporter ce travail, ainsi qu'à Monica Magureanu, et Catherine Batiot-Dupeyrat d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Merci à tous les doctorants et post-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 : Mes deux sœurs de cœur Sotheara et Safa, ainsi que Cédric, Xavier et Audoin, vincent.

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 : Ibrahim, Fatou, Abderrazak, et Mariem.

Merci au personnel du Gremi et de l'ICOA que j'ai côtoyé durant ma thèse, pour leur serviabilité, leur disponibilité, leur gentillesse et leur soutien : Sylvie, Corinne, Fouzia, Denis et Sophie.

Merci au deux stagiaires Marie et Anes avec qui j'ai pu travailler ou que j'ai eu la chance d'encadrer au cours de cette thèse.

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.

Je tiens à remercier mes parents, loin de moi, mais très présents par leurs pensées et leurs vifs encouragements. Je vous suis très reconnaissant et je ne saurai vous rendre ce que vous m'avez donné, merci pour tout et que Dieu vous garde pour nous. Je remercie également ma Grand-mère, mes Sœurs et mon Petit Frère, pour leur soutien et leur présence tout au long de ma thèse. Merci à mes deux meilleures amies Katia et Nadia. Merci à mes beaux-parents qui ont été très présents pour moi, et pour leur grande bienveillance.

Enfin, je ne pourrais jamais assez remercier mon époux Latamen- ma moitié-pour sa patience et son soutien. Fidèle et indéfectible, même après des longues journées difficiles, tu trouveras ici le témoignage de ma profonde reconnaissance et de mon amour infini.

## Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Etude bibliographique .....	4
I.1. La pollution de l'eau .....	4
I.1.1. Les polluants émergents .....	5
I.1.2. Les résidus médicamenteux .....	6
I.2. Les procédés d'oxydation avancée (POA).....	9
I.2.2. Les POA utilisés pour la dégradation des résidus médicamenteux.....	11
I.2.2.1. Les procédés d'ozonation .....	11
I.2.2.2. La photo-catalyse.....	13
I.2.2.3. Le procédé Fenton .....	15
I.2.2.4. Le procédé photochimique H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV .....	16
I.2.2.5. Les procédés électrochimiques .....	17
I.2.2.6. Les procédés sono-chimiques .....	18
I.2.2.7. Les procédés plasmas .....	19
I.3. Les plasmas non-thermiques pour le traitement des résidus médicamenteux .....	21
I.3.1. Les généralités.....	21
I.3.1.1. Le claquage à pression atmosphérique et les streamers.....	23
I.3.1.2. La Décharge Couronne .....	24
I.3.1.3. La Décharge à Barrières Diélectriques (DBD) .....	24
I.3.2. Intérêt des plasmas pour le traitement du liquide.....	25
I.3.3. Les espèces réactives produites par des décharges électriques en phase gazeuse au-dessus du liquide.....	27
I.3.4. Paramètres influençant l'efficacité des traitements.....	31
I.3.4.1. Effet de la haute tension .....	31
I.3.4.2. Effet de la distance inter-électrode .....	31
I.3.4.3. Effet de la conductivité.....	32
I.3.4.4. Effet de la nature et du débit du gaz .....	33
I.3.5. Les travaux sur les plasmas utilisés pour le traitement des résidus médicamenteux ..	34
I.3.5.1. Traitements des solutions en mode statique .....	35
I.3.5.2. Traitement des solutions en écoulement.....	37
I.4. Conclusion du chapitre I.....	41
Chapitre II : Dispositifs expérimentaux .....	42
II.1. Réacteurs et alimentations électriques utilisés .....	42

II.1.1. Réacteurs avec les décharges électriques en contact direct avec le liquide .....	42
II.1.1.1. Réacteur mono-pointe .....	43
II.1.1.2. Réacteur multi-pointe .....	45
II.1.2. Réacteur en post-décharge .....	48
II.2. Calcul de puissance par la méthode de Lissajous .....	49
II.3. Caractérisation physique de la décharge .....	50
II.3.1. Caractérisation par imagerie .....	50
II.3.2. Caractérisation spectroscopique (Spectroscopie d'émission optique).....	51
II.3.3. Etudes préliminaires pour la caractérisation de la décharge .....	54
II.3.3.1. Imagerie par caméra ICCD.....	55
II.3.3.2. Spectroscopie d'émission optique (SEO).....	56
II.3.4. Types de régime de décharge observés.....	58
II.3.5. Détermination de la température rotationnelle.....	60
II.4. Analyses physico-chimiques .....	61
II.4.1. Analyses physico-chimiques de la phase liquide.....	61
II.4.1.1. pH-métrie et conductivité.....	61
II.4.1.2. Spectroscopie d'absorption optique .....	61
II.4.1.3. Mesure du Carbone Total, Carbone Inorganique et Carbone Organique Total ..	63
II.4.1.4. Mesures des nitrites, nitrates, peroxyde d'hydrogène .....	65
II.4.1.5. Spectrométrie de masse .....	66
II.4.1.5.1 La spectrométrie de masse à Haute Résolution (HRMS) .....	66
II.4.1.5.2. Mode opératoire utilisé pour l'analyse des produits de dégradation par HRMS .....	68
II.4.1.6. Spectrométrie de masse en tandem (MS <sup>2</sup> ).....	69
II.4.1.7. Chromatographie liquide Haute Pression couplée à la spectrométrie de masse (HPLC-qTOF/MS) .....	69
II.4.2. Analyses chimiques de la phase gazeuse au niveau du réacteur-Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) .....	70
II.5. Conclusion du chapitre II .....	73
Chapitre III : Traitement du paracétamol par réacteurs plasma non thermique.....	75
III.1. Traitement <i>in-situ</i> d'une solution de paracétamol.....	75
III.1.1. Caractéristiques du paracétamol .....	75
III.1.2. Traitement d'une solution de paracétamol avec le réacteur multi-pointes.....	76
III.1.2.1. Suivi de la dégradation du paracétamol .....	76
III.1.2.2. Quantification du paracétamol par HRMS .....	79
III.1.2.3. Analyses physicochimiques de la solution traitée.....	81

III.1.2.3.1. pH et conductivité .....	81
III.1.2.3.2. Mesure des nitrites, nitrates et peroxyde d'hydrogène.....	83
III.1.2.3.3. Mesure du Carbone organique Totale (COT).....	84
III.1.3. Identification des produits de dégradation.....	85
III.1.3.1. Analyses par HRMS .....	85
III.1.3.2. Analyses par HPLC-qTOF/MS .....	88
III.1.3.3. Validation de la liste des produits de dégradation.....	90
III.1.3.4. Evolution des produits de dégradation et chemins réactionnels.....	91
III.2. Origine de la présence des acides carboxyliques après traitement – Chemin réactionnel .....	93
III.2.1. Analyses par spectrométrie de masse en tandem MS <sup>2</sup> .....	93
III.2.2. Utilisation de paracétamol marqué .....	95
III.2.2.1. Traitement du paracétamol marqué au deutérium ( <sup>2</sup> H).....	95
III.2.2.2. Traitement du paracétamol marqué au carbone 13 ( <sup>13</sup> C).....	97
III.2.2.3. Traitement du paracétamol marqué au carbone 13, et à l'azote 15 ( <sup>13</sup> C <sub>2</sub> , <sup>15</sup> N) 100	
III.3. Influence des paramètres opératoires sur le traitement du paracétamol par PNT .....	103
III.3.1. Influence de la concentration.....	103
III.3.2. Influence de la distance électrode-surface du liquide.....	108
III.3.3. Influence du gaz injecté .....	110
III.3.4. Influence du débit de gaz.....	116
III.3.5. Influence des paramètres électriques .....	117
III.3.5.1. Influence de la fréquence .....	117
III.3.5.2. Influence de la haute tension.....	119
III.3.6. Influence de la nature de l'eau utilisée .....	119
III.3.7. Influence de la configuration du réacteur .....	122
III.4. Conclusion du chapitre III.....	128
Chapitre IV : Traitement de l'ésoméprazole par réacteur plasma non thermique .....	131
IV.1. Traitement d'une solution d'ésoméprazole par réacteur plasma non thermique .....	131
IV.1.1. Caractéristiques de l'ésoméprazole .....	131
IV.1.2. Traitement d'une solution aqueuse d'ésoméprazole avec le réacteur multi-pointes .....	131
IV.1.2.1. Suivi de la dégradation d'ésoméprazole .....	131
IV.1.2.2. Quantification de l'ésoméprazole par HRMS.....	134
IV.1.2.3. Analyses physicochimiques de la solution traitée .....	136
IV.1.2.3.1. pH et conductivité .....	136
IV.1.2.3.2. Mesure des nitrites, nitrates et peroxyde d'hydrogène .....	137



IV.1.2.4. Analyses des produits de dégradation par HRMS .....	138
IV.2. Influence des paramètres expérimentaux sur le traitement de l'ésoméprazole.....	141
IV.2.1. Influence de la nature du gaz injecté .....	141
IV.2.2. Influence de la nature de l'eau .....	146
IV.2.3. Influence de l'alimentation électrique .....	148
Résumé des résultats obtenus pour les deux d'alimentations électriques .....	152
IV.3. Conclusion du chapitre IV .....	153
Conclusion générale et perspectives .....	153
Références bibliographiques .....	157
Annexes .....	164

## Liste des tableaux

Tableau I. 1. Mécanismes de formation d'espèces oxydantes par quelques POA [26].	10
Tableau I. 2. Potentiels d'oxydation de différentes espèces oxydantes	11
Tableau I. 3. Principaux avantages et inconvénients de différents POA	20
Tableau I. 4. Principales caractéristiques pour les plasmas thermiques et non thermiques. (i) Ions, (e) électron, (n) neutre. * pour le cas simple : seulement des ions ionisés une seule fois et pas d'ions négatifs	22
Tableau I. 5. Différents traitements avec des réacteurs en mode statique et en écoulement.	39
Tableau III. 1. Paramètres opératoire du traitement d'une solution de paracétamol par plasma.	76
Tableau III. 2. Estimation des surestimations sur les concentrations mesurées par absorption UV.	81
Tableau III. 3. Les principaux produits de dégradation du paracétamol obtenu après 60 min de traitement.	87
Tableau III. 4. Produits de dégradation du paracétamol en mode positif ainsi que le nombre de fragments correspondants à chacun.	90
Tableau III. 5. Liste de produits de dégradation marqués au deutérium.	97
Tableau III. 6. Liste des acides carboxyliques marqués ou non au carbone 13.	99
Tableau III. 7. Valeur du pH, conductivité de la solution de paracétamol à t=0.	104
Tableau III. 8. pH, conductivité (10% d'erreur), concentration en nitrites, nitrates, peroxydes d'hydrogène et pourcentage de TOC éliminé d'une solution du paracétamol après 60 min de traitement, pour différentes concentrations initiales.	106
Tableau III. 9. Tensions utilisées et puissances consommées au cours du traitement en fonction de la nature du gaz injecté.	111
Tableau III. 10. pH, conductivité, nitrites, nitrates, peroxydes d'hydrogène, et le pourcentage de TOC éliminé après 1h de traitement de la solution de paracétamol en fonction de trois gaz plasmagènes (débit de gaz 100 sccm).	115
Tableau III. 11. Comparaison entre les analyses physicochimiques des deux solutions préparées respectivement avec de l'eau pure et de l'eau du robinet après 60 min de traitement. Distance surface liquide-électrode : 5 mm ; V= 40 mL; f= 500 Hz ; Débit de gaz 100 sccm d'air.	121
Tableau III. 12. Comparaison des résultats entre les analyses physicochimiques d'une solution de paracétamol préparée avec une eau pure initialement à 50 mg.L <sup>-1</sup> traitées avec le réacteur multi-pointes et fil-cylindre. V= 40 mL ; Débit de gaz 100 sccm d'air.	126
Tableau IV. 1. Paramètres opératoire du traitement d'une solution d'ésoméprazole par plasma.	132
Tableau IV. 2. Estimation des surestimations sur les concentrations mesurées par absorption UV.	136
Tableau IV. 3. Les différents acides carboxyliques retrouvés parmi les produits de dégradation de l'ésoméprazole.	139
Tableau IV. 4. Liste des produits de dégradation de l'ésoméprazole en ESI positif et négatif	140
Tableau IV. 5. Tensions utilisées et puissances consommées au cours du traitement pour les quatre différents mélanges de gaz	141

Tableau IV. 6. Caractéristiques physicochimiques de la solution d'ésoméprazole à t= 0 min et traitée après 60 minutes en fonction du gaz injecté en mode alternatif. Distance surface liquide-électrode : 5 mm ; V= 40 mL; f= 500 Hz ; Débit de gaz 100 sccm d'air.....	144
Tableau IV. 7. Comparaison entre les différents produits de dégradation de la solution d'ésoméprazole traitée en fonction du gaz injecté. ....	145
Tableau IV. 8. Caractéristiques physicochimiques de la solution d'ésoméprazole traitée en eau pure et eau du robinet avec un signal HT alternatif. Distance surface liquide-électrode : 5 mm ; V= 40 mL; f= 500 Hz ; 100% air. ....	148
Tableau IV. 9. Paramètres opératoire du traitement d'une solution d'ésoméprazole par plasma. ....	148
Tableau IV. 10. Caractéristiques physicochimiques de la solution d'ésoméprazole préparée avec une eau pure et traitée après 60 minutes de traitement avec différents gaz injectés en mode impulsionnel. Distance surface liquide-électrode : 1 mm ; V= 40 mL; f= 50 Hz ; Débit de gaz 100 sccm.....	151
Tableau IV. 11. Tensions et distances électrode-surfaces du liquide et puissances consommées utilisées au cours du traitement pour les trois différents mélanges de gaz. V= 40 mL; C <sub>0</sub> = 33 mg.L <sup>-1</sup> ; Débit de gaz 100 sccm.....	153

## Liste des figures

Figure I. 1. Les différentes sources de pollution dans l'eau [1].	5
Figure I. 2. Concentration de certains résidus médicamenteux à l'entrée et sortie des STEP, ainsi que dans les lacs [12].	7
Figure I. 3. Les principaux biais de rejets des polluants émergents [13].	8
Figure I. 4. Ensemble des procédés d'oxydation avancée.	9
Figure I. 5. Caractéristiques courant-tension de différents types de décharges en phase gazeuse [89].	23
Figure I. 6. Mécanisme de déclenchement de la décharge streamer [89].	24
Figure I. 7. Les différentes configurations géométriques d'une DBD.	25
Figure I. 8. Configurations typiques d'électrodes pour deux types de décharges dans et en contact avec le liquide. (a) décharge en contact direct avec le liquide (b) décharge en phase gazeuse en contact avec le liquide [82].	26
Figure I. 9. Schéma du procédé expérimental en configuration DBD [93].	26
Figure I. 10. Schéma des différents processus chimiques induits par le plasma d'air dans l'eau [94].	27
Figure I. 11. Réactions possibles des espèces secondaires dans l'eau par les interactions plasma/gaz/liquide [96].	30
Figure I. 12. Les transferts les plus importants se produisant à l'interface plasma/gaz liquide [99].	30
Figure II. 1. Montage expérimental du réacteur mono-pointe.	43
Figure II. 2. Schéma du réacteur mono-pointe.	44
Figure II. 3. Photographie de l'amplificateur Trek <sup>®</sup> 20/20C.	44
Figure II. 4. a) photographie du réacteur multi-pointe. b) Schéma du réacteur multi-pointes	45
Figure II. 5. Signaux courant-tension typiques $U_{pp}=14$ kV, $f=500$ Hz, 100 sccm d'air, distance électrode-surface du liquide 5mm, en régime streamer a) en signal carré ; b) en signal sinusoïdal	46
Figure II. 6. Photographies de l'alimentation impulsionnelle et de ses composants.	47
Figure II. 7. Signaux typiques courant-tension générés par l'alimentation impulsionnelle $U=7$ kV, $f=1$ kHz, distance électrode-surface du liquide= 1 mm, Durée de pulse 20 $\mu$ s.	47
Figure II. 8. Schéma du réacteur fil-cylindre.	48
Figure II. 9. Schéma du dispositif expérimental du traitement avec le réacteur post-décharge.	49
Figure II. 10. a) Schéma du montage électrique. b) Cycle charge-tension (figure de Lissajous) obtenu lors du traitement d'une solution de paracétamol $U_{pp}=10,8$ kV, $f=500$ Hz.	49
Figure II. 11. a) Schéma expérimental pour les mesures d'imagerie ICCD [49], b) Photographie du montage pour les mesures d'imagerie, c) photographie de la décharge en mode alternatif, $U_{pp}=13,6$ kV, $f=500$ Hz, distance électrode-surface du liquide= 5mm.	51
Figure II. 12. Schéma du principe de la spectroscopie d'émission optique.	52
Figure II. 13. Schéma du dispositif de diagnostic spectroscopique	52
Figure II. 14. a) Photographie des deux électrodes hautes tension. b) Photographie de l'électrode avec $d=0,4$ mm avec coupure nette.	54
Figure II. 15. Images des différentes décharges obtenues avec réacteur mono-pointe en fonction du diamètre des électrodes HT et du milieu gazeux. Distance liquide-électrode : 5 mm ; $f=2$ kHz ; $U_{pp}=13$ kV ; débit de gaz : 10 sccm.	55

Figure II. 16. Spectres d'émission optique (10k acquisitions, 600 traits.mm <sup>-1</sup> ) du plasma des bandes de OH <sup>•</sup> autour de $\lambda=308$ nm en fonction des diamètres internes des électrodes HT (0,4 et 0,61 mm) et du milieu gazeux. Distance surface liquide-électrode : 5 mm ; f= 2 kHz ; U <sub>pp</sub> = 14 kV ; Débit de gaz 10 sccm. ....	56
Figure II. 17. Images obtenues par caméra intensifiée des différents régimes de décharges. Diamètre interne des aiguille 0,4 mm ; distance pointe-surface du liquide 5 mm ; temps d'exposition 200 $\mu$ s. ....	58
Figure II. 18. a) Signaux courant-tension typiques en régime streamer (U <sub>pp</sub> = 8 kV, f = 2 kHz) ; b) en régime spark (U <sub>pp</sub> = 14 kV, f = 2 kHz). ....	59
Figure II. 19. Spectroscopie d'émission optique des bandes des radicaux OH <sup>•</sup> (10 k acquisitions) en fonction des régimes de décharges. Décharges réalisées dans l'air avec électrode D <sub>int</sub> = 0,4 mm ; Distance liquide-pointe : 5 mm ; f= 2 kHz ; U <sub>pp</sub> =5,6 kV (décharge couronne), 9,4 kV (décharge streamer) et 14,0 kV (décharge spark). ....	59
Figure II. 20. a) Spectres d'émission simulés et expérimentaux en régime spark U <sub>pp</sub> = 14 kV et b) en régime streamer U <sub>pp</sub> = 9,4 kV. Décharges réalisées dans l'air avec électrode D <sub>int</sub> = 0,4 mm ; distance liquide-pointe : 5 mm ; f= 2 kHz.....	60
Figure II. 21. Schéma de principe de l'absorption d'un échantillon liquide [114]. ....	62
Figure II. 22. Spectre expérimental d'absorption UV du a) paracétamol dans l'eau pure pour une concentration de 25 mg.L <sup>-1</sup> , b) l'ésoméprazole dans l'eau pure pour une concentration de 33 mg.L <sup>-1</sup> .....	62
Figure II. 23. a) Courbe d'étalonnage du paracétamol à $\lambda=243$ nm, b) Courbe d'étalonnage de l'ésoméprazole à $\lambda=302$ nm (nombre de répétition= 5). ....	63
Figure II. 24. Exemples de courbes d'étalonnage du a) carbone total et b) carbone inorganique en solution (nombre de répétition= 3). ....	65
Figure II. 25. Les différents composants d'un spectromètre de masse. ....	66
Figure II. 26. Photographies de la chaîne chromatographique en phase liquide couplée au spectromètre de masse maXis™ (Bruker®, Germany). ....	67
Figure II. 27. Principe d'un spectromètre IRTF [116]. ....	71
Figure II. 28. Photographie du spectromètre IRTF Thermo® IS10. ....	72
Figure II. 29. Spectre IRTF de la phase gazeuse d'une solution de paracétamol traitée le réacteur fil-cylindre avec 25 sccm d'air à U <sub>pp</sub> = 20 kV et 50 Hz.....	72
Figure II. 30. Courbe d'étalonnage pour la mesure de la concentration en ozone dans la phase gazeuse. ....	73
Figure III.1. Formule développée du paracétamol (C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub> ), M= 151,6 g.mol <sup>-1</sup> . ....	75
Figure III. 2. Spectres d'absorption UV de la solution de paracétamol préparée avec une eau pure pour différentes durées de traitement (la concentration de paracétamol est quantifiée grâce à l'absorption à $\lambda=243,9$ nm). Distance surface liquide-électrode = 5 mm ; V= 40 mL ; C <sub>0</sub> = 25 mg.L <sup>-1</sup> ; f= 500 Hz ; U <sub>pp</sub> = 10,8 kV ; Débit de gaz 100 sccm d'air. ....	77
Figure III. 3. Taux de conversion et rendement énergétique en fonction de la durée du traitement d'une solution paracétamol préparée avec une eau pure. Distance surface liquide-électrode = 5 mm ; V= 40 mL ; C <sub>0</sub> = 25 mg.L <sup>-1</sup> ; f= 500 Hz ; U <sub>pp</sub> = 10,8 kV ; P= 0,3 W ; Débit de gaz 100 sccm d'air. ....	78
Figure III.4. Courbes d'étalonnage du paracétamol par HRMS. ....	79
Figure III.5. Taux de conversion et rendement énergétique mesurés par HRMS d'une solution de paracétamol avec une eau pure en fonction du temps. Distance surface liquide-électrode = 5 mm ; V= 40 mL; f= 500 Hz ; U <sub>pp</sub> = 10,8 kV ; P= 0,3 W ; Débit de gaz 100 sccm d'air. . 80	

Figure III. 6. Mesures du pH et de la conductivité à t= 0 min et après 1h de traitement plasma de la solution de paracétamol préparée avec une eau pure. Distance électrode-liquide= 5 mm ; V= 40 mL; C <sub>0</sub> =25 mg.L <sup>-1</sup> ; f= 500 Hz ; U <sub>pp</sub> = 10,8 kV ; P= 0,3 W ; Débit de gaz 100 sccm d'air. ....	81
Figure III.7. Concentrations en NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , et H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> pour une solution de paracétamol non traitée et traitée par plasma pendant 1h. Distance surface liquide-électrode= 5 mm ; V= 40 mL; C <sub>0</sub> =25 mg.L <sup>-1</sup> ; f= 500 Hz ; U <sub>pp</sub> = 10,8 kV ; P= 0,3 W ; Débit de gaz 100 sccm d'air. ....	84
Figure III.8. Mesures du CT, CI et le COT de la solution initiale et de la solution traitée après 1h par PNT. Distance surface liquide-électrode = 5 mm ; V= 40 mL; C <sub>0</sub> =25 mg.L <sup>-1</sup> ; f= 500 Hz ; U <sub>pp</sub> = 10,8 kV ; P= 0,3 W ; Débit de gaz 100 sccm d'air.....	84
Figure III. 9. Exemple d'un spectre de masse haute résolution de la solution C <sub>0</sub> =25 mg.L <sup>-1</sup> de paracétamol préalablement traitée par PNT (Distance surface liquide-électrode : 5 mm ; V= 40 mL; f= 500 Hz ; U <sub>pp</sub> = 10,8 kV ; P= 0,3 W ; Débit de gaz 100 sccm d'air) en mode d'ionisation ESI négatif après 60 minutes de traitement: Pression du gaz de nébulisation (N <sub>2</sub> ) 0,6 bar, température du gaz de séchage (N <sub>2</sub> ) 180°C, tension du capillaire - 3400 V, mélange acétonitrile/eau 65/35. ....	86
Figure III. 10. Chromatographe HPLC-qTOF/MS de la solution de paracétamol après 60 min de traitement par PNT traitée sur un temps de 5 min. ....	88
Figure III. 11. Spectre HRMS de l'ion m/z 168,0566 en ESI positif. ....	89
Figure III. 12. Spectre de masse du paracétamol en mode ESI négatif après 60 minutes de traitement : □ produits de paracétamol ● paracétamol, et fragments de paracétamol issus de la source d'ionisation, ▲ espèces produits de l'impact du plasma dans le liquide. ....	91
Figure III. 13. Evolution de la formation des acides carboxyliques en fonction du temps.....	91
Figure III. 14. Evolution de la présence de certains produits de dégradation en fonction du temps .....	92
Figure III. 15. Formule semi-développée de a) l'acide 3-acétamidohexadi-2,4-ènedioïque et du b) tétrahydroxyphénylacétamide. ....	93
Figure III. 16. Spectre MS <sup>2</sup> en mode ESI négatif obtenu par isolement et fragmentation du pic m/z 198,0407. ....	94
Figure III. 17. Formule semi-développée du paracétamol marqué au deutérium C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> D <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> (m/z 155,08).....	95
Figure III. 18. Formule semi-développée de a) l'acide 3-acétamidohexadi-2,4-ènedioïque (m/z 201,0581) et du b) tétrahydroxyphénylacétamide (m/z 199,0465) marqués au deutérium .....	95
Figure III. 19. Spectre de masse en mode négatif d'une solution de paracétamol marqué au D <sub>4</sub> traitée pendant 60 min. ....	96
Figure III. 20. Formule semi-développée du paracétamol marqué au carbone 13.....	97
Figure III. 21. Formule semi-développée de a) l'acide 3-acétamidohexadi-2,4-ènedioïque, b) tétra-hydroxy-phényl-acétamide .....	98
Figure III. 22. Comparaison des deux spectres de masse en mode ESI négatif obtenu par traitement PNT d'une solution de paracétamol à 50 mg.L <sup>-1</sup> a) non marquée au <sup>13</sup> C et b) marquée au <sup>13</sup> C.....	98
Figure III. 23. Schéma d'obtention de l'acide 3-acétamidohexadi-2,4-ènedioïque et des acides carboxyliques. ....	100
Figure III. 24. Formule semi-développée du paracétamol marqué au <sup>15</sup> N et <sup>13</sup> C <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> <sup>*</sup> C <sub>2</sub> H <sub>9</sub> <sup>*</sup> NO <sub>2</sub> ) (m/z 154,14) *C = <sup>13</sup> C (99,6%), *N= <sup>15</sup> N (99,6%). ....	101

Figure III. 25. Comparaison des deux spectres de masse en mode ESI négatif obtenu par traitement PNT d'une solution de paracétamol à 50 mg.L <sup>-1</sup> a) non marquée et b) marquée au <sup>13</sup> C <sub>2</sub> , <sup>15</sup> N.....	101
Figure III. 26. Diagramme récapitulatif des différentes techniques utilisées pour l'identification des produits de dégradation.....	102
Figure III. 27. Spectres d'absorption UV en fonction des longueurs d'ondes et des concentration initiales en paracétamol à différents instants de traitement, a) 5 mg.L <sup>-1</sup> , b) 25 mg.L <sup>-1</sup> , c) 50 mg.L <sup>-1</sup> . Distance surface liquide-électrode : 5 mm ; V= 40 mL; f= 500 Hz ; U <sub>pp</sub> = 10,8 kV ; Débit d'air de 100 sccm. ....	105
Figure III. 28. a) Taux de conversion et b) rendement énergétique du traitement de la solution de paracétamol en fonction de la durée du traitement à différentes concentrations initiales en paracétamol. Distance surface liquide-électrode= 5 mm ; V= 40 mL; f= 500 Hz ; U <sub>pp</sub> = 10,8 kV ; Débit de gaz 100 sccm d'air. ....	105
Figure III. 29. Comparaison des aires des espèces dans la solution après 1h de traitement pour deux concentrations initialement à 25 et 50 mg.L <sup>-1</sup> en paracétamol. ....	108
Figure III. 30. Spectres d'absorption UV en fonction des longueurs d'ondes pour différentes distance électrode HT-liquide au cours d'une 1h de traitement C <sub>0</sub> =25 mg.L <sup>-1</sup> ; f= 500 Hz ; V= 40 mL, Débit d'air de 100 sccm. ....	109
Figure III. 31. a) Taux de conversion et b) rendement énergétiques en fonction du temps à différentes distance électrode-surface du liquide calculés à l'aide des spectres d'absorption UV, V= 40 mL; f= 500 Hz ; Débit d'air 100 sccm d'air.....	110
Figure III. 32. Spectres d'absorption UV de la solution traitée pour différents mélanges de gaz ne contenant pas de l'oxygène au cours d'une 1h de traitement, a) 100 sccm d'azote, et b) 100 sccm d'argon. Distance surface liquide-électrode : 5 mm ; f= 500 Hz ; V=40 mL, C <sub>0</sub> =25 mg.L <sup>-1</sup> .....	111
Figure III. 33. Spectres d'absorption UV du paracétamol pour différents mélanges de gaz contenant de l'oxygène en fonction des longueurs d'ondes au cours d'une 1h de traitement. Distance surface liquide-électrode : 5 mm ; f= 500 Hz ; V=40 mL, C <sub>0</sub> =25 mg.L <sup>-1</sup> .....	112
Figure III. 34. a) Taux de conversion et b) rendements énergétiques du traitement du paracétamol avec 100% d'air (U <sub>pp</sub> = 10,8 kV), 10% air + 90% Ar (U <sub>pp</sub> = 7,2 kV), et 10% O <sub>2</sub> + 90% Ar (U <sub>pp</sub> = 8 kV) calculés à l'aide des spectres d'absorption UV. Distance surface liquide-électrode : 5 mm ; C <sub>0</sub> =25 mg.L <sup>-1</sup> ; V= 40 mL; f= 500 Hz.....	113
Figure III. 35. Aires des acides carboxyliques dans les solutions de paracétamol initialement à 25 mg.L <sup>-1</sup> traitées pendant 60 min en fonction du gaz plasmagène. Distance surface liquide-électrode : 5 mm ; V= 40 mL; f= 500 Hz.....	116
Figure III. 36. a) Taux de conversion et b) rendements énergétiques du traitement du paracétamol en fonction du débit d'air injecté calculés à l'aide de la loi de Beer-Lambert. Distance surface liquide-électrode= 5 mm ; C <sub>0</sub> =25 mg.L <sup>-1</sup> ; V= 40 mL; f= 500 Hz ; U <sub>pp</sub> = 9 kV. ....	117
Figure III. 37. Spectres d'absorption UV du traitement du paracétamol en fonction des longueurs d'ondes pour différents fréquences. Distance surface liquide-électrode : 5 mm ; 100 sccm d'air ; (f= 500 Hz P= 0,3 W, f=900 Hz P= 0,45 W, f= 1300 Hz P= 0,5 W) ; V=40 mL, C <sub>0</sub> =25 mg.L <sup>-1</sup> .....	118
Figure III. 38. a) Taux de conversion et b) rendements énergétiques du traitement du paracétamol avec différentes fréquences. Distance surface liquide-électrode : 5 mm ; C <sub>0</sub> =25 mg.L <sup>-1</sup> ; V= 40 mL; 100 sccm d'air. ....	118

Figure III. 39. a) Taux de conversion et b) rendements énergétiques du traitement du paracétamol en fonction de différentes tensions appliquées, calculés à l'aide des spectres d'absorption UV. Distance surface liquide-électrode= 5 mm ; $C_0=25 \text{ mg.L}^{-1}$ ; $V= 40 \text{ mL}$ ; $f= 500 \text{ Hz}$ . .....	119
Figure III. 40. Taux de conversion et rendements énergétique du traitement d'une solution de paracétamol préparée avec l'eau du robinet en fonction du temps calculé à l'aide des spectres d'absorption UV. Distance surface liquide-électrode : 5 mm ; $C_0=25 \text{ mg.L}^{-1}$ ; $V= 40 \text{ mL}$ ; $f= 500 \text{ Hz}$ ; $U_{pp} =13,6 \text{ kV}$ , $P= 0,86 \text{ W}$ . .....	120
Figure III. 41. Spectres d'absorption UV de la solution initiale et après 60 minutes de traitement avec le réacteur fil-cylindre en fonction des longueurs d'ondes au cours d'une 1h de traitement, $f= 50 \text{ Hz}$ ; $U_{pp}= 20 \text{ kV}$ , $V=40 \text{ mL}$ , $C_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$ , 25 sccm d'air. ....	123
Figure III. 42. Evolution de la concentration de l'ozone désorbé de a) l'eau, b) une solution de paracétamol en fonction du temps pour deux débits d'air pendant 1h. $V= 40 \text{ mL}$ ; $f= 50 \text{ Hz}$ (et sinusoïdal) ; $U_{pp} = 20 \text{ kV}$ ; $P= 0,2 \text{ W}$ . .....	124
Figure III. 43. Evolution de la concentration de l'ozone consommé en fonction du temps pour deux débits d'air pour le traitement d'une solution de paracétamol traitée par plasma pendant 1h. $V= 40 \text{ mL}$ ; $f= 50 \text{ Hz}$ (et sinusoïdal) ; $U_{pp} = 20 \text{ kV}$ ; $P= 0,2 \text{ W}$ . .....	124
Figure III. 44. Comparaison des concentrations entre les produits de dégradation obtenu avec le réacteur multi-pointe et fil-cylindre au bout d'une heure de traitement. ....	127
Figure IV. 1. Formule semi-développée de l'ésoméprazole ( $C_{17}H_{19}N_3O_3S$ ). .....	131
Figure IV. 2. Spectres d'absorption UV de l'ésoméprazole dont la concentration a été estimée grâce à l'absorbance à $\lambda= 302 \text{ nm}$ . Distance surface liquide-électrode : 5 mm ; $V= 40 \text{ mL}$ ; $f= 500 \text{ Hz}$ ; $U_{pp}= 10,8 \text{ kV}$ ; $C_0= 33 \text{ mg.L}^{-1}$ ; Débit de gaz 100 sccm d'air. ....	132
Figure IV. 3. Taux de conversion de l'ésoméprazole et son rendement énergétique en fonction de la durée du traitement. Distance surface liquide-électrode : 5 mm ; $V= 40 \text{ mL}$ ; $f= 500 \text{ Hz}$ ; $U_{pp} = 10,8 \text{ kV}$ ; $P= 0,12 \text{ W}$ ; $C_0=33 \text{ mg.L}^{-1}$ ; Débit de gaz 100 sccm d'air. ....	133
Figure IV. 4. Courbes d'étalonnage de l'ésoméprazole par HRMS. ....	134
Figure IV. 5. Taux de conversion et rendement énergétique de l'ésoméprazole préparée avec une eau pure, calculés à partir des concentrations déterminées par HRMS en fonction de la durée du traitement. Distance surface liquide-électrode= 5 mm ; $C_0= 33 \text{ mg.L}^{-1}$ ; $V= 40 \text{ mL}$ ; $f= 500 \text{ Hz}$ ; $U_{pp} = 10,8 \text{ kV}$ ; $P= 0,12 \text{ W}$ ; Débit de gaz 100 sccm d'air. ....	135
Figure IV. 6. pH et la conductivité de la solution avant et après traitement PNT. Distance surface liquide-électrode= 5 mm ; $C_0= 33 \text{ mg.L}^{-1}$ ; $V= 40 \text{ mL}$ ; $f= 500 \text{ Hz}$ ; $U_{pp} = 10,8 \text{ kV}$ ; $P= 0,12 \text{ W}$ ; Débit de gaz 100 sccm d'air. ....	136
Figure IV. 7. Comparaison des concentrations en $\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , et $\text{H}_2\text{O}_2$ dans les solutions de l'ésoméprazole non traitée et traitée par plasma pendant 1h. Distance surface liquide-électrode : 5 mm ; $V= 40 \text{ mL}$ ; $f= 500 \text{ Hz}$ ; $U_{pp} = 10,8 \text{ kV}$ ; $P= 0,12 \text{ W}$ ; Débit de gaz 100 sccm d'air. ....	138
Figure IV. 8. Spectre de masse de la solution d'ésoméprazole en mode ESI négatif traitée par PNT après 60 minutes de traitement: $\square$ produits de l'ésoméprazole $\bullet$ ésoméprazole, et fragments de l'ésoméprazole produits dans la source d'ionisation, $\blacktriangle$ espèces produits de l'impact du plasma dans le liquide. ....	138
Figure IV. 9. Spectres d'absorption UV de l'ésoméprazole avec a) 100% air (10 kV), b) 10% air + 90% Ar (7,2 kV), c) 10 % $\text{O}_2$ + 90 % Ar (8 kV), et d) 100 sccm d'argon humide (7,6 kV) en fonction des longueurs d'ondes au cours d'une 1h de traitement. Distance surface liquide-électrode : 5 mm ; $f= 500 \text{ Hz}$ ; $V=40 \text{ mL}$ , $C_0= 33 \text{ mg.L}^{-1}$ . ....	142



Figure IV. 10. a) Taux de conversion et b) rendements énergétiques du traitement de l'ésoméprazole avec différentes compositions de gaz injecté calculés à l'aide de la HRMS. Distance surface liquide-électrode : 5 mm ; $C_0 = 33 \text{ mg.L}^{-1}$ ; $V = 40 \text{ mL}$ ; $f = 500 \text{ Hz}$ .....	143
Figure IV. 11. Spectre d'absorption UV de la solution d'ésoméprazole préparée avec l'eau du robinet pour différents temps de traitement en mode alternatif. Distance surface liquide-électrode 5 mm ; $f = 500 \text{ KHz}$ ; $V = 40 \text{ mL}$ , $C_0 = 33 \text{ mg.L}^{-1}$ , 100% air $U = 13,8 \text{ kV}$ .....	146
Figure IV. 12. Taux de conversion de l'ésoméprazole et son rendement énergétique en fonction du temps. Distance surface liquide-électrode 5 mm ; $f = 500 \text{ KHz}$ ; $V = 40 \text{ mL}$ , $C_0 = 33 \text{ mg.L}^{-1}$ , 100% air $U_{pp} = 13,8 \text{ kV}$ .....	147
Figure IV. 13. Spectre d'absorption UV de la solution d'ésoméprazole traitée en mode impulsionnel pour différents temps de traitement. Distance surface liquide-électrode 1 mm ; $f = 1 \text{ KHz}$ ; $V = 40 \text{ mL}$ , $C_0 = 33 \text{ mg.L}^{-1}$ , a) 100% air. $U = 13,8 \text{ kV}$ , b) 10% air + 90% Ar. $U = 11,4 \text{ kV}$ , c) 10% $\text{O}_2 + 90\% \text{ Ar}$ . $U = 11,4 \text{ kV}$ , d) Ar humide. $U = 12 \text{ kV}$ .....	149
Figure IV. 14. Evolution du a) taux de conversion et b) rendement énergétique de l'ésoméprazole préparée avec un eau pure en fonction de la durée du traitement avec alimentation HT impulsionnelle. Distance surface liquide-électrode 1 mm ; $f = 1 \text{ kHz}$ ; $V = 40 \text{ mL}$ , $C_0 = 33 \text{ mg.L}^{-1}$ , 100% air $U = 6,8 \text{ kV}$ , 10% air+90% Ar, $U = 5,7 \text{ kV}$ , 10% $\text{O}_2 + 90\% \text{ Ar}$ , $U = 5,7 \text{ kV}$ , Ar humide, $U = 6,0 \text{ kV}$ .....	150

## Liste des abréviations

### Abréviations :

AMPERES	Analyse de Micropolluants Prioritaires et Emergents dans les Rejets et les Eaux Superficielles
ANR	Agence Nationale de la Recherche
BDD	Boron-Doped Diamond
CHPL	Chloramphénicol
CI	Carbone Inorganique
CIP	Ciprofloxacine
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique
COT	Carbone Organique Total
CT	Carbone Total
DBD	Décharge à Barrière Diélectrique
DCE	Directive Cadre sur l'Eau
DCF	Diclofénac
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DIPY	Dipyron
ESI	Electronébullisation
ETL	Equilibre Thermodynamique Local
FIA	Flow Injection Analysis
GC/MS	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
GREMI	Groupe de Recherche sur l'Energétique des Milieux Ionisés
HPLC	Chromatographie en phase Liquide à Haute Performance
HRAM	High-Resolution Accurate Mass
HRMS	Spectrométrie de Masse à Haute Résolution
HT	Haute Tension
ICCD	Intensified Charge Coupled Devices
ICOA	Institut de Chimie Organique et Analytique
IPP	Inhibiteur de la Pompe à Protons

IRTF	Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier
LC/MS	Chromatographie en phase Liquide couplée à la spectrométrie de masse
LASER	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
MS	Spectrométrie de Masse
MS <sup>2</sup>	Spectrométrie de Masse en tandem
MOSFETs	Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor
PF	Procédé Fenton
pH	Potentiel hydrogène
PNT	Plasma non thermique
POA	Procédé d'Oxydation Avancée
PPF	Procédé Photo Fenton
SCE	Saturated Calomel Electrode
SEO	Spectroscopie d'Emission Optique
STEP	Station d'épuration
TMP	Triméthoprime
TREMEMAP	Traitement des RESidus MEDicamenteux en Milieu Aqueux par Plasma non-thermique
UMR	Unité Mixte de Recherche

### **Espèces chimiques :**

Ag	Argent
Al	Aluminium
Ar	Argon
Br	Brome
C	Carbone
<sup>13</sup> C	Isotope du carbone
Cl	Chlore
Co	Cobalt
CO	Monoxyde de Carbone
CO <sub>2</sub>	Dioxyde de carbone

Cr	Chrome
Cu	Cuivre
D	Deutérium
e <sup>-</sup>	Electron
<sup>2</sup> H ou D	Deutérium (isotope de l'hydrogène)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peroxyde d'hydrogène
I	Iode
Mn	Magnésium
N	Azote
<sup>15</sup> N	Isotope de l'azote
N <sub>2</sub>	Diazote
N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Ion N <sub>2</sub>
Ni	Nickel
O•	Oxygène
O <sub>2</sub>	Dioxygène
O <sub>3</sub>	Ozone
OH•	Radical Hydroxyle
Pb	Plomb
Pt	Platine
Ru	Ruthénium
S	Soufre
Sn	Étain
Ti	Titane
Xe	Xénon

**Symboles physiques et formules utilisées :**

A <sub>λ</sub>	Absorbance à la longueur d'onde λ
C	Célérité de la lumière
C <sub>0</sub>	Concentration initiale
C <sub>t</sub>	Concentration à un temps t
C <sub>paraUV</sub>	Concentration du paracétamol calculée à l'aide des spectres UV
C <sub>paraHRMS</sub>	Concentration du paracétamol calculée à l'aide de la HRMS
C <sub>ésoUV</sub>	Concentration de l'ésoméprazole calculée à l'aide des spectres UV
C <sub>ésoHRMS</sub>	Concentration de l'ésoméprazole calculée à l'aide de la HRMS
d	Distance électrode-surface du liquide
	Diamètre interne de l'aiguille

$D_{int}$	Diamètre externe de l'aiguille
$D_{ext}$	
$E_n$	Energie à un niveau n
f	fréquence de la haute tension appliquée
h	Constante de Planck
$I_{\lambda}/I_{0\lambda}$	Transmittance à la longueur d'onde $\lambda$
l	Longueur de la cuve
$n_e$	Densité électronique
$n_i$	Densité des ions
$n_n$	Densité des neutres
p	Pression
pF	picoFarad
sccm	Standard Cubic Centimeter per Minute
$T_e$	Température électronique
$T_{rot}$	Température rotationnelle
$T_i$	Température des ions
$T_n$	Température des neutres
$U_{pp}$	Tension crête à crête
V	Volume du liquide
$\lambda$	Longueur d'onde $\lambda$

# **Introduction générale**



## **Introduction générale**

Les ressources en eau douce continentale sont loin d'être illimitées. Si certains pays utilisent l'eau comme une ressource largement disponible, de nombreux signaux alertent populations et gouvernements sur l'urgence de mieux gérer cet or bleu, tout en veillant à sa pureté, en raison des sources de pollution de plus en plus nombreuses. Parmi ces sources de pollution, on peut citer l'exemple des polluants émergents, qui sont en effet caractérisés par leur persistance, leur bioaccumulation, et leur toxicité souvent à long termes. Ce sont des espèces difficilement dégradables par les stations d'épuration actuelles, ce qui conduit à les retrouver dans les milieux aquatiques naturels. Il est donc nécessaire de développer des procédés innovants pour les traiter, tels que les procédés d'oxydation avancée. Ces derniers permettent la production des espèces hautement réactives capables de dégrader efficacement les polluants émergents.

L'objectif de cette thèse est de développer et de caractériser un procédé de traitement de résidus médicamenteux par procédés plasmas non thermiques. Elle fait appel à plusieurs domaines touchant aux domaines de la physique et de la chimie, allant du génie électrique au génie des procédés en passant par la physique et la chimie des plasmas. Ainsi la multidisciplinarité de ce sujet de recherche nécessite l'association de plusieurs partenaires.

En effet, cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet TREMEMAP (Traitement des Résidus Médicamenteux dans des Milieux Aqueux par Plasma non-thermique) financé par la Région Centre-Val de Loire et labélisé par le pôle de compétitivité DREAM (Durabilité de la Ressource en Eau Associée aux Milieux). Les partenaires de ce projet sont Le laboratoire GREMI (Groupe de Recherches sur l'Energétique des Milieux Ionisés), l'ICOA (l'Institut de Chimie Organique et Analytique) et l'entreprise Ethypharm, qui est une entreprise pharmaceutique et leader européenne de l'innovation galénique. Ethypharm s'est dotée depuis 2006 d'une station de traitement des eaux de lavages contenant des molécules pharmaceutiques. Dans le cadre du projet TREMEMAP, Ethypharm s'est proposée de choisir et de fournir les principes actifs cibles qui sont présents dans leurs eaux de lavages.

**Le GREMI** travaille depuis de nombreuses années sur l'application des décharges électriques non thermiques pour les problématiques environnementales et énergétiques, comme la dépollution d'effluents gazeux, le traitement de gaz d'échappements automobiles, et la production d'hydrogène et de gaz de synthèse par la valorisation de la biomasse, et des



hydrocarbures. Dans le cadre du projet TREMEMAP, tous les traitements des solutions par plasma, ainsi que les analyses physico-chimiques de la phase liquide (sauf HRMS, MS<sup>2</sup> et HPLC/MS) et de la phase gazeuse ont été menées dans ce laboratoire. Le projet TREMEMAP permet donc au laboratoire GREMI de se positionner sur un autre type d'application de ces procédés, qui est la dépollution d'effluents liquides.

**L'ICOA** est un laboratoire spécialisé dans le développement de techniques d'extraction et d'analyse de molécules. Dans le cadre du projet TREMEMAP, ce laboratoire apporte ses compétences d'analyse chimique telles que les techniques HRMS, MS<sup>2</sup> et HPLC/MS, afin de caractériser les produits de dégradation retrouvés après traitement.

Le manuscrit est composé principalement de quatre chapitres. Le premier chapitre de cette thèse consiste à faire un état de l'art des différents procédés d'oxydation avancée pour le traitement des micropolluants issus de résidus de médicaments. Ce chapitre se concentre également sur les différents types de plasma utilisés pour le traitement de résidus de médicaments. Plusieurs paramètres expérimentaux comme la haute tension, la distance électrode-surface du liquide, la conductivité ou encore la nature et le débit de gaz utilisé influencent sur l'efficacité du procédé plasma, c'est pourquoi la seconde partie de ce chapitre aborde l'influence de ces paramètres sur l'efficacité du procédé plasma. La dernière partie rapporte les différents travaux réalisés sur le traitement de résidus médicamenteux avec la solution à traiter en mode statique et en écoulement.

Le deuxième chapitre présente les dispositifs expérimentaux utilisés durant cette thèse. Trois différents réacteurs ont été utilisés ; un réacteur mono-pointes, et un réacteur multi-pointes avec un contact direct entre l'eau à traiter et la décharge électrique, ainsi qu'un réacteur fil-cylindre en mode post-décharge. Deux types d'alimentation ont été présentés ; l'alimentation en mode alternatif, et l'alimentation en mode impulsionnel. Ce chapitre recense également plusieurs diagnostics (spectroscopie d'émission optique, et imagerie par caméra ICCD), dans le but de caractériser la décharge, pour le choix de l'électrode haute tension à utiliser pour le traitement. Par ailleurs, les méthodes d'analyses physicochimiques utilisées pour caractériser les phases liquide telles que : la spectroscopie d'absorption UV, les mesures physico-chimiques de pH, conductivité, et carbone organique et inorganique, la spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS), la spectrométrie de masse à haute résolution couplée à la chromatographie (HPLS/MS) liquide, ainsi que la spectrométrie de masse en tandem MS<sup>2</sup> ont été présentées. La

spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier pour l'analyse de la phase gazeuse a aussi été présentée.

Les deux chapitres suivants comprennent les résultats et les discussions du travail de thèse. Le troisième chapitre aborde le traitement d'une solution de paracétamol (polluant modèle choisi) préparée avec une eau pure en milieu aqueux par procédés de plasma non thermique. Les traitements ont été réalisés dans le réacteur DBD multi-pointes. Une étude complète sur l'identification des produits de dégradation a été menée à l'aide de la HRMS, et l'utilisation d'autres techniques comme la HPLC/MS la MS<sup>2</sup>, et différents marquages de paracétamol comme le paracétamol marqué au deutérium, au carbone 13 et à l'azote 15. L'influence de la concentration en paracétamol ainsi que la distance électrode-surface du liquide ont été étudié sur l'efficacité du procédé. L'influence de la nature, du débit gazeux, et des paramètres électriques ont été également abordée. Nous avons aussi étudié l'influence de la nature de l'eau sur l'efficacité du traitement, ainsi que l'influence de l'utilisation d'un autre réacteur en configuration post-décharge.

Le dernier chapitre de cette thèse présente le traitement d'une deuxième molécule cible de ce manuscrit, l'ésoméprazole. L'étude présentée dans ce chapitre n'est pas aussi détaillée que celle présentée concernant le paracétamol, mais vise tout de même à étudier l'efficacité du procédé de traitement par PNT sur une molécule tricyclique et à l'identification de produits de dégradation à l'aide de l'HRMS. Une étude de l'effet de différents paramètres opératoires seront étudiés sur l'efficacité du procédé de traitement par PNT, tels que l'effet de la composition du gaz injecté, la nature de l'eau utilisée, ainsi que le type du signal d'alimentation électrique.



# **Chapitre I : Etude bibliographique**



## **Chapitre I : Etude bibliographique**

Ce chapitre a pour objectif de présenter un état de l'art sur le traitement de résidus médicamenteux en milieux aqueux par des plasmas non thermiques (PNT). Dans un premier temps, la pollution de l'eau, notamment par les polluants émergents dont les résidus médicamenteux, sera présentée. Puis, les différents procédés d'oxydation avancée (POA) ont été présentés notamment dans le cadre de la dégradation des résidus médicamenteux. La dernière section est consacrée à l'introduction des plasmas, des décharges électriques sur l'eau et les différents travaux publiés concernant le traitement des molécules pharmaceutiques par des PNT.

### **I.1. La pollution de l'eau**

Un milieu aquatique est dit pollué lorsque son équilibre naturel est modifié de façon durable. La problématique visant la pollution de l'eau est devenue une préoccupation croissante au cours du siècle dernier, car de plus en plus de déchets sont jetés dans les lacs, les rivières, et les océans. Cette pollution résulte de la forte augmentation de la population, des approvisionnements alimentaires, ainsi que de la forte consommation en énergie lors de leurs émissions dans les milieux aquatiques. Sans filtration ou élimination appropriée de ces polluants, ils peuvent se propager et affecter tout être vivant qui nécessite de l'eau pour vivre. En plus de nuire aux animaux, la pollution de l'eau peut également affecter les plantes, les arbres, le sol et d'autres matériaux et ressources naturelles de la terre. Comme représenté sur la figure I.1, la pollution peut inclure :

- La pollution industrielle : avec l'émission dans les milieux naturels du pétrole, les huiles des raffineries, et les déchets des chantiers.
- La pollution agricole : comme les pesticides, et les engrais.
- La pollution domestique : comme les déchets des rues de la ville et ceux des pelouses résidentielles.
- La pollution physico-chimique : comme les rejets d'eau chaude, la modification du pH des eaux, ou de leur couleur.
- Les (micro-) polluants organiques (plus ou moins) toxiques : comme les produits organo-chlorés, le benzène-toluène-xylène et leurs dérivés, les pesticides, et les résidus de médicaments..., qu'on appelle les polluants émergents.
- L'élimination incorrecte des matières dangereuses provenant des entreprises, les déversements de produits chimiques.

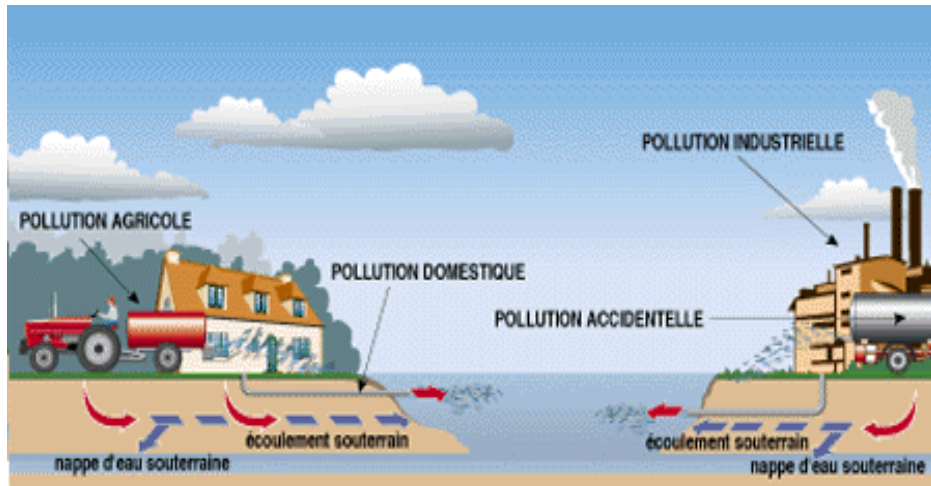


Figure I. 1. Les différentes sources de pollution dans l'eau [1].

### I.1.1. Les polluants émergents

Les substances émergentes sont un ensemble diversifié d'agents chimiques et biologiques dont les effets sur la santé humaine et écologiques suscitent de plus en plus d'inquiétudes [2,3]. Ces polluants ne sont pas nécessairement des nouveaux produits chimiques, mais des substances qui ont longtemps été présentes dans l'environnement, mais dont la présence et la signification n'a suscité aucun intérêt jusqu'à maintenant.

Bien que certains polluants émergents ne soient pas considérés comme toxiques, l'exposition à long terme, même à de faibles concentrations, peut avoir d'importants effets éco toxicologiques sur les organismes aquatiques et terrestres [4,5]. Ces polluants émergents proviennent principalement d'effluents municipaux de stations d'épuration (STEP) [5].

Ils sont généralement retrouvés dans les eaux à très faibles concentrations, allant de quelques nano-grammes par litre à plusieurs microgrammes par litre [4-7]. Ces micropolluants avec des niveaux de détectabilité à l'état de traces rendent difficile l'utilisation d'instruments analytiques couramment utilisés pour détecter généralement les autres polluants [5]. Il n'existe aujourd'hui aucune réglementation qui oblige les industries à réduire leurs pollutions spécifiques au-delà des normes usuelles de rejets. Par exemple, il a été indiqué que l'absence de résidus de pénicilline dans l'eau, malgré son utilisation étendue, est attribuée au manque de méthodes et d'équipements analytiques sophistiqués pour détecter leur présence [8].

Il existe différents groupes de polluants émergents, y compris les produits pharmaceutiques, les produits de soins personnels, les pesticides, les tensioactifs, les produits de désinfection, les édulcorants artificiels, les plastifiants, les ignifugeants, les hormones et les stéroïdes, les

composés perfluorés, les nanomatériaux, etc. Le nombre des micropolluants listés récemment par le réseau NORMAN est de plus de 1000 [9].

### **I.1.2. Les résidus médicamenteux**

Une étude de l'Agence Française pour la Biodiversité précise que « en termes d'usages, ce sont les médicaments qui présentent le plus fort taux de substances quantifiées dans les eaux naturelles » [10]. Par exemple, lors de la production de médicaments, les industriels rejettent des principes actifs par le biais de leurs eaux de lavage. Ces rejets sont ensuite évacués vers le réseau d'eaux usées pour être traités en STEP des sites industriels et des collectivités publiques.

Une étude a été menée par le projet ANR AMPERES [11] (lancé en 2006 par Suez environnement et le CEMAGREF (institut de recherche pour l'ingénierie de l'agriculture et de l'environnement), et cofinancé par l'Agence Nationale de la Recherche) visant à analyser pendant trois ans la capacité d'élimination de 21 STEP face aux micropolluants.

Dans le cadre du projet AMPERES, plus de 100 composés ont été étudiés. Il s'agit des substances prioritaires définies par la directive cadre sur l'eau (DCE), des substances pertinentes définies par la réglementation française et substances émergentes qui sont des hormones, des molécules issues de l'industrie pharmaceutique (bétabloquants, antibiotiques, antidépresseurs, analgésiques, ...), des pesticides, et des métaux.

Les résultats démontrent que les STEP arrêtaient des substances analysées d'une manière peu efficace. Ainsi, le procédé de boues activées sous aération prolongée par exemple, permet d'éliminer près de la moitié des substances étudiées. Cette technique est efficace seulement pour 85% des 33 substances prioritaires inscrites dans la DCE. Ces dernières sont des substances qui présentent un risque significatif pour l'environnement aquatique et pour lesquelles la connaissance est insuffisante à l'heure actuelle. On peut citer par exemple le diclofénac, le 17-alpha-éthynylestradiol (EE2), le 17-bêta-estradiol (E2), le 2,6-ditert-butyl-4-méthylphénol, le 4-méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle, des antibiotiques macrolides, le méthiocarbe, des néonicotinoïdes 23943, l'oxadiazon, et le triallate.

Un peu moins d'une vingtaine de substances sont éliminées à moins de 30% par les STEP. Ces substances ont été quasiment non affectées par le passage à travers le procédé biologique. On retrouve des métaux (lithium, bore, vanadium, cobalt, arsenic, rubidium, antimoine), des produits pharmaceutiques (Diclofenac, carbamazépine, diazepam, nordiazepam, doxepine, salbutamol, terbutaline, oxprenolol, propranolol, sotalol), un détergent (alkylphénol carboxylates), et des pesticides (glyphosate, AMPA, diuron, isoproturon, atrazine, simazine).



Finalement, 30% des molécules organiques, 15% des substances prioritaires et 90% des substances pharmaceutiques se retrouvent dans les rejets en sortie des STEP à des concentrations supérieures à 100 ng.L<sup>-1</sup>. La figure I.2 indique la nature, ainsi que les concentrations de plusieurs substances en entrée et en sortie de STEP, et dans les lacs.

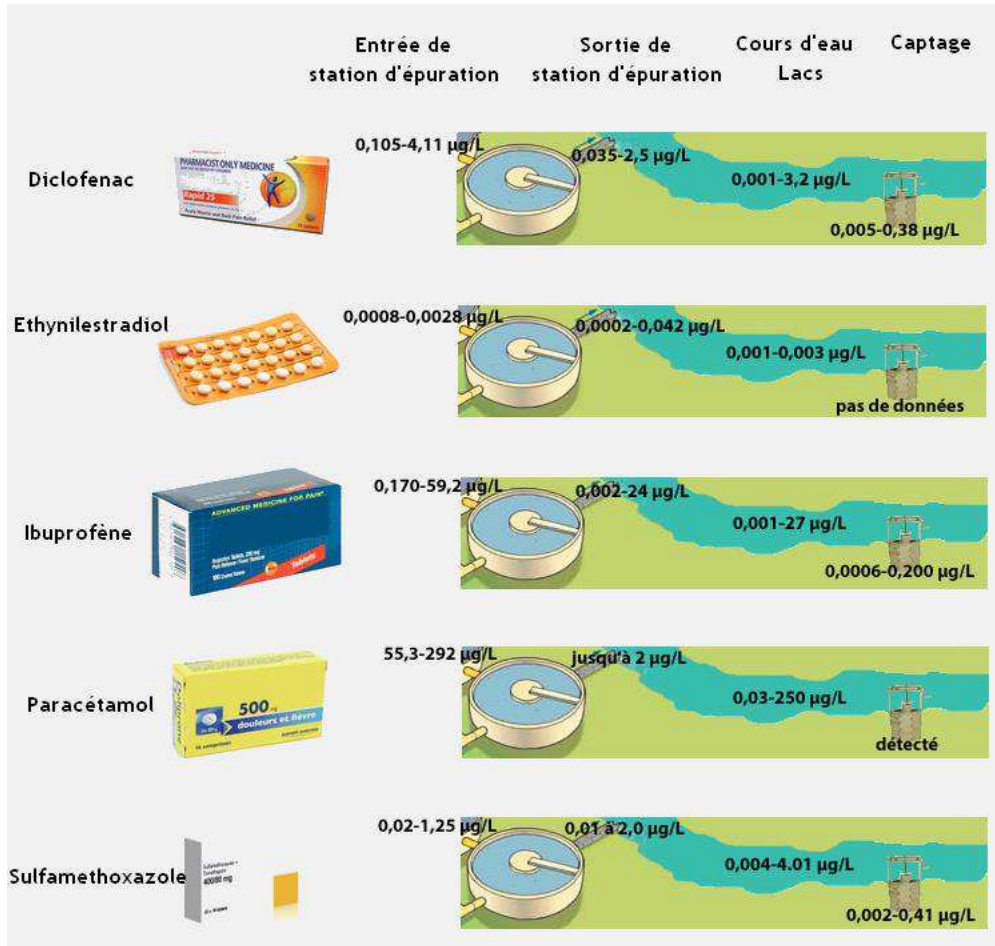


Figure I. 2. Concentration de certains résidus médicamenteux à l'entrée et sortie des STEP, ainsi que dans les lacs [12].

Parmi les différents composés considérés en tant que polluants émergents, les produits pharmaceutiques sont particulièrement préoccupants de par leur omniprésence dans l'environnement, les milieux aquatiques, et leurs effets néfastes sur la santé. Les produits pharmaceutiques sont principalement rejetés par de nombreux biais de rejets hospitaliers et industriels, malgré leurs traitements par les STEP. Les principaux biais sont illustrés sur la figure I.3.

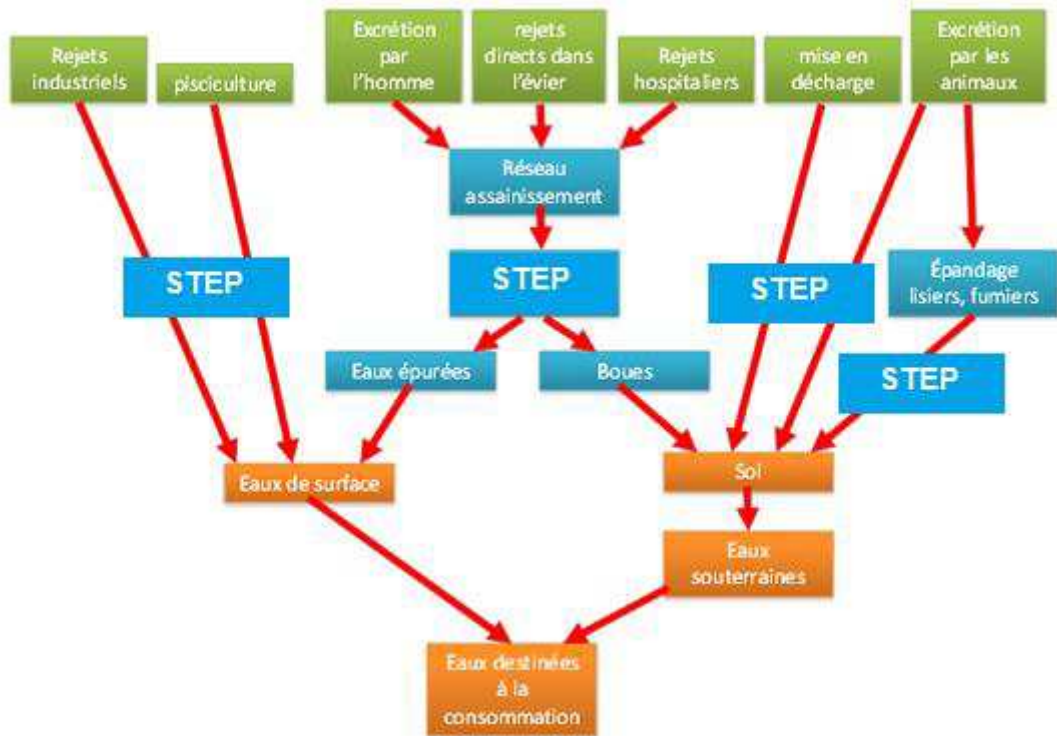


Figure I. 3. Les principaux biais de rejets des polluants émergents [13].

L'impact de ces rejets sur l'environnement est lui certain et important. Par exemple, on note que ces rejets ont entraîné une diminution importante de la faune et de la flore aquatique. On peut aussi rapporter comme effet néfaste, la féminisation des caractères sexuels de certaines espèces animales et végétales, etc. [2–5].

Un résidu de médicament peut être un perturbateur endocrinien, mais d'autres polluants peuvent également engendrer des perturbations endocriniennes (pesticides, herbicides, détergents, métaux ...) [4]. Ces derniers sont définis comme étant des agents exogènes capables d'interférer avec la synthèse, la sécrétion, le transport, la liaison, l'action ou l'élimination des hormones naturelles (hormones responsables de la maintenance, la reproduction, du développement, et du comportement). En effet, les résidus des oestrogéniques sont des perturbateurs endocriniens, altérant des fonctions importantes telles que la croissance, la fonction sexuelle...etc. Si ces perturbateurs n'atteignent pour l'instant que les organismes des animaux, les chercheurs sont inquiets des éventuels effets sur l'homme [2].

Aujourd'hui, aucune législation, française ou européenne ne prévoit de rechercher une limite de détection de chaque molécule en dessous de laquelle les résidus seraient trop nocifs. Si la biodégradabilité est un critère existant dans les procédures d'autorisation de mise sur le marché, elle n'est pas une condition décisive [6].

Des plans nationaux, comme des campagnes d'évolutions, des campagnes de surveillance exploratoires menées par la DCE, ont été mis en place afin de suivre la concentration des micropolluants. Pour pouvoir les éliminer de nouveaux procédés ont été mis en œuvre. A ce titre, les POA, listés dans le tableau I.1, et présentés en détail plus loin s'imposent comme le complément ou l'alternative innovante aux techniques conventionnelles existantes (STEP, dégradation, biologique, adsorption, oxydation par voie physicochimique, et séparation par membranes) [14–25]. En effet, les POA permettent la production des espèces hautement réactives [17] capables de dégrader efficacement la quasi-totalité des polluants émergents.

## I.2. Les procédés d'oxydation avancée (POA)

De par la présence des résidus médicamenteux dans les milieux aqueux, et la faible efficacité des STEP à les traiter, le développement de procédés innovants tels que les POA a été nécessaire.

Les POA sont définis comme étant un ensemble spécifique de processus. Ces procédés produisent des espèces oxydantes telles que  $O^{\bullet}$ ,  $OH^{\bullet}$ ,  $O_3$  et  $H_2O_2$  qui réagissent avec la molécule polluante. La figure I.4 représente une liste de l'ensemble des POA connus. Des couplages entre ces procédés peuvent aussi être mis en œuvre pour une dégradation plus efficace des micropolluants.

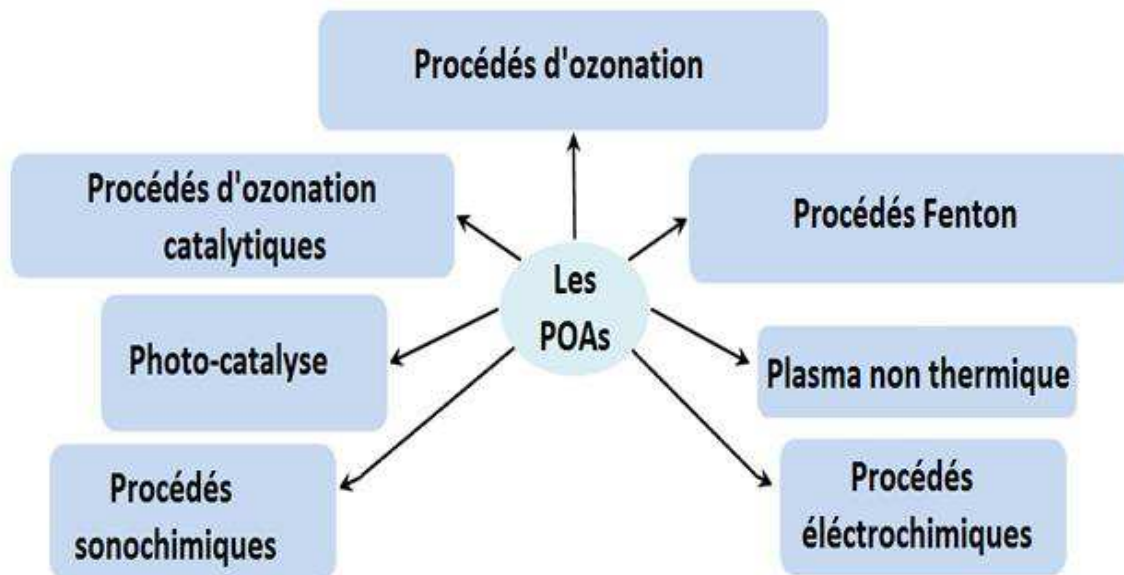


Figure I. 4. Ensemble des procédés d'oxydation avancée.

Le tableau I.1 présente un récapitulatif des différents mécanismes se déroulant pour chaque POA.

Tableau I. 1. Mécanismes de formation d'espèces oxydantes par quelques POA [26].

<i>POA</i>	<i>Mécanismes de production des radicaux OH•</i>
<i>Ozonation catalytique</i>	$2 \text{OH}^- + 2 \text{O}_3 \rightarrow 2 \text{OH}^\bullet + 2 \text{O}_2 + \text{O}_2^-$
<i>Procédés Fenton</i>	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}^\bullet$
<i>O<sub>3</sub>/UV</i>	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_3 \xrightarrow{h\nu} \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{OH}^\bullet + \text{O}_2$
<i>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV</i>	$\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{OH}^\bullet$
<i>Décharge plasma</i>	$\text{O}_2 + e^- \rightarrow 2\text{O}^\bullet \rightarrow \text{O}_3$ $\text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{H}^\bullet + \text{OH}^\bullet + e^-$ $\text{H}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet \xrightarrow{\text{HO}_2^\bullet} \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{O}_2+h\nu} 2\text{HO}^\bullet + \text{O}_2$

Les POA sont appliqués principalement pour le traitement de polluants organiques ou inorganiques dans les eaux usées grâce à leurs pouvoirs oxydants. Le tableau I.2, représente les potentiels d'oxydation de différentes espèces oxydantes. Les deux espèces les plus oxydantes sont le radical hydroxyle et l'ozone avec des potentiels d'oxydation de 2,8 V *vs.* SCE et de 2,07 V *vs.* SCE, respectivement. Lorsqu'ils sont appliqués pour le traitement des eaux usées, ces radicaux, ensemble, en tant qu'agent oxydant puissant, détruisent suffisamment les polluants en les transformant en produits plus faciles à traiter par les méthodes conventionnelles, fournissant ainsi une solution pour le traitement des eaux usées.

Tableau I. 2. Potentiels d'oxydation de différentes espèces oxydantes

<i>Espèce oxydante</i>	<i>Potentiel d'oxydation (V vs. SCE)</i>
OH•/H <sub>2</sub> O	2,8
O <sub>3</sub> /O <sub>2</sub>	2,07
S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,01
MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /MnO <sub>2</sub>	1,77
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	1,77
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /Cl <sup>-</sup>	1,57
Ag <sup>2+</sup> /Ag <sup>+</sup>	1,50
Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>	1,36
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> /Cr <sup>3+</sup>	1,33
O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	1,23

### I.2.2. Les POA utilisés pour la dégradation des résidus médicamenteux

D'après la littérature, plusieurs POA, comme les procédé d'ozonation [14–22], la photocatalyse [23,16,24,25,27–33], le procédé Fenton [24,34–38], les procédés photochimiques H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV [17,18,33,39,40], UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [33], les procédés d'oxydation électrochimiques [41–43], la sonolyse [14,44–46], et les PNT [47–69] ont été utilisé pour la dégradation de composés pharmaceutiques. Ces procédés sont résumés ci-dessous.

#### I.2.2.1. Les procédés d'ozonation

L'ozone (O<sub>3</sub>) est considéré comme l'une des plus fortes espèces oxydantes avec un potentiel d'oxydation de 2,07 V vs. SCE. L'ozone peut agir sur des substances organiques dissoutes directement sous sa forme moléculaire suivant l'équation I.1 ou de façon indirecte par l'intermédiaire d'espèces secondaires comme les radicaux hydroxyles OH•, formés par l'interaction de O• avec H<sub>2</sub>O (Eq I.2) [15,19].



Andreoazzi *et al.* [17] se sont intéressés à la dégradation d'une solution de 4 mL de paracétamol à différents pH, par le procédé d'ozonation. Un générateur d'ozone a été utilisé avec un débit de 36 L.h<sup>-1</sup>. Les résultats montrent la formation d'acides carboxyliques, comme les acides : oxalique, glyoxalique et formique (avec un taux de 68% à pH acide (pH=2) contre 71% à pH neutre).

Vogna *et al.* [15] ont appliqué le procédé d'ozonation pour le diclofénac. Le débit d'ozone utilisé est de 36 L.h<sup>-1</sup>, et le volume de la solution à traiter est de 1,09 L. Ils ont montré qu'après 90 minutes de traitement, un taux de minéralisation de 32% a été atteint (c'est-à-dire la dégradation complète des composés organiques en dioxyde de carbone, et de l'eau). Le degré de minéralisation est déterminé par l'analyse du carbone organique total (COT) en solution. Généralement, la minéralisation se produit beaucoup plus lentement que la dégradation de la molécule à traiter, car la dégradation est un processus exponentiel, conduisant d'abord à la formation d'intermédiaires réactionnels organiques et finalement à la décomposition complète du composé cible en CO<sub>2</sub> et en produits inorganiques [47].

Naddeo *et al.* [14] se sont aussi intéressés à la dégradation d'une solution de 150 mL de diclofénac DCF (à 4, 40 et 80 mg.L<sup>-1</sup>) avec trois procédés : l'ozonation (avec deux débits d'ozone utilisés de 2,4 et 31 mL.h<sup>-1</sup>), la sonolyse qui sera présenté plus loin (avec trois densités de puissance 100, 200 et 400 W.L<sup>-1</sup>), et la combinaison des deux (avec un débit d'ozone de 31 g.h<sup>-1</sup> et une densité de puissance de 400 W.L<sup>-1</sup>). Avec le procédé d'ozonation, le DCF se dégrade totalement après 40 min de traitement accompagné d'une minéralisation de 30% pour une concentration de 80 mg.L<sup>-1</sup> et 22% pour 40 mg.L<sup>-1</sup>. Avec le procédé ozonation + sonolyse, pour une concentration de 40 mg.L<sup>-1</sup> un taux de dégradation de 92,5% a été atteint au bout de 40 min pour 39% de minéralisation. Ce résultat montre que la combinaison deux POA est plus favorable pour la dégradation du DCF

Il existe aussi un autre genre de procédés d'ozonation qui est l'ozonation catalytique. Il a fait l'objet de nombreuses études, pour catalyse en phase homogène ou hétérogène. Les paragraphes qui suivent présentent quelques exemples des procédés qui ont été développés.

- **Ozonation catalytique en phase homogène :** L'ozone présente une bonne interaction avec les métaux de transition. Ainsi, Pan *et al.* [70] 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 de 3, l'espèce la plus efficace pour la dégradation de l'ozone est le Co(II), qui n'est pas favorable pour la dépollution des eaux.

Skoumal *et al.* [22] se sont également intéressés au traitement d'une solution de 100 mL de paracétamol à une concentration de 157 mg.L<sup>-1</sup> par ozonation et ozonation catalytique en utilisant des ions Cu<sup>2+</sup> et Fe<sup>2+</sup> à 0,25 et 1,0 mmol, respectivement, et/ou des rayonnements UV ( $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$ ) en utilisant un mélange O<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>, généré par ozoneur à travers un diffuseur en acier inoxydable à un débit constant de 1 g.h<sup>-1</sup>. Ils ont dégradé le paracétamol avec un taux de conversion de 83%, et à une minéralisation de 39%.

- **Ozonation catalytique en phase hétérogène :** Les catalyseurs métalliques utilisés pour la décomposition de l'ozone peuvent être déposés sur différents supports (comme le charbon actif ou les zéolithes). Ils sont une bonne alternative au niveau de l'ozonation catalytique, car ils permettent d'augmenter la surface spécifique du catalyseur [71–73], et l'utilisation d'un support seul (sans dépôt) ne permet pas de décomposer l'ozone, excepté le charbon actif [26].

Alvarez *et al.* [74] se sont intéressés à la dégradation de l'acide pyruvique avec le procédé d'ozonation catalytique avec un dépôt de cobalt sur de la poudre d'alumine gamma. La calcination du catalyseur à 500 °C dans l'azote produit essentiellement du CoO, alors que dans l'air, la phase Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est majoritaire. Les tests d'activité catalytique ont montré que lorsque la phase Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est majoritaire, les résultats de décomposition d'acide pyruvique sont meilleurs. Calciné à 800 °C dans l'air, le catalyseur a pour phase majoritaire l'aluminate de cobalt.

### I.2.2.2. La photo-catalyse

Les procédés photo-catalytiques utilisent un semi-conducteur d'oxyde métallique comme catalyseur et l'oxygène comme agent oxydant [16,23,27]. De nombreux catalyseurs peuvent être testés, bien que seul le TiO<sub>2</sub> sous forme anatase semble avoir les propriétés les plus intéressantes en termes d'activités photo-catalytiques. Un bon catalyseur en photo-catalyse doit permettre de convertir l'énergie photonique en énergie chimique. L'initiation du processus photo-catalytique se fait par l'excitation photonique. L'incidence du photon (dont l'énergie est comprise dans la bande d'absorption du semi-conducteur) permet le passage d'un électron (e<sup>-</sup>) de la bande de valence à la bande de conduction créant des trous positifs (h<sup>+</sup>) dans la bande de valence. Ces paires (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>) réagissent ensuite avec le milieu réactionnel pour former des espèces oxydantes et réductrices.

La dégradation photo-catalytique d'une solution de céfradine à une concentration de 70 mg.L<sup>-1</sup> (antibiotique) a été étudiée par Fan *et al.* [30] avec TiO<sub>2</sub>/h $\nu$  en utilisant une lampe UV de 30 W ( $\lambda = 253 \text{ nm}$ ). Les résultats indiquent que la céfradine peut être complètement dégradée en

120 min, avec un débit de 4,5 L.min<sup>-1</sup>, et un débit d'oxygène de 1,6 L.min<sup>-1</sup>. La décomposition du cycle aromatique entre l'amine et groupe carboxyle a été confirmée par spectroscopie UV et infrarouge. L'addition du peroxyde d'hydrogène (1 à 5 g.L<sup>-1</sup>) dans le système a accéléré la dégradation de la céfradine, vraisemblablement en raison de la production accrue de radicaux hydroxyles par la photo décomposition du peroxyde d'hydrogène suivant la réaction I.3. Les produits de dégradation n'ont pas été déterminés dans cette étude.



Moctezuma *et al.* [27] ont étudié la dégradation d'une solution de 250 mL de paracétamol à 50 mg.L<sup>-1</sup> en utilisant 2 g.L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> sous rayonnement UV à 365 nm et un débit d'oxygène de 100 mL.min<sup>-1</sup>. Le résultat montre qu'après 240 minutes de traitement, le paracétamol est totalement dégradé, tandis que la minéralisation est de 72%.

Il a fallu 150 minutes de traitement à Jallouli *et al.* [25] pour atteindre un taux de conversion de 83% d'une solution de 1,5 L de paracétamol à 60,4 mg.L<sup>-1</sup>, en présence de 0,4 g.L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> excitées par un rayonnement de 200 à 280 nm. Toutes les expériences ont été réalisées à 298 K. Pour maintenir un environnement aérobie, de l'oxygène pur a été purgé dans le réservoir en agitation et sa concentration a été maintenue autour de 40 ± 2 mg.L<sup>-1</sup>.

Yang *et al.* [28] ont étudié la dégradation d'une solution de 150 mL de paracétamol par oxydation radiative UV et photo catalyse. Pour l'oxydation par rayonnement UV, deux longueurs d'ondes UV ont été utilisées à  $\lambda_{\text{UVA}} = 365 \text{ nm}$  (8 W) et  $\lambda_{\text{UVC}} = 254 \text{ nm}$  (15 W). En revanche pour la photo-catalyse, une quantité de 0,4 g.L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> a été utilisée, avec un débit réactionnel de 0,15 L.min<sup>-1</sup>. Avec le rayonnement UVA, aucune dégradation du paracétamol n'a été observée en l'absence de TiO<sub>2</sub>. Une réduction significative de la concentration en paracétamol a été observée lors de l'irradiation avec le rayonnement UVC. En revanche une dégradation beaucoup plus rapide et une minéralisation efficace du paracétamol ont eu lieu sous irradiation UVC en présence de TiO<sub>2</sub>. Ces résultats précédents démontrent les effets et la nécessité de la photo-catalyse.

La photo-catalyse avec le TiO<sub>2</sub> permet la dégradation du paracétamol en acides carboxyliques (acide formique, acide glycolique, acide oxomalonique, acide malonique, acide oxalique, acide maléique, acide succinique, acide malique, et acide 3-acétamidohexadi-2,4-ènedioïque).

Par ailleurs, Palominos *et al.* [29] ont réussi à dégrader 95% d'une solution de 100 mL de tétracycline (un antibiotique bactériostatique) à 20 mg.L<sup>-1</sup> en seulement 15 min. Ils ont utilisé



le  $\text{TiO}_2$  comme catalyseur, la réaction a toujours été maintenue sous agitation magnétique et bullage d'oxygène pur. Les irradiations ont été effectuées avec une lampe Xe entre 300-800 nm ( $250 \text{ W.m}^{-2}$ ).

### **I.2.2.3. Le procédé Fenton**

La réaction de Fenton est un procédé d'oxydation catalytique avancée. Il consiste à décomposer le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) par des sels métalliques (généralement le sel de fer II) afin de générer à pH acide des espèces radicalaires ( $\text{OH}^\bullet$ ) très réactives vis-à-vis des polluants organiques.

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. Le procédé Fenton se compose de quatre étapes principales : Ajustement du pH, oxydation, neutralisation et coagulation/précipitation [75].

Ce procédé présente de nombreux inconvénient, mais son défaut majeur reste la nécessité d'une zone de pH comprise entre 2 et 4. Au-delà d'une valeurs de pH 4, le fer ( $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) peut se précipiter et former des hydroxydes de fer, provoquant une faible activité catalytique [76].

Il existe un autre procédé qui est le procédé photo-Fenton, celui-ci combine les rayonnements UV au procédé Fenton.

Giri *et al.* [37] ont aussi étudié l'efficacité du procédé photo-Fenton (PPF) et Fenton (PF) pour la dégradation de trois composés pharmaceutiques (deux antibiotiques, le chloramphénicol (CHPL) et la ciprofloxacine (CIP) et un analgésique et antipyrétique, la dipyrone (DIPY)) chacun à une concentration de 0,15 mmol, et d'une solution de 400 mL d'un mélange nommé « CCD » équimolaire à  $0,05 \text{ mmol.L}^{-1}$  des trois composés à pH= 3,5, en utilisant du sel de Mohr à  $2,25 \text{ mmol.L}^{-1}$  et en présence de peroxyde d'hydrogène à  $22,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ . Ils ont atteint une dégradation du CHPL d'environ 90,3% avec le PF et 94,7% pour le PPF. En présence des deux autres composés (dans le mélange CCD) la dégradation du CHPL est de 86,2% (PF) et 91,6% (PPF) dans les mêmes conditions. La minéralisation elle, est de 41,6% (PF) et 71,9% (PPF) dans le mélange CCD et de de 64,1% (PF) et 75,3% (PPF) lorsqu'il est traité seul.

Le PF a montré une élimination du COT de 39,3% et de 67,1% respectivement pour les deux composés CIP et DIPY lorsqu'ils sont seuls en solution, contre 75,8% et 89,0% respectivement dans le mélange CCD.

D'autre part, Santos *et al.* [38] ont étudié la dégradation d'une solution d'un litre de norfloxacine à pH 7 et à une concentration de 15 mg.L<sup>-1</sup> par trois procédés : Fenton, rayonnement UV (à 273 nm) et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (à la même longueur d'onde et des concentrations en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entre 23,8 et 143 mg.L<sup>-1</sup>). Ils ont noté une dégradation de 60% après 60 min du traitement et une minéralisation de 2 % avec les rayonnements UV. Avec le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> les résultats montrent une dégradation de 100%, et une minéralisation de 50 % pour le procédé Fenton.

Arslan *et al.* [36] ont eux aussi étudié la dégradation de la pénicilline par procédé Fenton (Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et par UV/Fenton (Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-A (300–370 nm)) à pH= 3 et à différentes concentrations en Fe<sup>3+</sup> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Les résultats montrent que des concentrations en Fe<sup>3+</sup> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 1,5 mmol et 25 mmol, respectivement, sont optimales pour un meilleur traitement. Avec l'utilisation du procédé Fenton, on obtient 56% de demande chimique en oxygène (DCO) initialement à 600 mg.L<sup>-1</sup>, et 42% d'élimination en COT (Carbone Organique Total) après 30 minutes de traitement, contre 45% de DCO et 35% de COT avec le procédé « photo-Fenton ». Sur la base de ces résultats et des résultats obtenus concernant la biodégradabilité, et la toxicité aiguë, la meilleure méthode d'élimination de la pénicilline est le procédé photo-Fenton.

Perez *et al.* [24] ont étudié la dégradation d'une solution de diclofénac à 50 mg.L<sup>-1</sup> avec le procédé photo-Fenton en utilisant une concentration de fer II entre 0,03 et 0,75 mmol. Les résultats montrent qu'à pH= 2,8 et après 100 min de traitement le diclofénac a été totalement éliminé.

#### **I.2.2.4. Le procédé photochimique H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV**

La photolyse du peroxyde d'hydrogène, entre 200 et 300 nm, provoque une coupure homolytique de la liaison O-O du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qui conduit à la formation de radicaux hydroxyles qui participent également, par des réactions secondaires, à la décomposition du peroxyde d'hydrogène [36].

Jung *et al.* [39] ont étudié la dégradation d'une solution de 100 µmol d'amoxicilline par procédés UV et couplage UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ils ont réussi à dégrader en 20 min la totalité de l'amoxicilline, avec une faible minéralisation après 80 min de traitement, en utilisant 10 mmol.L<sup>-1</sup> de peroxyde d'hydrogène. Ces résultats ne sont pas satisfaisants étant donné que les produits de dégradation obtenus après traitement UV et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> présentent la même activité antibactérienne que l'amoxicilline. D'autres études doivent être menées pour déterminer l'identité et la bioactivité des produits inconnus.

Andreozzi *et al.* [17] ont étudié la dégradation d'une solution de paracétamol à une concentration initiale de  $0,8 \text{ g.L}^{-1}$ , en y ajoutant  $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de peroxyde d'hydrogène sous un rayonnement de 254 nm. Ils ont montré une minéralisation de 30% avec un procédé d'ozonation contre 40 % pour le couplage UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ils ont identifié des acides carboxyliques provenant de l'ouverture du cycle aromatique (acide maléique, acide oxalique, et l'acide 3-acétamidohexadi-2,4-ènedioïque).

Vogna *et al.* [40] ont étudié la dégradation d'une solution de 500 mL de carbamazépine à une quantité de 118 mg, en utilisant des radiations UV (254 nm) avec une puissance de 17 W et une concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 100 mmol. Après 4 min de traitement, 35% de COT a été éliminé.

### **I.2.2.5. Les procédés électrochimiques**

Les procédés d'oxydation électrochimiques sont basés sur la génération *in situ* et contrôlée des radicaux hydroxyles sous l'influence d'un champ électrique et sans introduction d'oxydant ni de grandes quantités de catalyseur. Ainsi, l'effluent traité peut être directement rejeté dans l'environnement [41]. Cette technique permet d'éliminer les polluants organiques de deux façons.

- Directement par oxydation anodique : en se basant sur la génération du radical OH<sup>•</sup> qui est absorbé par la surface de l'électrode par l'oxydation de l'eau sur une anode de haute surtension de dioxygène telle que Pt, PbO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>.
- Indirectement par la réaction de Fenton (électro-Fenton) [77,78] qui se base sur le couplage entre le procédé Fenton et l'électrochimie.

L'oxydation directe permet l'action directe du courant électrique au cours de l'électrolyse. Il y a un 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/IrO<sub>2</sub>, Ti/RuO<sub>2</sub>, Ti/SnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, 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 électro-chimiquement 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<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> ou I<sup>-</sup>) ou par réduction de l'oxygène dissous. Les réactions permettent de générer des oxydants bactéricides tels que HClO, HBrO, IOH, I<sub>3</sub><sup>-</sup> ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [79].

Brillas *et al.* [41] ont étudié à différents pH la dégradation d'une solution de 100 mL de paracétamol à une concentration de  $1 \text{ g.L}^{-1}$ . Le procédé a été utilisé avec une anode en diamant dopé au bore et une cathode en graphite, avec des courants de 100, 300 et 450 mA entre 25 et  $45^\circ\text{C}$ . Les résultats montrent une minéralisation complète atteinte pour les deux électrodes en raison de la grande concentration des radicaux hydroxyles générés sur la surface de l'anode. Le taux de minéralisation est indépendant du pH. Il augmente avec l'augmentation du courant et de la température, mais diminue lorsque la concentration du médicament augmente.

L'oxydation anodique du triméthopime (TMP), qui est l'antibiotique le plus souvent détecté dans les eaux de surface, a été effectuée par Gonzalez *et al.* [42] en flux continu de  $1,72 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , en utilisant une anode en BDD (boron-doped diamond) de surface  $12,5 \text{ cm}^2$ . Ils obtiennent une dégradation totale du composé avec un pH de 3, une température de  $25^\circ\text{C}$ , un débit de  $1,25 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ , et avec une densité de courant égale à  $207 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Par procédé électro-Fenton, Yahya *et al.* [43] ont réussi à dégrader la totalité d'une solution de 230 mL de ciprofloxacine à  $0,15 \text{ mmol.L}^{-1}$  en 8 min avec une concentration en ion fer II de 0,1 mmol, sous différents courant de 400 mA. La cathode utilisée était en feutre de carbone et l'anode en platine. Après 360 min de traitement, ils obtiennent un taux de minéralisation de 95%. Au cours de leurs travaux, Yao *et al.* [80] ont démontré qu'il était possible de dégrader des composés pharmaceutiques (diclofénac, gemfibrozil, bezafibrate, ibuprofène, acide clofibrrique et acide p-chlorobenzoïque) à une concentration de  $1 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$  par électro-peroxonation (couplage de  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ /électrochimie). Le débit d'ozone injecté est de  $0,25 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ , sous un courant de 80 mA.

#### **I.2.2.6. Les procédés sono-chimiques**

Appelés aussi sonolyse, les procédés sono-chimiques constituent un autre type de POA basés sur l'utilisation des ultrasons à haute fréquence (onde sonore de fréquence de 15kHz à 3MHz) [45]. La propagation des ultrasons en solution conduit à un phénomène de cavitation, ce qui provoque des modifications physico-chimiques importantes telles que, des variations locales de pression et de température. Lors du phénomène de cavitation, l'oxydation des polluants organiques peut se faire de deux manières différentes : soit par pyrolyse (décomposition thermo-chimique), soit par attaque de radicaux libres formés par la rupture homolytique de la molécule d'eau ou de dioxygène dissous. Ce procédé est dépendant des propriétés physico-chimiques de l'effluent qui affectent ces performances.

Dans ce cadre, Adityosulindro *et al.* [44] ont étudié la dégradation d'une solution d'ibuprofène à  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  par deux procédés : la sonolyse et la combinaison de la sonolyse et du procédé Fenton à différentes conditions opératoires telles que le pH compris entre 2,6 et 8, la densité de puissance ultrasonique de  $25$  à  $100 \text{ W.L}^{-1}$ , et une fréquence de  $12$  à  $862 \text{ kHz}$ . Les résultats du procédé sono-chimique montrent que l'élimination du COT est faible : 2%, 7%, 10% et 11% sous  $12$ ,  $20$ ,  $580$  et  $862 \text{ kHz}$ , respectivement, en raison de la faible solubilité de l'ibuprofène. A l'inverse du procédé sonochimique, le procédé combinant la sonolyse au procédé Fenton montre une élimination du COT de 40% en 180 min. Par ailleurs, Ziylan-Yavas *et al.* [45] ont étudié la dégradation d'une solution de paracétamol à  $5,3 \text{ mg.L}^{-1}$  en appliquant une fréquence de  $861 \text{ kHz}$  à  $\text{pH}=3$ . Au bout de 40 min, une dégradation totale du paracétamol a été atteinte avec une minéralisation de 23%.

### **I.2.2.7. Les procédés plasmas**

Les procédés plasmas peuvent être cités parmi les POA. Ces procédés mettant en œuvre des décharges électriques dans ou sur des milieux aqueux, font l'objet de nombreuses études [47–53,53–69,81–85] que nous présentons plus loin. En utilisant l'énergie électrique grâce à l'application d'une haute tension, ces techniques mettent en œuvre non seulement la production d'espèces oxydantes (radicaux hydroxyles, oxygène atomique, etc), mais également des rayonnements UV, et des bombardements électroniques, sans ajout de réactifs spécifiques (catalyseur, acide, base, ...). Les décharges plasma dépendent principalement des paramètres électriques [81], du type d'électrode utilisées [82,83], ou encore de la configuration des réacteurs [52]. Pour ces procédés, l'énergie mise en jeu est importante et les mécanismes réactionnels dans l'eau sont peu connus. Les décharges électrique générées à haute tension se sont révélées efficaces pour la dégradation des polluants dans les eaux usées [84,85]. Les différents travaux utilisant les plasmas pour la dégradation de résidus médicamenteux seront détaillés dans la partie I.3.

Les différents POA présentés ci-dessus présentent chacun des avantages, mais également des inconvénients. Le tableau I.3 regroupe les principaux résultats issus de la littérature et montre les principaux avantages et limitations des différents procédés.

Tableau I. 3. Principaux avantages et inconvénients de différents POA

Procédés	Avantages	Inconvénients
<b>Ozonation</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Amélioration de la biodégradabilité</li> <li>- Forte minéralisation des polluants</li> <li>- Temps court de contact nécessaire de dépollution court</li> <li>- Procédé très connu</li> <li>- Production de radicaux hydroxyles relativement simple</li> <li>- O<sub>3</sub> oxydant puissant</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Dépendance du pH et de la température</li> <li>- Solubilité limitée de l'ozone dans l'eau (1 g.L<sup>-1</sup> à 0°C).</li> <li>- Sensible à la température.</li> </ul>
<b>Ozonation Catalytique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Procédé s'appuyant sur l'aspect industriel (générateur d'ozone).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Solubilité limitée de l'ozone dans l'eau (1 g.L<sup>-1</sup> à 0°C).</li> <li>- Sensible au pH (à pH ≥ 7, la réaction de décomposition de l'ozone est rapide, à pH acide elle est faible).</li> </ul>
<b>La photo-catalyse</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Simplicité de fonctionnement</li> <li>- Dégradation efficace des composés organiques</li> <li>- Active sur un large spectre de molécules</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Turbidité de la solution limite l'efficacité du procédé.</li> <li>- Dépendance du pH</li> <li>- Dissolution du catalyseur (pH acide)</li> <li>- Type de molécule (ionique)</li> <li>- Meilleure efficacité si concentrations initiales de polluants élevés</li> </ul>
<b>Procédé Fenton</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Peroxyde d'hydrogène et sels de Fer non toxiques</li> <li>- Simplicité d'utilisation</li> <li>- Possibilité de régénérer le fer</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Nécessité d'ajuster le pH entre 3 et 5</li> <li>- Ajout de Fer et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nécessaire</li> <li>- Effet inhibiteur si trop de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou Fe<sup>2+</sup>. Un seul couple Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> optimal.</li> <li>- Étape de récupération du Fer nécessaire</li> </ul>
<b>La sonolyse</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Méthode non polluante pour l'environnement</li> <li>- Facilité d'automatisation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Action à très hautes fréquences (consommation en énergie)</li> <li>- Propriétés physico-chimiques de l'effluent affectent les performances du processus sono-chimique.</li> </ul>
<b>Procédé Photochimique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Simplicité d'utilisation</li> <li>- Importante source de radicaux Hydroxyles</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Dépendance du pH (réaction rapide à pH ≥ 7)</li> <li>- Durée de vie et efficacité limitées des lampes</li> <li>- Influence des caractéristiques du milieu (turbidité, facteur de transmission du rayonnement UV)</li> </ul>
<b>L'électrochimie</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Réaction sur les polluants de manière directe ou indirecte</li> <li>- Formation de sous-produits plus simples, non toxiques ou moins toxiques et biodégradables</li> <li>- Dégradation efficace des composés organiques sans ajout supplémentaire de réactifs chimiques</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Existence de réactions parasites</li> <li>- Efficacité du courant diminue au cours du temps</li> <li>- Régénération des électrodes</li> </ul>

Comme nous l'avons vu dans ce tableau comparatif (tableau I.3), il existe différents POA. La liste n'est pas exhaustive, des procédés comme la peroxonation, la cavitation ou la radiolyse ont par exemple été omis. Grâce à ce comparatif il est possible de déceler les avantages et

inconvénients de chaque procédé. L'ozonation directe par exemple n'utilise que de l'ozone avec de fortes sensibilités aux pH. La photo-catalyse, elle aussi, est fortement dépendante du pH de la solution. Elle n'utilise qu'une seule source énergétique pour produire les radicaux oxydants et nécessite obligatoirement la présence d'un catalyseur.

Le cas du procédé Fenton reste à discuter, en effet il est très facile à mettre en œuvre, et peut traiter de gros volume. Cependant il nécessite l'ajout de deux composés chimiques  $Fe^{2+}$  et  $H_2O_2$  et potentiellement une étape d'élimination du fer résiduel. Les procédés électrochimiques quant à eux dépendent fortement du courant électrique utilisé.

Les deux techniques qui semblent les plus prometteuses sont les décharges plasma et l'ozonation catalytique. Avec les décharges plasmas, des radicaux en phases liquides et gazeuses de type  $O^\bullet$ ,  $H^\bullet$  et  $OH^\bullet$  sont directement créés. Ces espèces sont très réactives, et possèdent une durée de vie courte, inférieure à 1  $\mu s$ . Elles disparaissent rapidement après leurs apparitions du fait de réactions de recombinaison ou de réactions chimiques avec les molécules présentes dans le milieu (principalement oxydation). Des radicaux à plus longue durée de vie peuvent se former, telles que  $H_2O_2$  et  $O_3$ .

### **I.3. Les plasmas non-thermiques pour le traitement des résidus médicamenteux**

#### **I.3.1. Les généralités**

C'est en 1928, que le mot plasma fut introduit pour la première fois par le chimiste et physicien américain I. Langmuir (1881-1957), pour décrire le comportement gélatineux de certaines régions lors d'une décharge électrique.

Un plasma est un gaz ionisé, mais globalement neutre électriquement, constitué d'électrons, de radicaux libres, d'ions et des molécules neutres. Il est généré à partir d'un gaz neutre auquel de l'énergie est fournie afin de l'ioniser. Les plasmas peuvent être classés en trois catégories : les plasmas naturels, les plasmas chauds et les plasmas froids. La dernière catégorie peut être divisée en deux sous catégories : les plasmas en équilibre thermodynamique local (ETL) et les plasmas hors équilibre thermodynamique. Nous nous intéressons seulement à une partie de la dernière sous-catégorie, c'est-à-dire les plasmas non-thermiques à la pression atmosphérique. Contrairement à un plasma thermique (un arc de soudure par exemple) qui a la même température pour les ions, les neutres et les électrons, les plasmas non-thermiques à pression atmosphérique se caractérisent par un degré d'ionisation très faible et une température

électronique bien supérieure aux espèces lourdes (ions et neutre). Le tableau I.4 récapitule des principales caractéristiques des plasmas thermiques et non thermiques.

Tableau I. 4. Principales caractéristiques pour les plasmas thermiques et non thermiques. (i) Ions, (e) électron, (n) neutre. \* pour le cas simple : seulement des ions ionisés une seule fois et pas d'ions négatifs

	<i>Plasmas thermiques</i>	<i>Plasmas non-thermiques</i>
<i>Température</i>	$T_i \approx T_e \approx T_n$ 1-3 eV ( $10^4$ - $4 \cdot 10^4$ K)	$T_e \gg T_n, T_e > T_i > T_n$ $T_e \sim 1$ -10 eV ( $10^4$ - $10^5$ K)
<i>Densité/ionisation *</i>	$n_i = n_e$	$n_i = n_e \leq 10^{-4} n_n$
<i>Equilibre thermique local</i>	Oui	Non

Si l'énergie fournie n'est pas suffisante ou si la durée de vie du plasma est trop courte, les électrons ne pourront pas transférer leur énergie aux particules lourdes et par conséquent, la température électronique est bien supérieure aux températures des espèces lourdes. Voici quelques exemples des plasmas non-thermiques à pression atmosphérique :

- Les décharges couronnes : décharges faiblement lumineuse qui apparaissent à pression atmosphérique sur des pointes ou bords, où le champ électrique est suffisant [86]. Elles seront décrites un peu plus en détail ci-dessous.
- Les décharges couronnes pulsées : des décharges couronnes générées par des alimentations hautes tensions impulsives. Elles permettent de former des micro-décharges sans passage à l'arc [87].
- Les DBD : l'ajout d'un matériau diélectrique entre les deux électrodes permet d'éviter la formation d'arcs [88].

La figure I.5, présente les caractéristiques courant-tension des décharges électriques en phase gazeuse. La courbe en bas correspond aux décharges à basse pression, tandis que la courbe en haut correspond aux décharges à haute pression concernée par cette étude et présentée dans les prochains paragraphes.



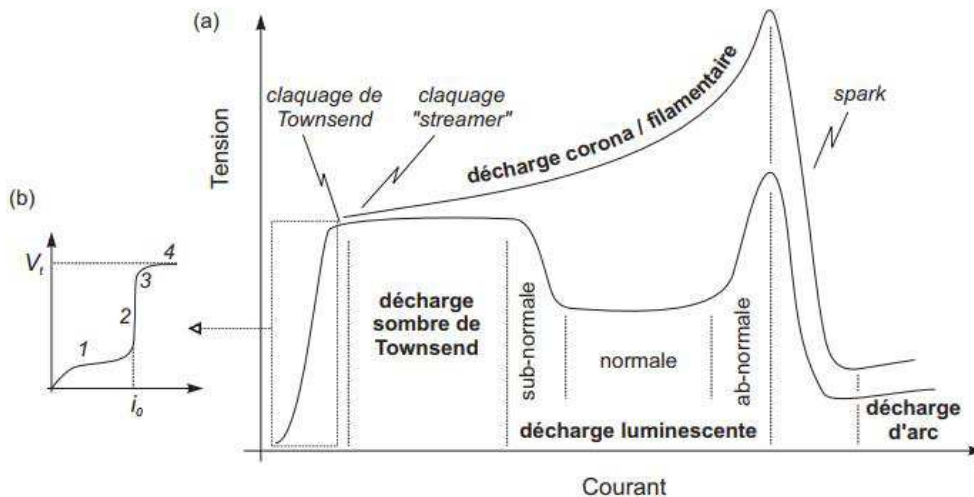


Figure I. 5. Caractéristiques courant-tension de différents types de décharges en phase gazeuse [89].

### I.3.1.1. Le claquage à pression atmosphérique et les streamers

A pression atmosphérique, le claquage dans le gaz entre deux électrodes n'est pas régi par la théorie de Townsend qui décrit parfaitement le claquage à basse pression, mais régi par une théorie dite théorie de Streamer qui est présentée succinctement ci-dessous.

Grâce au champ électrique, un électron primaire entre en collision avec une molécule et crée un électron supplémentaire. Si chaque avalanche électronique basée sur la répétition du dernier processus (illustrée par la figure I.6-a), crée un nombre d'électron assez important, alors un streamer est né. Le streamer illustré sur la figure I.6-b est un streamer positif qui se dirige vers la cathode grâce à la photo-ionisation, laissant derrière lui un canal faiblement ionisé. Quand la tête de streamer touche la cathode, une onde d'ionisation intense repart vers l'anode et laisse derrière elle un canal de forte ionisation. Une étincelle (Spark figure I.6-c) a lieu lorsque le canal relie les deux électrodes. Dans le cas où l'alimentation peut fournir un fort courant, l'étincelle devient alors un arc. Une des façons pour éviter le passage à l'arc est l'utilisation des alimentations à impulsions rapides de l'ordre d'une dizaine de ns. C'est le cas des décharges couronnes pulsées mentionnées ci-dessus. Une autre façon consiste à empêcher la croissance du courant au-delà du seuil.

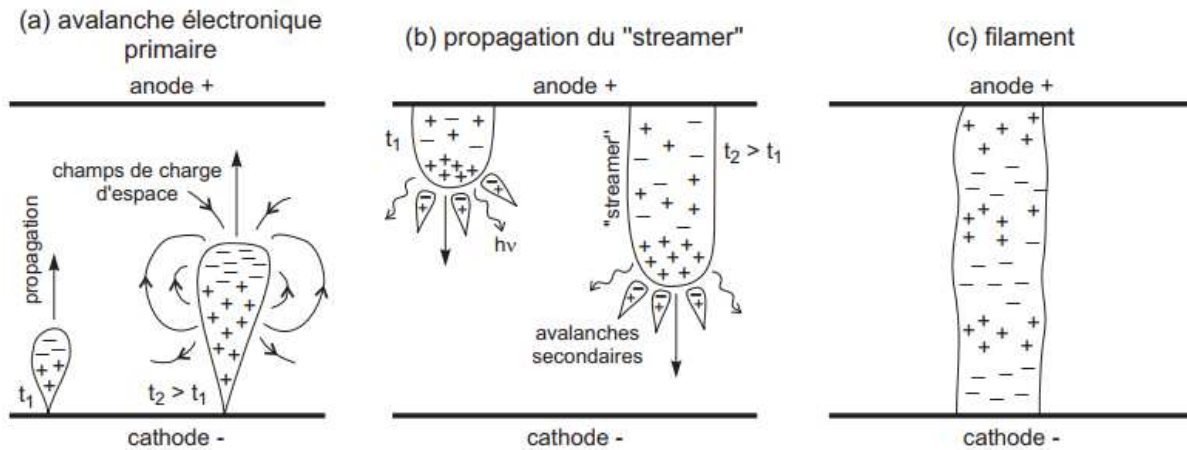


Figure I. 6. Mécanisme de déclenchement de la décharge streamer [89].

### 1.3.1.2. La Décharge Couronne

La décharge à effet couronne est réalisée avec deux électrodes de formes différentes afin d'obtenir un champ électrique important au voisinage de l'électrode de très faible dimension (pointe, coin, etc.). Les processus d'ionisation sont alors générés dans la région où le champ électrique est le plus intense, via les avalanches électroniques et les streamers qui sont produits quand les avalanches électroniques sont très intenses. En dehors de la zone d'ionisation dite la zone active, le milieu gazeux n'est pas ionisé et les ions qui quittent la zone active dérivent vers la contre électrode sous un champ électrique trop faible pour induire une ionisation. Avec ce type de décharge électrique, il n'y a pas de claquage entre les deux électrodes, donc il n'y a pas de passage à l'arc.

### 1.3.1.3. La Décharge à Barrières Diélectriques (DBD)

La DBD est caractérisée par la présence d'au moins un diélectrique qui est un matériau isolant, entre les deux électrodes (voir la figure I.7). Lorsque la tension appliquée aux électrodes est suffisamment importante, les électrons naturellement présents dans le gaz sont accélérés par le champ électrique et des avalanches électroniques ont lieu avec ou sans l'apparition d'un streamer. Des charges électriques transportées ou simplement en dérive, se déposent sur le diélectrique. Le champ électrique induit par ces charges augmente avec l'accumulation des charges et inhibe partiellement le champ externe dans le gaz lié à la haute tension appliquée. Quand le champ dans le gaz diminue trop, la décharge n'est plus maintenue et la décharge s'arrête. C'est donc une façon très efficace pour éviter le passage à l'arc. Ceci dit, en fonction de la valeur de la haute tension et de la configuration de la décharge (épaisseur du diélectrique, sa distance avec l'électrode opposée, etc.), il est possible que l'étincelle soit tellement intense que l'endommagement des matériels reste possible. Par ailleurs, le mécanisme décrit ci-dessous

sur l'inhibition du champ électrique est un phénomène local (*i.e* une micro-décharge peut s'amorcer et s'arrêter plus ou moins indépendamment des voisines). La configuration géométrique des électrodes dans la figure I.7 est une configuration plan-plan. D'autres configurations sont possibles comme la configuration pointe-plan, fil-plan, fil-cylindre (coaxial).

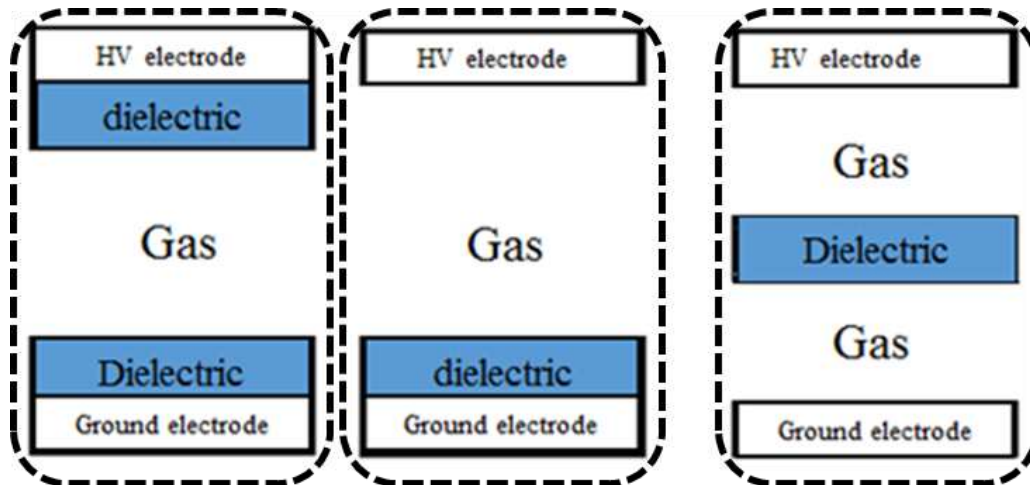


Figure I. 7. Les différentes configurations géométriques d'une DBD.

L'intérêt des plasmas non-thermiques générés par décharge électrique réside dans l'importance de la réactivité chimique qu'ils induisent grâce aux radicaux libres et aux atomes créés lors des collisions entre les électrons et les molécules du gaz, ou par réactions entre les radicaux et les espèces neutres.

Les plasmas produits par décharges électriques à pression atmosphérique générés par DBD sont largement étudiés et sont utilisés dans diverses applications, y compris dans le domaine du traitement des effluents liquides.

### I.3.2. Intérêt des plasmas pour le traitement du liquide

Il existe une grande variété de décharges utilisées pour la dégradation des produits pharmaceutiques en milieu aqueux. On peut citer par exemple les décharges couronne [51,64,65,69,90], les streamers [53,54,59,68], glidarc (ou arcs glissants) [60–62] ou les décharges spark [91,92]. Toutes ces décharges sont produites dans la phase gaz, ou directement en phase aqueuse où elles nécessitent une tension de claquage plus forte pour être amorcées. Ces fortes tension de claquage font d'elles des décharges à forte consommation en énergie [82]. La figure I.8 représente les deux types de décharge rencontrés généralement en littérature.

- Les décharges électrohydrauliques.

- Les décharges électriques en phase gazeuse en contact avec le liquide.

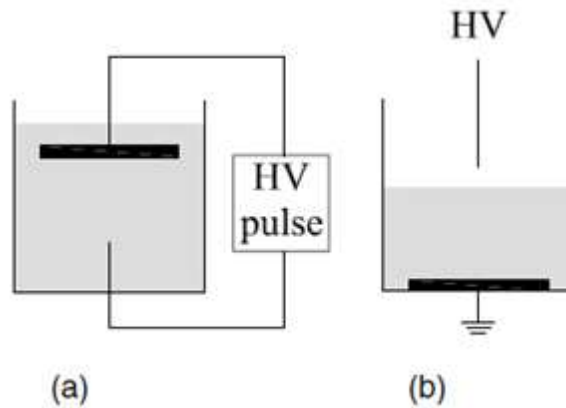


Figure I. 8. Configurations typiques d'électrodes pour deux types de décharges dans et en contact avec le liquide. (a) décharge en contact direct avec le liquide (b) décharge en phase gazeuse en contact avec le liquide [82].

La première catégorie de décharges qui est présentée ici, est celle générée à l'intérieur du liquide (I.8.a), et sont aussi appelées décharges électrohydrauliques. Les décharges générées sont souvent des décharges de type streamers ou couronnes. Ces décharges sont généralement générées avec une configuration pointe-plan ou une configuration plan-plan [82,83]. Un cas particulier des décharges générées à l'intérieur du liquide peut être cité, 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.* [93] ont travaillé sur le traitement d'une solution de 20 mL d'acide acétique à  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  par plasma généré dans des bulles d'oxygène, à une fréquence de 200 Hz et à une tension comprise entre 20 et 35 kV. La durée des pulses obtenus est de 100 ns environ. Le réacteur présenté sur la figure I.9.

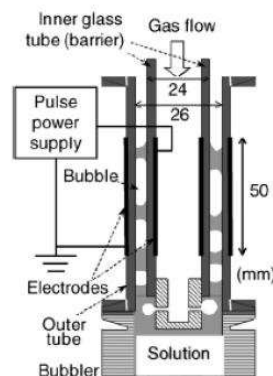


Figure I. 9. Schéma du procédé expérimental en configuration DBD [93]

Il est composé de deux tubes verticaux en verre coaxiaux espacés de 1 mm dont des électrodes métalliques y sont à l'intérieur du tube interne et à l'extérieur du tube externe respectivement. Ils permettant donc à la décharge de se créer entre les deux diélectriques tubes coaxiaux en verre. La solution à traiter est placée entre les deux tubes coaxiaux. Un débit gazeux est apporté au réacteur par le tube intérieur et forme des bulles de gaz qui sont créées en bas du réacteur et qui remontent le long des tubes coaxiaux en passant par un bulleur.

On retrouve aussi une deuxième catégorie de PNT qui est générés au-dessus du liquide. Avec une seule électrode émergée dans le liquide, il est possible d'obtenir une décharge lumineuse ou filamentaire en phase gazeuse. Une configuration de type pointe-plan est généralement utilisée pour ce genre de décharge (I.8.b). Elles peuvent être initiées soit par une haute tension impulsionnelle ou alternative, et peuvent être de type couronne, DBD, arc (glidarc) ou encore spark. La solution à traiter peut être en mode statique [52,60,62–66] ou en écoulement [48,51,53–59,67].

### I.3.3. Les espèces réactives produites par des décharges électriques en phase gazeuse au-dessus du liquide

Les décharges électriques en phase gazeuse, et en contact avec le liquide, possèdent la particularité de produire différentes espèces oxydantes [94]. Parmi elles, les espèces  $O_3$ ,  $OH^\bullet$ ,  $O^\bullet$  dans la phase gazeuse et  $H_2O_2$  dans la phase liquide. La figure I.10, représente les différents processus chimiques se déroulant à l'interface plasma d'air-liquide et dans le liquide.

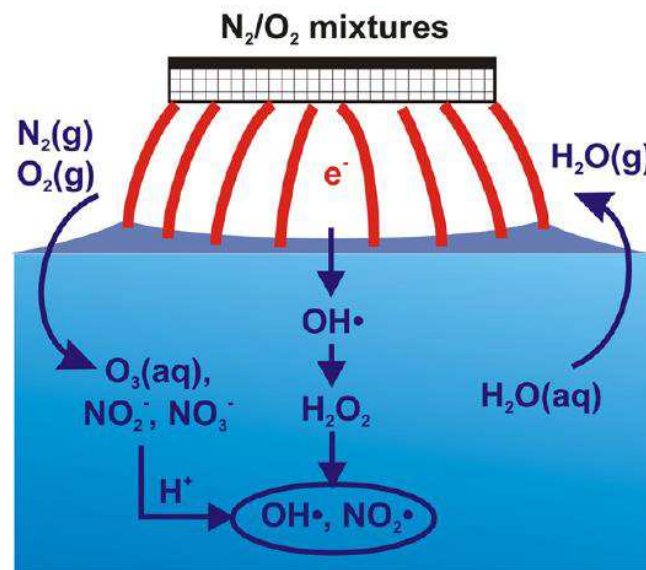


Figure I. 10. Schéma des différents processus chimiques induits par le plasma d'air dans l'eau [94].

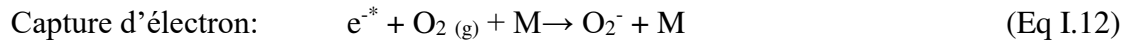
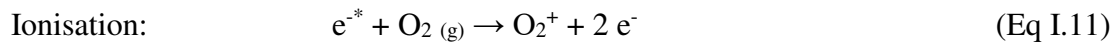
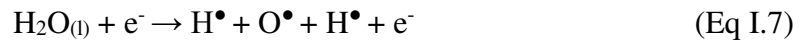
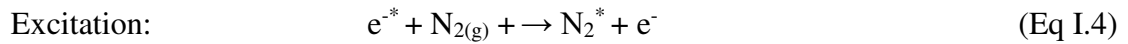
Les réactions se produisant en phase gazeuse, à l'interface gaz-liquide ou dans le liquide peuvent être initiées par différents processus. La formation de plusieurs espèces peut se produire en contact avec la décharge, on parlera d'espèces primaires, secondaires et tertiaires. Ces dernières sont définies ci-dessous [44]:

- Les espèces primaires sont généralement  $O^\bullet$ ,  $N^\bullet$ ,  $OH^\bullet$ ,  $H^\bullet$  et  $NO^\bullet$
- Les espèces secondaires sont  $H_2O_2$ ,  $H_2$ ,  $O_3$ ,  $HNO_2$ ,  $HNO_3$ ,  $O=NOOH$
- Les espèces tertiaires :  $NO_2^\bullet$ .

Certaines réactions dans le gaz, à l'interface gaz liquide et dans le liquide sont représentées ci-dessous (M = partenaire de collision):

1. Réactions d'initiations par la décharge : Formation d'espèces primaires ( $O^\bullet$ ,  $N^\bullet$ ,  $OH^\bullet$ ,  $HO_2^\bullet$ ,  $H^\bullet$ ) dans le gaz au-dessus du liquide :

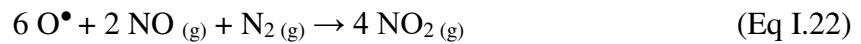
Collision d'électrons avec  $N_2$ ,  $O_2$  et  $H_2O$  [95–98]



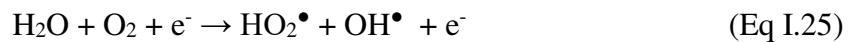
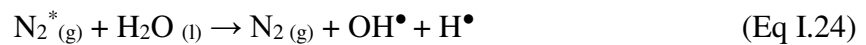


## 2. Réactions dans la phase gazeuse des espèces primaires :

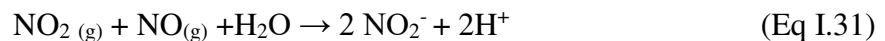
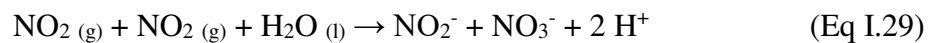
Des molécules à plus longue durée de vie peuvent se former, telles que  $\text{H}_2\text{O}_2$  en phase liquide et  $\text{O}_3$  en phase gazeuse.



Dans l'interface gaz-liquide (dissociation de l'eau et formation des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{H}^\bullet$ )



Transfert dans l'eau (Diffusion, dissolution) des espèces de la phase gazeuse vers l'eau



On pourrait aussi avoir la formation des autres espèces secondaires comme représenté sur la figure I.11.

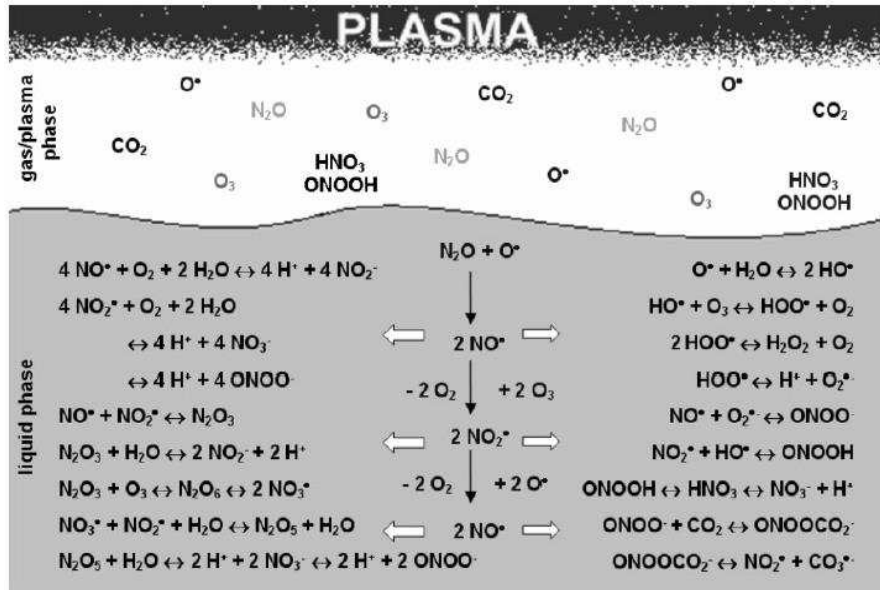


Figure I. 11. Réactions possibles des espèces secondaires dans l'eau par les interactions plasma/gaz/liquide [96].

Les différents transferts et procédés complexes des plasmas en contact avec le liquide sont présentés sur la figure I.12 [99].

Bruggeman *et al.* [99] ont donné un exemple de transfert d'espèces de la phase gazeuse vers la phase liquide à partir d'un plasma d'argon dans l'air. L'interface gaz-liquide est la région où se produisent de nombreux processus importants (figure I.12) impliquant des espèces à courtes durées de vie. Les différents radicaux oxydants auront différentes profondeurs de pénétration selon leur durée de vie et leur réactivité.

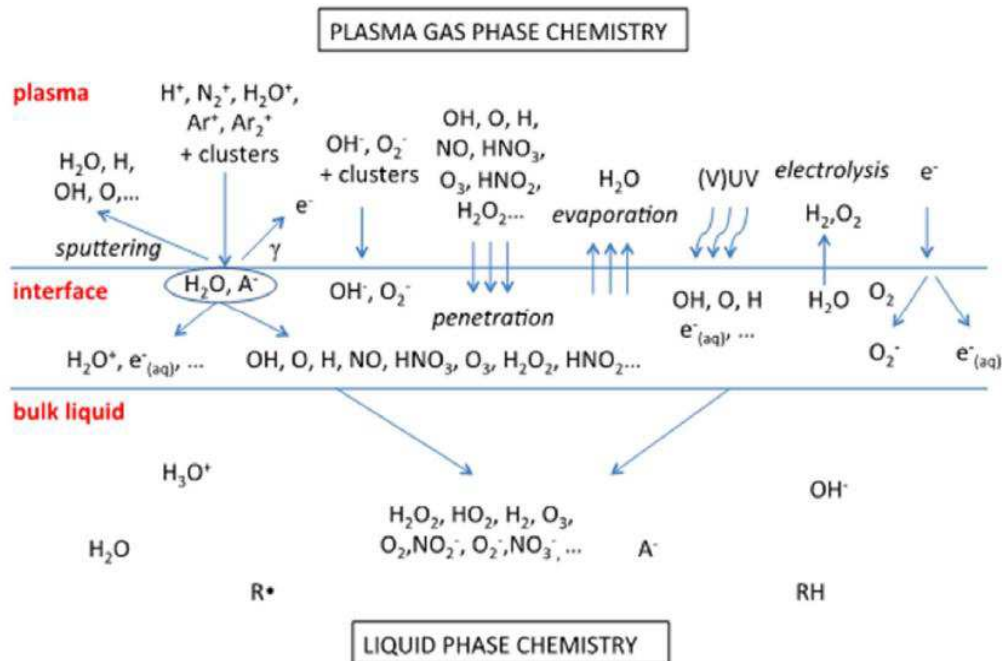


Figure I. 12. Les transferts les plus importants se produisant à l'interface plasma/gaz liquide [99].



Les décharges plasmas sont donc intéressantes pour la production des radicaux, de plus elles ne nécessitent pas l'ajout d'un réactif chimique et utilise diverses voies pour former les radicaux oxydants. Les principaux inconvénients de cette technologie sont : la consommation en énergie qui peut être élevée et le risque lié à l'utilisation de la haute tension.

### **I.3.4. Paramètres influençant l'efficacité des traitements.**

Plusieurs paramètres influencent l'efficacité d'un procédé plasma, et afin de maximiser le taux de conversion et l'efficacité énergétique, il est nécessaire de les étudier et de les contrôler. Equations I.29 et I.30 sont les formules utilisées pour calculer le taux de conversion  $\tau$  pour une durée de traitement  $t$ , et l'efficacité énergétique EY pour cette même durée :

$$\tau(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad (\text{Eq I. 32})$$

$$EY(g.kWh^{-1}) = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{\Delta t \cdot P} \quad (\text{Eq I. 33})$$

Où  $C_0$  et  $C_t$  ( $g.L^{-1}$ ) sont, respectivement, les concentrations initiales et finales du composé pharmaceutique traité pendant une durée  $\Delta t$  (en h),  $V$  (L) est le volume de la solution traité et  $P$  (kW), la puissance consommée. Ces deux paramètres permettent de comparer les POA entre eux, et de juger de leurs efficacités

#### **I.3.4.1. Effet de la haute tension**

En principe, l'augmentation de la tension appliquée à la décharge augmente le champ électrique générant une quantité plus grande des espèces actives, telles que :  $O^\bullet$ ,  $OH^\bullet$ ,  $O_3$  et  $H_2O_2$ , capables d'oxyder plus le polluant en produisant des espèces de poids moléculaire inférieur comme des acides carboxyliques ou du dioxyde de carbone [81].

#### **I.3.4.2. Effet de la distance inter-électrode**

L'augmentation de la distance inter-électrode peut diminuer le champ électrique et ainsi le taux de dégradation du polluant. Tang *et al.* [100] ont constaté qu'une augmentation de la distance inter-électrode diminue la formation des espèces actives telles que les radicaux hydroxyles pour une même densité d'énergie. En effet, une longue distance inter-électrode limite la dégradation du polluant car les espèces à courte durée de vie en phase gazeuse disparaissent par réactions de recombinaisons avant d'arriver sur la surface du liquide [99,100]. A l'inverse, quand la distance est trop faible il sera impossible d'avoir un régime de décharge couronne ou streamer,

cela augmente donc le risque du passage au régime spark et l'endommagement du réacteur. Des risques de dépôt d'eau sur l'électrode haute tension peuvent causer des perturbations.

Sugiarto *et al.* [101] ont étudié la dégradation d'une solution de 300 mL de trois colorants en utilisant un réacteur pointe-plan où les deux électrodes sont immergées à l'intérieur du liquide. Les traitements sont menés à 20 kV avec une alimentation HT impulsionnelle, une fréquence de pulse de 25 Hz avec deux différents gaz l'oxygène et l'air avec un taux d'humidité de 100%. Il en résulte qu'à une distance inter-électrodes de 30 mm, un régime streamer est obtenu. A 15 mm, un régime spark-streamer est obtenu, tandis qu'à 7 mm le régime c'est de type spark qui est obtenu.

Pour Sato *et al.* [66], l'influence de la distance inter-électrodes a été étudiée dans l'air et dans l'oxygène pour une tension de 25 kV et une fréquence de 100 Hz en mode impulsionnel. Pour eux, l'espace optimal de travail est de 6 à 7 mm. Au-delà de 7 mm, les streamers ne peuvent atteindre la solution, de ce fait, les espèces oxydantes ne peuvent pas réagir avec le polluant. Tang *et al.* [100] ont étudié le traitement d'une solution du diméthylsulfoxyde à une concentration de 0,5 mol.L<sup>-1</sup> à une tension de 40 kV et une fréquence allant de 5 à 25 kHz, en signal alternatif. Ils ont constaté que l'augmentation de la distance de 2 à 6 mm entre les électrodes diminuait la formation des espèces oxydantes telles que les radicaux OH<sup>•</sup>.

#### **I.3.4.3. Effet de la conductivité**

La nature des décharges générées dépend fortement de la conductivité de la solution. Un streamer possède un diamètre d'environ un millimètre et peut se propager à plus d'un centimètre dans l'eau [102]. La densité électronique de ces streamers dans l'eau augmente avec la conductivité de la solution et est de l'ordre de 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> lorsque la conductivité est de 210 μS.cm<sup>-1</sup> [103]. Dans l'eau déminéralisée ayant une conductivité bien plus faible, la décharge est relativement faible [102]. Une certaine concentration d'ions (conductivité de l'ordre de 10-80 μS cm<sup>-1</sup>) améliore la conduction, entraînant une décharge plus intense, un courant plus élevé, une longueur de streamer plus longue et une augmentation de la production d'espèces chimiquement actives [104]. Une valeur de conductivité entre 10-80 μS.cm<sup>-1</sup>, est une valeur optimale pour un bon traitement par plasma. A cette valeur de conductivité, une forte émission des radicaux OH<sup>•</sup> et O<sup>•</sup> est obtenue ainsi qu'une forte production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en phase gazeuse[103–105].

La conductivité de l'eau joue également un rôle important dans la génération de décharges couronnes et sur la production de espèces chimiquement actives [102–104]. Comme la décharge

couronne est partielle (sans contact avec la contre-électrode), le courant de décharge doit être transféré par les ions présents dans la solution. Ainsi, une augmentation de la conductivité de l'eau (plus loin de la valeur optimale de  $10\text{-}80 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) entraîne une compensation plus rapide de la charge sur la tête de streamer (longueur du streamer plus courte) [103]. À faible conductivité, la décharge est limitée également.

#### I.3.4.4. Effet de la nature et du débit du gaz

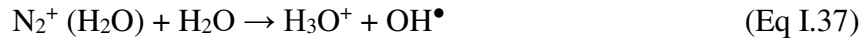
Pour tous types de plasma, le taux de dégradation des composés organiques est plus élevé lorsque du gaz contenant de l'oxygène est injecté dans le réacteur [42,54,91,100]. La dissociation de l'oxygène permet la formation de plusieurs espèces réactives oxydantes (équations partie I.3.3) dans la phase gazeuse tels que  $\text{O}_3$ ,  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{O}^\bullet$  et dans la phase liquide tel que  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ . Grabowski *et al.* [91] ont étudié la dégradation du phénol avec deux gaz, l'oxygène et l'air. La tension appliquée était de 40 kV, et une fréquence de 10 Hz avec un mode d'alimentation impulsionnel. Au bout de 5 minutes, et sans ajout des réactifs cités au paravent, 45% du phénol est dégradé dans l'air (pour une efficacité de  $48 \text{ g}\cdot\text{kWh}^{-1}$ ). Cette efficacité énergétique est due au fait que la tension des pulses ainsi que la fréquence sont faibles. Dans l'oxygène pur, la dégradation obtenue est de 61% (rendement énergétique de  $64 \text{ g}\cdot\text{kWh}^{-1}$ ). Par ailleurs, si on augmente le débit de l'oxygène, dans un mélange gazeux, cela provoquerait une diminution de la dégradation du polluant, étant donné que les espèces oxydantes produites en phase gazeuse sont évacuées du réacteur ou subissent des réactions de recombinaison avant d'atteindre la solution à traiter [91].

Tang *et al.* [100] ont étudié l'influence de l'humidité du gaz sur la formation d'espèces actives. Les résultats montrent que, l'azote et l'eau présents dans le gaz permettent d'accélérer la formation de radicaux hydroxyles mais empêchent la génération d'ozone. La radiolyse de l'eau (Eq I.8) peut former des radicaux  $\text{H}^\bullet$  et  $\text{OH}^\bullet$ . Par la suite, ces radicaux détruisent les molécules d'ozone par les équations suivantes :



Il a été aussi remarqué que plus on augmente le taux d'humidité dans l'oxygène, plus la vitesse de formation du peroxyde d'hydrogène augmente, et plus celle de la formation d'ozone diminue. Ceci s'explique par l'absorption de l'énergie électronique par la vapeur d'eau, qui conduira à la formation de radicaux  $\text{H}^\bullet$  et  $\text{HO}^\bullet$ .

En présence d'azote, les molécules d'azote ionisées électroniquement peuvent dissocier H<sub>2</sub>O pour former des radicaux OH<sup>•</sup> et H<sup>•</sup> par les réactions suivantes :



Ils ont aussi remarqué qu'une augmentation du débit de gaz permet d'augmenter la formation de HO<sup>•</sup>. Par ailleurs pour Sato *et al.* [66], la meilleure dégradation du phénol est obtenue en utilisant un débit d'argon. Dans ce cas, le débit gazeux de l'argon n'a eu aucune influence sur la dégradation.

### **I.3.5. Les travaux sur les plasmas utilisés pour le traitement des résidus médicamenteux**

Les études sur le traitement des résidus médicamenteux en milieux aqueux par réacteurs PNT ont commencé depuis un peu plus d'une vingtaine d'années. Comme nous l'avons évoqué dans la partie I.3.1.3, la décharge électrique peut avoir plusieurs configurations. Elle peut être à une certaine distance du liquide soit en couronnes, streamers, glidarc, ou spark, ou à l'intérieur du liquide [93,106]. Les molécules traitées sont généralement sélectionnées en fonction de leur ampleur et de leur fréquence dans les eaux usées. L'importance des effets environnementaux et la sensibilité au traitement par plasma, liées à leur structure chimique, sont d'autres critères pour la sélection de ces composés particuliers.

Certains travaux se concentrent uniquement sur le taux de conversion ou rendements énergétiques du traitement du polluant, sans aucune information sur les produits de dégradation. De ce fait, l'élimination du polluant initial ne garantit pas nécessairement une bonne qualité de l'eau après traitement, car les produits de dégradation peuvent également être nocifs. Idéalement, la minéralisation devrait être atteinte. Cependant, la minéralisation complète n'est pas une exigence absolue dans le traitement de l'eau, sauf si le composé cible ou ses produits de dégradation sont nocifs ou toxiques.

### I.3.5.1. Traitements des solutions en mode statique

Dans cette partie, nous allons présenter les différents travaux effectués sur le traitement des résidus médicamenteux en mode statique. Ces derniers peuvent avoir une configuration DBD en post-décharge, en couronnes ou encore glissantes.

- **Avec une configuration DBD en post-décharge**

Plusieurs études se sont intéressées à la dégradation de résidus médicamenteux en mode statique [52,60,62–66]. On retrouve par exemple Liu *et al.* [52] qui ont étudié la dégradation du carbamazépine avec un volume de 100 mL à une concentration 20 mg.L<sup>-1</sup> avec deux réacteurs DBD, en mode de décharge alternatif. Le premier réacteur utilise une configuration statique du liquide où la décharge s'effectue à l'extérieur du volume traité. Les espèces oxydantes sont ensuite injectées dans le volume (post-décharge). La seconde configuration consiste à traiter la solution en écoulement au contact de la décharge. Dans la première configuration, les résultats obtenus montrent une dégradation de 100% au bout de 3 min de traitement et un taux de minéralisation de 48,2% au bout de 60 min de traitement. L'inconvénient de ce procédé en post-décharge avec la solution en mode statique, est le nombre de produit de dégradation ; Des analyses LC-MS et GC-MS du liquide traité révèlent un nombre de six produits de dégradation avec le réacteur post-décharge comparé à 2 produits de dégradation retrouvés avec le 2<sup>ème</sup> procédé (solution en écoulement et en contact direct avec la décharge électrique). Les 6 produits de dégradation sont plus lourds en masse molaire, et sont majoritairement des oxydations de cycle et non des ouvertures de cycles [82]. La méthode d'analyse utilisée dans cette étude est une méthode de séparation se basant sur l'affinité des produits vis-à-vis de phase mobile et de la phase stationnaire, par conséquent, d'autres produits de dégradation n'ayant pas d'affinité avec ces deux phases ne seront pas retenus, et de ce fait ils ne seront pas identifiés par la méthode.

- **Avec une configuration de décharge couronne en contact direct avec liquide**

He *et al.* [64], ont étudié la dégradation d'une solution de 250 mL de tétracycline à 50 mg.L<sup>-1</sup> avec un réacteur pointe-plan, où la décharge couronne s'effectue à l'intérieur du liquide avec un débit d'air de 0,06 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>, avec la génération de bulles en mode alternatif. Les résultats de l'étude montrent une dégradation de 61,9% au bout de 24 min de traitement avec une forte consommation de puissance qui est de 36 W. Les analyses HPLC-MS révèle la présence de 3 produits de dégradation. Comme nous l'avons dit précédemment cette méthode d'analyse utilisée se base sur l'affinité des produits vis-à-vis des phases mobile et stationnaire, par

conséquent, d'autres produits de dégradation n'ayant pas d'affinité avec ces dernières ne seront pas retenus. D'où la nécessité de travailler avec d'autres méthodes d'analyses complémentaires.

Shin *et al.* [65] ont aussi étudié la dégradation du phénol avec une décharge couronne à l'intérieur du liquide en configuration pointe-plan. Les résultats montrent une dégradation complète du phénol au bout de 15 minutes suivant une tension d'entrée de 5 kV et un débit d'oxygène de 15 mL.min<sup>-1</sup>. Les résultats d'une modélisation de la dégradation du phénol ont montré que seuls les électrons aqueux et les radicaux hydroxyles sont principalement responsables de l'élimination du phénol.

Banaschik *et al.* [69] ont montré qu'il était possible de dégrader sept composés pharmaceutiques en mode impulsionnel (carbamazépine, acide diatrizoïque, diazépam, diclofénac, ibuprofène, éthinylestradiol, triméthoprime) présents dans un mélange à des concentrations de l'ordre du µg.L<sup>-1</sup> en appliquant des impulsions de 80 kV avec un taux de répétition à 20 Hz pendant 60 minutes. Les résultats montrent un taux de conversion de 45 à 99% suivant la nature de la molécule à traiter.

La dégradation d'une solution de 55 mL avec une concentration initiale de 50 mg.L<sup>-1</sup> de diclofénac a été étudiée en mode impulsionnel par Dobrin *et al.* [51]. En appliquant une tension de 18 kV pendant 30 minutes à pH 6, ils ont réussi à obtenir une dégradation de 100% avec un taux de minéralisation 50%. Il a alors été mis en évidence que la dégradation du diclofénac se faisait par ouverture du cycle [50] en formant des acides carboxyliques (acide acétique, acide oxalique, acide malonique, acide succinique, acide formique, acide acétique).

- **La décharge Glidarc ou décharge glissante**

Les décharges électriques glissantes, sont caractérisées par des tensions de fonctionnement élevées et des courants relativement faibles. Elles ont été notamment utilisées pour les traitements des effluents liquides [60–62]. On peut citer par exemple Moussa et J.-L. Brisset [60] qui ont utilisé un réacteur en mode statique avec une décharge glidarc située au-dessus du liquide pour la dégradation d'une solution de 750 mL de tributylphosphate. Avec un débit d'air (taux d'humidité de 100 %) et une tension de 10 kV en mode alternatif, ils obtiennent un taux de conversion de 45% au bout de 13,7 h.

La dégradation d'une solution de 200 mL de nicotine à 121 mg.L<sup>-1</sup> a été étudiée par Tsagou-Sobze *et al.* [61] en mode alternatif. Ils utilisent pour cette étude deux différents débits d'air 540 L.h<sup>-1</sup> et 730 L.h<sup>-1</sup>, une fréquence de 50 Hz et une tension de 10 kV. La dégradation de la

solution de nicotine dépend du débit de gaz d'entrée, 50% de minéralisation de la solution a été obtenu en 5 h avec un débit de gaz de 730 L.h<sup>-1</sup>. Pour le même résultat il a fallu un temps de traitement plus long (environ 10 h) pour le débit d'air à 540 L.h<sup>-1</sup>.

### **I.3.5.2. Traitement des solutions en écoulement**

Ici, nous allons évoquer les différents travaux effectués sur le traitement des résidus médicamenteux en mode d'écoulement, et en régime filamentaire.

- **Les décharges DBD en régime filamentaire**

Plusieurs autres auteurs ont choisi les décharges DBD avec comme configuration du liquide un mince film de liquide en écoulement. Par exemple Krause *et al.* [53] ont étudié la dégradation d'une solution d'un litre de carbamazépine à 0.1 mmol.L<sup>-1</sup> avec un mode d'alimentation impulsionnel, une tension de 25 à 35 kV, et une fréquence de 30 kHz. Ils ont trouvé un taux de conversion de 94% au bout d'une heure de traitement avec une puissance de 500 W.

Magureanu *et al.* [54] ont étudié la dégradation d'une solution de 100 mg.L<sup>-1</sup> contenant plusieurs antibiotiques en mode impulsionnel. La tension appliquée est de 17 kV et la fréquence de 50 Hz. Ils atteignent un taux de conversion de 100% après seulement 30 min de traitement.

Markovic *et al.* [68] ont utilisé la DBD avec un régime filamentaire pour traiter une solution d'ibuprofène, initialement à une concentration de 60 mg.L<sup>-1</sup>. En appliquant une tension de 17 kV, et une fréquence de 300 Hz en mode alternatif, à un pH basique de 12, les résultats montrent qu'ils ont atteint un taux de conversion de 85% en 15 min. Les analyses HPLC/MS ont démontré que l'ibuprofène s'est décomposé en neuf produits de dégradation (quatre composés aromatiques et cinq acides carboxyliques).

Magureanu *et al.* [59] ont également traité une solution de 200 mL de pentoxifyline à des concentrations de 25 à 150 mg.L<sup>-1</sup> avec un réacteur DBD en régime filamentaire. La tension de travail a été fixée à 12 kV, la fréquence à 120 Hz, et un débit d'oxygène de 600 mL.min<sup>-1</sup> a été utilisé. Les résultats montrent un taux de conversion de 58,7% en seulement 10 min.

L'inconvénient de ces travaux concernant le traitement des résidus médicamenteux par des réacteurs en écoulement, peut-être la forte consommation en énergie [48,53,55–57,64] dépassant les 100 W comparé aux systèmes avec un mode statique, ou encore le nombre et la nature de produit de dégradation qui reste inconnus dans le plupart du temps et qui peuvent être toxiques.

Le tableau I.5 regroupe d'autres travaux utilisant une configuration DBD, en écoulement ou en mode statique ainsi que les différents résultats obtenus avec une atmosphère oxydante. On peut trouver des réacteurs où la décharge est en régime couronne ou streamer. Les valeurs des rendements énergétiques listées dans le tableau I.5 sont prises soit directement à partir des publications citées, soit calculées à partir des données disponibles.

Notons que les valeurs du rendement énergétique rapportées dans ce tableau peuvent différer jusqu'à 4 ordres de grandeur. Ceci est certainement dû à plusieurs facteurs. La concentration initiale traitée, le volume utilisé, la nature des molécules traitées et le type de plasma utilisé peuvent être les principaux facteurs de ce grand écart.



Tableau I.5. Différents traitements avec des réacteurs en mode statique et en écoulement.

<i>Molécule</i>	<i>Type de décharge (Réacteur)</i>	<i>C<sub>initiale</sub> (mg/L)</i>	<i>V (mL)</i>	<i>Temps de traitement (min)</i>	<i>P<sub>consommée</sub> (W)</i>	<i>Taux de conversion (%)</i>	<i>Rendement énergétique (g/kWh)</i>	<i>Réf</i>
<i>Paracétamol</i>	Décharge couronne (Réacteur à écoulement avec spray)	100	40000	20	250	100	61	Panorel et al. [48]
<i>Carbamazépine</i>	Décharge DBD (réacteur post-décharge en statique)	20	100	3	0,7	100	-	Liu et al. [52]
<i>Carbamazépine</i>	Décharge DBD (Réacteur en écoulement)	23,6	10000	60	500	94	44,4. 10 <sup>-3</sup>	Krause et al. [53]
<i>Amoxicilline</i> <i>Ampicilline</i> <i>Oxacilline</i>	Décharge DBD (Réacteur en écoulement)	100	200	10 30	2	100	105 29 27	Magureau et al. [54]
	Décharge couronne (Réacteur en écoulement)	10	100	30	100	99	22. 10 <sup>-3</sup>	Rong et al. [57]
<i>Sulfadiazine</i>	Décharge DBD (Réacteur en écoulement)	10	100	30	100	87	34,8. 10 <sup>-3</sup>	Rong et al. [56]

<i>Molécule</i>	<i>Type de décharge (Réacteur)</i>	<i>C<sub>initiale</sub> (mg/L)</i>	<i>V (mL)</i>	<i>Temps de traitement (min)</i>	<i>P<sub>consommée</sub> (W)</i>	<i>Taux de conversion (%)</i>	<i>Efficacité énergétique (g/kWh)</i>	<i>Réf</i>
<i>Énalapril</i>	Décharge DBD (Réacteur à écoulement)	50	300	120	2	99,4	4,3	Magureau et al. [58]
<i>Pentoxifylline</i>	Décharge DBD (Réacteur en écoulement)	25-150	250	60	1	92,5	16	Magureau et al. [59]
<i>Ibuprofène</i>	Décharge couronne (Réacteur en écoulement)	60	500	80	3	91,7	6,7	Zeng et al. [67]
<i>Ibuprofène</i>	Décharge couronne (Réacteur à écoulement avec spray)	100	4000-5000	30	250	80	32	Panorel et al. [55]
<i>Indométacine</i>	Décharge couronne (Réacteur à écoulement avec spray)	100		5	250	100	172	
<i>Œstradiol</i>		10		30	120	70	1,4	
<i>Acide clofibrique</i>	Décharge DBD (Réacteur en écoulement)	21,5	1000	30	500	100	86. 10 <sup>-3</sup>	Krause et al. [63]
<i>Tétracycline</i>	Réacteur en mode statique (configuration post-décharge)	50	250	24	0,7	61,9	-	He et al. [64]

## **I.4. Conclusion du chapitre I**

Ce chapitre nous a permis de présenter les principales sources de pollution de l'eau et plus particulièrement celles dues aux micropolluants par les résidus médicamenteux. Nous avons aussi cité les différentes problématiques que rencontrent actuellement les STEP ou encore les POA face aux micropolluants qui malgré leur efficacité possèdent beaucoup d'inconvénients et notamment la formation de produits de dégradation pouvant être toxiques à leurs tours.

Cet état de l'art nous a permis d'établir avec plus de précisions la configuration du réacteur souhaité et la stratégie à suivre.

Ce chapitre a également permis de détailler certaines solutions mises en œuvre actuellement et de dégager quelques stratégies intéressantes telles que l'utilisation d'autres techniques d'analyse pour la détection des produits de dégradation.

Nous avons également évoqué les traitements utilisant de différentes configurations de réacteurs soit en mode statique soit en écoulement. L'utilisation d'un réacteur en écoulement nécessite la consommation d'une plus forte puissance électrique. De nombreux auteurs utilisent un réacteur avec une solution en mode statique ou en écoulement, mais avec peu ou sans informations sur les produits de dégradation. Dans notre étude, notre choix s'est donc dirigé vers un réacteur DBD pointe-plan en mode statique afin de faire une étude plus approfondie sur la formation des produits de dégradation. Cette configuration a pour but de fournir un bon contact entre les molécules de gaz et la décharge, une faible consommation de puissance. Pour analyser les produits de dégradation dans notre travail, nous avons choisi d'autres méthodes. Effectivement, face aux analyses LC/MS décrites dans la littérature certains produits de dégradation sont observés et d'autres manqués. Ainsi, nous avons choisi de travailler au cours de cette thèse avec la technique HRMS pour de premières analyses, puis la LC/MS et la MS<sup>(2)</sup> comme techniques complémentaires.

# **Chapitre II : Dispositifs expérimentaux**



## Chapitre II : Dispositifs expérimentaux

Ce chapitre est composé de deux parties : la première est destinée à présenter les différents dispositifs expérimentaux et la deuxième est consacrée aux premières études sur la caractérisation de la décharge, du réacteur pointe-plan avec par exemple le choix de l'électrode haute tension utilisée pour les traitements.

Dans le cadre des travaux de cette thèse, trois réacteurs DBD à pression atmosphérique ont été utilisés : un réacteur pointe-plan dédié à la caractérisation de la décharge et deux réacteurs plasmas dédiés au traitement des résidus médicamenteux, dont une en configuration post-décharge et l'autre en configuration *in-situ*, c'est-à-dire la décharge est créée directement au-dessus de l'eau.

Dans la première partie, les différents dispositifs électriques et optiques utilisés pour la caractérisation de la décharge sont présentés. L'acquisition des spectres permettant la détermination des températures rotationnelles des décharges grâce au logiciel SPECAIR® [107] sont aussi présentés. Les techniques d'analyses physiques et chimiques utilisées au sein des deux laboratoires GREMI et ICOA pour étudier les espèces présentes en phase liquide avant et après traitement plasma et pour caractériser la phase gazeuse seront détaillées.

La deuxième partie concerne d'abord l'étude du réacteur pour le procédé de traitement par PNT en comparant par exemple deux électrodes de diamètre différent. Puis, des mesures d'intensité du radical hydroxyle OH• par spectroscopie d'émission optique (SEO) et des mesures qualitatives par imagerie ICCD ont été réalisées. La détermination des températures rotationnelles, avec le logiciel SPECAIR®, est également présentée.

### II.1. Réacteurs et alimentations électriques utilisés

#### II.1.1. Réacteurs avec les décharges électriques en contact direct avec le liquide

Deux réacteurs plasmas en configuration DBD (l'un en mono-pointe et l'autre en multi-pointes, 12 pointes) avec la décharge électrique en contact direct avec le liquide ont été utilisés au cours de ces travaux de thèse. Dans les deux cas, le plasma est généré à pression atmosphérique entre une électrode pointe en inox, à travers de laquelle passe le flux de gaz, et une électrode plane en cuivre sur laquelle repose un diélectrique (plaque en époxy) et le liquide à traiter au-dessus de la plaque d'époxy comme représenté sur la figure II.1.

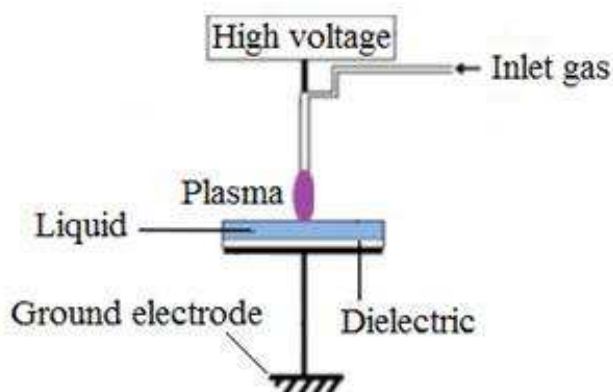


Figure II. 1. Montage expérimental du réacteur mono-pointe.

Le réacteur mono-pointe a été mis en œuvre pour caractériser et visualiser la décharge par SEO et caméra ICCD.

Le réacteur mis en œuvre pour le traitement du liquide est du même type que le réacteur mono-pointe, mais il est constitué d'un plus grand nombre de pointes (12 pointes). Il est appelé, ici, réacteur multi-pointes.

L'intérêt principal des décharges électriques utilisant une atmosphère oxydante, à pression atmosphérique est de pouvoir générer, d'une part, un milieu réactif en phase gazeuse avec la formation de radicaux ( $\text{OH}^\bullet$ ) et d'espèces réactives ( $\text{O}^\bullet$ ,  $\text{O}_3$ ) grâce à l'énergie élevée des électrons (qui avec leurs interaction avec  $\text{H}_2\text{O}$  ou les molécules d'air génère ces différentes espèces) et de maintenir, d'autre part, une température du gaz proche de la température ambiante si le courant de décharge est faible.

#### II.1.1.1. Réacteur mono-pointe

Le dispositif expérimental est présenté sur la figure II.2. Il s'agit d'un cylindre avec un volume de  $80 \text{ cm}^3$ , un diamètre interne de 50 mm et de deux pièces mobiles opposées afin de pouvoir ajuster la distance entre électrode Haute Tension (HT) et le liquide à traiter. L'électrode haute tension est une aiguille en inox à travers laquelle est injecté le gaz plasmagène. La composition du gaz injecté ainsi que son débit sont ajustés à l'aide de débitmètres Bronkhorst® EL-Flow. L'électrode de masse, située sur le support inférieur, est en cuivre d'une épaisseur de 0,5 mm, et est recouverte d'un diélectrique en époxy d'une épaisseur de 2 mm. Le but de la mise en œuvre de ce réacteur est la caractérisation de la décharge par caméra ICCD et SEO.

Le liquide à traiter recouvre le diélectrique, et son volume est de  $10 \text{ cm}^3$ . La distance entre la surface du liquide et la pointe de l'aiguille est ajustable et varie typiquement entre 0 et 5 mm.

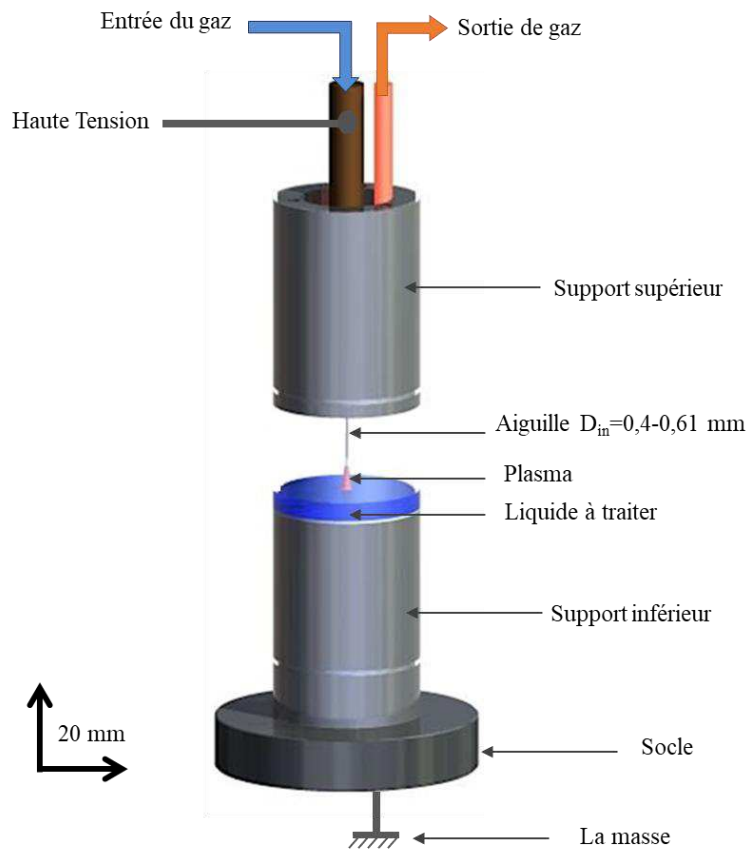


Figure II. 2. Schéma du réacteur mono-pointe.

La tension appliquée à l'électrode pointe est délivrée par un amplificateur HT (Trek<sup>®</sup> 20/20C) représenté sur la figure II.3. Cet amplificateur Trek<sup>®</sup> multiplie la tension d'entrée par 1000. La tension d'entrée est délivrée par un générateur de signal (TTI<sup>®</sup> TG4001).

L'amplificateur Trek<sup>®</sup> est utilisé dans ce travail pour délivrer une haute tension alternative, et permet un contrôle précis des tensions de sortie en amplitude crête à crête  $U_{pp}$  dans une plage de 0 à 40 kV ayant un courant compris entre 0 et 40 mA.

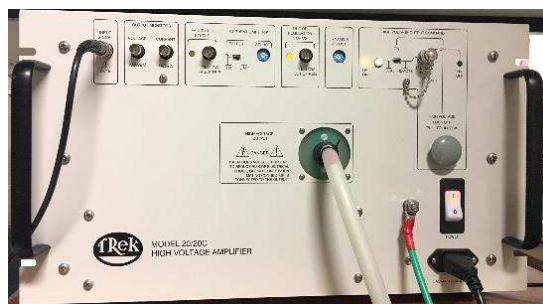


Figure II. 3. Photographie de l'amplificateur Trek<sup>®</sup> 20/20C.



Les signaux de courant sont mesurés par une sonde de courant Magnelab<sup>®</sup> CT-C5, et visualisés sur un oscilloscope Tektronic<sup>®</sup> DPO 3054.

### II.1.1.2. Réacteur multi-pointe

La figure II.4 présente la photographie et le schéma du réacteur multi-pointes-plan. Il s'agit d'une enceinte cylindrique en PVC d'un diamètre interne de 100 mm. Le plasma de type DBD est généré de la même façon que pour le réacteur mono-pointe, *i.e.* entre la pointe des électrodes reliées à la Haute-Tension (HT) et la surface du liquide à traiter.

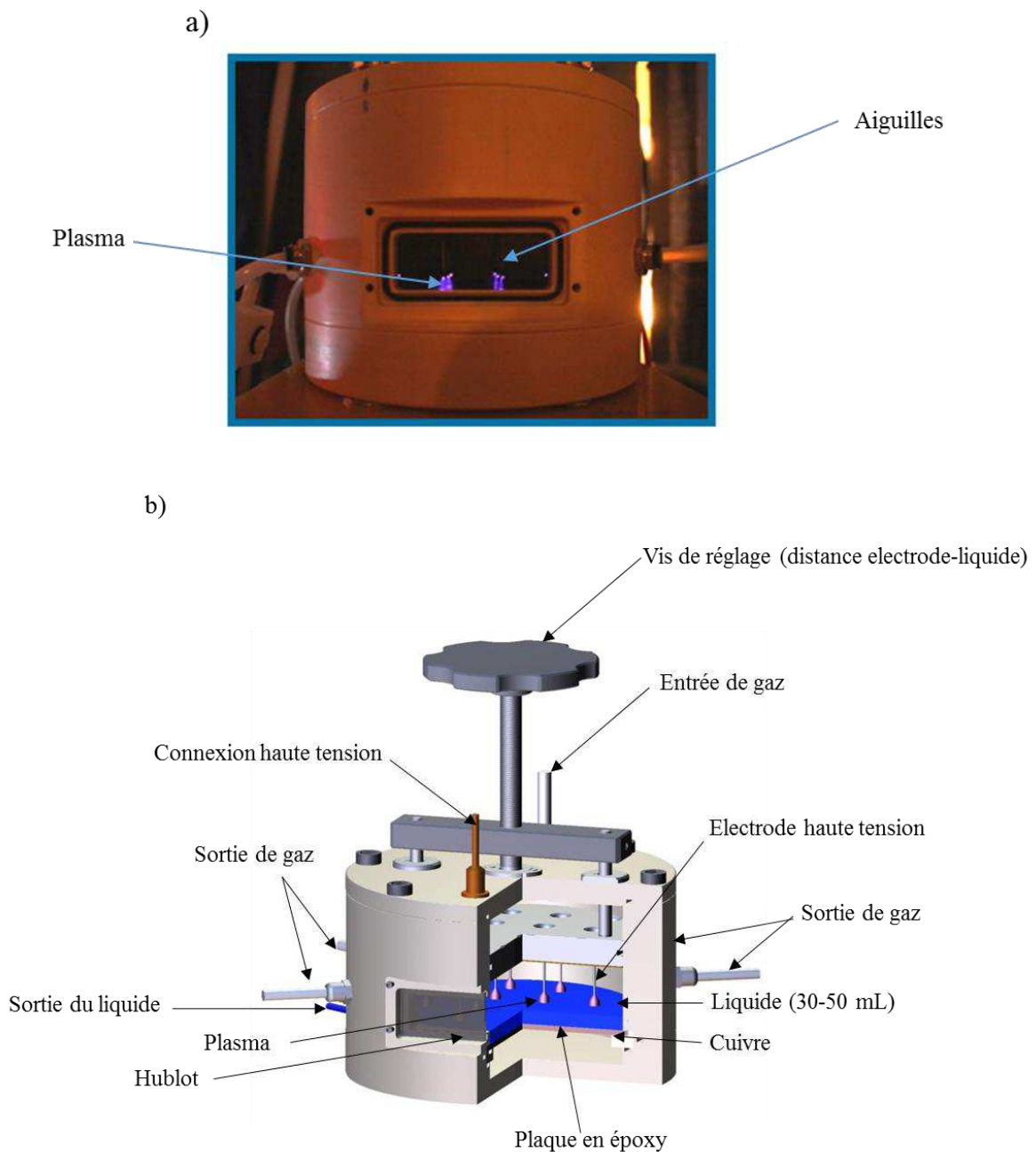


Figure II. 4 . a) photographie du réacteur multi-pointe. b) Schéma du réacteur multi-pointes

Il est possible de faire varier la distance entre les pointes des électrodes et la surface du liquide jusqu'à une distance de 10 mm, grâce à la vis de réglage. Les électrodes HT sont des aiguilles en inox à travers laquelle est injecté le gaz plasmagène. L'électrode de masse est une électrode en cuivre d'une épaisseur de 1 mm sous une plaque en époxy (diélectrique).

Pour un volume du liquide à traiter de 40 mL, une distance électrode-surface du liquide de 5 mm, le volume du gaz dans le réacteur est de 275 cm<sup>3</sup>.

Le réacteur multi-pointes peut fonctionner avec deux d'alimentations alternative et impulsionnelle. Pour un fonctionnement en signal alternatif, la tension appliquée aux électrodes pointes est délivrée par la même source HT présentée précédemment.

Les décharges, dans notre étude, ont été générées en mode alternatif, avec des signaux carrés ou sinusoïdaux. Les traitements ont été effectués principalement avec un signal carré dans une gamme de fréquence comprise entre 300 Hz et 2 kHz, une tension variant de  $U_{pp}= 6$  kV à  $U_{pp}= 14$  kV. Les résultats des traitements par plasma non thermique seront présentés dans les deux chapitre III et IV. La figure II.5 représente des signaux courant-tension typiques à  $U_{pp}= 14$  kV et une fréquence de 500 Hz, un débit de 100 sccm d'air, une distance électrode-surface du liquide 5 mm, en signal carré et en signal sinusoïdal.

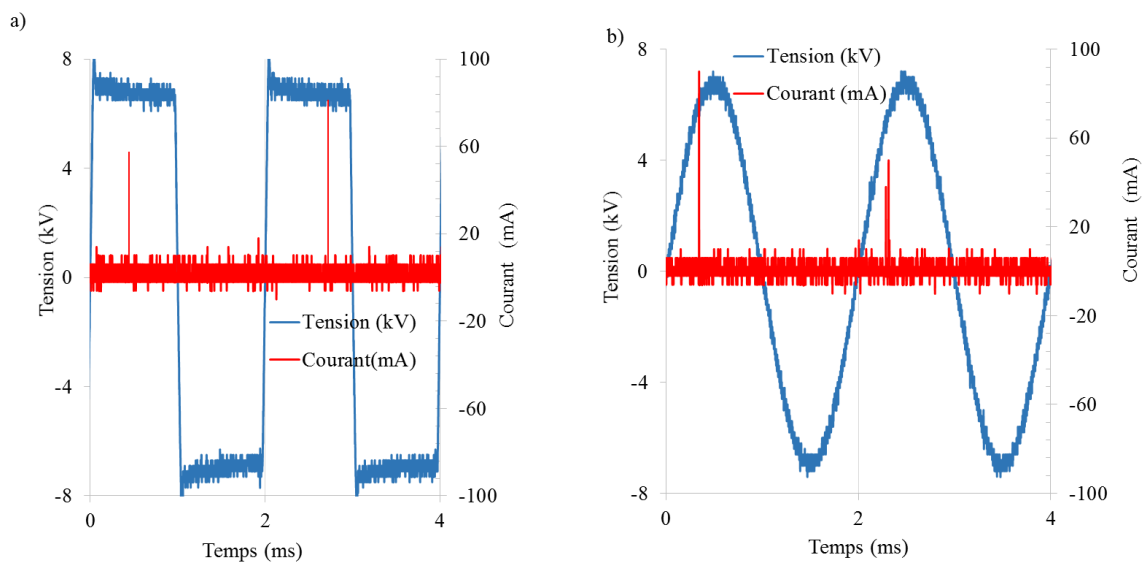


Figure II. 5. Signaux courant-tension typiques  $U_{pp}=14$  kV,  $f=500$  Hz, 100 sccm d'air, distance électrode-surface du liquide 5mm, en régime streamer a) en signal carré ; b) en signal sinusoïdal

Une deuxième alimentation pour un fonctionnement en mode impulsionnel a également été étudiée avec le réacteur multi-pointes. Cette deuxième alimentation électrique est présentée sur la figure II.6. Confectionnée au GREMI en collaboration avec le professeur Kefu Liu

(université de Fudan, Chine), elle permet de délivrer une durée de pulse ajustable (à partir de 0,6  $\mu$ s), une fréquence maximale de 1 kHz et une tension de maximale de 18 kV. Cette alimentation est composée de trois parties : la première partie pour la génération d'une haute tension avec une succession de MOSFETs, une seconde pour le contrôle et l'affichage des commandes pour programmer la durée du pulse et de la fréquence et, une dernière, pour le pilotage.

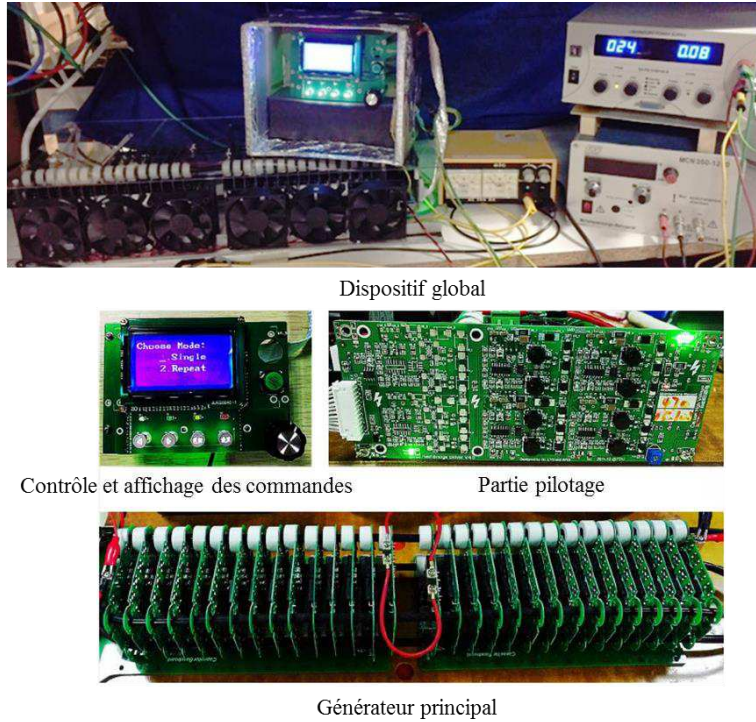


Figure II. 6. Photographies de l'alimentation impulsionnelle et de ses composants.

Les signaux typiques de courant-tension en mode impulsionnel sont représentés sur la figure II.7.

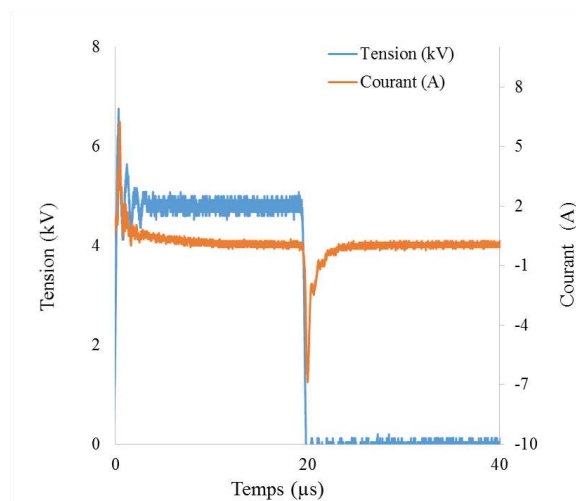


Figure II. 7 . Signaux typiques courant-tension générés par l'alimentation impulsionnelle  $U= 7$  kV,  $f= 1$  kHz, distance électrode-surface du liquide= 1 mm, Durée de pulse 20  $\mu$ s.

### II.1.2. Réacteur en post-décharge

Un troisième réacteur en configuration post-décharge a également été utilisé (figure II.8). Il possède une géométrie fil-cylindre, avec un tube en pyrex d'une longueur de 40 cm et un diamètre interne de 10 mm.

L'électrode interne est un filament en tungstène tendu sur l'axe du diélectrique. L'électrode externe d'une longueur de 20 cm est une grille en laiton soudée autour du tube en pyrex. A chaque extrémité du tube se trouve une connexion gaz. Le débit de gaz est contrôlé par des débitmètres massiques identiques à ceux utilisés avec le réacteur multi-pointes.

A la pression atmosphérique, pour un débit de gaz de 27 sccm à 20°C, le temps de séjour du gaz dans le volume occupé par le plasma, calculé d'après l'équation II.1, est de 0,58 min.

$$t = \frac{V}{D} = \frac{15,7}{27} = 0,58 \text{ min} \quad (\text{Eq II.1})$$

Avec V le volume (zone) occupé par la décharge (en cm<sup>3</sup>) et D le débit massique du gaz (cm<sup>3</sup>/min à pression atmosphérique).

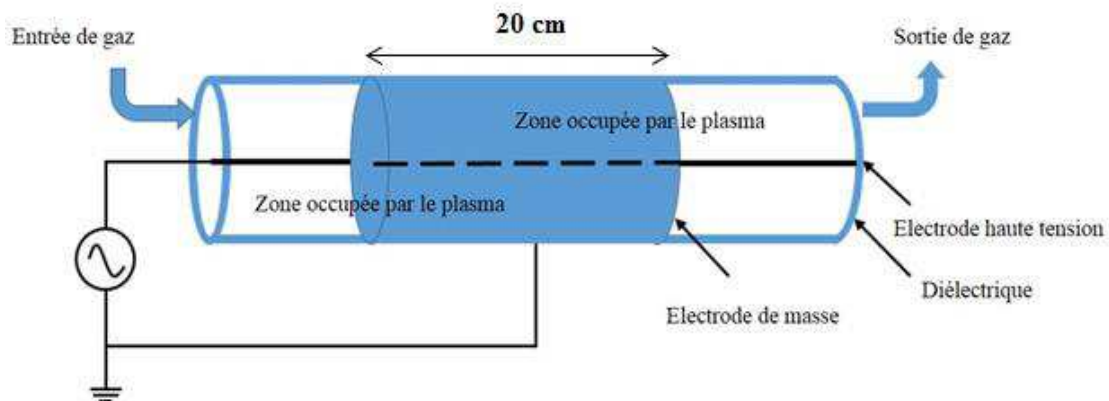


Figure II. 8. Schéma du réacteur fil-cylindre.

Le réacteur peut être alimenté par différents gaz (oxygène, argon, azote ou air). La tension est délivrée par un transformateur HT (220V/5000V) dont le primaire est relié au secteur (de fréquence 50 Hz) via un autotransformateur. Le dispositif expérimental mis en place pour la dégradation des résidus médicamenteux par le réacteur fil-cylindre est représenté sur le schéma de la figure II.9. La figure représente le traitement d'une solution par le réacteur fil-cylindre. La décharge électrique s'effectue à l'intérieur du réacteur fil-cylindre, où plusieurs espèces oxydantes sont générées comme l'ozone. Comme illustré sur la figure II.9, celui-ci est injecté, via un tuyau, à l'intérieur du liquide contenu dans un ballon. Le gaz désorbé par la suite du ballon est analysé par Spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier (IRTF).

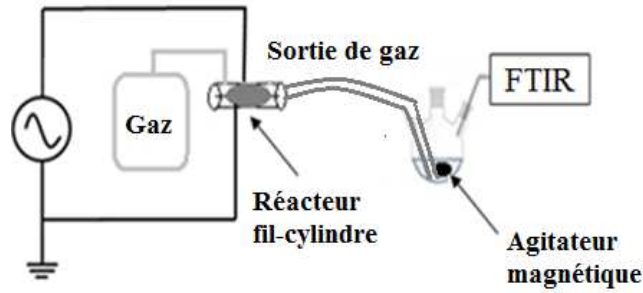


Figure II. 9. Schéma du dispositif expérimental du traitement avec le réacteur post-décharge.

## II.2. Calcul de puissance par la méthode de Lissajous

Un des paramètres les plus importants à mesurer dans une décharge DBD est la puissance consommée. Afin de déterminer cette dernière, une capacité  $C_m$  d'une valeur 370 pF a été insérée entre l'électrode dite « de masse » (électrode plane) et la masse de l'alimentation HT (figure II.10.a). La valeur de la capacité a été choisie de telle manière à ce que  $U_m \ll U_{HT}$ , avec  $U_m$  la tension mesurée aux bornes de la capacité  $C_m$  et  $U_{HT}$  la haute tension, afin que la tension aux bornes de la décharge soit très proche de la tension de l'alimentation  $U_{HT}$  (sur la figure ci-dessous, cette condition est prise en compte et la tension  $U_{HT}$  est indiquée aux bornes de la décharge). La mesure simultanée de  $U_m$  et de  $U_{HT}$  permet l'obtention d'un cycle charge-tension dit figure de Lissajous [108] (figure II.10.b), sachant que la charge est celle stockée dans  $C_m$  et est donc donnée par  $q_m = U_m \times C_m$ .

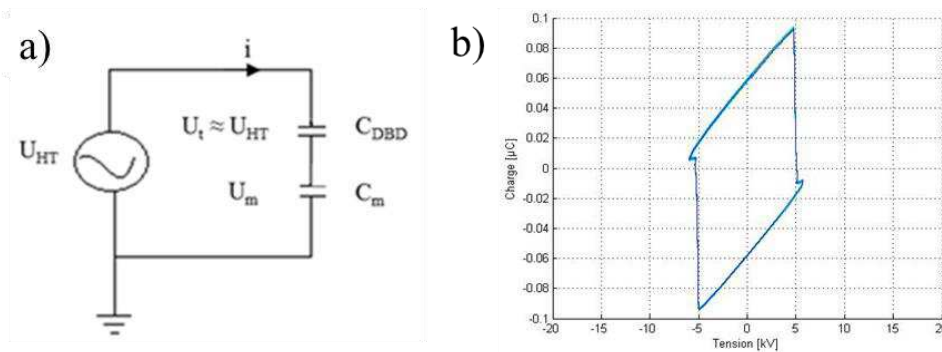


Figure II. 10. a) Schéma du montage électrique. b) Cycle charge-tension (figure de Lissajous) obtenu lors du traitement d'une solution de paracétamol  $U_{pp} = 10,8$  kV,  $f = 500$  Hz.

La puissance active instantanée de la décharge est donnée par la relation (Eq II.2) :

$$p(t) = U_{HT}(t) \cdot i(t) = U_{HT}(t) \frac{dq_m}{dt} \quad (\text{Eq II.2})$$

Avec  $U_{HT}$  la tension aux bornes de la décharge,  $i(t)$  son courant qui est aussi le courant de la capacité  $C_m$  dont la charge est  $q_m$ .

On pourra donc calculer l'énergie consommée sur une période en intégrant l'équation  $p(t)$  sur une période  $T$  :

$$\mathbf{E} = \int_0^T \mathbf{p}(t) dt = \int_0^T U_{HT}(t) \cdot C_m dU_m \quad (\text{Eq II.3})$$

La puissance moyenne dissipée est alors donnée par :

$$\mathbf{P} = \frac{E}{T} = f \int_0^T U_{HT}(t) \cdot C_m dU_m \quad (\text{Eq II.4})$$

Où  $f$  est la fréquence de la haute tension. L'intégrale de l'équation II.3 correspond à l'aire encerclée par la figure de Lissajous. En calculant cette aire, il est donc possible de connaître l'énergie consommée par période ou la puissance active moyenne. Pour cela, un programme, sous Matlab®, a été développé au laboratoire GREMI, où la valeur de la puissance est calculée sur plusieurs dizaines de périodes (40 périodes en général).

### II.3. Caractérisation physique de la décharge

Deux types de diagnostics optiques ont été réalisés au cours de cette thèse : imagerie par caméra ICCD et spectroscopie d'émission optique. Ces diagnostics ont été effectués avec le réacteur mono-pointe décrit dans la partie II.1.1.1.

L'objectif de l'imagerie par caméra intensifiée résolue en temps, est de visualiser la morphologie du plasma en fonction de la haute tension appliquée.

Concernant la spectroscopie d'émission optique, l'intérêt est de permettre l'identification des espèces chimiques produites dans les décharges et de suivre leurs évolutions au cours du temps en fonction des conditions expérimentales.

Avec le réacteur multi-pointes, les décharges sous les pointes ont quasiment la même morphologie. Etant donné que l'alimentation électrique utilisée permet d'alimenter simultanément 12 aiguilles en courant électrique pour le régime de décharge souhaité (décrit dans la section II.3.4), la décharge sous chaque aiguille dans le réacteur multi-pointes doit être similaire à celle produite dans le réacteur mono-pointe.

#### II.3.1. Caractérisation par imagerie

L'imagerie résolue en temps a été réalisée à l'aide d'une caméra intensifiée Andor® iStar (1024x1024 – genIII – P43) dotée d'un objectif UV Cerco (100F/2.8) de Sodern®, avec un temps d'exposition de 200  $\mu$ s. Le montage expérimental mis en place pour l'imagerie, ainsi que la photographie de la décharge plasma en régime streamer sont représentés sur la figure II.11.

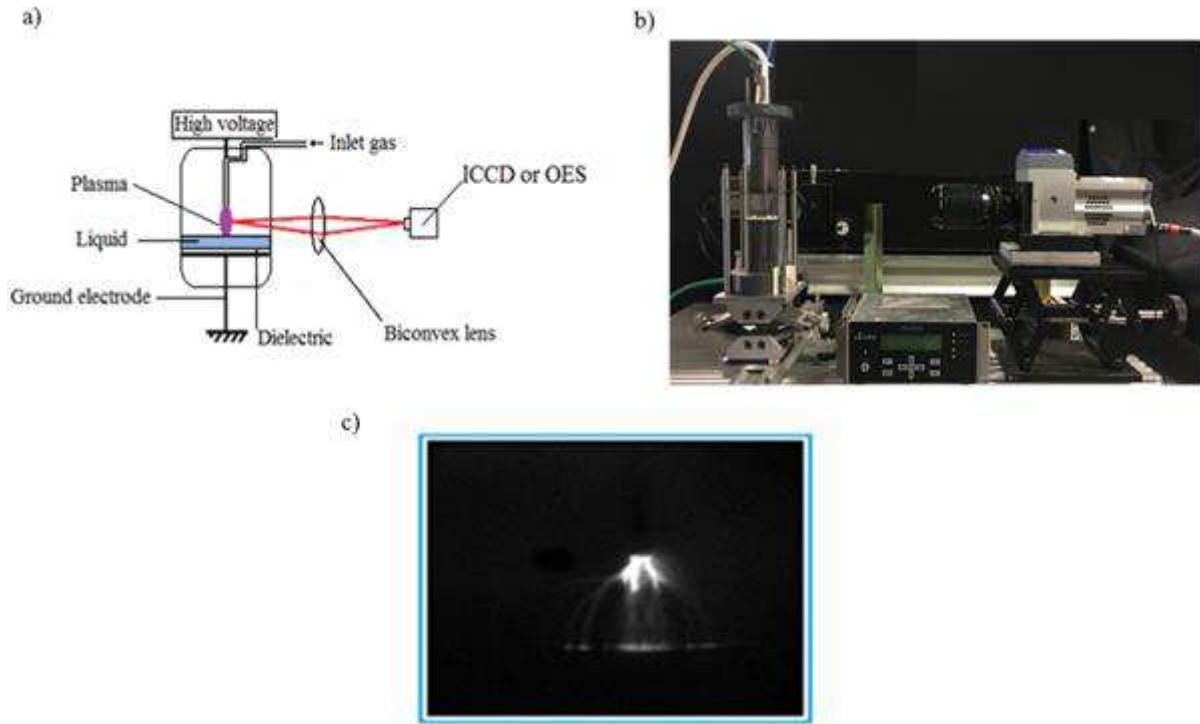


Figure II. 11. a) Schéma expérimental pour les mesures d'imagerie ICCD [49], b) Photographie du montage pour les mesures d'imagerie, c) photographie de la décharge en mode alternatif,  $U_{pp}=13,6$  kV,  $f=500$  Hz, distance électrode-surface du liquide= 5mm.

### II.3.2. Caractérisation spectroscopique (Spectroscopie d'émission optique)

La spectroscopie d'émission optique (SEO) dont le principe est illustré sur la figure II.12, est utilisée afin d'identifier certaines espèces présentes dans le plasma comme le radical hydroxyle ou l'oxygène atomique (dont la durée de vie des radicaux est inférieure à 1  $\mu$ s), par exemple, et d'obtenir les températures rotationnelle et vibrationnelle par simulation du spectre d'émission avec le logiciel SPECAIR®.

Si une espèce à un niveau d'énergie donné  $E_n$  entre en collision avec un électron, cette espèce peut passer à un état d'énergie excité  $E_{n+2}$  généralement instable (illustré sur la figure II.12). Quand l'espèce se désexcite, par exemple vers un niveau  $E_{n+1}$ , un photon  $h\nu$  de longueur d'onde  $\lambda$  est émis. La relation est donnée ci-dessous.

$$\lambda = \frac{hc}{E_{n+2}-E_{n+1}} \quad (\text{Eq II.5})$$

Avec :

$h$  : constante de Planck ( $6,62 \cdot 10^{-34}$  J s ou  $m^2 \cdot kg \cdot s^{-1}$ )

$c$  : célérité de la lumière ( $3 \cdot 10^8$  m.s<sup>-1</sup>)

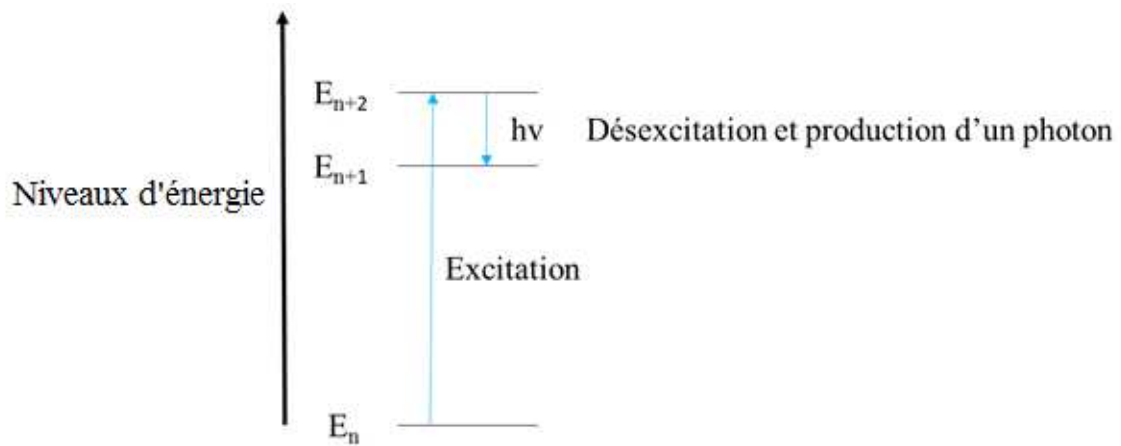


Figure II. 12. Schéma du principe de la spectroscopie d'émission optique.

Le schéma expérimental mis en place pour les diagnostics de spectroscopie d'émission optique est présenté sur la figure II.13.

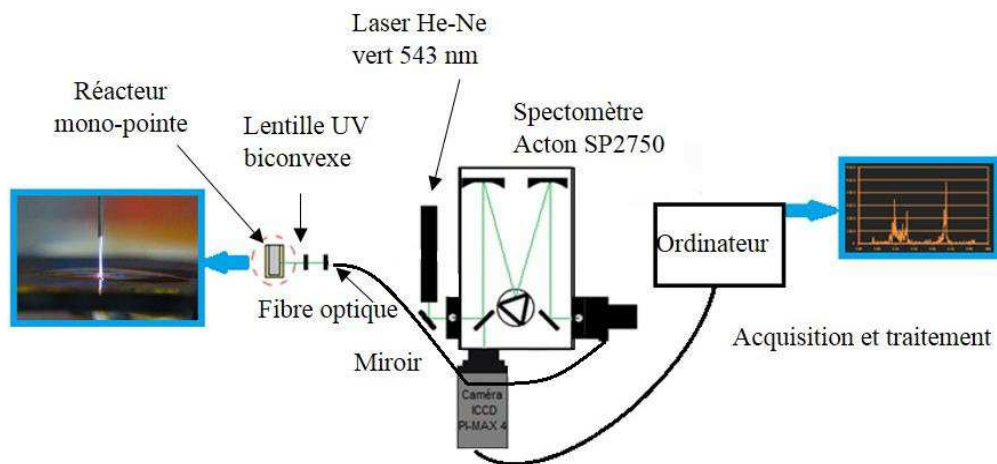


Figure II. 13. Schéma du dispositif de diagnostic spectroscopique

Le montage expérimental mis en place pour les diagnostics de spectroscopie d'émission optique se compose d'une fibre optique d'une longueur de 2 m avec un connecteur SMA (Subminiature version A) reliée au spectromètre.

Pour collecter un maximum de lumière, on dispose d'une lentille UV biconvexe de diamètre de 50 mm et d'une focale de 50 mm placée devant la fibre optique.

Afin de pouvoir aligner les positions de la fibre par rapport au plasma, un laser d'alignement (He-Ne, vert,  $\lambda = 543 \text{ nm}$ ) a été utilisé.

Le spectromètre utilisé est un Acton<sup>®</sup> SP 2758 (Princeton Instruments<sup>®</sup>) avec une focale de 750 mm, équipé d'une tourelle montée de trois réseaux : 600 traits/mm, 1800 traits/mm et 2400 traits/mm, et d'une caméra intensifiée Princeton Instruments<sup>®</sup> PI-MAX 4.



La caméra dispose d'un capteur CCD (une grille de pixels) de 1024 lignes et 256 colonnes de pixels élémentaires dont la taille est de  $26 \times 26 \mu\text{m} \times \mu\text{m}$  (nombre de pixels actifs :  $1024 \times 256$ ) chargé d'amplifier le signal mesuré. 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. Chaque pixel est un semi-conducteur chargé de convertir les photons en une quantité de charge proportionnelle.

Au cours de ce travail, la caméra est déclenchée avec un signal externe, un délai de 27 ns et une ouverture de 1000  $\mu\text{s}$ .

Afin d'utiliser un spectromètre optique, il est nécessaire de l'étalonner en longueur d'onde et en énergie.

Le réglage du spectromètre, la programmation de la caméra et ainsi que l'acquisition des données sont établis à l'aide du logiciel LightField fourni par Princeton Instruments®.

Pour simuler les spectres d'émission optique, le logiciel SPECAIR® a été utilisé. Il s'agit d'un logiciel disponible commercialement pour générer des spectres synthétisés ou de traiter des spectres expérimentaux [109]. Il permet de calculer avec une grande précision, des spectres en émission ou en absorption, de nombreuses transitions couramment observées dans les plasmas et les gaz réactifs : 23 transitions d'onze espèces de l'ultraviolet à l'infrarouge moyen. Les onze espèces sont C, C<sub>2</sub>, CN, CO, e-N, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, NH, NO, O, O<sub>2</sub>, OH, tandis que les 23 transitions donnent lieu aux raies et bandes suivantes :

- Raies atomique des éléments N, O, C
- Bandes moléculaires de Swan de C<sub>2</sub>
- Bandes rouges et violettes de CN
- Bandes quatrième positif et X-X de CO
- Bandes des premiers et deuxièmes systèmes positifs de N<sub>2</sub>
- Bandes de premier système positif et de Meinel N<sub>2</sub><sup>+</sup>
- Bandes moléculaires A-X de NH
- Bandes beta, gamma, delta, epsilon, beta prime, gamma prime, C-A, D-A, X-X de NO
- Bandes du système Schumann-Runge de O<sub>2</sub>
- Bandes A-X, X-X de OH

Dans ce travail, nous n'avons étudié que les bandes émises par  $N_2$ ,  $N_2^+$  et OH en phase gazeuse. Plus précisément, le logiciel Specair<sup>®</sup> a été utilisé pour synthétiser des spectres  $N_2$  et  $N_2^+$  à plusieurs températures vibrationnelles et rotationnelles afin de les comparer aux spectres expérimentaux. Quand une bonne concordance entre un spectre expérimental et un spectre synthétisé est trouvée, les températures utilisées pour la synthèse donnent alors les températures du plasma qui a émis le spectre expérimental.

Notons que ce logiciel peut prendre en compte la fonction d'appareil réel du système spectroscopique lors de la synthèse de chaque spectre. Nous avons enregistré la fonction d'appareil grâce à une raie laser à 543 nm.

### II.3.3. Etudes préliminaires pour la caractérisation de la décharge

Deux électrodes (HT) en inox d'une longueur de  $L=3$  cm et de diamètres différents ont été testées.

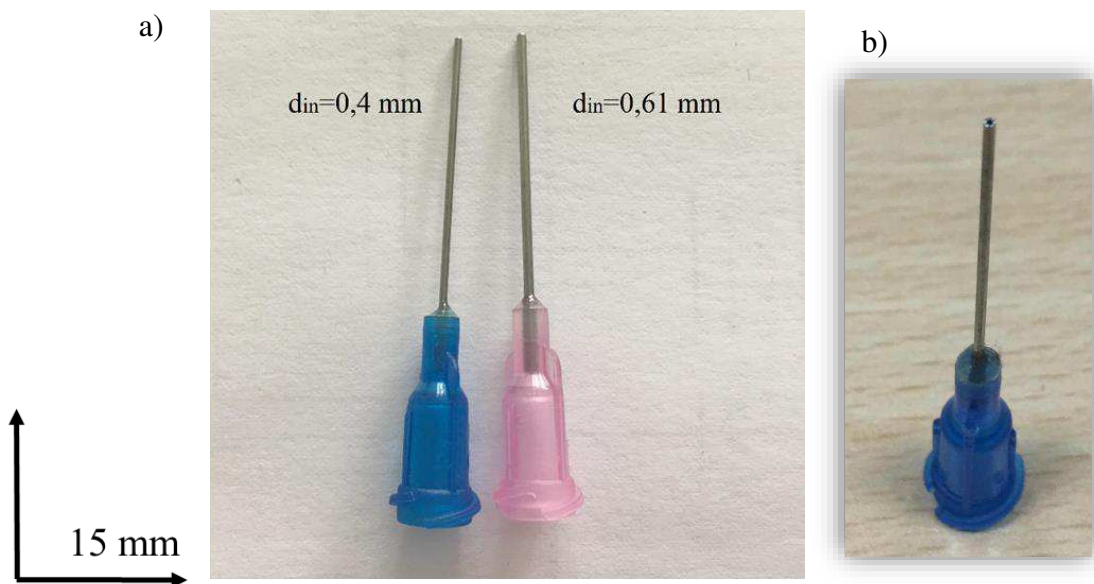


Figure II. 14. a) Photographie des deux électrodes hautes tension. b) Photographie de l'électrode avec  $d=0,4$  mm avec coupure nette.

Les diamètres internes sont de 0,4 et de 0,61 mm respectivement, tandis que les diamètres externes sont de 0,7 mm et de 0,9 mm (épaisseurs = 0,15 mm).

Avec ces deux électrodes, nous avons d'abord réalisé une étude qualitative en imagerie, puis nous avons réalisé plusieurs études spectroscopiques et optiques avec le réacteur mono-pointe (figure II.1), le spectromètre Acton<sup>®</sup> SP 2750 et la caméra intensifiée Andor iStar ont aussi été utilisés. Ces études ont été effectuées plusieurs fois (plus de trois fois) afin de vérifier la répétabilité des mesures.

### II.3.3.1. Imagerie par caméra ICCD

Des images des décharges ont été enregistrées par caméra ICCD pour chaque aiguille, et pour différentes compositions de gaz. Le dispositif utilisé reste le même que celui décrit dans la figure II.11.

La fréquence utilisée est toujours de 2 kHz, mais la tension varie entre  $U_{pp} = 8$  kV et  $U_{pp} = 12$  kV. Le temps d'exposition est de 200  $\mu$ s.

Dans les DBD à pression atmosphérique, les espèces actives telles que les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  sont créées dans les filaments de décharge [94,98]. 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 diminuer rapidement par des réactions de recombinaison.

Les images recueillies (figure II.15) en caméra intensifiée permettent d'observer qu'avec les aiguilles de plus faibles diamètres, une plus grande surface du liquide est au contact avec le plasma, ce qui peut favoriser son interaction avec les molécules d'eau à traiter, et produire une plus grande quantité de radicaux  $\text{OH}^\bullet$  (celui-ci provenant probablement de la dissociation de l'eau).

Chaque filament observé avec l'électrode HT d'un diamètre interne de 0,4 mm a un diamètre d'environ 100  $\mu$ m et une durée de vie de l'ordre de plusieurs dizaines de ns [110].

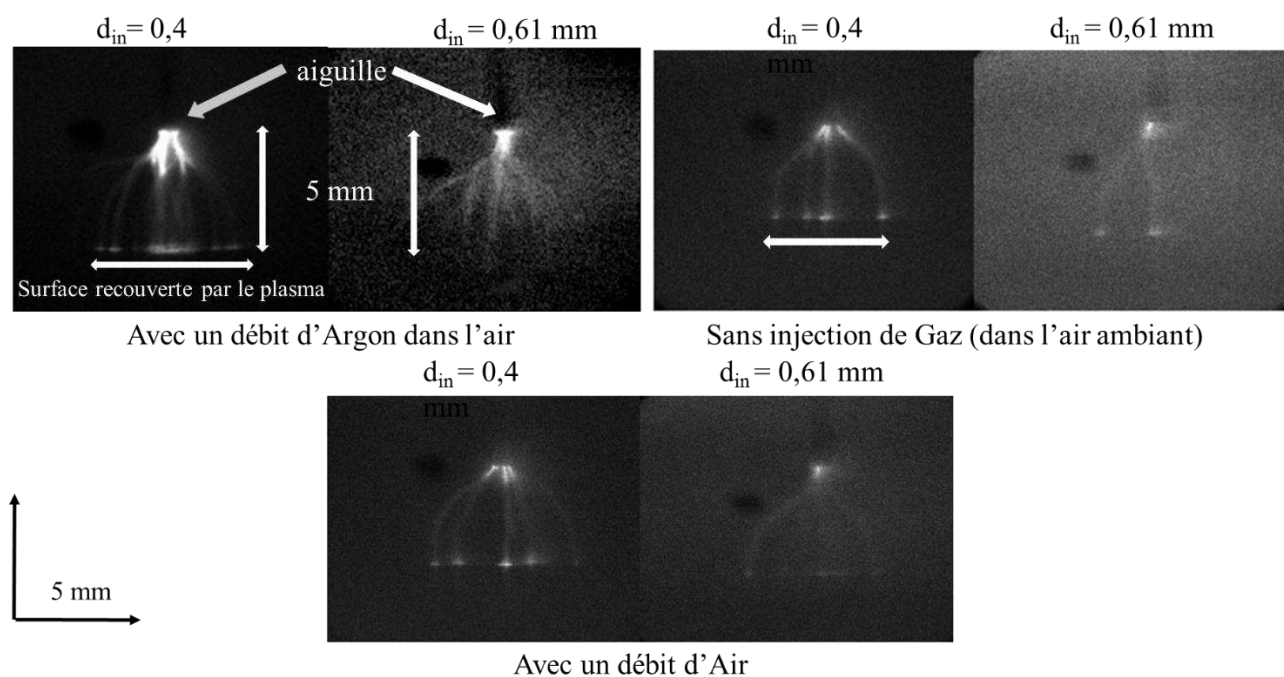


Figure II. 15. Images des différentes décharges obtenues avec réacteur mono-pointe en fonction du diamètre des électrodes HT et du milieu gazeux. Distance liquide-électrode : 5 mm ;  $f = 2$  kHz ;  $U_{pp} = 13$  kV ; débit de gaz : 10 sccm.

### II.3.3.2. Spectroscopie d'émission optique (SEO)

Une étude par spectroscopie d'émission optique a été réalisée afin de comparer l'intensité émise du radical hydroxyle  $\text{OH}^\bullet$  dans différentes conditions opératoires, ainsi que pour la détermination des températures rotationnelles. Le montage expérimental utilisé pour cela est représenté sur la figure II.13.

Dans cette étude, la fibre optique collectait seulement la lumière émise par la région au ras de l'aiguille (à 1 mm de l'aiguille), c'est-à-dire à environ 1 mm de la pointe de l'aiguille. Des études préliminaires ont démontré que la région où l'émission est la plus intense est la région « haute » proche de la pointe de l'aiguille HT [111,112].

Les analyses de spectroscopie d'émission optique ont été effectuées avec une solution d'eau d'un volume de 10 mL, sous différentes compositions de gaz injecté. D'abord en utilisant a) un débit de gaz de 10 sccm d'air, puis b) 10 sccm d'argon (mais dans une atmosphère d'air ambiant). Les spectres d'émission optique obtenus sont représentés sur la figure II.16.

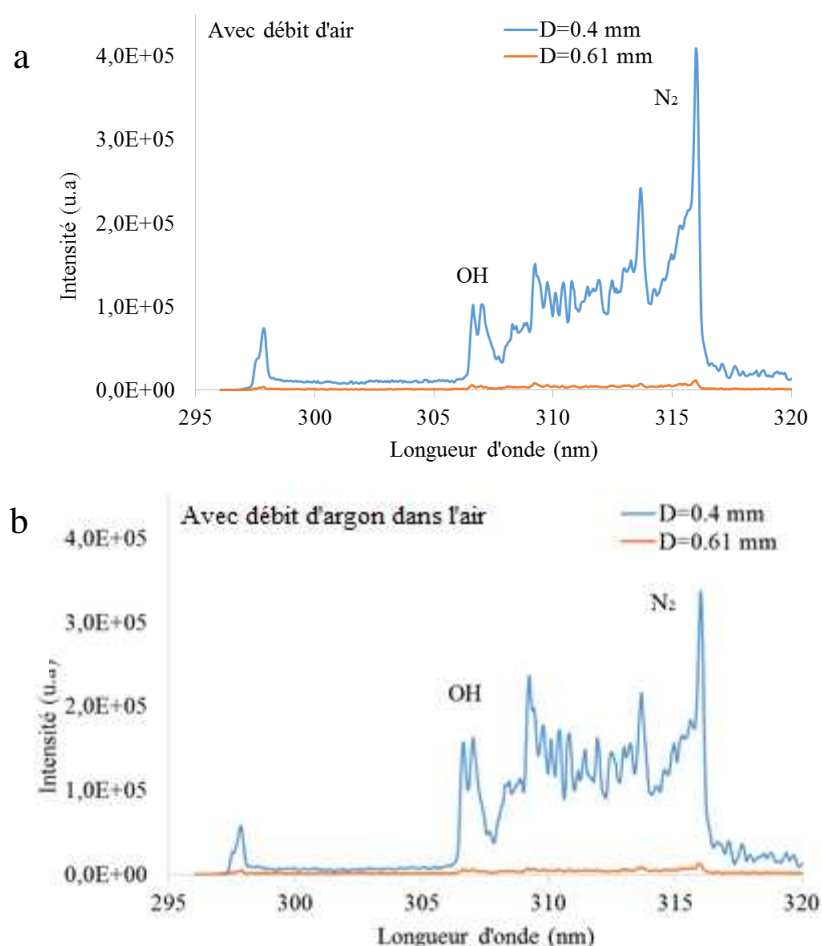


Figure II. 16. Spectres d'émission optique ( $10\text{k}$  acquisitions,  $600\text{ traits}\cdot\text{mm}^{-1}$ ) du plasma des bandes de  $\text{OH}^\bullet$  autour de  $\lambda=308\text{ nm}$  en fonction des diamètres internes des électrodes HT (0,4 et 0,61 mm) et du milieu gazeux. en utilisant a) un débit de gaz de 10 sccm d'air, puis b) 10 sccm d'argon (mais dans une atmosphère d'air ambiant) Distance surface liquide-électrode : 5 mm ;  $f=2\text{ kHz}$  ;  $U_{pp}=14\text{ kV}$  ; Débit de gaz 10 sccm.

D'après la figure II.16, les bandes moléculaires du radical OH• et N<sub>2</sub> peuvent être facilement identifiées [15,111] dans la zone 305-320 nm. Les bandes moléculaires du radical OH• sont caractérisées par trois bandes situées à 306,4 nm, 306,8 nm et 309 nm. Si nous nous basons sur la raie de OH• à 309 nm sur les spectres, on constate que la production des radicaux OH• est beaucoup plus élevée avec une aiguille d'un diamètre interne plus petit ( $D_{in}= 0,4$  mm). En revanche, pour une aiguille d'un diamètre de 0.61 mm, l'intensité des radicaux OH• est presque négligeable. Cette grande différence entre l'intensité des radicaux OH• est probablement due à l'aspect du plasma à la position « haut » de l'espace aiguille-eau. Avec un diamètre plus grand, le plasma se concentre en un seul canal qui n'est pas situé au milieu de l'espace électrode-surface du liquide, ce qui provoquera une mauvaise collecte de l'émission.

Sur la figure II.15, on remarque que l'aspect du plasma à la position « haut » est un canal qui se situe sur l'un des deux côtés (droite ou gauche) de l'aiguille. La fibre optique est placée au centre du milieu de cet espace pour la collecte la lumière. De ce fait la divergence du canal à droite ou à gauche de l'aiguille induit une mauvaise collecte de lumière. Rappelons qu'avec une l'aiguille  $D_{in}= 0,4$  mm, l'aspect du plasma représente des filaments avec un plus grand diamètre de contact plasma-surface du liquide. Cette grande concentration d'intensité provoquerait une évaporation plus importante de l'eau, ce qui peut augmenter la production des radicaux OH• (comme décrit dans la partie I.3.3).

Avec les mêmes conditions opératoires, mais en changeant seulement la nature du gaz injecté, on remarque que l'intensité des radicaux OH• est plus importante avec un débit d'argon qu'avec un débit d'air. Deux hypothèses peuvent être proposées pour expliquer ce phénomène :

- L'effet de la puissance, et la présence de l'argon, en raison de la réaction entre l'argon métastable et H<sub>2</sub>O, plus de radicaux hydroxyles sont formés [113] :



- La présence d'argon métastable favorise aussi l'excitation des radicaux OH• initialement dans l'état fondamental :



Dans les deux cas, l'augmentation de la quantité d'argon métastable favorise l'augmentation de la quantité de radicaux hydroxyles excités, donc la lumière émise par ce radical.

En se basant sur la morphologie du plasma et la meilleure production des radicaux  $\text{OH}^\bullet$ , l'électrode de faible diamètre sera retenue pour les travaux concernant le traitement des molécules pharmaceutiques.

### II.3.4. Types de régime de décharge observés

Afin de choisir le type de décharge utilisé pour le traitement par PNT, le réacteur mono-pointe ainsi que l'aiguille d'un diamètre de 0,4 mm ont été utilisés.

En fixant les autres paramètres opératoires : la fréquence à 2 kHz, la distance électrode-surface du liquide à 5 mm, la nature et le débit de gaz, nous avons fait varier la tension de travail de  $U_{pp} = 5,6 \text{ kV}$  à  $U_{pp} = 14 \text{ kV}$ .

La figure II.17 représente des photos des trois régimes obtenus avec un temps d'exposition de 200  $\mu\text{s}$ . A faible tension ( $U_{pp} = 5,6 \text{ kV}$ ), la zone de décharge est proche de l'aiguille et est de très faible dimension, on l'appelle donc dans ce travail, le régime couronne, il se caractérise par une décharge qui se concentre uniquement sur la pointe de l'aiguille. A une tension moyenne la décharge est filamentaire avec plusieurs micro-décharges générées d'un diamètre d'environ 100  $\mu\text{m}$ , nous l'identifions donc comme le régime streamer.

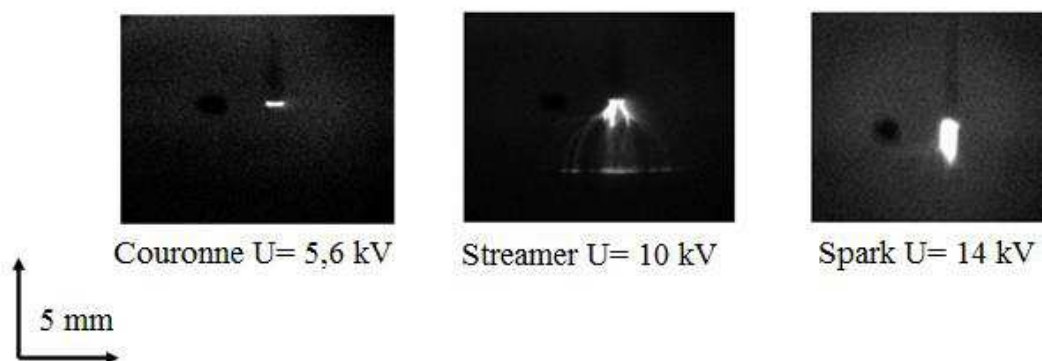


Figure II. 17. Images obtenues par caméra intensifiée des différents régimes de décharges. Diamètre interne des aiguille 0,4 mm ; distance pointe-surface du liquide 5 mm ; temps d'exposition 200  $\mu\text{s}$ .

Enfin, avec une tension beaucoup plus élevée ( $U_{pp} = 14 \text{ kV}$ ), on atteint le régime nommé Spark dans ce travail. Il se caractérise par un canal intensément lumineux. Avec ce régime, la puissance dissipée est beaucoup plus grande, ce qui entraîne une très forte évaporation de la solution à traiter. On constate qu'avec une décharge couronne, le volume de la décharge est très petit et localisé à la pointe de l'électrode.

Les interactions avec l'air et les molécules d'eau sont donc limitées pour générer et transféré dans le liquide les espèces oxydantes. En effet comme nous l'avons évoqué dans la chapitre I,

une longue distance plasma-liquide limite la dégradation du polluant car les espèces à courte durée de vie en phase gazeuse sont déjà « consommées » avant d'être diffusées dans le liquide [111]. Avec les deux autres types de décharges, le plasma généré peut interagir davantage avec la surface du liquide, ce qui peut faciliter la diffusion d'espèces oxydantes dans la solution à traiter.

Il convient de noter que le courant n'est pas une seule impulsion large, mais une succession d'impulsions rapides, que ce soit pour le régime spark ou streamer, comme le montre la figure II.18.

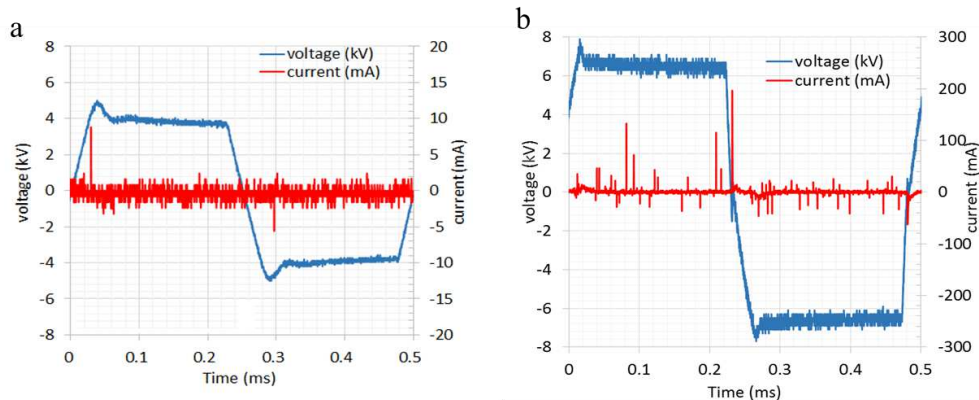


Figure II. 18. a) Signaux courant-tension typiques en régime streamer ( $U_{pp} = 8$  kV,  $f = 2$  kHz) ; b) en régime spark ( $U_{pp} = 14$  kV,  $f = 2$  kHz).

La spectroscopie d'émission optique a aussi été réalisée pour ces trois régimes de décharge. La figure II.19, représente les spectres d'émissions des trois régimes. On observe que le régime spark permet une plus grande production de radicaux  $\text{OH}^\bullet$  dans les décharges.

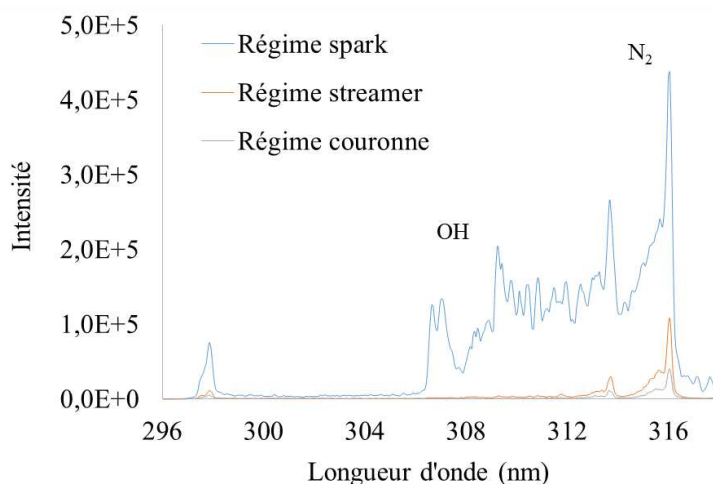


Figure II. 19. Spectroscopie d'émission optique des bandes des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  (10 k acquisitions) en fonction des régimes de décharges. Décharges réalisées dans l'air avec électrode  $D_{int} = 0,4$  mm ; Distance liquide-pointe : 5 mm ;  $f = 2$  kHz ;  $U_{pp} = 5,6$  kV (décharge couronne), 9,4 kV (décharge streamer) et 14,0 kV (décharge spark).

Ce régime apparaît donc comme particulièrement intéressant en termes de production de radicaux  $\text{OH}^\bullet$ . Néanmoins, les premières expériences réalisées sur le réacteur multi-pointes ont permis de montrer que ce régime de décharge présente plus d'inconvénients que d'avantages. En effet, sous ce régime, la décharge se concentre uniquement sur une seule pointe, au lieu des 12 aiguilles.

### II.3.5. Détermination de la température rotationnelle

Comme le montre la figure II.20, les spectres d'émissions expérimentaux ont été comparés avec les spectres d'émission simulés en utilisant le logiciel SPECAIR® [107]. À partir de cette comparaison, la température de rotation,  $T_{\text{rot}}$ , dans la décharge a pu être estimée. En utilisant des bandes de  $\text{N}_2$  et du radical  $\text{OH}^\bullet$ , la température rotationnelle, en régime Spark, est d'environ 1800 K. En revanche, en régime streamer, elle est d'environ 450 K. Cette dernière température a été obtenue en utilisant seulement les bandes  $\text{N}_2$  étant donné que les bandes d'émission du radical  $\text{OH}^\bullet$  ne sont pas assez intenses pour être exploitées.

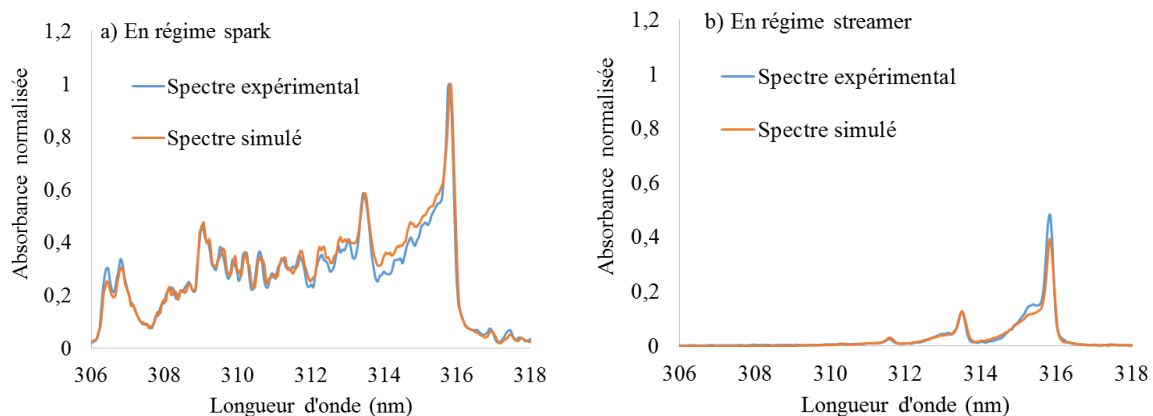


Figure II. 20. a) Spectres d'émission simulés et expérimentaux en régime spark  $U_{pp}= 14$  kV et b) en régime streamer  $U_{pp}= 9,4$  kV. Décharges réalisées dans l'air avec électrode  $D_{int}= 0,4$  mm ; distance liquide-pointe : 5 mm ;  $f= 2$  kHz.

La température du gaz obtenue avec le régime spark est très élevée et provoque une surchauffe locale, ce qui engendre une évaporation importante du liquide, et qui conduit à une condensation sur les parois du réacteur multi-pointes. En outre, nous observons en régime spark une rapide détérioration de l'aiguille. C'est pour cette raison, que le régime streamer a été choisi comme régime de travail pour le traitement des liquides au cours de ce travail.

Ces précédentes expériences nous ont donc permis d'une part, de choisir le diamètre d'électrode haute tension, et d'autre part, le type de régime de décharge à utiliser pour les traitements par PNT avec le réacteur multi-pointe (figure II.4).



## II.4. Analyses physico-chimiques

### II.4.1. Analyses physico-chimiques de la phase liquide

#### II.4.1.1. pH-métrie et conductivité

pH-métrie : Elle correspond à la mesure de l'acidité (pH) d'un milieu ou à la détermination de l'évolution de la concentration en espèce  $H_3O^+$  en fonction des différents paramètres étudiés.

Conductivité : mesurée en  $\mu S \cdot cm^{-1}$ , est définie comme la capacité d'une substance à conduire un courant électrique, avec des ions comme principaux agents conducteurs. La conductivité offre un moyen rapide, fiable, non destructif et peu coûteux de mesurer la teneur ionique d'un échantillon. L'appareil de mesure utilisé pour ces des analyses sont de marque FisherScientific® XL600 avec une électrode combinée accuTupH et une sonde accumet® pour le pH et la conductivité, respectivement.

#### II.4.1.2. Spectroscopie d'absorption optique

Pour suivre l'évolution de la concentration en polluant dans le liquide traité, un spectromètre d'absorption optique Agilent® Cary 60 est utilisé. La solution à étudier peut-être analysée avec un taux de balayage pouvant atteindre 24 000 nm/min dans la gamme de longueur d'onde, de 190 à 1100 nm, en moins de trois secondes. La source de lumière est une lampe flash au xénon UV-visible et une limite de détection qui peut descendre jusqu'à  $0.001 \text{ mg} \cdot mL^{-1}$ .

Ce diagnostic permet de faire une étude qualitative et quantitative de la solution à analyser, afin de déterminer la présence de certaines espèces se trouvant en solution à l'aide des différentes liaisons moléculaires, et aussi afin de quantifier certains composés (si ces derniers absorbent dans la gamme de longueur d'onde étudiée et ne sont pas perturbés par l'absorption d'autres molécules).

Pour quantifier la concentration d'une molécule dans le liquide, un étalonnage est effectué. La loi de Beer-Lambert (Eq II.8) permet de relier le rapport de l'intensité transmise sur l'intensité émise par la source du spectromètre :

$$A_{\lambda} = \epsilon \cdot l \cdot c = -\log\left(\frac{I_{t\lambda}}{I_{0\lambda}}\right) \quad (\text{Eq II.8})$$

Avec  $A_{\lambda}$  : l'absorbance à la longueur d'onde  $\lambda$ ,  $\epsilon$  : le coefficient d'extinction molaire,  $l$  : la longueur de la cuve,  $c$  : la concentration du composé qui absorbe à la longueur d'onde  $\lambda$  ; le rapport  $I_{t\lambda}/I_{0\lambda}$  correspond à la transmittance. Le principe de la méthode est représenté sur la figure II.21.

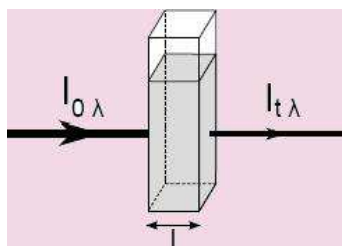
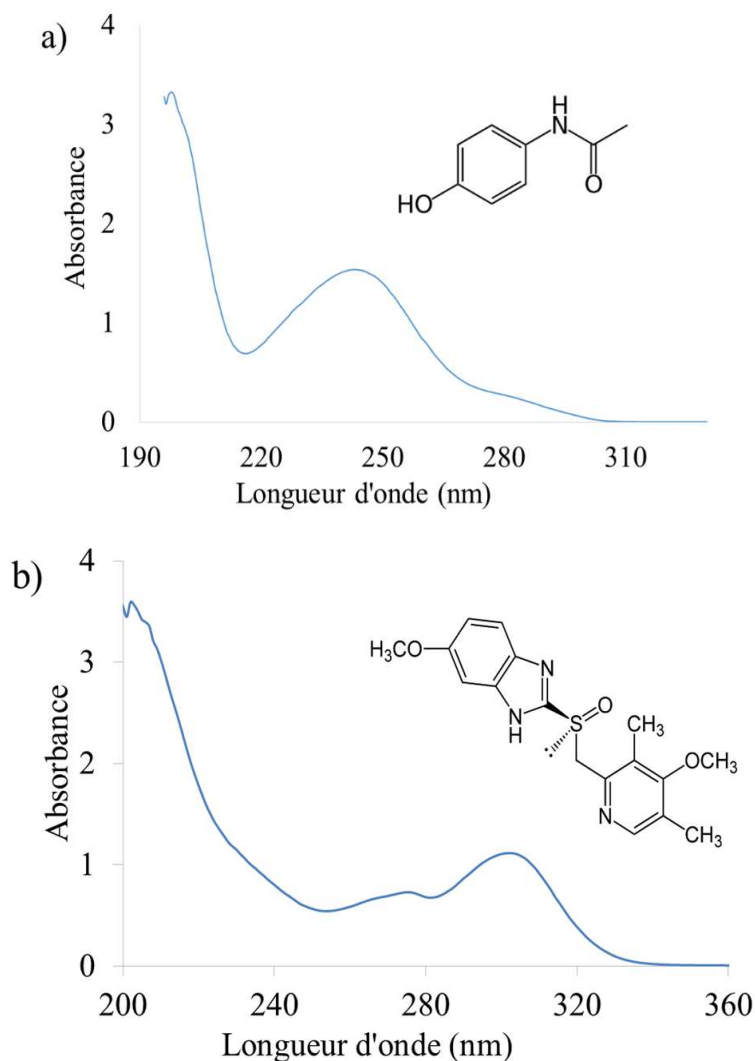


Figure II. 21. Schéma de principe de l'absorption d'un échantillon liquide [114].

La figure II.22 présente les bandes d'absorption du paracétamol et de l'ésoméprazole obtenus expérimentalement. Ces deux solutions ont été préparées avec une eau pure afin que des analyses chimiques (HRMS, MS<sup>(2)</sup>, et HPLC/MS) soient par la suite effectuées. Elles absorbent toutes les deux dans le domaine de l'UV, est sont caractérisées par leurs bandes d'absorption à  $\lambda_{\text{max}}$  à 243,9 nm et 302 nm respectivement, et par leurs intensités reliées au coefficient d'extinction molaire  $\epsilon_{\text{max}}$ .

Figure II. 22. Spectre expérimental d'absorption UV du a) paracétamol dans l'eau pure pour une concentration de 25 mg.L<sup>-1</sup>, b) l'ésoméprazole dans l'eau pure pour une concentration de 33 mg.L<sup>-1</sup>

Il est alors possible de relier l'absorption mesurée à une longueur d'onde donnée à la concentration de l'espèce mesurée. La figure II.23 reporte les courbes d'étalonnage du paracétamol à  $\lambda=243,9$  nm et  $\lambda=302$  nm pour l'ésoméprazole.

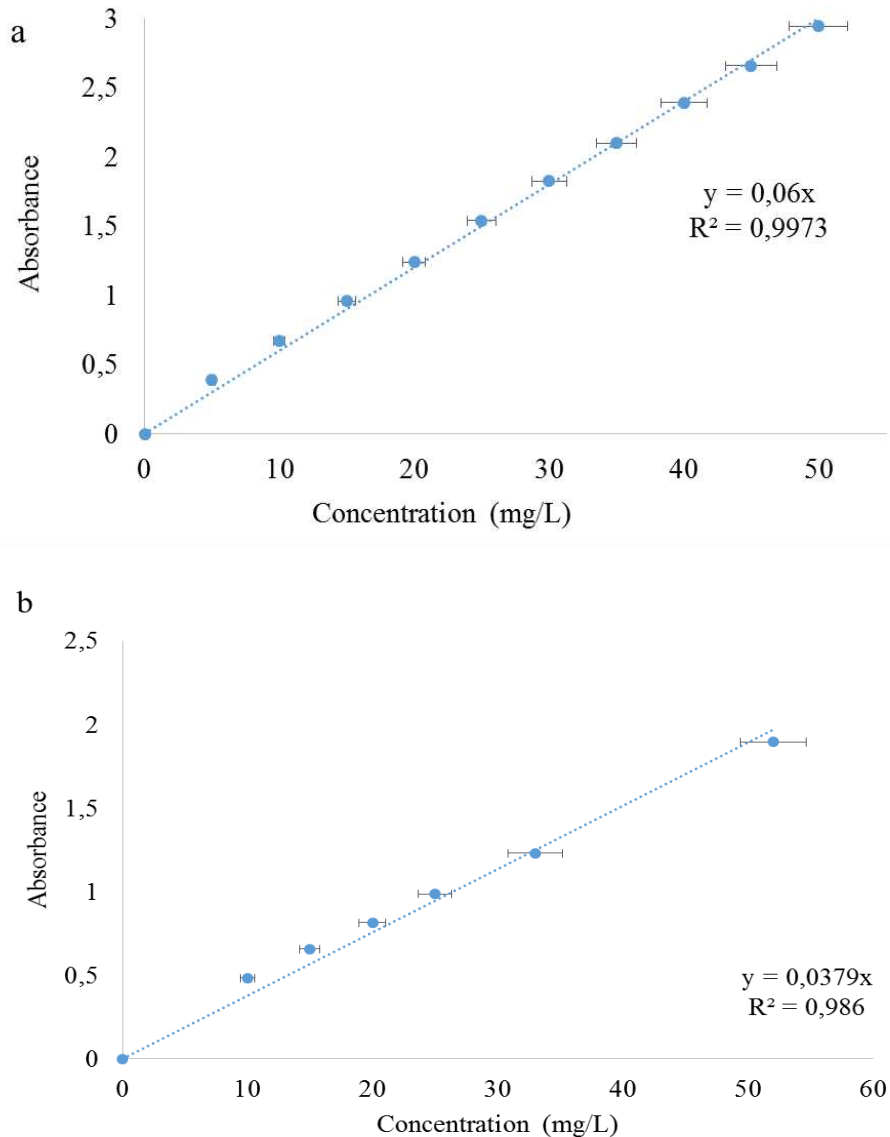


Figure II. 23. a) Courbe d'étalonnage du paracétamol à  $\lambda=243$  nm, b) Courbe d'étalonnage de l'ésoméprazole à  $\lambda= 302$  nm (nombre de répétition= 5).

### II.4.1.3. Mesure du Carbone Total, Carbone Inorganique et Carbone Organique Total

La mesure du Carbone Inorganique (CI) en solution est l'un des paramètres les plus importants pour évaluer le taux du carbone total (CT) ainsi que le taux de minéralisation du polluant dans la solution (transformation en  $\text{CO}_2$ ) après traitement, ou encore la pollution organique dans

l'eau. Les relations entre les différents paramètres et leurs significations sont présentées ci-dessous.

- COT : carbone organique total se trouvant dans les matières en suspension et dissoutes dans l'eau.
- CI : Carbone Inorganique présent en solution, inclue le dioxyde de carbone, l'acide carbonique, les anions bicarbonate et carbonate.
- CT : somme du carbone organique total et inorganique.

La teneur en carbone organique total est évaluée par la méthode différentielle : elle consiste à faire la différence entre le carbone total mesuré dans l'échantillon et le carbone inorganique ( $COT=CT-CI$ ).

Pour mesurer le COT en solution, un TOC-L<sub>CSH/CSN</sub> de SHIMADZU® a été utilisé. Il permet la mesure directe du CT, et du CI, et par différence la mesure du COT. Les étapes de l'analyse sont décrites ci-dessous :

- L'échantillon est acidifié avec de l'acide chlorhydrique pour atteindre un pH inférieur à 2, puis purgé afin d'éliminer le CO<sub>2</sub> formé. L'échantillon contient alors seulement du Carbone Organique Non Purgeable (CONP, les composés organiques volatils ont un faible point d'ébullition et peuvent être purgés à partir d'une solution en injectant du gaz dans un échantillon).

- Un volume de 7 mL de solution est prélevé, mais seul 26 µL du volume est injecté, le reste du volume 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 CO<sub>2</sub> qui est entraîné par un gaz vecteur (même air que le gaz de purge) 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 CO<sub>2</sub> 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.

Grâce aux courbes d'étalonnage représentées sur la figure II.24, nous pouvons déterminer la concentration en carbone total dans l'échantillon avec une injection de 50 µL de la solution.

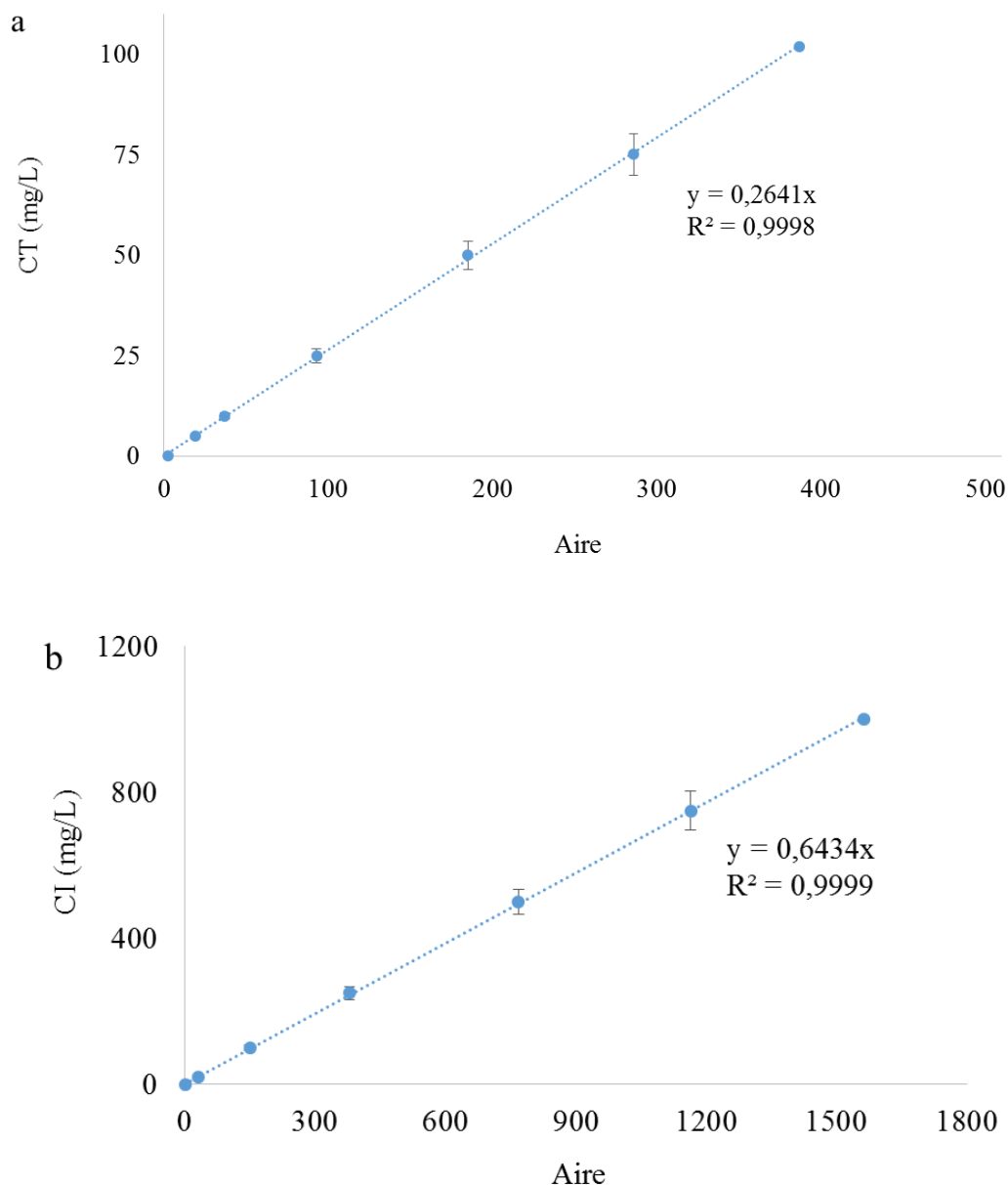


Figure II. 24. Exemples de courbes d'étalonnage du a) carbone total et b) carbone inorganique en solution (nombre de répétition= 3).

#### II.4.1.4. Mesures des nitrites, nitrates, peroxyde d'hydrogène

Pour mesurer la concentration des nitrites, nitrates et peroxyde d'hydrogène dans la solution, un photomètre de Lovibond Tintometer® a été utilisé.

Le principe de cette mesure est basé sur la mesure de la coloration due à l'ajout d'un réactif spécifique solide ou liquide comme des pastilles, des poudres, ou des tubes prêts à l'emploi dans la solution traitée.

Lorsqu'un faisceau lumineux passe à travers l'échantillon coloré, l'énergie d'une longueur d'onde spécifique est absorbée par la substance analysée. Le photomètre détermine la coloration de l'échantillon en mesurant la transmission ou l'absorption de lumière de cette longueur d'onde (en d'autres termes, la lumière monochromatique). Le principe de la méthode repose sur le même principe que la spectroscopie d'absorption UV, avec la loi de Beer-Lambert.

Le but de cette étude est de connaître la concentration en nitrites et nitrates dans la solution traitée.

#### II.4.1.5. Spectrométrie de masse

Pour analyser les produits de dégradation générés lors du traitement des liquides par PNT, nous avons utilisé la spectrométrie de masse haute résolution (HRMS).

- **Généralités**

La spectrométrie de masse est une technique analytique reposant sur la séparation en phase gazeuse de molécules ionisées en fonction de leur rapport masse sur charge ( $m/z$ ). Elle peut apporter des informations relatives à la masse moléculaire du composé ainsi qu'à sa structure. Elle peut également permettre une mesure quantitative. Il existe de nombreux types de spectromètres de masse et seuls les principes de fonctionnement de celui utilisé durant cette thèse sont détaillés.

Néanmoins, les spectromètres de masse possèdent trois éléments en commun : une source d'ionisation, un analyseur et un détecteur (Figure II.25).

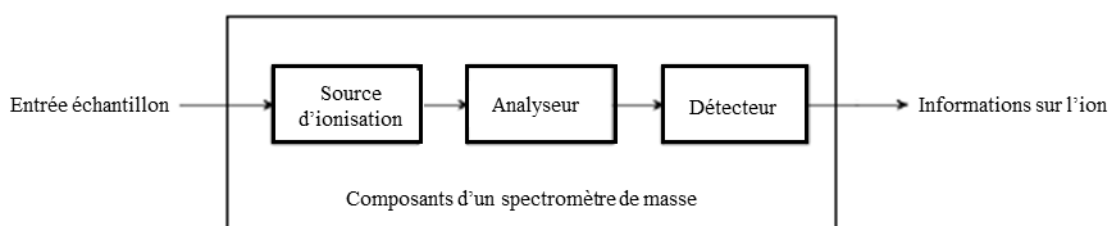


Figure II. 25. Les différents composants d'un spectromètre de masse.

##### II.4.1.5.1 La spectrométrie de masse à Haute Résolution (HRMS)

La spectrométrie de masse à haute résolution est une méthode qui permet une mesure de masse exacte (HRAM : *High-Resolution Accurate Mass*) et d'accéder à la formule brute des composés détectés, avec une erreur de 2 ppm à  $m/z$  150-200, avec une résolution  $m/\Delta m$  de 30 000 à  $m/z$  900.

Le spectromètre de masse haute résolution utilisé est un maXis™UHR-Qq-TOF de la société Bruker®, il est équipé d'une source d'ionisation par électrobulbation (ESI). Cette source

d'ionisation, décrite pour la première fois en 1984 par Masamichi Yamashita et John Fenn [115], repose sur le processus de nébulisation à pression atmosphérique d'un échantillon liquide. Cette source génère une ionisation douce pour une grande gamme d'analytes polaires et de petits à grands poids moléculaires. Elle peut être facilement couplée à la chromatographie en phase liquide. (Figure II.26).

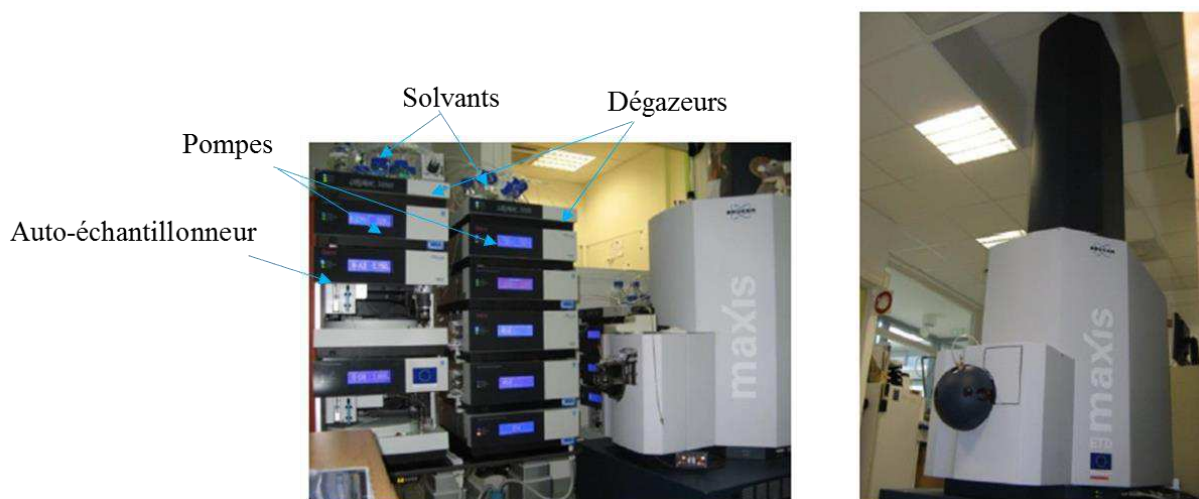


Figure II. 26. Photographies de la chaîne chromatographique en phase liquide couplée au spectromètre de masse maXis™ (Bruker®, Germany).

Pour réaliser les analyses des produits de dégradation par HRMS, une chaîne chromatographique Dionex utilisée en « *Flow Injection Analysis* » (FIA) avec un débit de  $200 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  a été utilisée, avec un volume injecté de la solution de  $1 \mu\text{L}$ . Cette méthode permet une analyse de la solution sans séparation préalable sur une colonne chromatographique.

L'échantillon est ionisé positivement ou négativement par électro-nébulisation (ESI) à l'aide d'une tension appliquée sur le capillaire, d'un gaz de nébulisation à 0,6 bar et d'un gaz de séchage chauffé à  $180^\circ\text{C}$  traversant la source d'ionisation à un débit de  $7,0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ . Il est à noter que l'ionisation positive ou négative des analytes peut être influencée par la nature du solvant utilisé. L'emploi d'un solvant possédant au moins un hydrogène susceptible d'intervenir dans des liaisons hydrogène (solvant protique) ou d'un additif tel que de l'acide formique favorise l'ionisation. C'est pour cette raison qu'un mélange d'acétonitrile et d'acide formique à 0,1 % dans l'eau pure en proportion 65/35 respectivement a été utilisé, en appliquant une tension au capillaire de 4500 V. Le mode négatif a également été employé mais l'ajout d'une base n'était pas nécessaire pour observer une déprotonation des composés. Cette fois, une tension négative de 3400 V a été appliquée. Une fois désolvatés, les ions sont transférés vers l'analyseur à temps de vol du spectromètre de masse maXis. Les spectres de masse ont été enregistrés à une

fréquence de 1 Hz dans une gamme de 20 à 650  $m/z$ . Les formules chimiques ont été générées à partir des valeurs de  $m/z$  en utilisant l'algorithme SmartFormula du logiciel DataAnalysis 4.4 (Bruker®).

#### **II.4.1.5.2. Mode opératoire utilisé pour l'analyse des produits de dégradation par HRMS**

Pour identifier les différents produits issus de la dégradation d'un médicament en solution (paracétamol par exemple) lors d'un traitement par décharge plasma, un mode opératoire en 3 étapes a été mis en œuvre. Il est à noter que la solution « polluée » à analyser par HRMS a été préparée avec une eau pure afin d'exclure toute forme d'impuretés.

##### **Mode opératoire :**

- 1- Analyse du spectre de l'eau pure traité par le plasma (S1) sans présence du médicament afin de définir une ligne de base composée des ions provenant seulement de l'eau traité par le plasma et d'éventuelles pollutions du spectromètre HRMS.
- 2- Analyse de la solution contenant le médicament avant traitement plasma pour identifier les ions issus de la fragmentation dans la source d'ionisation HRMS (S2).
- 3- Identification des ions provenant de la solution contenant le médicament après traitement par plasma (S3).

Pour identifier les produits de dégradation, les spectres obtenus sont exploités en soustrayant les spectres S1 et S2 de S3.

Les soustractions de mêmes espèces retrouvés sur les trois spectres (S3-S1 et S3-S2) sont effectuées avec le logiciel «Metabolite analysis» de DataAnalysis 4.4 (Bruker®). Un pic de masse  $m/z$  donné mais d'intensité différente, commun aux solutions S2 et S3 par exemple, n'est pas éliminé car il peut être considéré dans un premier cas comme un fragment du polluant et dans un second cas comme produit de dégradation. Si un pic de masse  $m/z$  est retrouvé simultanément sur les solutions S1 et S2 avec une intensité différente, alors ce pic de masse est éliminé étant donné que la solution S1 ne contient pas de paracétamol. Afin d'identifier précisément les ions issus des processus de fragmentation en source et ceux représentatifs des produits de dégradation du médicament suite au traitement par plasma, nous avons eu recours à deux autres méthodes qui sont la spectrométrie de masse en tandem  $MS^2$  et l'utilisation d'une méthode séparative en phase liquide (HPLC) en amont du spectromètre de masse haute résolution maXis™UHR-q-TOF.



#### **II.4.1.6. Spectrométrie de masse en tandem (MS<sup>2</sup>)**

Lorsque deux analyseurs en spectrométrie de masse sont couplés pour agir de façon séquentielle, on parle de spectrométrie de masse à deux dimensions MS<sup>2</sup>, ou spectrométrie de masse en tandem. Le principe de la spectrométrie de masse en tandem repose sur trois points :

- Isoler l'ion d'intérêt appelé alors ion précurseur
- Fragmenter l'ion précurseur par collisions avec un gaz inerte (N<sub>2</sub>)
- Détecter les ions fragments obtenus.

Cette méthode est un outil très puissant, car elle permet de faire des études structurales et de nous renseigner sur la formule semi-développée d'un composé.

Afin de réaliser les analyses de spectrométrie de masse en tandem, le spectromètre de masse maXis™UHR-q-TOF a été utilisé en mode infusion (introduction directe sans séparation). L'échantillon liquide est introduit directement dans le spectromètre de masse à l'aide d'un pousse-seringue avec un débit constant de 3 µL.min<sup>-1</sup>. Les composés sont ionisés de la même manière que décrit dans la partie précédente, mais cette fois-ci avec un gaz de séchage (N<sub>2</sub>) à un débit de 4,0 L.min<sup>-1</sup> et un gaz de nébulisation (N<sub>2</sub>) à une pression de 0,4 bar. Un quadripôle a été utilisé comme premier analyseur, il sert à isoler l'ion d'intérêt pour ensuite le transférer dans la cellule de collision où il sera fragmenté à l'aide d'une énergie de 10 eV en présence d'un gaz inerte (N<sub>2</sub>). L'analyseur à temps de vol vient ensuite séparer les ions fragments obtenus qui seront au final détectés.

#### **II.4.1.7. Chromatographie liquide Haute Pression couplée à la spectrométrie de masse (HPLC-qTOF/MS)**

La chromatographie liquide à haute pression (HPLC) est une technique d'analyse séparative. Elle permet de séparer les constituants présents dans des mélanges complexes avec une excellente résolution de pic, une grande fiabilité et une grande vitesse de séparation en s'appuyant sur deux phases : La phase mobile et la phase stationnaire. La phase stationnaire est située dans une colonne. Cette phase stationnaire met en jeu des forces d'adsorption ou de partage qui vont varier en fonction de la polarité des produits chimiques et selon des isothermes d'adsorption spécifiques. Le choix du solvant d'HPLC va dépendre de la colonne et des composés à éluer et principalement de leur polarité. La colonne chromatographique est alors traversée par la phase mobile liquide, dont la force éluante joue un rôle important, sous l'effet d'une pression extérieure. Couplée à la spectrométrie de masse, l'outil devient précieux car les composants du mélange peuvent être caractérisés directement et quantifiés sélectivement et spécifiquement.

La colonne chromatographique utilisée est une colonne silica-based bonded phase « ACQUITY UPLC HSS T3 Column 100Å, 1.8 µm, 2.1 mm x 75 mm » de chez Waters®. Cette colonne a été choisie pour sa capacité à séparer les composés apolaires via le mode chromatographique HPLC en phase inverse. La phase mobile est de l'eau acidifiée par 0,1 % d'acide formique, le volume d'injection de 25 µL.

En ce qui concerne les paramètres retenus pour la source d'ionisation ESI, la pression du gaz de nébulisation (N<sub>2</sub>) et le débit du gaz de séchage (N<sub>2</sub>) ont été fixés respectivement à 2 bar et 9 L.min<sup>-1</sup>, et chauffés à 200 °C.

#### **II.4.2. Analyses chimiques de la phase gazeuse au niveau du réacteur- Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)**

Pour analyser les espèces stables produites dans la décharge et celles désorbées de la phase liquide durant le traitement plasma, un spectromètre Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) de la marque Nicolet®, a été mis en place en sortie du réacteur afin d'effectuer des analyses en ligne

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur le principe d'interaction d'une molécule avec un rayonnement infrarouge. Les rayonnements infrarouges de nombres d'ondes comprises entre 4000 et 400 cm<sup>-1</sup> sont absorbés par une molécule en tant qu'énergie de vibration moléculaire. Cette méthode d'analyse permet une étude qualitative et quantitative d'un grand nombre d'espèces en phase gazeuse et est idéale pour confirmer la présence de groupements fonctionnels. Tous les modes de vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre de la géométrie de la molécule. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge. La position des bandes d'absorption va dépendre de la force de liaison des atomes et de leur masse. Seules les vibrations impliquant une variation du moment dipolaire de la molécule s'observent en spectroscopie d'absorption infrarouge. La vibration de liaisons polarisées donnera lieu à des bandes d'absorption intenses, alors que les bandes de liaisons non-polarisées seront peu ou pas visibles. L'ensemble des bandes d'absorption présentes sur le spectre IR permettent d'identifier des composées avec une composition chimique et une structure donnée. Le schéma de principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier est décrit sur la figure II.27.

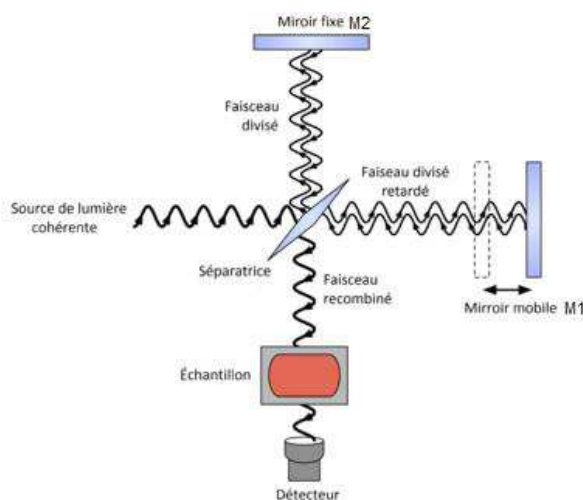


Figure II. 27. Principe d'un spectromètre IRTF [116].

Le faisceau lumineux provenant de la source arrive sur le séparateur. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe M2. Sur le miroir mobile M1, le reste du faisceau passe à travers la séparatrice. Quand les deux faisceaux se regroupent après réflexion sur M1 et M2 respectivement, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors envoyé vers l'échantillon, où les absorptions interviennent. Le faisceau arrive après sur le détecteur et se transforme en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme. Ce dernier est ensuite converti en un spectre infrarouge en utilisant la transformée de Fourier.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- Informations qualitatives : Les longueurs d'ondes auxquelles l'échantillon absorbe sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le milieu analysé.
- Informations quantitatives : L'intensité de l'absorption et l'aire de la bande d'absorption à la longueur d'onde caractéristique sont reliées à la concentration du groupement fonctionnel responsable de l'absorption.

Au cours de ce travail, un IRTF Thermo® IS10 équipé d'un détecteur MCT-A représenté sur la figure II.28 a été utilisé. Les mesures de concentrations des espèces en phase gazeuse ont été effectuées dans une gamme de 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution moyenne de 0,5  $\text{cm}^{-1}$  sur 20 scans. Le détecteur est refroidi par de l'azote liquide et associé à une cellule de gaz d'une longueur équivalente de 2 m thermostable dans laquelle il est possible de faire un vide primaire. Les gaz à analyser sont directement prélevés à la sortie du réacteur (multi-pointes ou fil-cylindre). Des analyses IRTF sont effectuées à pression atmosphérique.

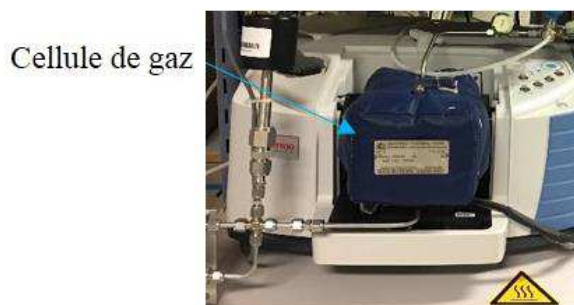


Figure II. 28. Photographie du spectromètre IRTF Thermo® IS10.

La figure II.29 représente un exemple d'un spectre IRTF de la phase gazeuse du traitement d'une solution de paracétamol avec le réacteur multi-pointes. Le spectre a été enregistré à une durée de traitement de 40 min. Sur le spectre d'absorption IR, on peut distinguer plusieurs bandes d'absorbance  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_3$ .

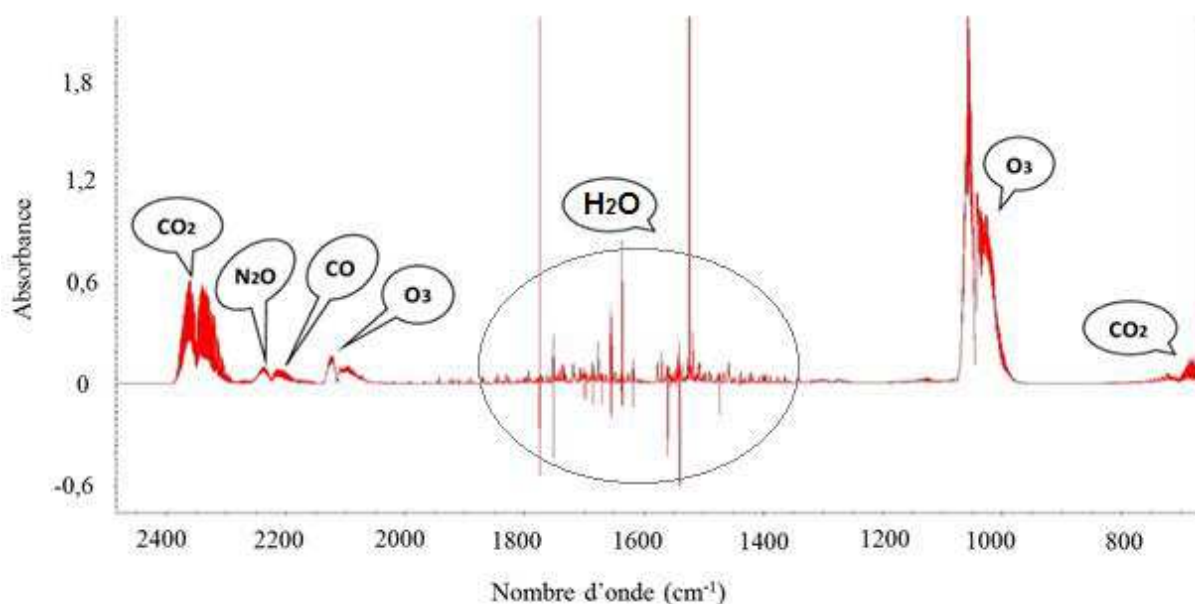


Figure II. 29. Spectre IRTF de la phase gazeuse d'une solution de paracétamol traitée le réacteur fil-cylindre avec 25 sccm d'air à  $U_{pp}= 20$  kV et 50 Hz.

Afin d'avoir la courbe d'étalonnage de l'ozone (une des espèces oxydantes les plus fortes avec un potentiel d'oxydation de 2,07 V vs. SCE) et pouvoir le quantifier directement avec l'IRTF, nous avons étalonné l'IRTF en utilisant un ozone-mètre IN USA®. Notons que l'utilisation directe de cet analyseur (ozone-mètre IN USA®) n'est pas possible dans notre cas, car il est nécessaire d'avoir un débit de gaz d'environ 1500 sccm ce qui est largement supérieur au débit de gaz dans nos expériences (100 sccm maximum). La figure II.30 présente la courbe d'étalonnage obtenue. En calculant les différentes aires sous les courbes de spectres étalons,

dans la région  $966,6 - 1073,4 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant à l'absorption de l'ozone, on pourra tracer la courbe d'étalonnage en fonction de plusieurs concentrations

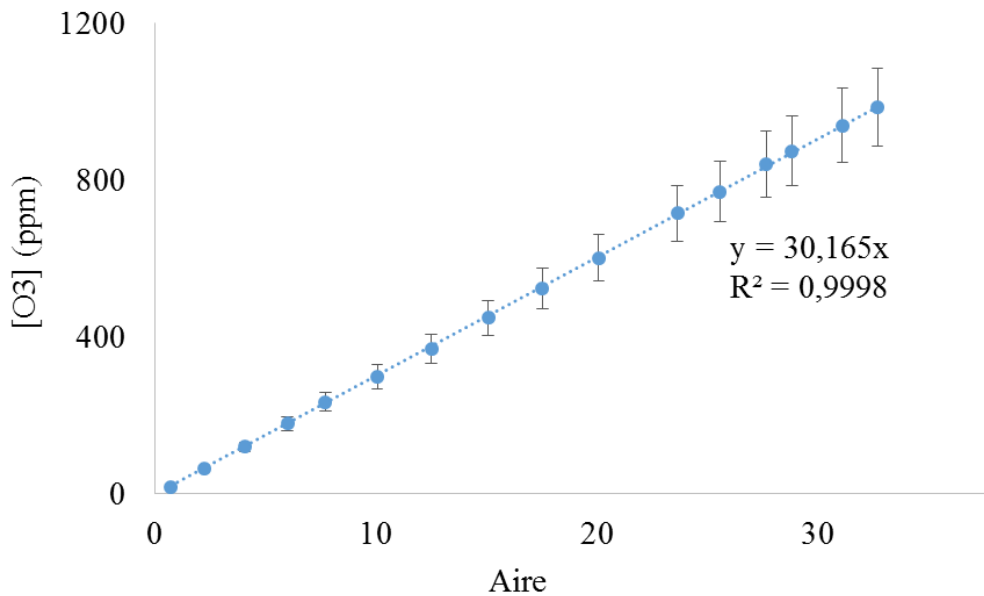


Figure II. 30. Courbe d'étalonnage pour la mesure de la concentration en ozone dans la phase gazeuse.

## II.5. Conclusion du chapitre II

Nous avons donc présenté dans ce chapitre une description générale et synthétique des différents montages expérimentaux et techniques d'analyses utilisés au cours de ce travail de thèse. La première partie de ce chapitre a été consacrée à la présentation des différents réacteurs utilisés que ce soit pour le traitement de l'eau ou pour la caractérisation de la décharge. Les techniques de mesures pour les tensions et courants ainsi que les puissances sont aussi précisées dans ce chapitre. Nous avons aussi évoqué les différents types d'alimentation électriques utilisées pour chaque réacteur. Les caractéristiques de chaque alimentation sont données et commentées afin de faciliter la comparaison des résultats obtenus. Dans la seconde partie de ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux outils utilisés pour la caractérisation physique de la décharge ; l'imagerie, et la spectroscopie d'émission optique (SEO), ainsi que pour la détermination des températures du plasma. Nous avons sélectionné une électrode HT pour le traitement du médicament par PNT. Le choix s'est porté sur l'aiguille avec un diamètre interne de 0,4 mm. Concernant la décharge générée, trois types de décharges peuvent être observés en mode alternatif ; les régimes : couronne, streamer, et spark. Finalement, nous avons opté pour utiliser le régime streamer pour le traitement du médicament par procédés de PNT. Ce régime de décharge est plus stable, plus facile à contrôler et ne provoque aucun dysfonctionnement

dans le réacteur. Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, Nous avons décrit brièvement les différentes techniques d'analyses physico-chimiques de la phase liquide et gazeuse : comme la pH-métrie et la conductivité, la spectroscopie d'absorption, la mesure du CT, CI, COT, la mesure des nitrites, nitrates, peroxyde d'hydrogène, la spectrométrie de masse à haute résolution, la spectrométrie en tandem ( $MS^2$ ), et la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier. Les conditions d'analyses utilisées pour chaque polluant comme les paramètres électriques, la nature et le débit de gaz seront définis plus précisément lors de la présentation des résultats dans les chapitres III et IV.



# **Chapitre III : Traitement du** **paracétamol par réacteurs plasma non** **thermique**





## Chapitre III : Traitement du paracétamol par réacteurs plasma non thermique

Ce chapitre vise à étudier la dégradation du paracétamol en solution aqueuse, mais surtout pour comprendre le mécanisme de sa dégradation. Le paracétamol a été choisi comme polluant cible dans cette thèse. Ce chapitre est composé de trois parties : La première partie présente le traitement par plasma non-thermique d'une solution de 40 mL de paracétamol à 25 mg.L<sup>-1</sup> préparée avec une eau pure avec un réacteur multi-pointes utilisant une alimentation haute tension alternative, et un débit d'air. La deuxième partie est dédiée à l'identification des produits de dégradation du paracétamol dans le cas du traitement précédent. La dernière partie étudie l'influence de différents paramètres opératoires comme la concentration en polluant, la distance électrode-surface du liquide, la nature du gaz injecté et son débit, ainsi que les paramètres électriques sur l'efficacité de traitement du procédé et les produits générés.

### III.1. Traitement *in-situ* d'une solution de paracétamol

#### III.1.1. Caractéristiques du paracétamol

Le paracétamol ou l'acétaminophène (N-acetyl-p-aminophenol) est une molécule aux propriétés analgésiques et antipyrétiques. Le paracétamol est l'antalgique le plus consommé dans le monde. En vente libre et sans ordonnance, elle est présente dans toutes les pharmacies, souvent utilisée en automédication, et à large utilisation pédiatrique. Lorsqu'une action anti-inflammatoire n'est pas nécessaire, le paracétamol peut être utilisé pour le traitement.

Le paracétamol en milieu aqueux est la principale molécule étudiée au cours de cette thèse. Le paracétamol possède une formule chimique brute C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>, une masse molaire de 151,6 g.mol<sup>-1</sup>, et une solubilité dans l'eau de 14 g.L<sup>-1</sup>, représenté sur la figure III.1.

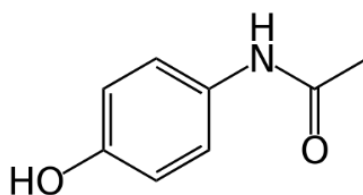


Figure III.1. Formule développée du paracétamol (C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>), M= 151,6 g.mol<sup>-1</sup>.

Au cours de ce travail, la solution à traiter a été préparée à partir de deux types d'eau ; eau pure et eau du robinet. L'eau pure a été utilisée comme référence de travail afin d'identifier les produits de dégradation par spectrométrie de masse haute résolution (HRMS), HRMS couplée à la chromatographie liquide sur le paracétamol marqué (<sup>13</sup>C, Deutérium, <sup>15</sup>N) ou non. L'effet de nombreux paramètres comme la concentration initiale en polluant, la nature et le débit du

gaz injecté, la distance électrode-surface du liquide, ainsi que les paramètres électriques sera étudié pour déterminer l'influence de ces derniers sur l'efficacité du procédé.

### III.1.2. Traitement d'une solution de paracétamol avec le réacteur multi-pointes

#### III.1.2.1. Suivi de la dégradation du paracétamol

L'évolution de la dégradation du paracétamol a été suivie au cours du traitement par spectroscopie d'absorption UV. La figure III.2 présente les spectres d'absorption UV d'une solution de paracétamol à des temps de traitement de 15, 30, 45 et 60 minutes. La concentration initiale de la solution de paracétamol est de 25 mg.L<sup>-1</sup> et le débit d'air est de 100 sccm.

Chaque traitement a été effectué au moins deux fois, pour vérifier la répétabilité des mesures.

Les paramètres opératoires représentés sur le tableau III.1, ont été maintenus constants.

Tableau III. 1. Paramètres opératoire du traitement d'une solution de paracétamol par plasma.

Concentration (mg.L <sup>-1</sup> )	Volume (mL)	Nature de l'eau	pH	Conductivité ( $\mu$ S.cm <sup>-1</sup> )	Distance électrode- surface du liquide (mm)	U <sub>pp</sub> (kV)	f (Hz)	Nature et débit de gaz (sccm)
25	40	pure	6,2	4,9	5	10,8	500	100% air

Des mesures de pH, de conductivité, des mesures d'espèces nitrites, nitrates et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ainsi que du COT ont été effectués après traitement afin de voir l'influence du traitement par PNT sur la solution.

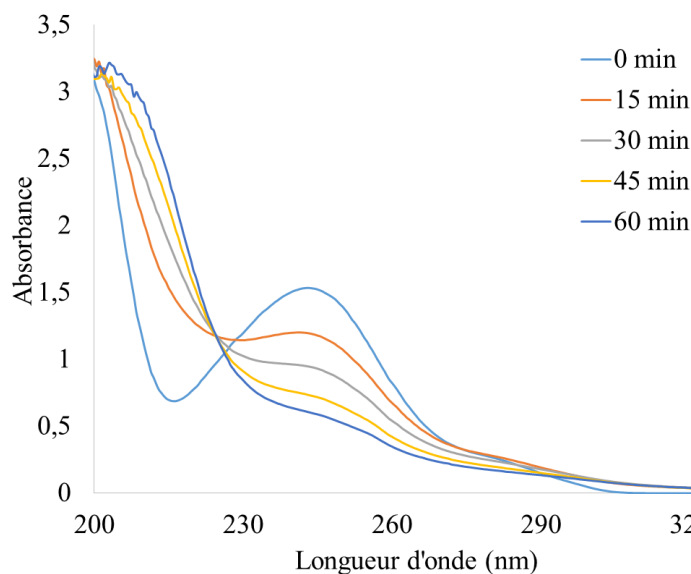


Figure III. 2. Spectres d'absorption UV de la solution de paracétamol préparée avec une eau pure pour différentes durées de traitement (la concentration de paracétamol est quantifiée grâce à l'absorption à  $\lambda = 243,9$  nm). Distance surface liquide-électrode = 5 mm ;  $V = 40$  mL ;  $C_0 = 25$  mg.L<sup>-1</sup> ;  $f = 500$  Hz ;  $U_{pp} = 10,8$  kV ; Débit de gaz 100 sccm d'air.

D'après la figure III.2, on obtient bien une dégradation du paracétamol durant le traitement puisque l'absorption à la longueur d'onde maximale d'absorption du paracétamol ( $\lambda = 243,9$  nm) diminue. On remarque également qu'au cours de la dégradation plusieurs produits de dégradation sont générés dans la région à 200-220 nm, correspondant notamment aux nitrates et nitrites puisque l'absorption augmente pour ces longueurs d'onde [117]. Ces espèces azotées produites lors du traitement ont une bande d'absorption très large et peuvent contribuer à l'absorption à la longueur d'onde de 243,9 nm. Par conséquent, la quantification de la concentration du paracétamol à  $\lambda = 243,9$  nm peut alors être surestimée. N'ayant pas eu la possibilité de quantifier la contribution des produits à l'absorption à  $\lambda = 243,9$  nm pour la soustraire, nous considérerons toute fois ces mesures de concentrations du paracétamol par l'absorption UV, indiquées dans ce manuscrit.

A l'aide de ces concentrations calculées à partir de la loi de Beer-Lambert (Eq II. 8) et de la courbe d'étalonnage du paracétamol (Figure.II.23.a), il a été possible de calculer le taux de conversion du paracétamol et le rendement énergétique du procédé.

La figure III.3 présente le taux de conversion et le rendement énergétique du paracétamol calculés en fonction de la durée du traitement (les incertitudes ont été calculées en considérant que l'incertitude relative sur la mesure de concentration est de 7%).

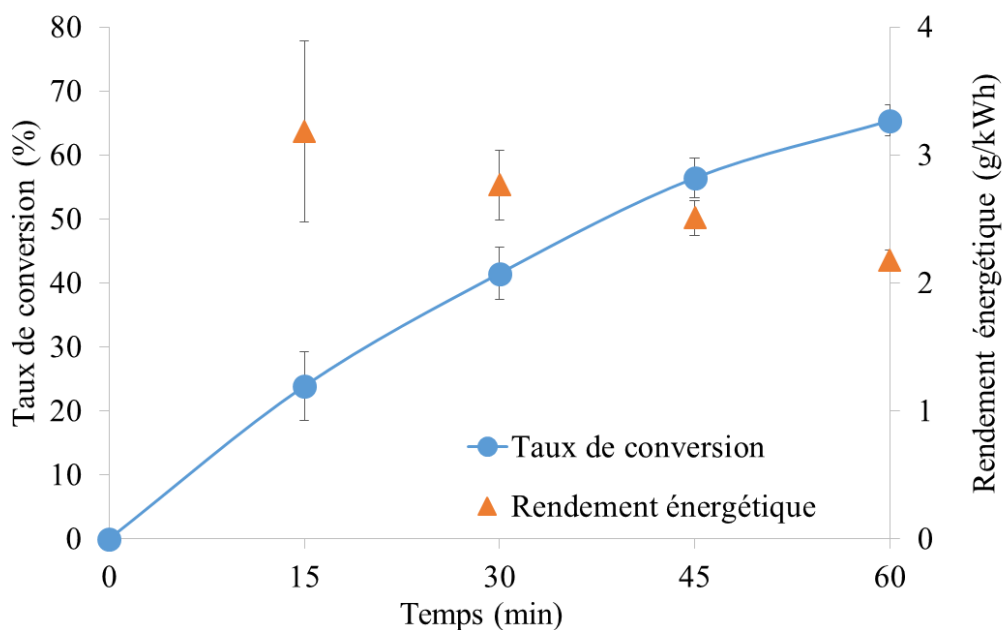


Figure III. 3. Taux de conversion et rendement énergétique en fonction de la durée du traitement d'une solution paracétamol préparée avec une eau pure. Distance surface liquide-électrode = 5 mm ;  $V = 40 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 25 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $f = 500 \text{ Hz}$  ;  $U_{pp} = 10,8 \text{ kV}$  ;  $P = 0,3 \text{ W}$  ; Débit de gaz  $100 \text{ sccm}$  d'air.

On observe sur la figure III.3, que le taux de conversion augmente avec la durée du traitement. Un taux de conversion de 66 % est atteint pour une durée de traitement de 60 min. Le meilleur rendement énergétique quant à lui est atteint pour les premiers instants de traitement ( $3 \text{ g.kWh}^{-1}$ ). Ces taux de conversion et rendements énergétiques sont très faibles comparés à d'autres procédés d'oxydation avancés déjà évoqués dans le chapitre I.2.2, mais qui ne traitent pas la molécule de paracétamol, comme les procédés d'ozonation [17], la photo-catalyse [25, 27, 28], les procédés électrochimiques [41], et la sono-chimie [5]. Comparés aussi aux procédés plasma non thermique traitant d'autres molécules, avec une même gamme de puissance consommée et le même mode statique, qui atteignent des taux de conversion à plus de 90% [52, 54] mais qui diffèrent par le type de réacteur utilisé ainsi que la configuration comme la forme des électrodes, ils restent faibles.

Ces résultats restent aussi très faibles comparés aux procédés plasma non thermique [48] qui utilisent des régimes en mode écoulement avec de fortes puissances consommées. Malgré un taux de conversion relativement faible obtenu avec ce notre réacteur, nous avons quand même poursuivi notre étude car notre objectif principal est la compréhension du mécanisme de la dégradation du paracétamol.

### III.1.2.2. Quantification du paracétamol par HRMS

Dans la partie III.1.2.1, nous avons évoqué la difficulté de la quantification du paracétamol à l'aide de spectroscopie d'absorption UV, de par, la présence de produits de dégradation et des nitrates et nitrites, qui provoque une augmentation de l'absorption pour des  $\lambda$  proches de 200 nm mais aussi les bandes d'absorption du paracétamol (figures III.2), ce qui engendre par conséquent une surestimation de la concentration de paracétamol mesurée.

Afin d'avoir une meilleure précision sur la mesure de la quantité de paracétamol non dégradée, nous avons choisi d'étudier la quantification du paracétamol par la spectrométrie de masse à haute résolution. Nous avons ensuite comparé les deux méthodes de quantification HRMS et absorption UV. La quantification par HRMS consiste à isoler le pic du paracétamol dans le spectre de masse et utiliser l'aire du pic à  $m/z$  du paracétamol pour déterminer sa concentration moyennant un étalonnage préalable du spectromètre de masse. Par ailleurs, les concentrations ainsi obtenues permettent une estimation de l'incertitude des valeurs obtenues avec l'absorption UV.

Il est à noter qu'un tel étalonnage n'est valable que si tous les paramètres de la chaîne de mesure sont maintenus inchangés. L'étalonnage étant long à faire et le maintien de tous les paramètres n'étant pas possible pour une longue étude, nous avons alors effectué qu'une seule série de mesures sur des échantillons également mesurés en absorption UV.

La quantification par spectrométrie de masse a été faite en corrélant les concentrations en paracétamol avec l'aire du pic en mode ESI négatif, comme le montre la figure III.4.

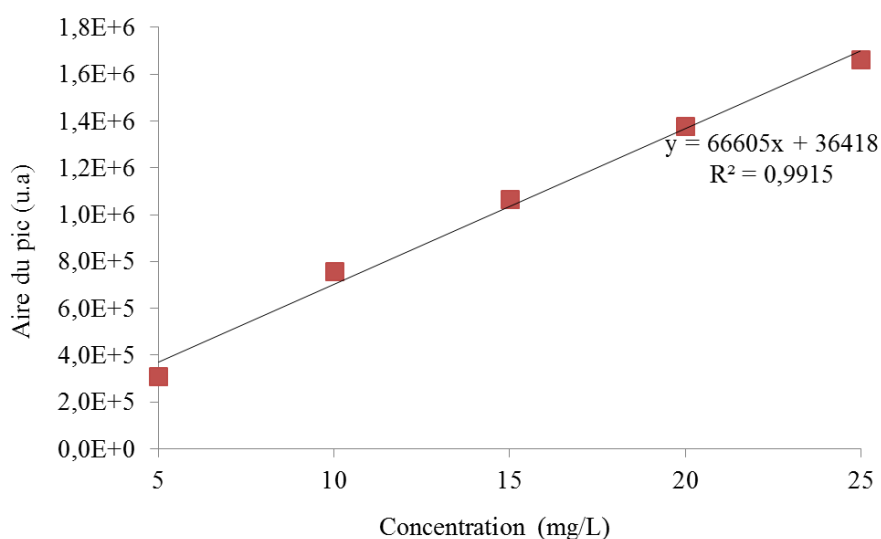


Figure III.4. Courbes d'étalonnage du paracétamol par HRMS.

A l'aide de la courbe d'étalonnage réalisée par HRMS, nous avons quantifié de nouveau le paracétamol et établi une nouvelle estimation du taux de conversion et du rendement énergétique (figure III.5) avec les mêmes paramètres que ceux utilisés pour les résultats présentés sur la figure III.3, mais sans perturbation des produits de dégradation et des espèces azotées.

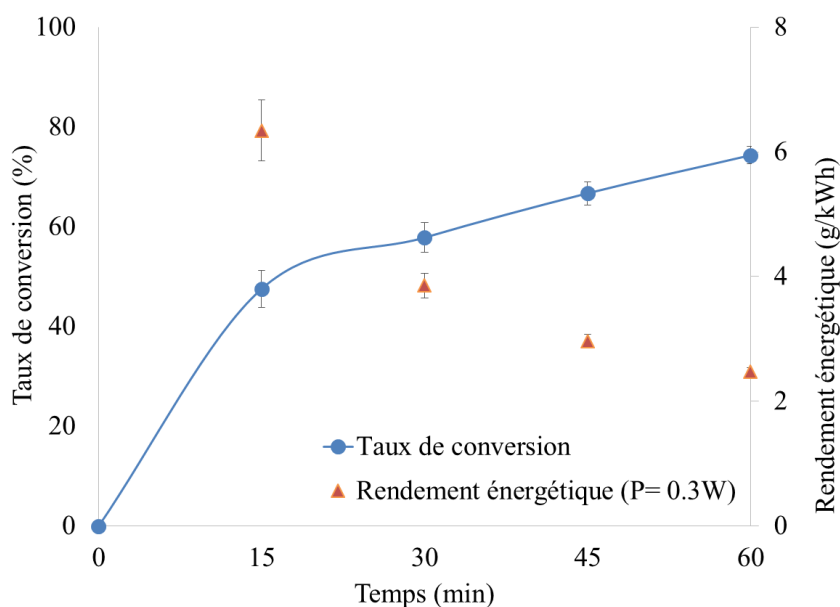


Figure III.5. Taux de conversion et rendement énergétique mesurés par HRMS d'une solution de paracétamol avec une eau pure en fonction du temps. Distance surface liquide-électrode = 5 mm ; V= 40 mL; f= 500 Hz ;  $U_{pp}$  = 10,8 kV ; P= 0,3 W ; Débit de gaz 100 sccm d'air.

Le taux de conversion et le rendement énergétique atteints au bout d'une heure de traitement, calculés par HRMS, sont de 73,5% et de 6,5 g.kWh<sup>-1</sup>. Ce taux de conversion évolue rapidement dès les premières minutes de traitement. A partir de 15 min de traitement le taux de conversion évolue faiblement. Comparés aux taux de conversion et rendement énergétique estimés par spectroscopie d'absorbance UV, on observe qu'en HRMS, les valeurs sont plus élevées. Cela démontre bien que la concentration en paracétamol est surestimée en spectroscopie. Le taux de conversion obtenu en HRMS se rapproche de ceux retrouvés en littérature [54,55]. Néanmoins, le rendement énergétique reste encore faible.

Le tableau III.2, présente les différents écarts de mesure de la concentration par absorption UV durant les différents temps de traitement avec :

$$\Delta C/C = (|C_{\text{paraUV}} - C_{\text{paraHRMS}}|) / C_{\text{paraUV}} \quad (\text{Eq III. 1})$$

Tableau III. 2. Estimation des surestimations sur les concentrations mesurées par absorption UV.

<i>Temps (min)</i>	<i>15</i>	<i>30</i>	<i>45</i>	<i>60</i>
<i>Ecart de mesure sur la concentration (<math>\Delta C/C</math>)</i>	0,31	0,27	0,23	0,25

Comme nous pouvons le remarquer sur le tableau III.2, les écarts de mesures sur les concentrations en paracétamol par absorption UV ne sont pas négligeables. Les concentrations sont surestimées entre 20 et 35% par rapport aux concentrations réelles. Néanmoins, la méthode de caractérisation par absorption UV est utilisée pour une quantification du paracétamol, les résultats auront une surestimation de 20% et peuvent atteindre 35%.

De plus, de par la difficulté de quantifier le paracétamol par HRMS pour chaque traitement nous avons utilisé le spectromètre d'absorption UV pour les mesures de routine.

### III.1.2.3. Analyses physicochimiques de la solution traitée

#### III.1.2.3.1. pH et conductivité

Le pH obtenu et la conductivité de la solution traitée pendant 60 min sont présentés sur la figure III.6.

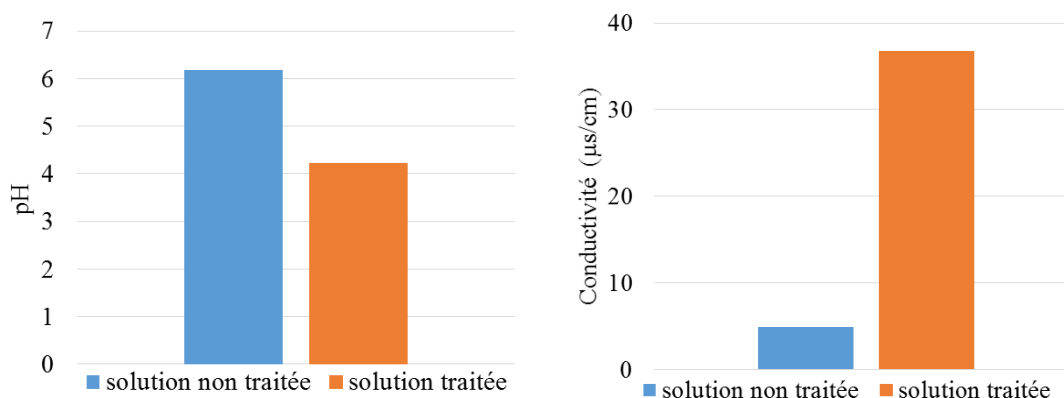


Figure III. 6. Mesures du pH et de la conductivité à  $t=0$  min et après 1h de traitement plasma de la solution de paracétamol préparée avec une eau pure. Distance électrode-liquide= 5 mm ;  $V=40$  mL ;  $C_0=25$   $\text{mg.L}^{-1}$  ;  $f=500$  Hz ;  $U_{pp}=10,8$  kV ;  $P=0,3$  W ; Débit de gaz 100 sccm d'air.

On observe que le traitement par PNT d'une solution de paracétamol préparée avec de l'eau pure conduit à une acidification de la solution ( $\text{pH}_0=6,2$ ,  $\text{pH}_{60}=4,2$ ). Ce phénomène a été observé dans beaucoup de travaux traitant la dégradation du paracétamol par POA [23,27,28,67,118], et aussi par PNT [47,48,55]. Les mesures de la conductivité montrent une augmentation de la conductivité électrique de la solution due à la formation d'ions en solution.



Certaines des espèces participant à l'acidification possédant un fort caractère acide et contribuent directement à la baisse du pH. D'autres espèces participent indirectement à travers la formation d'acides. Ces espèces sont citées ci-dessous :

- **Le peroxyde d'hydrogène**

La réaction de l'ozone avec le radical hydroxyle  $\text{OH}^\bullet$  forment le radical hydroperoxyde  $\text{HO}_2^\bullet$  qui est un acide d'après les réactions suivantes :



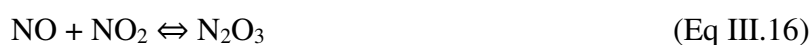
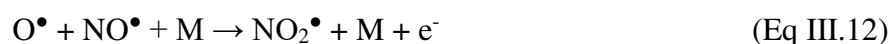
L'ion superoxyde  $\text{O}_2^-$  peut ensuite réagir avec  $\text{HO}_2^\bullet$  pour former le peroxyde d'hydrogène :



- **Les oxydes d'azote et les acides nitriques**

La baisse du pH est surtout due à la formation d'acides forts tels que les acides nitriques. Leur formation est liée à celle des oxydes d'azote et du radical hydroxyle.

La plupart des oxydes d'azote qui sont formés en phase gazeuse diffusent en solution pour former des acides nitreux. Les oxydes d'azote se forment en phase gazeuse selon les réactions ci-dessous [119-122] :





En phase liquide la réaction de ces espèces se fait selon les équations suivantes [119,120] (avec M = partenaire de collision) :



L'acide nitreux formé en phase liquide est instable et s'oxyde rapidement en acide nitrique suivant la réaction :



$\text{HNO}_3$  est un acide fort dont la dissociation dans l'eau est totale, c'est pourquoi le pH de la solution diminue. On peut supposer que cette acidité peut être due à la dégradation du paracétamol et à la formation d'espèces qui provoquerait la baisse du pH comme la formation d'acides carboxyliques. La présence de ces acides carboxyliques comme produits de dégradation sont retrouvés dans de nombreux articles traitant la dégradation du paracétamol par POA [23,27,28,67,118]. Leur présence dans le liquide traité par PNT sera démontrée par la suite.

### III.1.2.3.2. Mesure des nitrites, nitrates et peroxyde d'hydrogène

Les mesures des concentrations en  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , et  $\text{H}_2\text{O}_2$  après une heure de traitement de la solution de paracétamol, préparée avec une eau pure, sont représentées sur la figure III.7. On remarque que la concentration de ces espèces augmente avec le traitement.

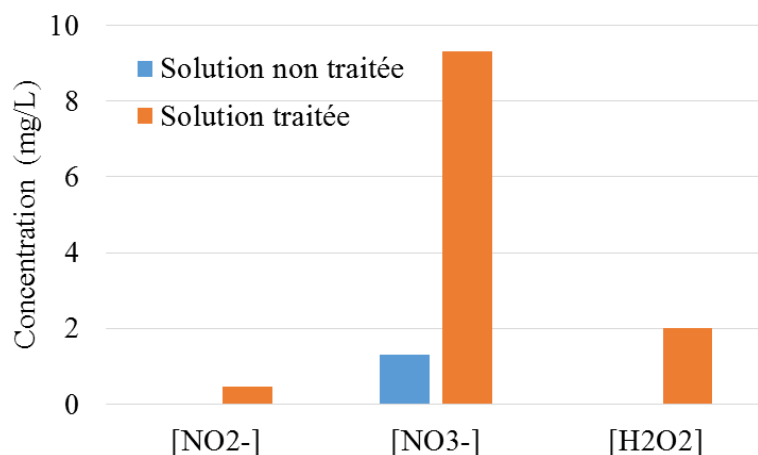


Figure III.7. Concentrations en  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , et  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour une solution de paracétamol non traitée et traitée par plasma pendant 1h. Distance surface liquide-électrode= 5 mm ;  $V= 40 \text{ mL}$ ;  $C_0=25 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $f= 500 \text{ Hz}$  ;  $U_{pp} = 10,8 \text{ kV}$  ;  $P= 0,3 \text{ W}$  ; Débit de gaz 100 sccm d'air.

La concentration des ions nitrites est largement inférieure à celle des ions nitrates dans la solution traitée. Cela confirme que les ions nitrites générés sont oxydés en ions nitrates.

Comme nous l'avons supposé dans la partie III.1.2.3.1, la présence de ces trois espèces, et plus particulièrement celle des acides nitriques, semble bien en partie responsable de l'acidité de la solution traitée.

### III.1.2.3.3. Mesure du Carbone organique Totale (COT)

Des analyses de COT ont été effectuées pour la solution traitée par plasma. Ces analyses permettant de connaître le taux de minéralisation du polluant, en comparaison avec les valeurs en COT de la solution initiale non traitée. La figure III.8 représente les mesures du Carbone Total (CT), du Carbone Inorganique (CI), et du COT, respectivement.

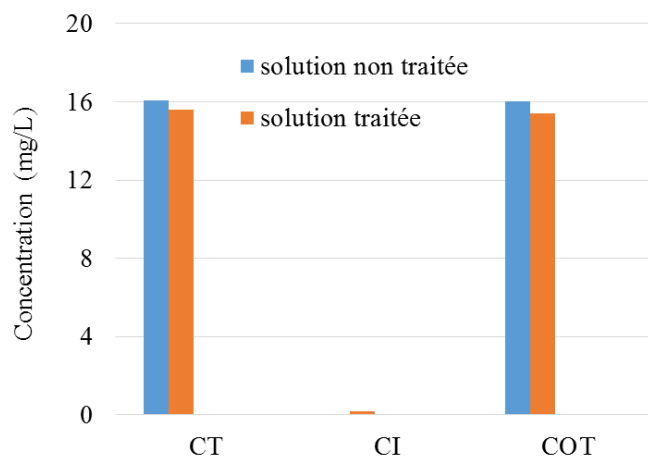


Figure III.8. Mesures du CT, CI et le COT de la solution initiale et de la solution traitée après 1h par PNT. Distance surface liquide-électrode = 5 mm ;  $V= 40 \text{ mL}$ ;  $C_0=25 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $f= 500 \text{ Hz}$  ;  $U_{pp} = 10,8 \text{ kV}$  ;  $P= 0,3 \text{ W}$  ; Débit de gaz 100 sccm d'air.

D'après la figure III.8, nous remarquons une faible diminution du COT en solution. Seulement 3% ( $\pm 0,1\%$ ) de minéralisation a été obtenu après 60 min traitement. Même si ce taux de minéralisation est faible, il indique cependant qu'il y a bien eu une minéralisation du paracétamol par le procédé. Cette minéralisation est très faible par rapport aux autres résultats indiqués en littérature [28,48]. Elle peut être expliquée par la puissance engagée pour le traitement. Effectivement Panorel et al [48], ont obtenu un taux de minéralisation de 27% en 30 min avec une puissance consommée très élevée de 250 W comparé à notre procédé qui consomme seulement 0,3 W. Nous remarquons aussi sur la figure III.8 une diminution du carbone total (CT) après 60 min de traitement, ceci peut être expliqué par désorption du CO<sub>2</sub> de la solution retrouvée sur les analyses IRTF effectuées et représentés sur la figure II.29.

### III.1.3. Identification des produits de dégradation

#### III.1.3.1. Analyses par HRMS

La figure III.9 représente un spectre de masse haute résolution expérimental obtenu en mode d'ionisation ESI négatif, pour une solution de paracétamol traitée par PNT pendant 1h.

D'après le spectre présenté ci-dessous, on remarque un grand nombre de pics et l'identification de ces derniers nécessite non seulement le protocole d'analyse décrit dans la partie II. 4.1.5.2, mais aussi des méthodes complémentaires comme la spectrométrie de masse en tandem (MS<sup>2</sup>), ou bien encore la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (HPLC/MS). Effectivement, certains pics sont issus soit de la fragmentation du paracétamol dans la source d'ionisation, soit de la fragmentation de certains produits de dégradation, et d'autres représentent les produits générés lors du traitement par plasma. L'analyse de ces spectres a permis l'identification d'une liste non exhaustive de 60 produits de dégradation du paracétamol au bout d'une heure de traitement.

D'après le spectre, il apparait un pic à  $m/z$  61.9883 qui correspond à l'ion nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ; masse mono isotopique théorique : 61.987819 Th), et un autre beaucoup plus faible à  $m/z$  45,9931 qui correspond à l'ion nitrites (NO<sub>2</sub><sup>-</sup> ; masse mono isotopique théorique : 45.992904 Th). Ces deux ions apparaissent aussi sur le spectre de masse après analyse de l'eau pure après traitement plasma à la même intensité. Ce résultat montre que la production de ces ions est en majorité causée par le gaz plasmagène utilisé à savoir l'air, et non pas à la contribution de l'atome d'azote contenu dans le paracétamol.

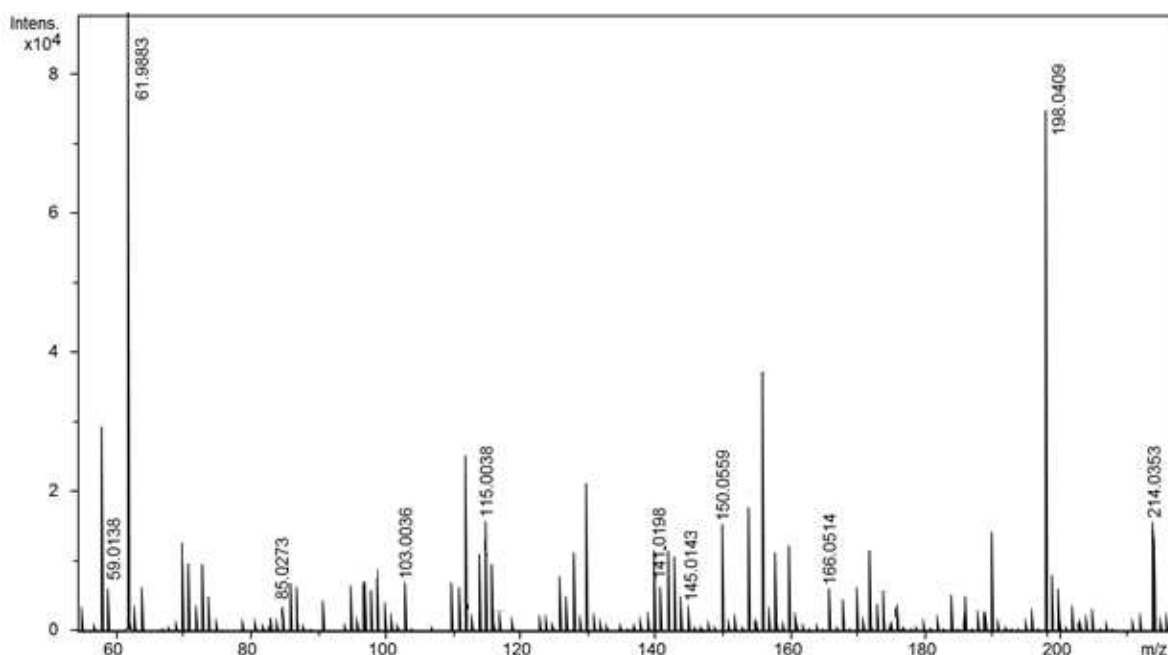


Figure III. 9. Exemple d'un spectre de masse haute résolution de la solution  $C_0=25 \text{ mg.L}^{-1}$  de paracétamol préalablement traitée par PNT (Distance surface liquide-électrode : 5 mm ;  $V=40 \text{ mL}$ ;  $f=500 \text{ Hz}$  ;  $U_{pp}=10,8 \text{ kV}$  ;  $P=0,3 \text{ W}$  ; Débit de gaz 100 sccm d'air) en mode d'ionisation ESI négatif après 60 minutes de traitement: Pression du gaz de nébulisation ( $\text{N}_2$ ) 0,6 bar, température du gaz de séchage ( $\text{N}_2$ )  $180^\circ\text{C}$ , tension du capillaire - 3400 V, mélange acétonitrile/eau 65/35.

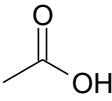
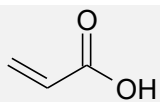
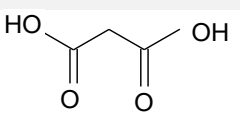
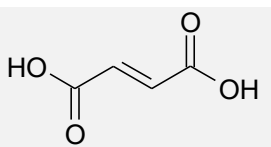
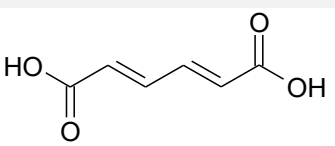
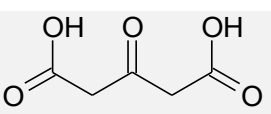
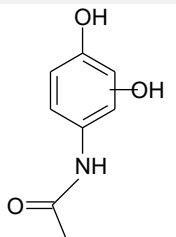
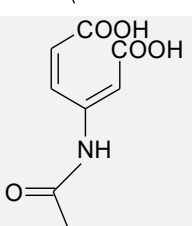
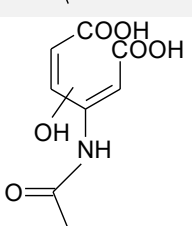
On remarque aussi, l'existence d'un pic de masse  $m/z$  150.0559 qui correspond au paracétamol non traité et restant en solution lors du traitement plasma.

Certaines suppositions peuvent être émises concernant certains fragments. On peut noter un pic intense à  $m/z$  198.0409 qui correspond à une espèce produite lors du traitement et deux pics  $m/z$  154.0505 et  $m/z$  110.0608. Ces deux derniers pics correspondent à deux ions qui sont des fragments de l'ion  $m/z$  198.0409, comme démontré par des analyses LC/MS et/ou  $\text{MS}^2$  qui seront décrites plus en avant dans le manuscrit.

Nous avons aussi détecté d'autres pics, identifiés comme des acides carboxyliques ainsi que des produits de dégradation dont l'identification a été corroborée par la littérature. En effet, certains des produits de dégradations observés lors de nos analyses par spectrométrie de masse HRMS ont déjà été observés lors du traitement par paracétamol effectué par POA [23, 28, 41, 118] et aussi au cours d'un process utilisant les PNT [48]. Panorel et *al.* [48] ont identifié par chromatographie ionique, après la dégradation d'une solution de 40 L de paracétamol avec une concentration de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ , la présence de l'acide malique, malonique, acétique, oxamique et oxalique. Le tableau III.3 regroupe les principaux produits de dégradation identifiés et retrouvés après 60 min de traitement. On remarque la production de différents acides carboxyliques dont les  $\text{pK}_a$  associés à chacun est très faible (plus le  $\text{pK}_a$  est petit plus la solution

est acide), ce qui est cohérent avec la valeur mesurée du pH de 4,3 (III.1.2.3.1). Les acides carboxyliques participent avec les acides nitriques de la solution à son acidification.

Tableau III. 3. Les principaux produits de dégradation du paracétamol obtenu après 60 min de traitement.

<i>m/z</i> <i>Experimental</i>	<i>Tentative</i> <i>d'identification</i>	<i>Formule</i> <i>brute de l'ion</i> <i>en mode ESI</i> <i>néгатif</i>	<i>Formule développée de la</i> <i>molécule</i>	<i>pKa</i>	
59,0138	Acide Acétique [21,47,116]	$C_2H_3O_2^-$		4,76	
71,0178	Acide acrylique	$C_3H_3O_2^-$		4,25	
103.0036	acide Malonique [21,30,116]	$C_3H_3O_4^-$		$pK_{a1}=2,85$	$pK_{a2}= 5,70$
115.0038	Acide Maléique [21,47,116]	$C_4H_3O_4^-$		$pK_{a1}=1,89$	$pK_{a2}=6,23$
141.0198	Acide Muconique [116]	$C_6H_5O_4^-$		3,87	
145.0143	Acide Acétone- dicarboxylique	$C_5H_5O_5^-$		/	
166.0514	hydroxy-4- (Nacetyl)- aminophenol [21,29,30]	$C_8H_8NO_3^-$		/	
198.0409	[21]	$C_8H_8NO_5^-$		/	
214.0353	[21]	$C_8H_8NO_6^-$		/	

Afin de préciser la structure des produits de dégradation, nous avons eu recours à la chromatographie liquide couplée à spectrométrie de masse HPLC-qTOF/MS.

### III.1.3.2. Analyses par HPLC-qTOF/MS

Afin d'identifier les ions fragments issus des produits de dégradation du paracétamol, nous avons effectué des analyses en HPLC-qTOF/MS en mode d'ionisation ESI positif. Ces analyses ont été effectuées pour la même solution de paracétamol traitée avec une colonne « ACQUITY UPLC HSS T3 Column 100Å, 1.8 µm, 2.1 mm x 75 mm ». La pression du gaz de nébulisation (N<sub>2</sub>) et le débit du gaz de séchage (N<sub>2</sub>) ont été fixés respectivement à 2 bar et 9 L.min<sup>-1</sup>, et avec une température de source à 200 °C. Cette colonne a été utilisée afin de retenir les produits de dégradation apolaires.

Le chromatographe est représenté sur la figure III.10. Il représente une séparation chromatographique de 0,4 min à 5 min. Tous les composés qui ont été aperçus avant 0,4 minutes sont considérés comme faisant partie du volume mort.

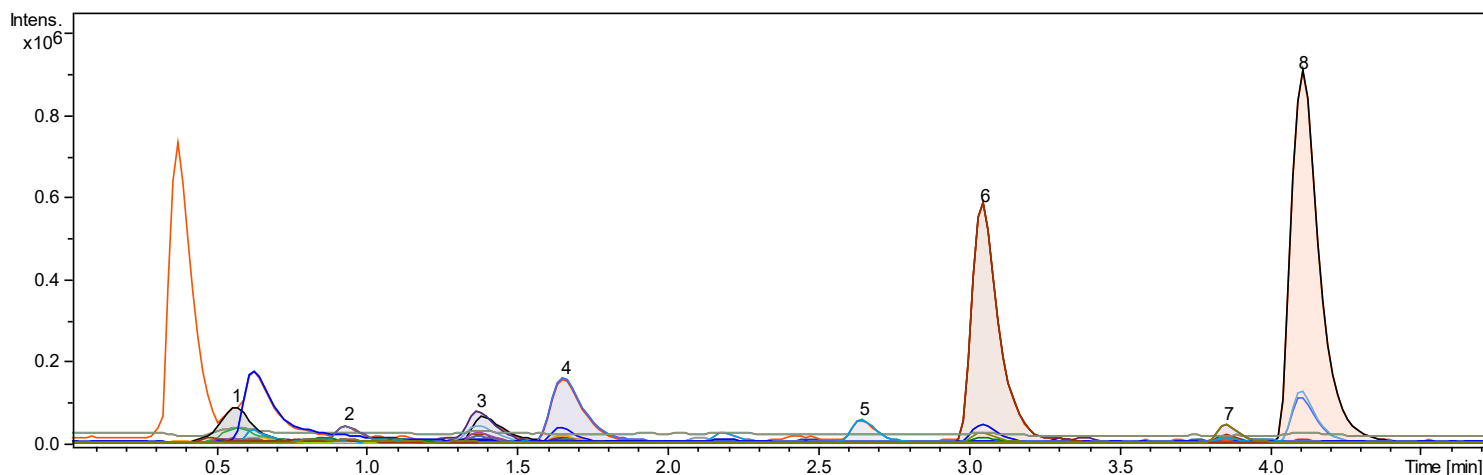


Figure III. 10. Chromatographe HPLC-qTOF/MS de la solution de paracétamol après 60 min de traitement par PNT traitée sur un temps de 5 min.

Seuls 8 produits de dégradations ont été retenus par la colonne et trouvés à différents temps de rétention, suite à la dégradation du paracétamol (figure III.10).

Rappelons que la méthode d'analyse HPLC repose sur une séparation suivant les interactions chimiques ou physiques des analytes avec la phase mobile ainsi qu'avec la phase stationnaire. Il est donc tout à fait normal que le nombre de produits de dégradation que l'on retrouve avec cette méthode soit inférieur à 60 produits de dégradation (retrouvé au préalable en HRMS) étant donné que la colonne choisie va retenir uniquement les produits polaires en mode ESI positif.

Pour pouvoir identifier les autres produits comme les acides carboxyliques par exemple, une autre méthode doit être utilisée comme la chromatographie ionique.

Suivant le spectre HPLC-qTOF/MS, nous remarquons que plusieurs ions (que nous appellerons ions fragments) sont formés au même temps de rétention que certains produits de dégradation. Effectivement, lorsque l'on observe chaque produit de dégradation noté de 1 à 8, on remarque d'autres pics situés au-dessous de ces derniers et au mêmes temps de rétention. Ces ions sont considérés comme fragments d'un produit de dégradation.

Si nous prenons le cas du produit indiqué par le chiffre 6 sur la figure III.10 qui est caractérisé par un temps de rétention  $t_R = 3,057$  min et un rapport masse sur charge  $m/z$  168,0566. Après traitement informatique de ce pic de masse, 4 autres pics apparaissent au même temps de rétention aussi sur le spectre de masse HRMS correspondant au pic chromatographique  $t_R = 3,057$  min. Nous remarquons sur ce dernier la présence de 4 pics de masse à  $m/z$  69,0372,  $m/z$  108,0442,  $m/z$  114,0462 et  $m/z$  126,0549 (figure III.11). Ces quatre pics de masse ont aussi été retrouvés sur le spectre HRMS du paracétamol en mode d'ionisation ESI positif à une même intensité. Ces pics ont alors été définis comme étant des ions fragments en source de l'ion  $m/z$  168,0566. Aussi, pour éviter la redondance d'information et améliorer la recherche des composés de dégradation, ces pics de masse doivent être éliminés de la liste des 60 produits de dégradation du paracétamol établi dans la partie III.1.3.1.

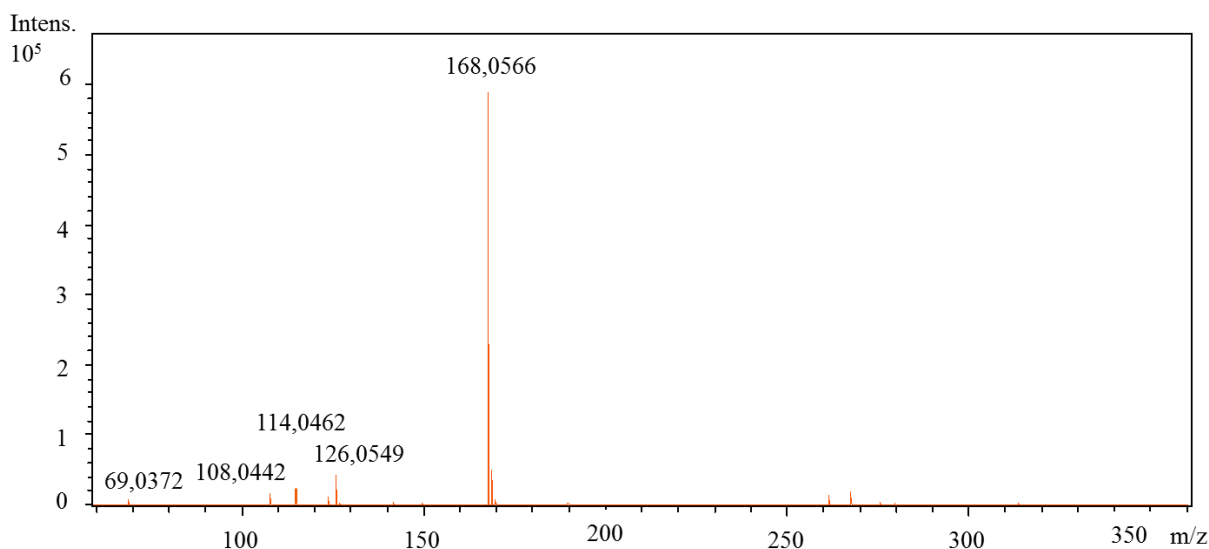


Figure III. 11. Spectre HRMS de l'ion  $m/z$  168,0566 en ESI positif.

Le tableau III.4 regroupe les produits de dégradation retrouvés par HPLC-qTOF/MS ainsi que le nombre fragments issus de chaque produit.



Tableau III. 4. Produits de dégradation du paracétamol en mode positif ainsi que le nombre de fragments correspondants à chacun.

Produits de dégradation				Fragments
N° du composé	t <sub>R</sub> (min)	m/z expérimental	Hypothèse d'identification	Nombre de fragments
1	0,578	102,0850	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	4
2	0,95	98,0236	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0
3	1,39	116,0341	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	5
4	1,67	75,0251	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> O <sup>+</sup>	4
5	2,65	140,0342	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0
6	3,057	168,0655	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	4
7	3,864	216,0493	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>6</sub> <sup>+</sup>	4
8	4,114	152,0707	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> (paracétamol)	3

Tous les fragments retrouvés par HPLC-qTOF/MS ont été retrouvés en infusion directe par spectrométrie de masse. Ces fragments étaient supposés être des produits de dégradation, mais grâce à la HPLC-qTOF/MS on a démontré que ces derniers étaient finalement des fragments produits dans la source d'ionisation ESI.

Les produits de dégradation 2, 3, 4, et 6 se sont avérés être aussi des fragments de certains produits de dégradation car ils ont été retrouvés au même temps de rétention que les produits 1 (t<sub>R</sub>= 0,578 min) et 5 (t<sub>R</sub>= 2,65 min) et le paracétamol (t<sub>R</sub>= 4,114 min). Leurs intensités sur le spectre HRMS du paracétamol en mode ESI positif et celles après traitement informatique des pics 1 (t<sub>R</sub>= 0,578 min) et 5 (t<sub>R</sub>= 2,65 min) et le paracétamol (t<sub>R</sub>= 4,114 min) sont les mêmes. Ces ions sont éliminés considérés uniquement comme fragments et eux aussi sont à éliminés de la liste de départ.

### III.1.3.3. Validation de la liste des produits de dégradation

La figure III.12, représente le spectre de masse du paracétamol en mode d'ionisation ESI négatif après 60 min de traitement par PNT. L'identification des produits de dégradation (□) a été réalisée à l'aide des deux méthodes utilisées précédemment (la méthode d'analyse HRMS et la HPLC-qTOF/MS). Nous avons identifié avec certitude 30 produits de dégradation après 60 min de traitement. Ces derniers sont essentiellement des acides carboxyliques au nombre de 6 (après

60 minutes de traitement) retrouvés dans la littérature [23,27,41,68,118], et d'autres produits de dégradation dont certains ont aussi été identifiés [23,27,38,118]

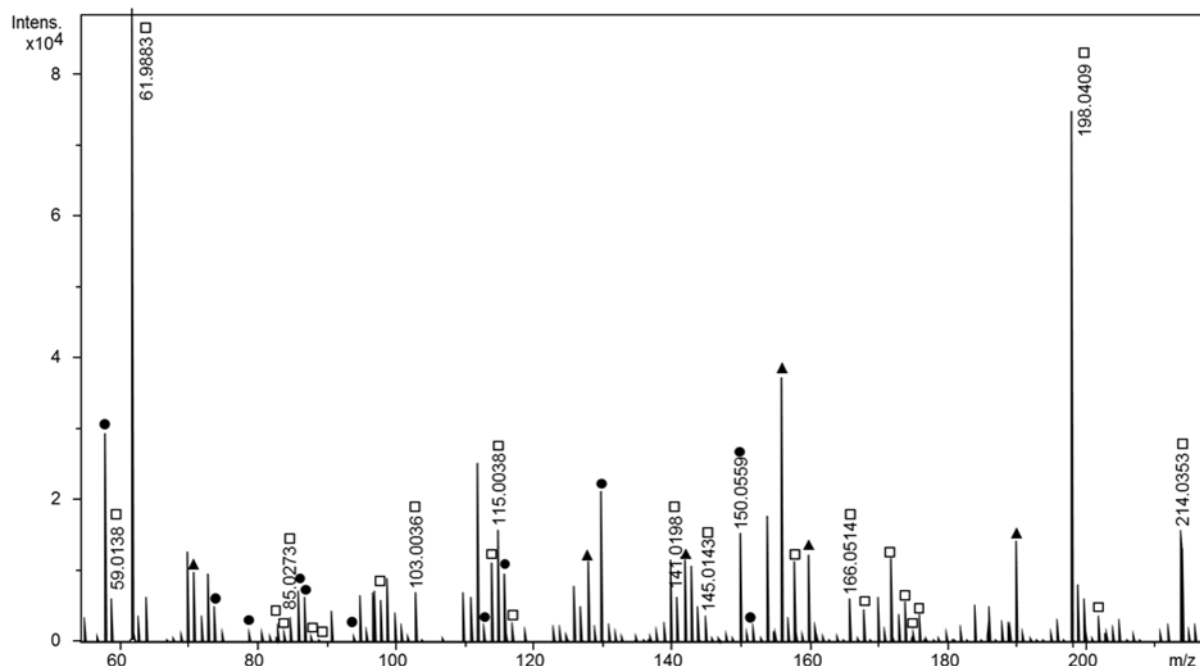


Figure III. 12. Spectre de masse du paracétamol en mode ESI négatif après 60 minutes de traitement : □ produits de paracétamol ● paracétamol, et fragments de paracétamol issus de la source d'ionisation, ▲ espèces produits de l'impact du plasma dans le liquide.

### III.1.3.4. Evolution des produits de dégradation et chemins réactionnels

Afin de voir l'évolution des produits de dégradation du paracétamol, nous avons analysé par spectrométrie de masse HRMS la solution précédente de paracétamol traitée avec 100 sccm d'air à différents temps de traitement (15, 30, 45, et 60 min). La figure III.13 représente l'évolution des acides carboxyliques en solution en fonction du temps de traitement.

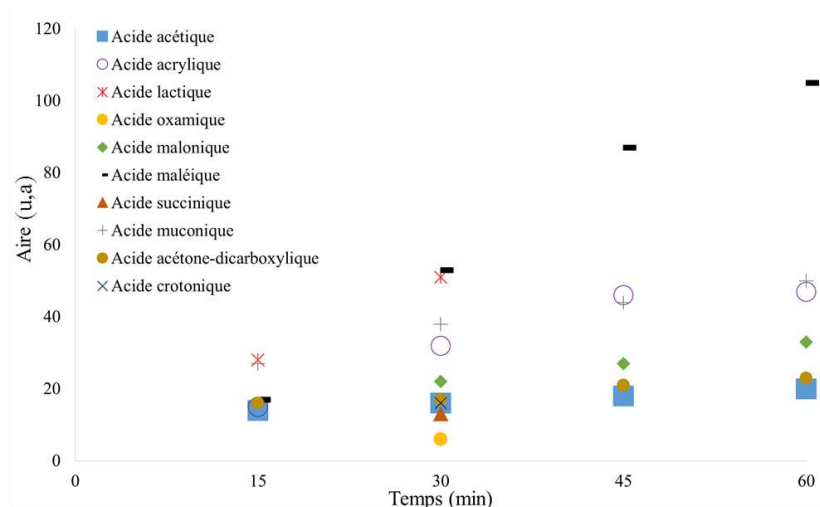


Figure III. 13. Evolution de la formation des acides carboxyliques en fonction du temps.

Dix acides carboxyliques sont représentés sur la figure III.13 en fonction de la durée de traitement. Au cours du traitement certains d'entre eux finissent par être consommés pour la formation d'autres produits. Effectivement, on peut citer le cas de l'acide lactique qui est formé au début du traitement et qui ensuite est consommé après la 30<sup>ème</sup> minute de traitement, les acides : crotonique, succinique et oxamique eux, sont formés puis consommés juste après (30<sup>ème</sup> minutes). Au bout de 60 min de traitement, seuls 6 acides : l'acide acétique, acrylique, malonique, maléique, muconique et acétone-dicarboxylique sont détectés (cités sur le tableau III.3). Ces acides carboxyliques peuvent provenir soit de la coupure du cycle aromatique du paracétamol ou de l'acétamide ( $-C_2H_5NO$ ).

La figure III.14 représente l'évolution de la concentration des produits de dégradation les plus important en intensité, établis par HRMS.

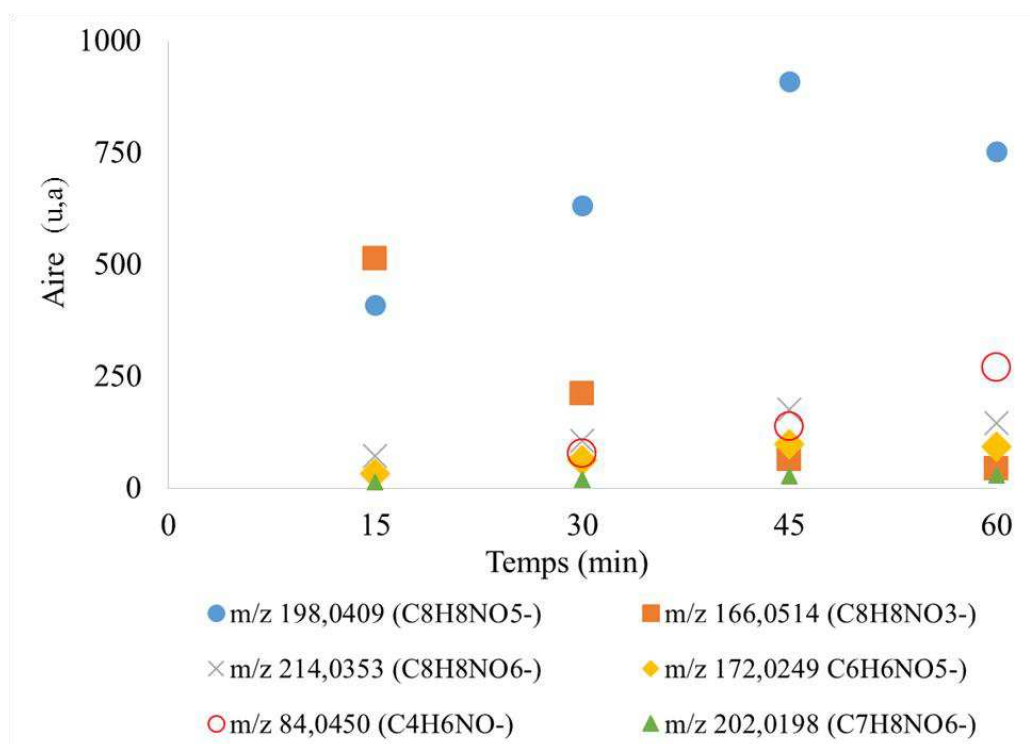


Figure III. 14. Evolution de la présence de certains produits de dégradation en fonction du temps

Après 60 min de traitement, nous obtenons la formation de plusieurs produits de dégradation du paracétamol qui sont oxydés. D'après la figure III.14 certains produits disparaissent juste après leurs formations comme l'ion  $m/z$  166,0514 ( $C_8H_8NO_3^-$ ) qui disparaît aussitôt formé et les ions  $m/z$  198,0409 ( $C_8H_8NO_5^-$ ),  $m/z$  172,02492, et  $m/z$  214,0353 qui commencent à être éliminer au bout de la 45<sup>ème</sup> minute. D'autres produits comme l'ion  $m/z$  202,0198 et  $m/z$  84,0450 continuent d'être formés même après 60 min de traitement.

### III.2. Origine de la présence des acides carboxyliques après traitement – Chemin réactionnel

Plusieurs produits de dégradation ont été détectés par spectrométrie de masse HRMS. Notre intérêt s'est porté plus particulièrement sur l'ion  $m/z$  198,0413 de formule brute  $C_8H_8NO_5^-$ . Ce produit de dégradation est majoritairement présent après traitement plasma. Selon plusieurs hypothèses, il peut correspondre à deux composés de même formule brute non différenciables par spectrométrie de masse qui peuvent expliquer le processus de dégradation du paracétamol. Cet ion peut être représentatif de la présence soit : de l'acide 3-acétamidohexadi-2,4-ènedioïque impliquant une ouverture de cycle du paracétamol (figure III.15.a) soit du tétrahydroxyphénylacétamide (la figure III.15.b).

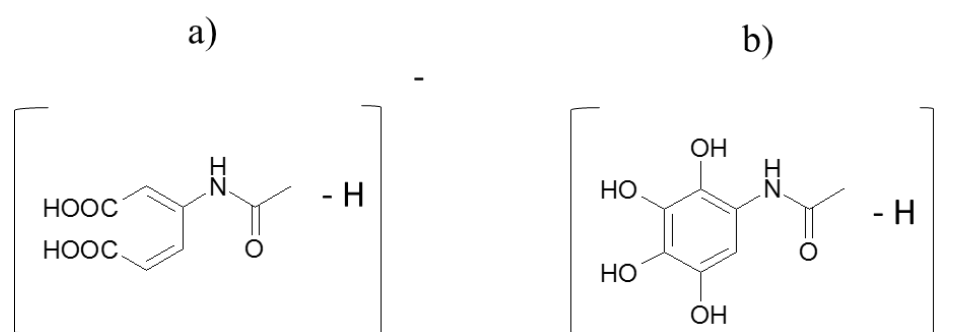


Figure III. 15. Formule semi-développée de a) l'acide 3-acétamidohexadi-2,4-ènedioïque et du b) tétrahydroxyphénylacétamide.

Le traitement du paracétamol par procédé PNT se fait soit par une simple oxydation du cycle aromatique et/ou par ouverture du cycle aromatique. Afin de valider l'une ou l'autre hypothèse de la formation du premier ou du deuxième produit de dégradation mentionné ci-dessus, nous avons eu recours à des expériences par Spectrométrie de masse en tandem  $MS^2$ .

#### III.2.1. Analyses par spectrométrie de masse en tandem $MS^2$

Afin de répondre à l'interrogation sur la voie de formation de l'ion  $m/z$  198,0413, nous avons réalisé la mesure  $MS^2$  sur la solution de paracétamol à  $25 \text{ mg.L}^{-1}$  traitée par PNT dans le but d'obtenir des informations sur la structure chimique de cet ion. Toutefois, à cette concentration, le signal obtenu pour ce pic de masse  $m/z$  198,0413 était alors de très faible intensité. C'est pour cette raison que nous avons choisi de travailler sur une solution de paracétamol à  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  traitée par plasma avec les mêmes conditions opératoires que la solution précédente à  $25 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Le spectre de masse MS<sup>2</sup> présenté en figure III.16 montre que la fragmentation de l'ion  $m/z$  198,0413 engendre principalement deux pertes de masse de deux fois 43,9898 qui permettent de détecter de deux pics de masse de rapport  $m/z$  154,0508 et  $m/z$  110,0611 de formules brutes respectives  $C_7H_8NO_3^-$  et  $C_6H_8NO^-$ . Ces deux pertes peuvent correspondre à deux groupements de dioxyde de carbone, caractéristiques de la décarboxylation d'un diacide. Il est important de souligner que ces deux pics de masse  $m/z$  154,0508 et 110,0611 ont également été observés sur le spectre de masse obtenu par analyse HRMS de la solution de paracétamol aux mêmes intensités que sur le spectre MS<sup>2</sup> (figure III.9)

Etant donné qu'il est impossible de fragmenter dans nos conditions le cycle aromatique en électrospray pour libérer un CO<sub>2</sub>, il est donc probable que cette perte soit due à la fragmentation d'un diacide. La fragmentation d'un cycle aromatique passe par un mécanisme radicalaire alors qu'en source électrospray, on se retrouve en mode ionique. Ces premiers résultats tendent à nous démontrer la présence d'un produit de dégradation du paracétamol à  $m/z$  198,0413 qui correspondrait à l'acide 3-acétamidohexadi-2,4-ènedioïque (coupure du cycle aromatique Figure III.15.a). Afin de confirmer ou d'infirmer l'ouverture du cycle aromatique par la présence du diacide parmi les produits de dégradation du paracétamol, une seconde approche a été envisagée, l'utilisation de molécules de paracétamol marquées.

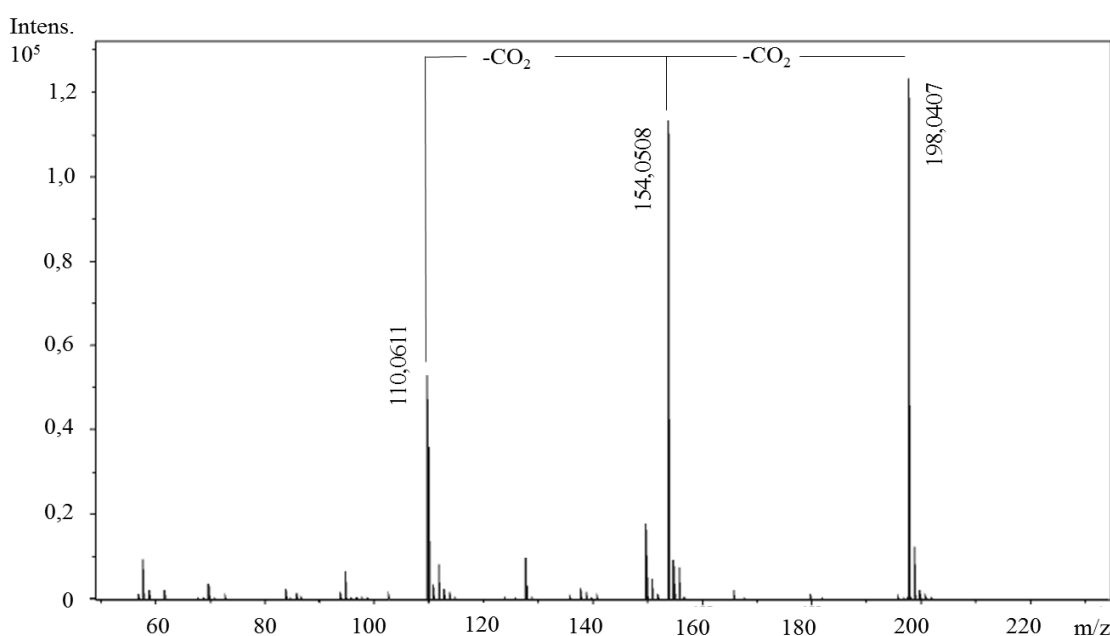


Figure III. 16. Spectre MS<sup>2</sup> en mode ESI négatif obtenu par isolement et fragmentation du pic  $m/z$  198,0407.

### III.2.2. Utilisation de paracétamol marqué

L'obtention du diacide reste une probabilité même si elle est forte. Pour en être sûr, nous avons choisi une deuxième approche avec du paracétamol marqué. Dans cette partie nous avons travaillé avec du paracétamol marqué 4 fois avec du deutérium sur le cycle aromatique ( $C_8H_5D_4NO_2$ ), puis 6 fois au carbone 13 sur le cycle aromatique ( $^{13}C_6C_3H_9NO_2$ ).

#### III.2.2.1. Traitement du paracétamol marqué au deutérium ( $^2H$ )

Le premier paracétamol marqué utilisé pour le traitement par PNT est le paracétamol marqué au deutérium. Le deutérium est un isotope naturel de l'hydrogène, il a comme symbole  $^2H$  ou D. Le paracétamol marqué au deutérium que nous avons utilisé, a été synthétisé par Alsachim<sup>®</sup>. Il est marqué quatre fois sur le cycle aromatique. Sa formule semi-développée est présentée sur la figure III.17.

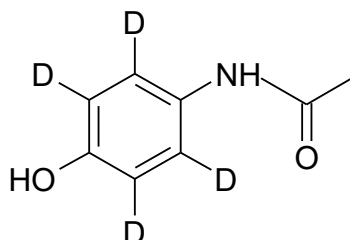


Figure III. 17. Formule semi-développée du paracétamol marqué au deutérium  $C_8H_5D_4NO_2$  ( $m/z$  155,08)

Le traitement du paracétamol marqué au deutérium ( $m/z = 154,0800$ ) peut nous permettre de différencier l'acide 3-acétamidohexadi-2,4-ènedioïque du tétrahydroxyphénylacétamide. En effet, le diacide formé peut être marqué trois fois au deutérium (Figure III.18.a) tandis que le tétrahydroxyphénylacétamide ne peut l'être qu'une seule fois car son cycle aromatique est cinq fois substitué (Figure III.18.b). Ainsi, ces deux composés présentent des rapports  $m/z$  différents et deviennent identifiable en spectrométrie de masse.

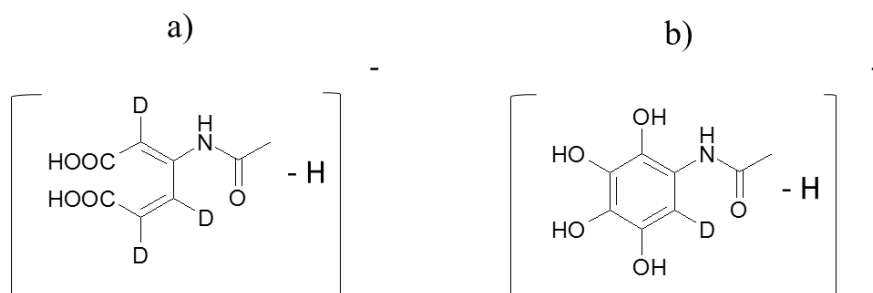


Figure III. 18. Formule semi-développée de a) l'acide 3-acétamidohexadi-2,4-ènedioïque ( $m/z$  201,0581) et du b) tétrahydroxyphénylacétamide ( $m/z$  199,0465) marqués au deutérium

Pour cela, une solution de paracétamol marqué au D sur le cycle aromatique a été traitée par PNT pendant 60 minutes et initialement à  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ , puis analysée par spectrométrie de masse. La figure III.19 représente le spectre de masse de cette solution.

D'après la figure III.19, la présence d'un composé à  $m/z$  201,0580 de formule brute  $\text{C}_8\text{H}_5\text{D}_3\text{NO}_5^-$  qui correspond à l'acide 3-acétamidohexadi-2,4-ènedioïque marqué trois fois au deutérium est observée. Deux pics de masse de rapport  $m/z$  157,0698 et  $m/z$  113,0800 sont également présents et correspondent à la décarboxylation de l'acide 3-acétamidohexadi-2,4-ènedioïque.

De plus, nous n'observons pas de pic de masse à  $m/z$  199,0465, ce qui induit l'absence du tétrahydroxyphénylacétamide comme produit de dégradation du paracétamol.

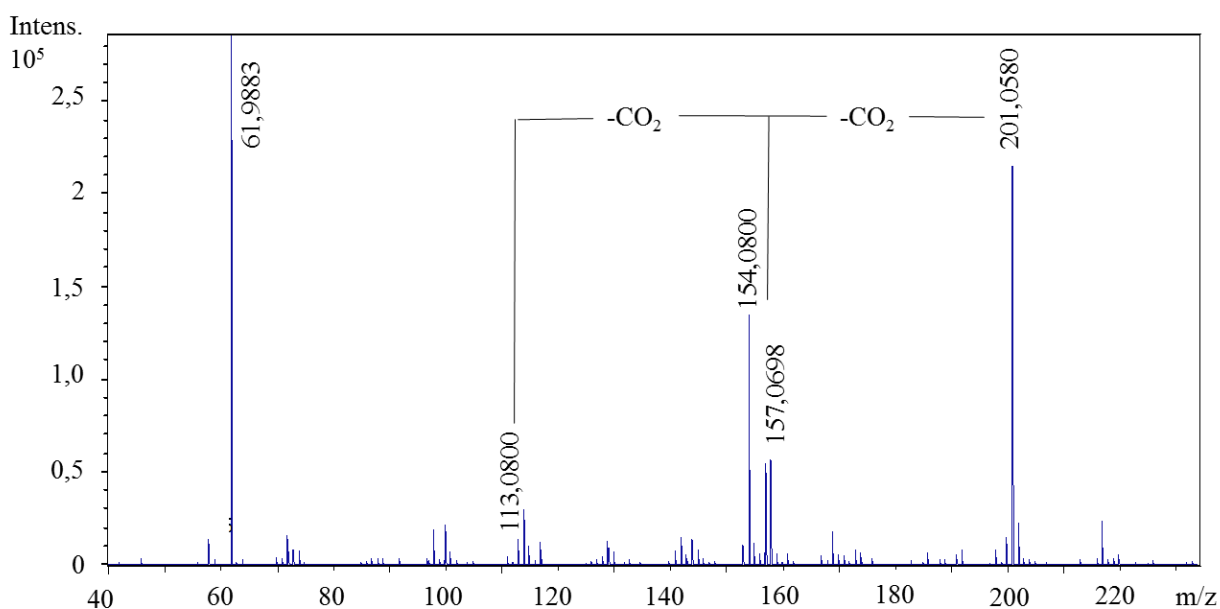


Figure III. 19. Spectre de masse en mode négatif d'une solution de paracétamol marqué au  $\text{D}_4$  traitée pendant 60 min.

Plusieurs autres pics aussi issus de la dégradation du paracétamol sont marqués une, deux ou trois fois avec du deutérium. Cela s'explique par le déplacement des rapports masse sur charge  $m/z$  de 1, 2 ou 3 unités. D'après leurs formules brutes avec marquage au deutérium, ces composés possèdent une configuration non cyclique sauf l'ion  $m/z$  166,0514 retrouvé aussi en littérature sous une forme cyclique [23,27,28]. Le tableau III.5 représente la formule brute de certains produits de dégradation possédant un ou plusieurs atomes de deutérium.

Tableau III. 5. Liste de produits de dégradation marqués au deutérium.

Formule brute de l'ion sans marquage	m/z expérimental	Formule brute de l'ion marqué
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	166,050967	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> D <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>
C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	168,030211	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> D <sub>2</sub> NO <sub>4</sub>
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	170,045881	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> D <sub>3</sub> NO <sub>4</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>5</sub> <sup>-</sup>	172,025155	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> D <sub>2</sub> NO <sub>5</sub> / C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> DNO <sub>5</sub>
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>5</sub> <sup>-</sup>	198,040855	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> D <sub>3</sub> NO <sub>5</sub>
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>6</sub> <sup>-</sup>	200,020897	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> D <sub>2</sub> NO <sub>6</sub>
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>6</sub> <sup>-</sup>	214,035644	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> D <sub>3</sub> NO <sub>6</sub>
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>7</sub> <sup>-</sup>	218,03085	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> D <sub>2</sub> NO <sub>7</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	140,034236	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> D <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	168,06552	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> D <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>6</sub> <sup>+</sup>	216,050263	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> D <sub>3</sub> NO <sub>6</sub>

### III.2.2.2. Traitement du paracétamol marqué au carbone 13 (<sup>13</sup>C)

Nous avons également choisi d'utiliser un autre marquage pour le paracétamol, le paracétamol marqué au carbone <sup>13</sup>C sur cycle aromatique. La figure III.20 représente le paracétamol marqué au carbone 13.

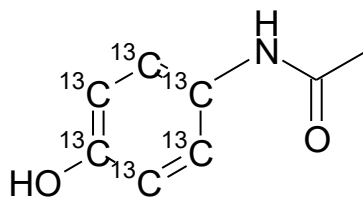
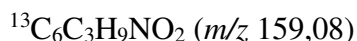


Figure III. 20. Formule semi-développée du paracétamol marqué au carbone 13



Selon notre hypothèse, l'acide 3-acétamidohexadi-2,4-ènedioïque et le tétra-hydroxy-phényl-acétamide sont tous deux constitués de six carbones marqués au <sup>13</sup>C. Le marquage au <sup>13</sup>C ne permet pas de différencier l'acide 3-acétamidohexadi-2,4-ènedioïque du tétra-hydroxy-phényl-acétamide par spectrométrie de masse car il présente tous deux un pic de masse  $m/z$  204,0610 (figure III.21).



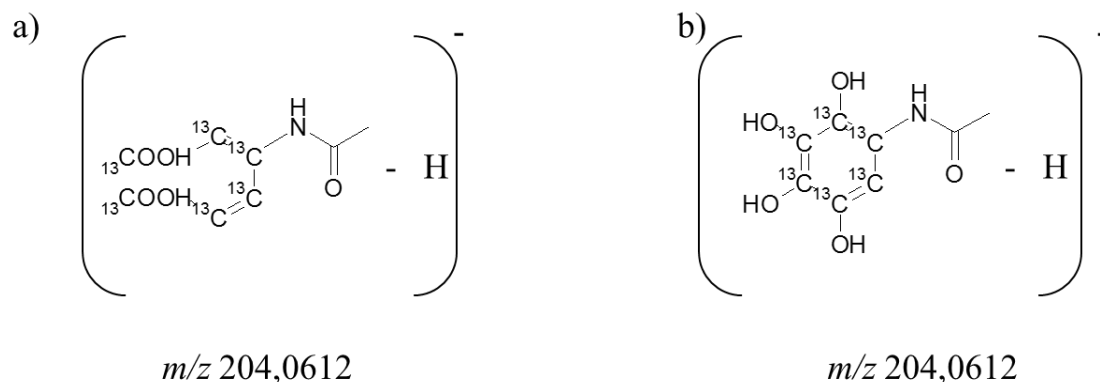


Figure III. 21. Formule semi-développée de a) l'acide 3-acétamidohexadi-2,4-ènedioïque, b) tétra-hydroxy-phényl-acétamide

Le marquage peut tout de même permettre de vérifier l'origine de la décarboxylation observée précédemment sur les spectres MS. Pour cela nous avons traité une solution à 50 mg.L<sup>-1</sup> de paracétamol marqué au <sup>13</sup>C dans les mêmes conditions que précédemment puis nous l'avons analysé par spectrométrie de masse. (Figure III.22).

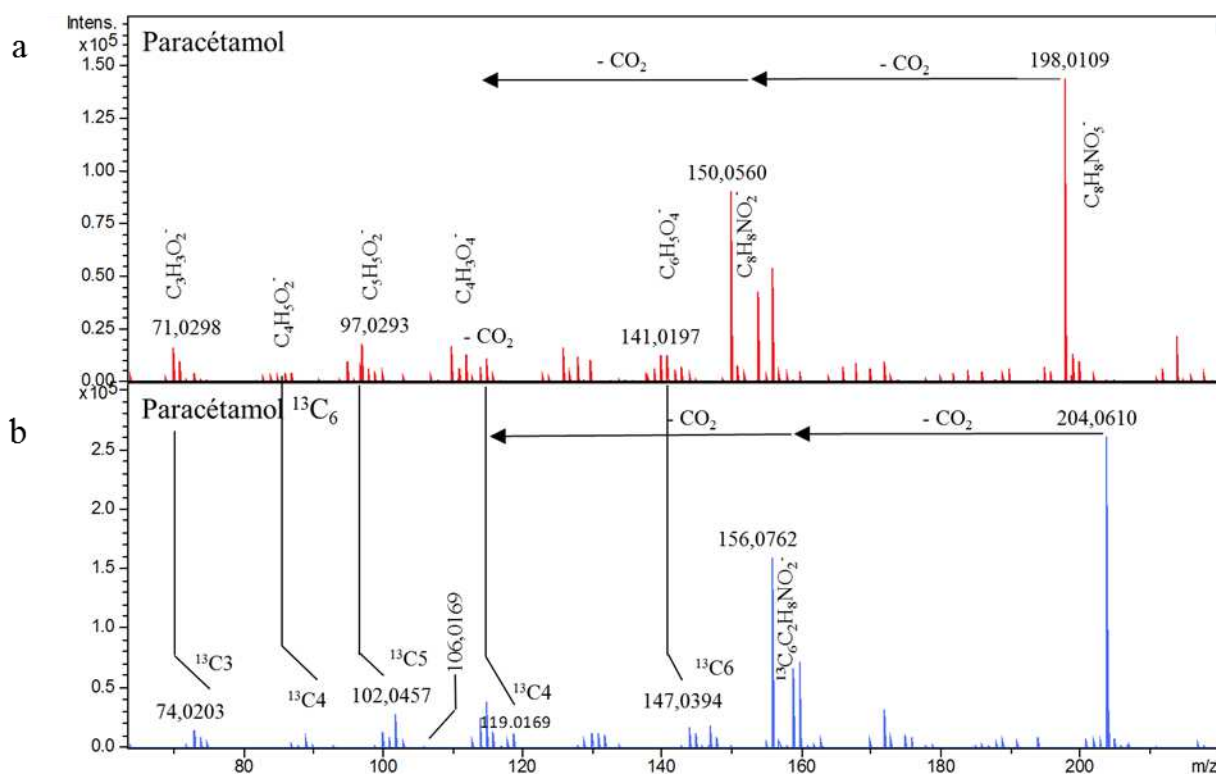


Figure III. 22. Comparaison des deux spectres de masse en mode ESI négatif obtenu par traitement PNT d'une solution de paracétamol à 50 mg.L<sup>-1</sup> a) non marquée au <sup>13</sup>C et b) marquée au <sup>13</sup>C.

Deux composés de rapport  $m/z$  159,0679 et  $m/z$  114,0747 de formules brutes respectives <sup>13</sup>C<sub>5</sub>C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et <sup>13</sup>C<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>NO<sup>-</sup> sont observés (figure III.22.b), indiquant la perte de deux <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> (2x 44,9932) caractéristique de la décarboxylation d'un diacide marqué au <sup>13</sup>C. Cela

concorderait avec la perte de deux groupements de dioxyde de carbone marquées au  $^{13}\text{C}$ , caractéristique de la décarboxylation de l'acide 3-acétamidohexadi-2,4 ènedioïque marqué.

De plus, la présence de petits acides carboxylique marqués au  $^{13}\text{C}$  tels que l'acide fumarique et l'acide muconique ( $m/z$  147,0394 et  $m/z$  119,0357) prouve que le cycle aromatique du paracétamol se dégrade.

Tous les acides carboxyliques présents après 60 min de traitement par PNT d'une solution de paracétamol initialement à  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  sont marqués au  $^{13}\text{C}$ . Tels que nous pouvons l'observer sur la figure III.24 nous avons la présence de l'acide acrylique, l'acide crotonique, l'acide malonique, l'acide maléique et l'acide muconique ( $m/z$  74,0203  $m/z$  89,0473  $m/z$  106,0149  $m/z$  119,0172 et  $m/z$  147,0394), ce qui prouve que le cycle aromatique du paracétamol a été rompu au cours du traitement. Le reste des acides carboxyliques sont représentés sur le tableau III.6. Le tableau III.6 représente les acides carboxyliques marqués ou non au carbone 13, retrouvés après 60 min de traitement par PNT d'une solution de paracétamol initialement à  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Tableau III. 6. Liste des acides carboxyliques marqués ou non au carbone 13.

Nom de l'acide	$m/z$ théorique	Marquage
Acide acétique	61.01	$^{13}\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$
Acide acrylique	74,02	$^{13}\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-$
acide glycolique	77,05	$^{13}\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3^-$
Acide oxamique ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{NO}_3^-$ )	88.01	-
Acide crotonique	89.04	$^{13}\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2^-$
Acide pyruvique	90,06	$^{13}\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3^-$
Acide lactique	91.02	$^{13}\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$
Acide malonique	106.01	$^{13}\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4^-$
Acide maléique	119.01	$^{13}\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4^-$
Acide succinique	119.03	$^{13}\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_2\text{O}_4^-$
Acide muconique	147.04	$^{13}\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4^-$
Acide Acétone-dicarboxylique	150.03	$^{13}\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_5^-$

Comme illustré dans le tableau III.6, 11 acides sur 12 sont marqués en totalité par du carbone 13. Ce résultat montre que ces acides carboxyliques proviennent de la coupure du cycle

aromatique du paracétamol. Le seul acide non marqué par le carbone 13 est l'acide oxamique ( $C_2H_3NO_3$ ) qui semble provenir de la partie acétamide du paracétamol

Cette étude nous a permis de justifier la provenance des acides carboxyliques, et nous a permis d'établir un chemin de dégradation du paracétamol. Il a alors été mis en évidence que le traitement par PNT dégradait le paracétamol en générant des produits de dégradation. Parmi ceux-ci, le composé de rapport  $m/z$  198,0413 a retenu notre attention car l'identification de sa structure peut permettre de connaître le processus de dégradation du paracétamol. Le traitement par PNT de molécules de paracétamol marquées nous a alors permis d'identifier avec certitude la présence de l'acide 3-acétamidohexadi-2,4-ènedioïque, qui démontre que la dégradation du paracétamol se fait par ouverture de son cycle aromatique jusqu'à la formation de petits acides carboxyliques comme il est représenté sur le schéma de la figure III.23.

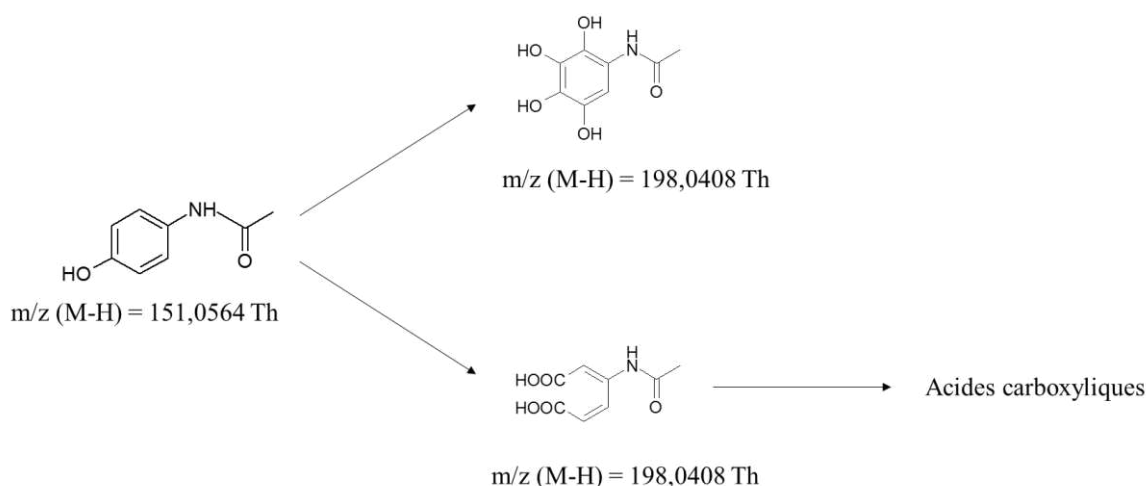


Figure III. 23.Schéma d'obtention de l'acide 3-acétamidohexadi-2,4-ènedioïque et des acides carboxyliques.

### III.2.2.3. Traitement du paracétamol marqué au carbone 13, et à l'azote 15 ( $^{13}C_2$ , $^{15}N$ )

Le but de l'utilisation de  $^{15}N$  est de déterminer avec précision la provenance des espèces azotées retrouvées parmi les produits de dégradation du paracétamol et ainsi apporter des informations supplémentaires quant au chemin de dégradation du paracétamol durant le traitement.

Commercialement, nous avons trouvé le paracétamol marqué  $^{15}N$  avec les deux carbones sur l'acétamide marqués au carbone 13 (figure III.24).

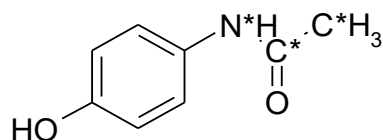


Figure III. 24. Formule semi-développée du paracétamol marqué au  $^{15}\text{N}$  et  $^{13}\text{C}_2$  ( $\text{C}_6^* \text{C}_2\text{H}_9^* \text{NO}_2$ ) ( $m/z$  154,14)  $^* \text{C} = ^{13}\text{C}$  (99,6%),  $^* \text{N} = ^{15}\text{N}$  (99,6%).

La solution de paracétamol marquée  $m/z$  154,14 au  $^{13}\text{C}_2$ ,  $^{15}\text{N}$  et traitée par PNT avec les mêmes conditions que pour les autres traitements, a été analysée par HRMS. Le spectre de masse en mode d'ionisation ESI négatif est représenté sur la figure III.25, et il est comparé avec un spectre de masse en mode d'ionisation ESI négatif d'une solution de paracétamol initialement à  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  non marqué  $m/z$  150,0559.

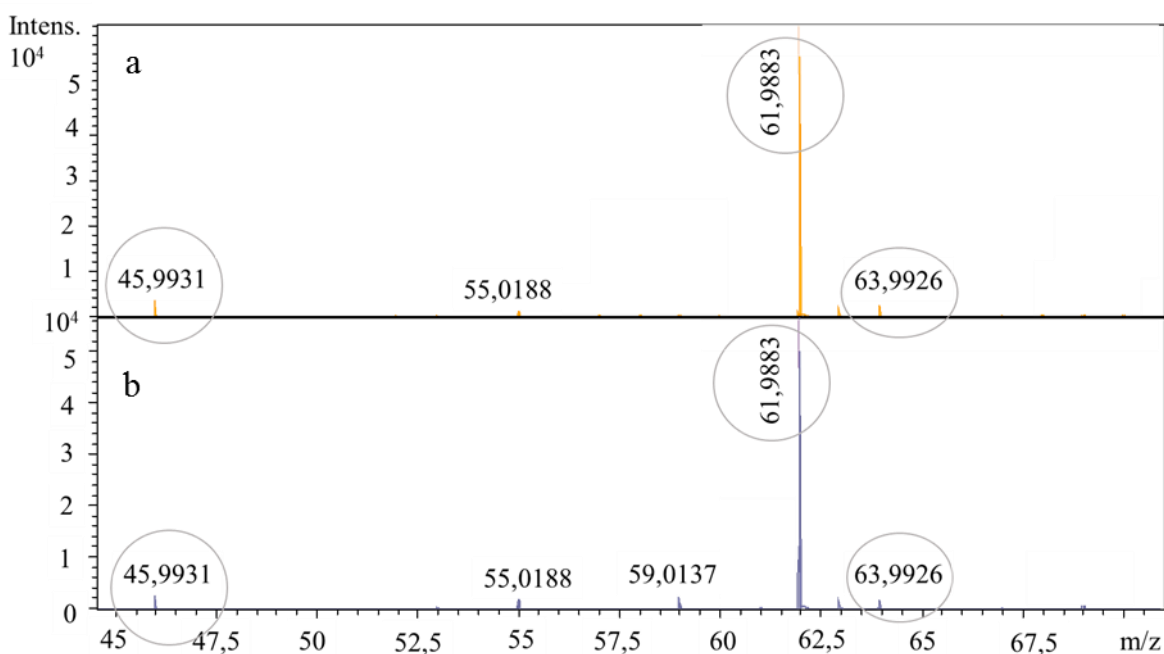


Figure III. 25. Comparaison des deux spectres de masse en mode ESI négatif obtenu par traitement PNT d'une solution de paracétamol à  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  a) non marquée et b) marquée au  $^{13}\text{C}_2$ ,  $^{15}\text{N}$ .

D'après la figure III.26, les nitrites et les nitrates sont formés uniquement par la contribution de l'azote contenu dans l'air ( $m/z$  45,993295 et  $m/z$  61,9883), car si ces derniers étaient marqués par l'azote 15 les rapports masse sur charges seraient  $m/z$  46,9899 et  $m/z$  62,9848.

Tous les composés azotés retrouvés parmi les produits de dégradation sauf les nitrites et les nitrates sont marqués par le carbone 13 et  $^{15}\text{N}$ . Tous les acides marqués précédemment par les carbones du cycle aromatique (tableau III.6) sont apparus non marqués par le  $^{13}\text{C}$  de l'acétamide, sauf l'acide oxamique. Dans la partie précédente, on a supposé que l'acide oxamique provenait probablement des carbones de l'acétamide, ceci se confirme dans les résultats retrouvés avec

les marquages  $^{13}\text{C}_2$  et  $^{15}\text{N}$  où il apparait marqué par  $^{13}\text{C}_2$  et  $^{15}\text{N}$  ( $m/z$  91.0222 qui correspond à  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2^{15}\text{NO}_3^-$ ).

La figure III.26, récapitule les différentes études effectuées. Ces dernières nous ont permis de prouver la rupture du cycle aromatique et sa position, justifier la provenance des acides carboxyliques. Il a alors été mis en évidence que le traitement par PNT dégradait le paracétamol en générant des produits de dégradation. Parmi eux, le composé de rapport  $m/z$  198,0413 correspondait à l'acide 3-acétamidohexadi-2,4-ènedioïque, et qui démontre que la dégradation du paracétamol se fait par ouverture de son cycle aromatique jusqu'à la formation de petits acides carboxyliques. Les espèces azotées retrouvées parmi les produits de dégradation proviennent de l'acétamide, notamment l'acide oxamique. Plusieurs chemins de dégradation peuvent être établis pour la dégradation du paracétamol par procédé de PNT.

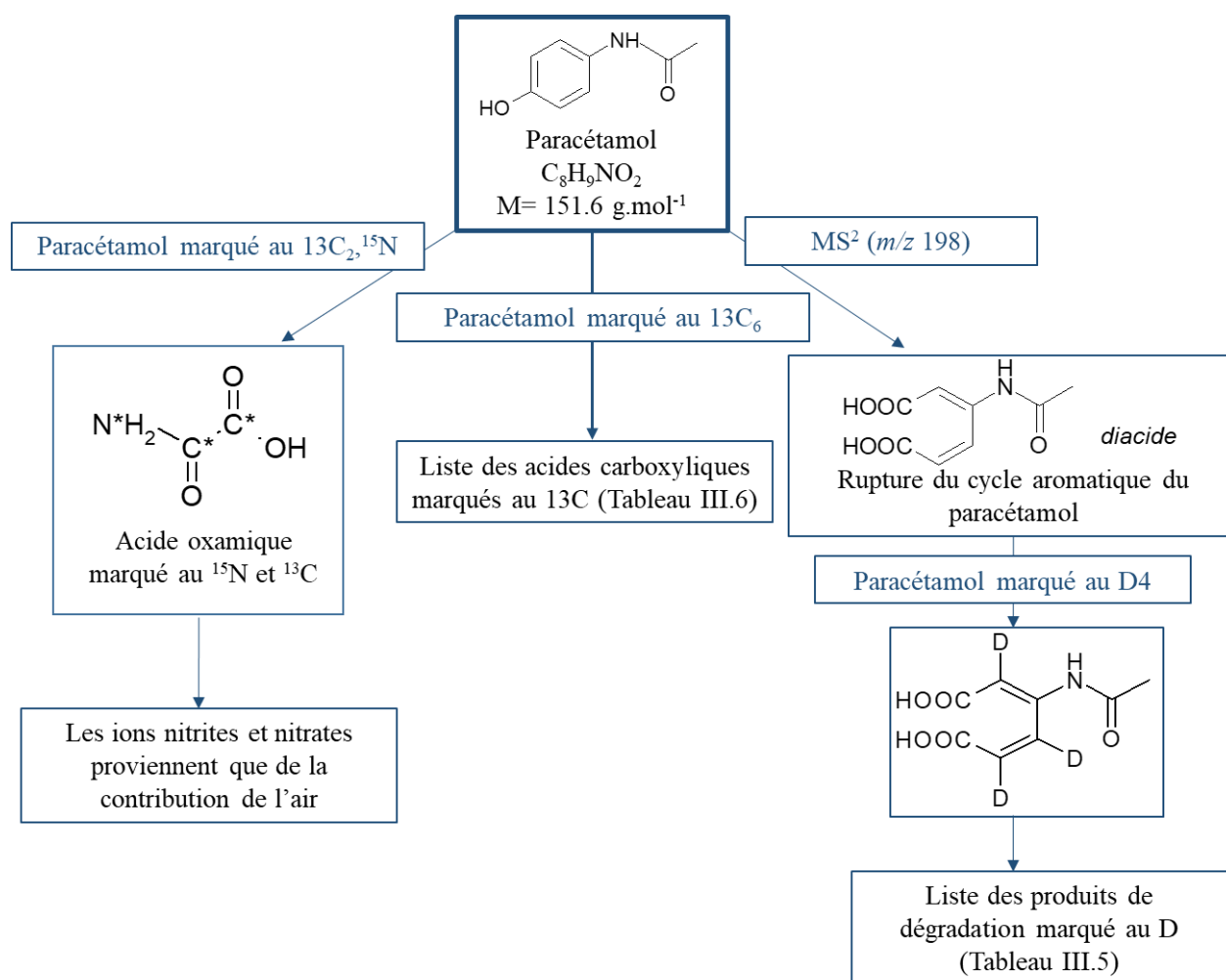


Figure III. 26. Diagramme récapitulatif des différentes techniques utilisées pour l'identification des produits de dégradation.

Le traitement par PNT d'une solution de 40 mL de paracétamol initialement à 25 mg.L<sup>-1</sup> et 50 mg.L<sup>-1</sup> préparées avec une eau pure avec un débit de 100 sccm d'air (distance surface liquide-électrode = 5 mm ; f= 500 Hz ; U<sub>pp</sub> = 10,8 kV) a été possible. Nous avons atteint un taux de conversion de de 73,5% et un rendement énergétique maximum de 6,5 g.kWh<sup>-1</sup> (calculés par HRMS). La solution devient acide après traitement par à la contribution des acides nitriques et particulièrement les acides carboxyliques. Les produits de dégradation du paracétamol ont pu être identifiés. Pour le traitement d'une solution de 25 mg.L<sup>-1</sup> en paracétamol, nous avons après 60 min de traitement la formation de 30 produits de dégradation dont 6 acides carboxyliques. A l'aide des différents marquages de paracétamol nous avons réussi à démontrer la coupure du cycle aromatique et la provenance des acides carboxylique. Nous avons pu noter que le traitement du paracétamol, et plus précisément la nature des produits de dégradation dépendait fortement de la durée du traitement ainsi que de la concentration initiale en polluant.

### **III.3. Influence des paramètres opératoires sur le traitement du paracétamol par PNT**

Dans cette partie nous présentons l'effet de plusieurs paramètres expérimentaux sur le taux de conversion, le rendement énergétique du traitement d'une solution de paracétamol par procédé PNT, mais aussi sur la nature des produits de dégradation obtenus. Nous nous sommes intéressés dans un premier temps aux paramètres opératoires comme la concentration initiale en paracétamol, la distance électrode-surface du liquide, la nature et le débit du gaz plasmagène. Dans un deuxième temps, l'influence des paramètres électriques de la décharge ont été étudiés comme la fréquence, et la tension de travail. Nous nous sommes aussi intéressés à l'influence de la nature de l'eau utilisée pour la préparation de la solution de paracétamol, ainsi qu'à la configuration du réacteur utilisé.

#### **III.3.1. Influence de la concentration**

Le premier paramètre étudié durant ce chapitre est l'influence de la concentration initiale en paracétamol. Dans cette partie nous allons étudier l'influence de ce paramètre sur le taux de conversion et le rendement énergétique du procédé ainsi que sur la nature des produits de dégradations générés et leurs concentrations en solution. Nous avons choisi de travailler avec des solutions préparées dans de l'eau pure avec une concentration en paracétamol de 50 mg.L<sup>-1</sup>. Nous avons également choisi d'étudier une solution en plus faible concentration en paracétamol, 5 mg.L<sup>-1</sup> préparée dans de l'eau pure et traitée avec les mêmes conditions opératoires présentés sur le tableau III.1. Les résultats obtenus avec une concentration initiale

de  $25 \text{ mg.L}^{-1}$  ont été comparés à ceux avec une concentration de 5 et  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ . Le tableau III.7, présente le pH, et la conductivité dans les solutions initiales. Nous remarquons que la conductivité de la solution dépend fortement de la concentration initiale en paracétamol. Effectivement la solution de paracétamol se dissociant dans l'eau ( $pK_a=9,5$ ) donne lieu à des ions dans leurs formes acides ( $pH < pK_a$ ) qui augmentent la conductivité de la solution.

Tableau III. 7. Valeur du pH, conductivité de la solution de paracétamol à  $t=0$ .

<i>Concentration</i> ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	<i>pH</i>	<i>Conductivité</i> ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ )
5	6,2	1,3
25	6,2	4,9
50	6,5	23

La figure III.27, représente les spectres d'absorption UV pour chaque concentration pour différentes durées de traitement.

Sur les spectres, nous remarquons que nous avons une dégradation du paracétamol au cours du traitement puisque l'absorbance à la longueur d'onde de  $243,9 \text{ nm}$  diminue. Nous remarquons aussi la production des nitrites et nitrates vers la région de  $200 \text{ nm}$  quelle que soit la concentration en paracétamol dans la solution initiale.

La détermination de la concentration de paracétamol avec ces spectres UV souffrirait d'une grande incertitude, nous avons alors déterminé les concentrations du paracétamol restant en solution en HRMS. A partir de ces concentrations, nous avons pu calculer le taux de conversion et le rendement énergétique pour les trois traitements en fonction des concentrations initiales en paracétamol. Ces taux de conversion et ces rendements énergétiques pour les différentes durées de traitement sont présentés graphiquement sur les figures III.28.

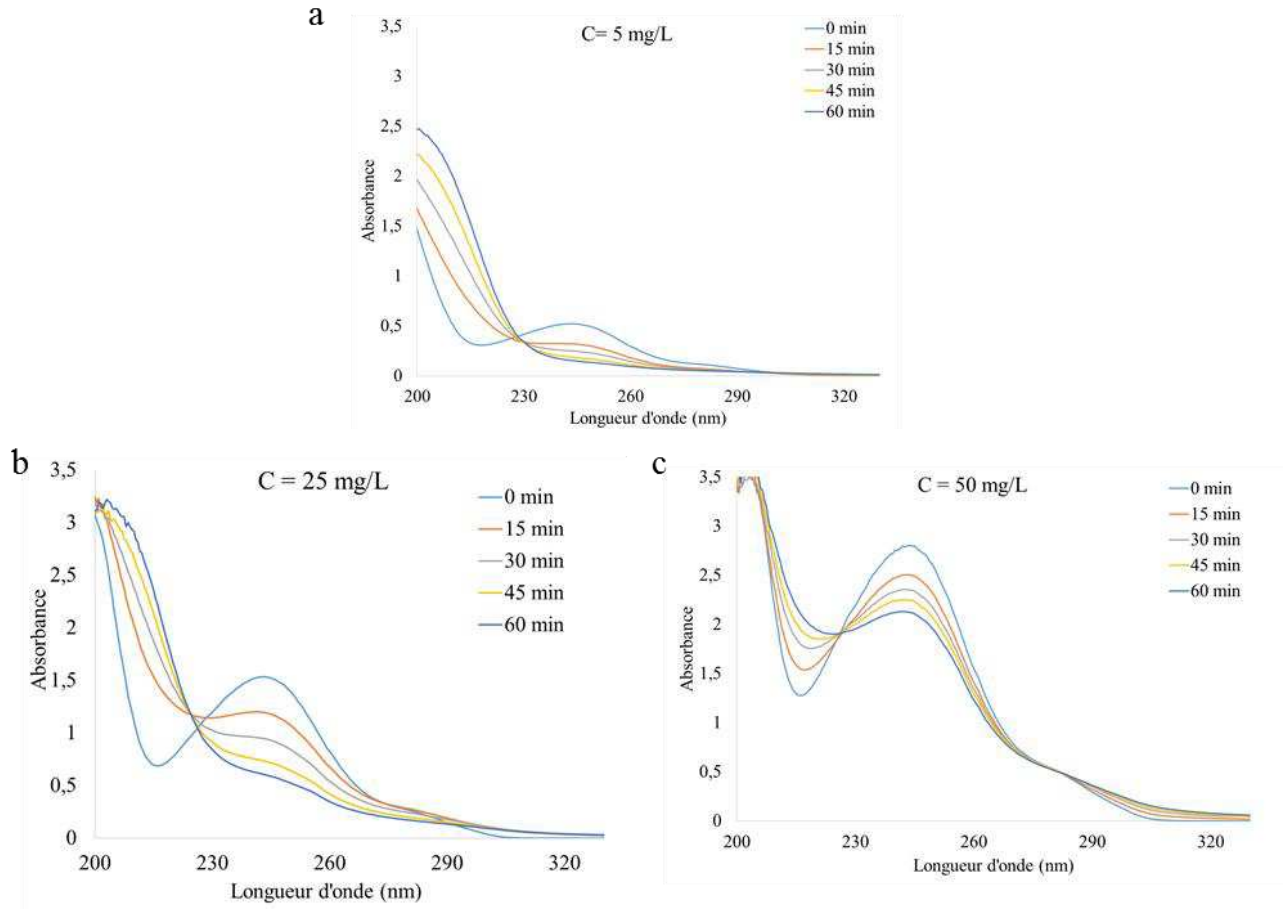


Figure III. 27. Spectres d'absorption UV en fonction des longueurs d'ondes et des concentration initiales en paracétamol à différents instants de traitement, a)  $5 \text{ mg.L}^{-1}$ , b)  $25 \text{ mg.L}^{-1}$ , c)  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ . Distance surface liquide-électrode : 5 mm ;  $V= 40 \text{ mL}$ ;  $f= 500 \text{ Hz}$  ;  $U_{pp} = 10,8 \text{ kV}$  ; Débit d'air de  $100 \text{ sccm}$ .

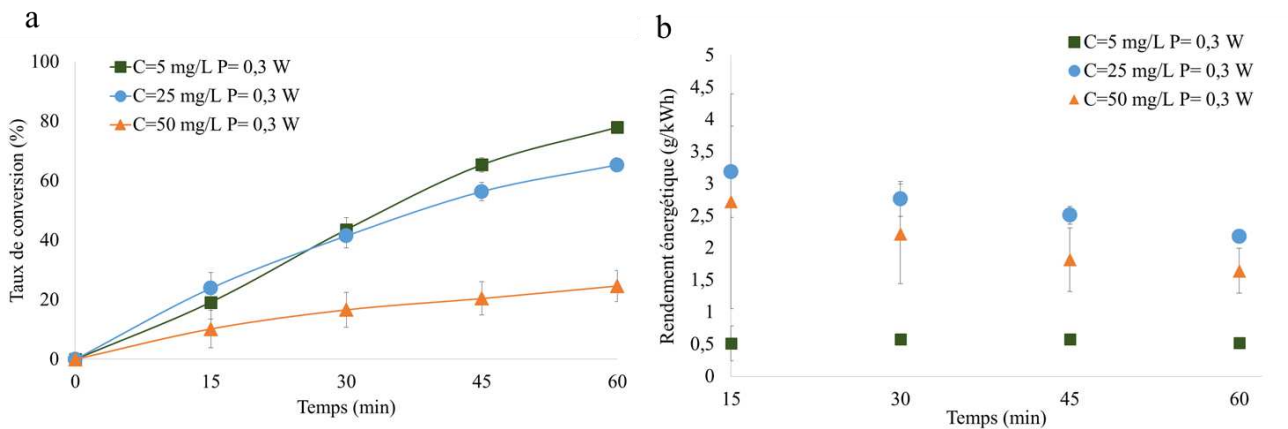


Figure III. 28. a) Taux de conversion et b) rendement énergétique du traitement de la solution de paracétamol en fonction de la durée du traitement à différentes concentrations initiales en paracétamol. Distance surface liquide-électrode= 5 mm ;  $V= 40 \text{ mL}$ ;  $f= 500 \text{ Hz}$  ;  $U_{pp} = 10,8 \text{ kV}$  ; Débit de gaz  $100 \text{ sccm}$  d'air.



Comme indiqué dans les figures III.28, la puissance consommée par le procédé de traitement par PNT reste identique pour les trois concentrations en paracétamol (0,3 W). Le taux de conversion du paracétamol est quasiment semblable pour les deux concentrations à 5 mg.L<sup>-1</sup> et 25 mg.L<sup>-1</sup> en paracétamol et beaucoup moins important à 50 mg.L<sup>-1</sup> quelle que soit la durée du traitement. Un taux de conversion maximal de 78 % pour la solution la moins concentrée en paracétamol peut être atteint au bout de 60 minutes de traitement. Ces résultats montrent qu'on n'a pas suffisamment d'espèces oxydantes afin de dégrader une plus forte concentration.

Le rendement énergétique, lui, est plus important dans le cas où la concentration initiale en paracétamol est de 25 mg.L<sup>-1</sup>. A une même puissance injectée et à un taux de conversion de 50% la variation ( $\Delta C$ ) entre deux temps ( $\Delta t$ ) est plus importante pour une concentration élevée.

Les résultats des analyses physicochimiques des trois solutions traitées sont rapportés sur le tableau III.8.

Tableau III. 8. pH, conductivité (10% d'erreur), concentration en nitrites, nitrates, peroxydes d'hydrogène et pourcentage de TOC éliminé d'une solution du paracétamol après 60 min de traitement, pour différentes concentrations initiales.

Concentration initiale mg.L <sup>-1</sup>	pH	Conductivité ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ )	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (mg.L <sup>-1</sup> )	[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] (mg.L <sup>-1</sup> )	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg.L <sup>-1</sup> )	% TOC éliminé
5	5,8	43,3	11,9	0	0	0
25	4,2	36,7	9,3	0,46	2	3 %
50	3,9	43,0	8,1	0,91	3,7	5,7 %

D'après le tableau III.8, après une heure de traitement, la solution initialement à 50 mg.L<sup>-1</sup> devient plus acide que la solution initialement à 5 et 25 mg.L<sup>-1</sup>. L'acidité de la solution quant à elle, est due aux différents facteurs évoqués précédemment dans la partie III.1.2.3 à savoir la formation des acides nitriques, mais certainement plus, à la forte concentration en acides carboxyliques. La somme des concentrations en ions nitrites et nitrates dans les 3 solutions à différentes concentrations est presque semblable. Les ions nitrites sont absents dans la solution à 5 mg.L<sup>-1</sup>, probablement transformés en ions nitrates. Comme nous l'avons mentionné dans la partie III.1.2.3.1, les ions nitrites formé en phase liquide sont instables et se décomposent rapidement en ions nitrates suivant les réactions III.23-III.25. Ce résultat démontre encore une fois que la concentration en ions nitrites et nitrates ne dépend pas de la concentration en paracétamol ni de sa conversion. Nous observons aussi que la conductivité des solutions est

identique et le pourcentage du COT éliminé est plus important pour une solution beaucoup plus concentrée en paracétamol.

Sur la figure III.29, une comparaison entre les espèces retrouvées en solution pour les traitements des deux concentrations initialement à 25 et 50 mg.L<sup>-1</sup> en paracétamol est représentée. Les analyses HRMS de la solution à 5 mg.L<sup>-1</sup> ne sont pas concluantes. Effectivement, l'absence et/ou les faibles intensités des produits de dégradation ne permettent pas une bonne exploitation des résultats obtenus avec la solution à faible concentration initiale. Les concentrations en nitrites et nitrates sur la figure sont saturés. La figure a été zoomée dans une aire entre 0 et 500.

Nous remarquons que la plupart des pics d'acides carboxyliques sont plus intenses à une concentration initiale de 50 mg.L<sup>-1</sup> en paracétamol. L'acidité retrouvée pour les solutions à 25 et 50 mg.L<sup>-1</sup> est donc corroborée.

Les résultats concernant les concentrations des nitrates et nitrites en solution sont démontrés par les analyses effectuées en HRMS, nous remarquons que l'aire des pics des nitrates avec une solution initialement à 50 mg.L<sup>-1</sup> en paracétamol et inférieure (Aire= 1600) à celle avec 25 mg.L<sup>-1</sup> (Aire= 3800), et celle des nitrites elle, est supérieure. Comme nous l'avons mentionné dans la partie III.1.2.3.1, les ions nitrites formé en phase liquide sont instables et se transforment rapidement en ions nitrates suivant les réactions III.23-III.25. Ce résultat montre encore une fois que la concentration en ions nitrites et nitrates ne dépend pas de la concentration initiale en paracétamol.

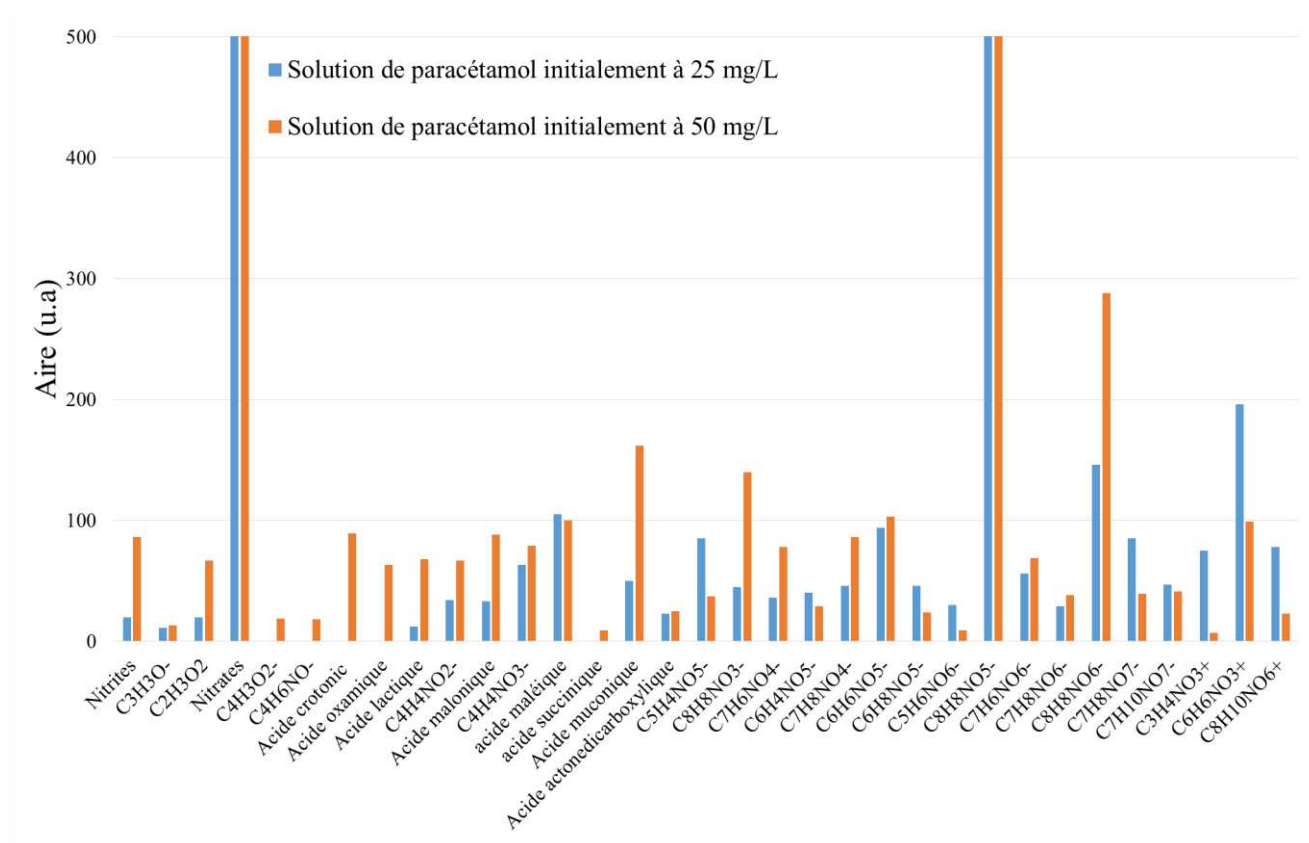


Figure III. 29. Comparaison des aires des espèces dans la solution après 1h de traitement pour deux concentrations initialement à 25 et 50 mg.L<sup>-1</sup> en paracétamol.

Les résultats HRMS de la solution de paracétamol initialement concentrée à 50 mg.L<sup>-1</sup> montrent que des espèces apparaissent après 60 min de traitement, particulièrement les acides crotonique, oxamique, et succinique qui avait été consommés juste après leur formation pour la solution initialement à 25 mg.L<sup>-1</sup>

Ces résultats démontrent que l'efficacité du procédé de traitement par PNT dépend fortement des concentrations initiales en polluant.

### III.3.2. Influence de la distance électrode-surface du liquide

Afin d'étudier le paramètre distance électrode-surface du liquide, nous avons cette fois fixé les paramètres opératoires : fréquence, volume, concentration initiale en paracétamol, la nature de l'eau, nature et débit de gaz injecté.

A chaque distance électrode-surface du liquide, la tension a été ajustée dans le but d'avoir un régime de décharge de type streamer, et les distances électrode-surface du liquide étudiées, ont été modifiées  $d=3$  mm,  $d=5$  mm, et  $d=7$  mm. Lorsque la distance inter-électrodes augmente, la tension appliquée est augmentée afin de pouvoir maintenir le régime de décharge déterminé.

Les spectres d'absorption UV pour chaque distance étudiée sont représentés sur la figure III.30.

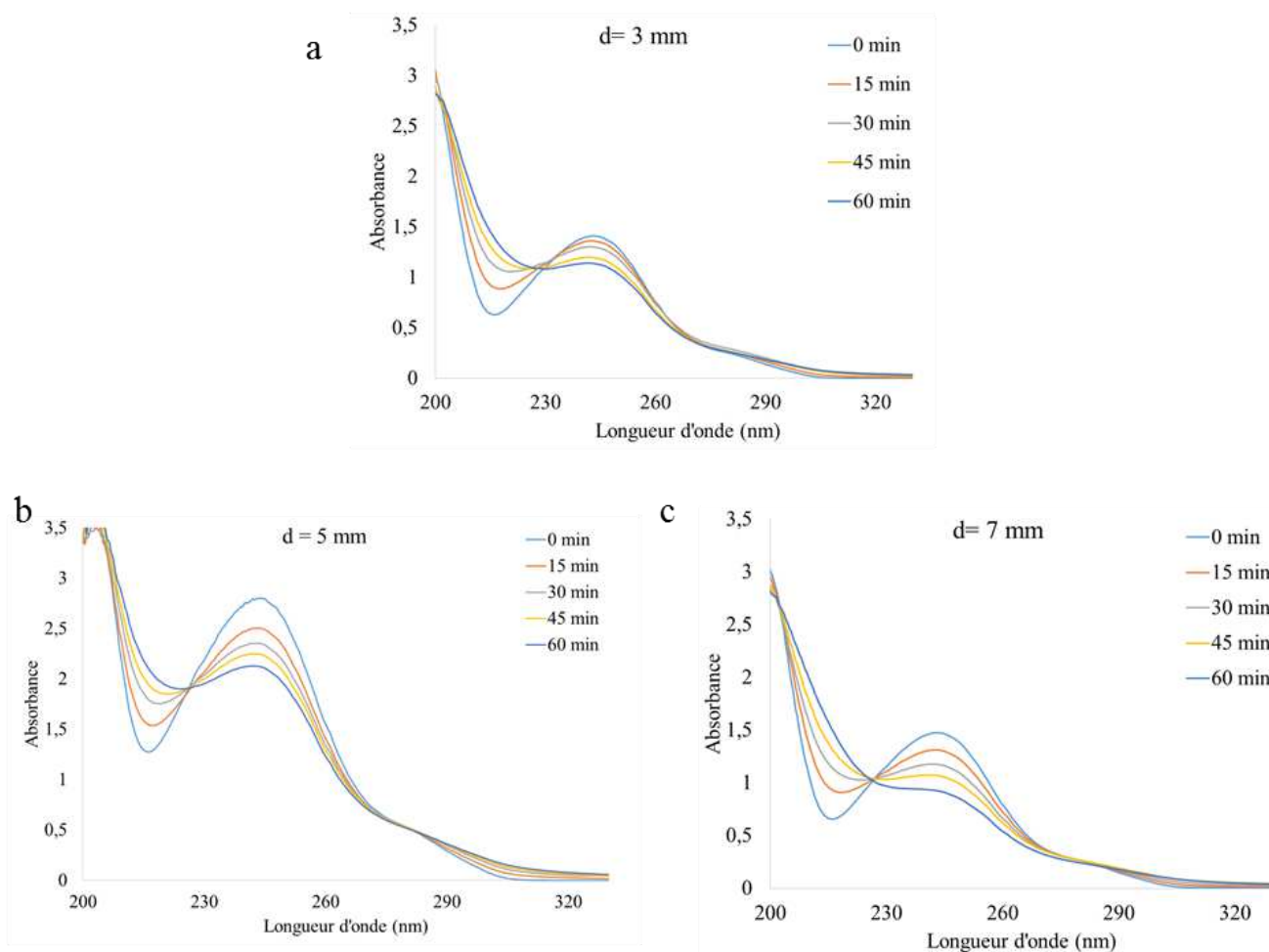


Figure III. 30. Spectres d'absorption UV en fonction des longueurs d'ondes pour différentes distance électrode HT-liquide au cours d'une 1h de traitement  $C_0=25 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $f= 500 \text{ Hz}$  ;  $V= 40 \text{ mL}$ , Débit d'air de 100 sccm.

Comme illustré par la figure III.30, on obtient une dégradation du paracétamol durant le temps de traitement, et cela pour les trois distances appliquées. Cette dégradation semble moins efficace pour une distance de 3 et 7 mm.

La figure III.31, présente les taux de conversion et rendements énergétiques du paracétamol pour trois différentes distances électrode-surface du liquide avec des concentrations déduites à partir des spectres absorptions UV à 243,9 nm, donc une incertitude relativement forte.

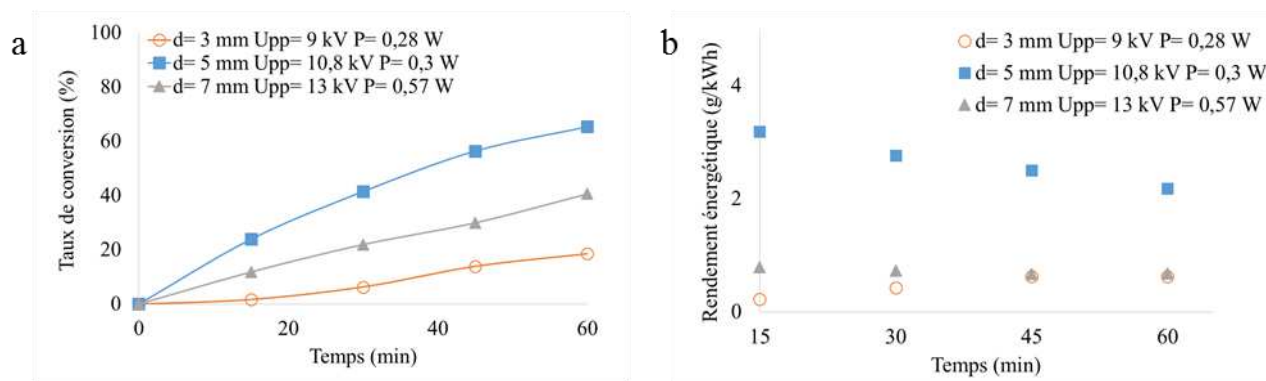


Figure III. 31. a) Taux de conversion et b) rendement énergétiques en fonction du temps à différentes distance électrode-surface du liquide calculés à l'aide des spectres d'absorption UV, V= 40 mL; f= 500 Hz ; Débit d'air 100 sccm d'air.

D'après les figures III.31.a et III.31.b, la distance (électrode-surface du liquide) la plus efficace en termes de taux de conversion et de rendement énergétiques est celle à 5 mm. A une distance de 7 mm, la tension appliquée est plus importante pour générer le régime streamer, mais les espèces produites le sont moins. Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre I (partie I.3.4.2), une augmentation la distance électrode-surface du liquide diminue la formation des espèces actives telles que les radicaux hydroxyles [99,100]. Par ailleurs, avec une distance de 3 mm il est difficile de maintenir le régime de décharge couronne ou streamer, car cela augmente le risque du passage au régime spark et de l'endommagement du diélectrique ou des électrodes HT. La distance optimale électrode-surface du liquide dans notre cas est d= 5 mm.

### III.3.3. Influence du gaz injecté

La nature du gaz plasmagène joue un rôle important sur la nature et la quantité des espèces oxydantes produites et sur l'efficacité du traitement et les produits générés. Afin d'étudier son influence, plusieurs compositions du gaz injecté ont été étudiées.

Deux cas de figure ont été choisis pour cette étude. Le premier cas traite des compositions de gaz qui ne contiennent pas d'oxygène, et le deuxième cas des mélanges de gaz contenant de l'oxygène. Tous les paramètres expérimentaux sont fixés (500 Hz pour la fréquence, 5 mm pour la distance électrode-surface du liquide, le débit de gaz injecté, et 40 mL pour le volume traité) mis à part les tensions qui sont ajustées en fonction du gaz injecté, de telle sorte à rester en régime streamer. Les tensions utilisées durant ces traitements sont représentées sur le tableau III.9.

Tableau III. 9. Tensions utilisées et puissances consommées au cours du traitement en fonction de la nature du gaz injecté.

Nature et débit du gaz (sccm)	$U_{pp}$ (kV)	Puissance consommée (W)
100 % N <sub>2</sub>	6,8	Non mesurée
100 % Ar	6,2	Non mesurée
100 % air	10,8	0,3
10 % air + 90 % Ar	7,2	0,41
10 % O <sub>2</sub> + 90 % Ar	8	0,57

La figure III.32 représente les spectres d'absorption UV des solutions traitées avec un débit de a) 100 sccm d'azote, et b) 100 sccm d'argon.

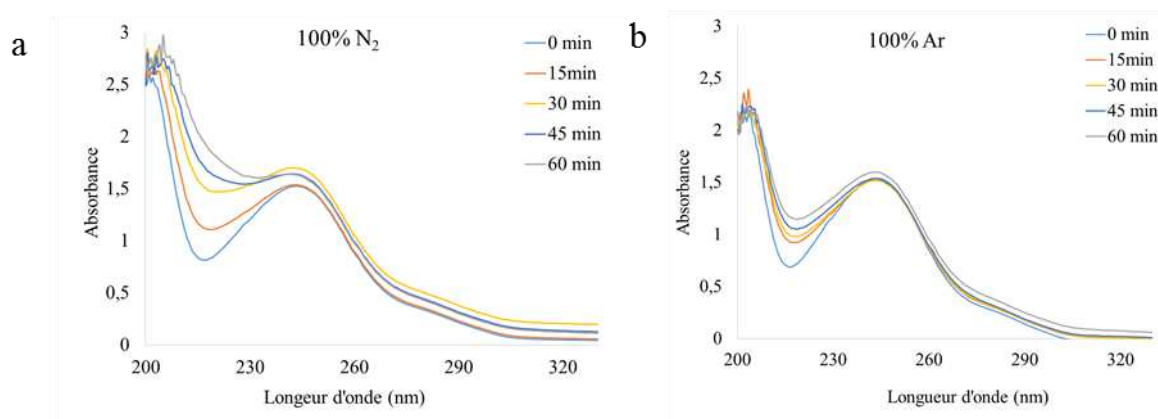


Figure III. 32. Spectres d'absorption UV de la solution traitée pour différents mélanges de gaz ne contenant pas de l'oxygène au cours d'une 1h de traitement, a) 100 sccm d'azote, et b) 100 sccm d'argon. Distance surface liquide-électrode : 5 mm ; f= 500 Hz ; V=40 mL, C<sub>0</sub>=25 mg.L<sup>-1</sup>.

D'après les spectres d'absorption UV du paracétamol, nous remarquons que la dégradation du paracétamol s'il y en a, est très faible. On en déduit que le traitement du paracétamol dans une atmosphère non oxydante n'est pas favorable à sa dégradation lié certainement à l'absence d'oxygène et donc à l'absence de l'ozone et/ou de OH dans la décharge électrique. Il est vrai que dans la partie II.3.3.2, nous avons observé la présence des radicaux hydroxyles avec un débit d'argon, mais la décharge était non seulement en régime spark mais a eu lieu dans l'air car le volume n'était pas fermé et l'oxygène de l'air pénétrait alors dans la décharge permettant alors la production des radicaux OH.

La figure III.33, présente les spectres d'absorption UV des solutions de paracétamol en fonction du temps pour différents et de la composition du gaz injecté contenant a) O<sub>2</sub> : 100 % d'air

( $U_{pp}= 10,8$  kV), b) 10% air + 90% Ar ( $U_{pp}= 7,2$  kV), et c) 10% O<sub>2</sub> + 90% Ar ( $U_{pp}= 8$  kV). Sur ces spectres nous remarquons que nous avons bien une dégradation du paracétamol avec tous les mélanges de gaz contenant de l'oxygène. A noter que plusieurs proportions de gaz O<sub>2</sub>/Ar et air/Ar ont été réalisés, mais seulement les mélanges avec le taux de conversion le plus élevés ont été présentés (10% air + 90% Ar, et 10% O<sub>2</sub> + 90% Ar). Ces derniers ont été les plus efficaces en termes de taux de conversion et rendement énergétiques.

Miyazaki et *al.* [123] ont étudié l'influence des proportions de O<sub>2</sub> dans l'argon sur la dégradation du phénol par une décharge DBD au-dessus de l'eau. Ils ont remarqué que la dégradation du phénol augmente lorsque la concentration en argon dans O<sub>2</sub> augmente dans le gaz. Effectivement, plus de radicaux hydroxyles sont formés quand l'argon est présent en grande quantité et en présence de O<sub>2</sub> en raison de la réaction entre l'argon métastable et H<sub>2</sub>O [113] suivant les deux réactions II.6 et II.7.

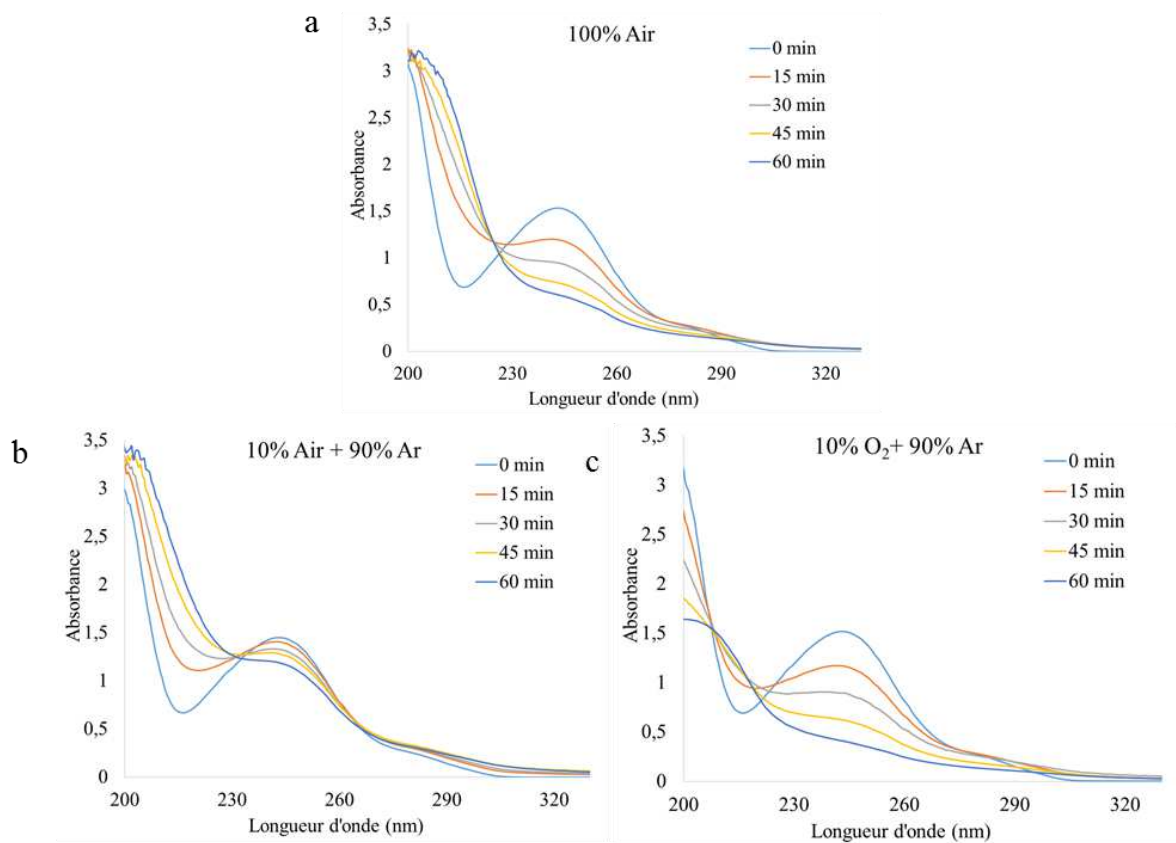


Figure III. 33. Spectres d'absorption UV du paracétamol pour différents mélanges de gaz contenant de l'oxygène en fonction des longueurs d'ondes au cours d'une 1h de traitement. Distance surface liquide-électrode : 5 mm ; f= 500 Hz ; V=40 mL, C<sub>0</sub>=25 mg.L<sup>-1</sup>.

Les figures III.34 représente les taux de conversion, et les rendements énergétiques du traitement du paracétamol calculés à partir des concentrations mesurées par absorption UV, avec les différents mélanges de gaz qui contiennent de l'oxygène.

Le taux de conversion semble plus important dans le cas d'un mélange de gaz d'oxygène + argon, car seule une faible intensité de paracétamol est retrouvée après 1 h de traitement.

D'après la figure III.34, un meilleur taux de conversion est obtenu pour un mélange de gaz 10% O<sub>2</sub> + 90% Ar (U<sub>pp</sub>= 8 kV). Comme il a été expliqué dans le chapitre II avec les deux équations II.6 et II.7, l'intensité des radicaux OH• est plus importante avec un débit d'argon qu'avec un débit d'air. Deux hypothèses à ce sujet ont été émises pour expliquer une plus grande quantité des radicaux OH• observé pour un débit d'argon :

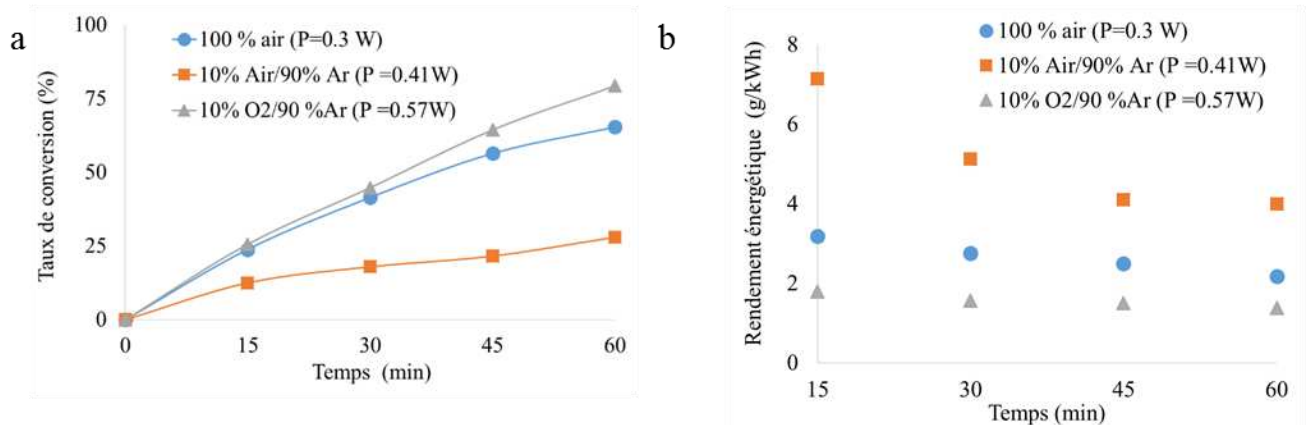


Figure III. 34. a) Taux de conversion et b) rendements énergétiques du traitement du paracétamol avec 100% d'air (U<sub>pp</sub>= 10,8 kV), 10% air + 90% Ar (U<sub>pp</sub>= 7,2 kV), et 10% O<sub>2</sub> + 90% Ar (U<sub>pp</sub>= 8 kV) calculés à l'aide des spectres d'absorption UV. Distance surface liquide-électrode : 5 mm ; C<sub>0</sub>=25 mg.L<sup>-1</sup>; V= 40 mL; f= 500 Hz.

- Quand l'argon est présent, en raison de la réaction entre l'argon métastable et H<sub>2</sub>O, plus de radicaux hydroxyles sont formés [113] comme nous l'avons indiqué dans le chapitre II :



- La présence d'argon métastable favorise aussi l'excitation des radicaux OH• initialement dans l'état fondamental :





Dans les deux cas, l'augmentation de la quantité d'argon métastable favorise l'augmentation de la quantité de radicaux hydroxyles excités.

Dans ce mélange de gaz contenant un taux élevé d'argon, les décharges sont beaucoup plus énergétiques. Il en résulte que l'intensité en radicaux hydroxyles dans la solution suite à l'impact de la décharge avec la solution est à priori beaucoup plus élevée. Ce qui provoquera une plus forte dégradation du paracétamol dans la solution.

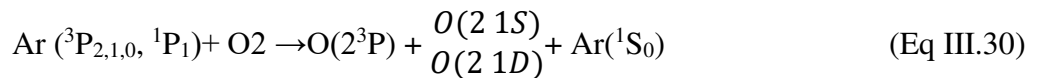
Si une faible quantité d'oxygène est présente dans l'argon cela permettrait de réduire la recombinaison des oxygènes atomiques formés :



La formation de plus de radicaux HO<sup>•</sup> est permise suivant la réaction :



En revanche, l'énergie de transfert qui résonne entre les deux états Ar<sup>\*</sup> et O<sub>2</sub> favorise la production de l'oxygène (à l'état O<sup>1D</sup>) [124] :

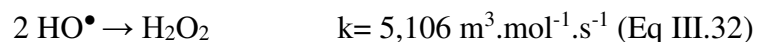


En effet, parmi les réactions de dégradation du paracétamol ainsi que des produits de dégradation, il existe deux réactions qui consomment les radicaux hydroxyles HO<sup>•</sup> :

- La réaction de dégradation du paracétamol par les radicaux HO<sup>•</sup> : <sup>3</sup>P



- La réaction de recombinaison des radicaux hydroxyles [125] :



Il est alors clair que lorsque la concentration en radicaux hydroxyles diminue, on arrive à restreindre la réaction de leurs recombinaisons et on favorise la dégradation du paracétamol.

Le tableau III.10 présente les analyses de pH, conductivité, les concentrations en nitrites, nitrates, et peroxydes d'hydrogène, ainsi que le pourcentage de TOC éliminé d'une solution de

paracétamol initialement à 25 mg.L<sup>-1</sup> et traitée pendant 60 min avec 100% d'air ( $U_{pp}= 10,8$  kV), 10% air + 90% Ar ( $U_{pp}= 7,2$  kV), et 10% O<sub>2</sub> + 90% Ar ( $U_{pp}= 8$  kV).

Tableau III. 10. pH, conductivité, nitrites, nitrates, peroxydes d'hydrogène, et le pourcentage de TOC éliminé après 1h de traitement de la solution de paracétamol en fonction de trois gaz plasmagènes (débit de gaz 100 sccm).

Nature du mélange de gaz	HT (kV)	P (W)	pH	Conductivité ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ )	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (mg.L <sup>-1</sup> )	[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] (mg.L <sup>-1</sup> )	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg.L <sup>-1</sup> )	% TOC éliminé
A t=0 min	0	0	6,2	4,9	1,3	0	0	0
100% air	10,8	0,3	4,2	36,7	9,3	0,46	2	3 %
10% air+ 90% Ar	7,2	0,41	4	45,1	11,08	1,18	7,2	11 %
10% O <sub>2</sub> + 90% Ar	8	0,57	4,8	42,0	0	0	18,3	0

D'après les résultats du tableau III.10, au bout d'une heure de traitement la solution la plus acide est la solution obtenue après traitement avec un débit de 10% air+ 90% Ar (initialement à pH =6,2). Ceci peut être expliqué par les concentrations élevées en nitrates et probablement aussi une forte concentration en acides carboxyliques parmi les produits de dégradation (résultats présentés ci-dessous). On remarque aussi une forte conductivité de la solution qui est causée par une plus forte production d'ions. Etant donné que le mélange de gaz 10% O<sub>2</sub>+ 90% Ar ne contient pas d'azote il n'y a aucune production d'ions nitrites et nitrates, ce qui confirme, une fois de plus, la source de production de ces ions (gaz plasmagène).

Les spectres de masse HRMS ont été effectués sur la solution de paracétamol traitée en fonction de la nature du gaz injecté contenant O<sub>2</sub> (100% d'air, 10% air + 90% Ar, et 10% O<sub>2</sub> + 90% Ar) ont été effectuées. La figure III.35, représente les acides carboxyliques détectés en HRMS des solutions initialement à 25 mg.L<sup>-1</sup> après 1h de traitement pour les trois différents gaz injectés

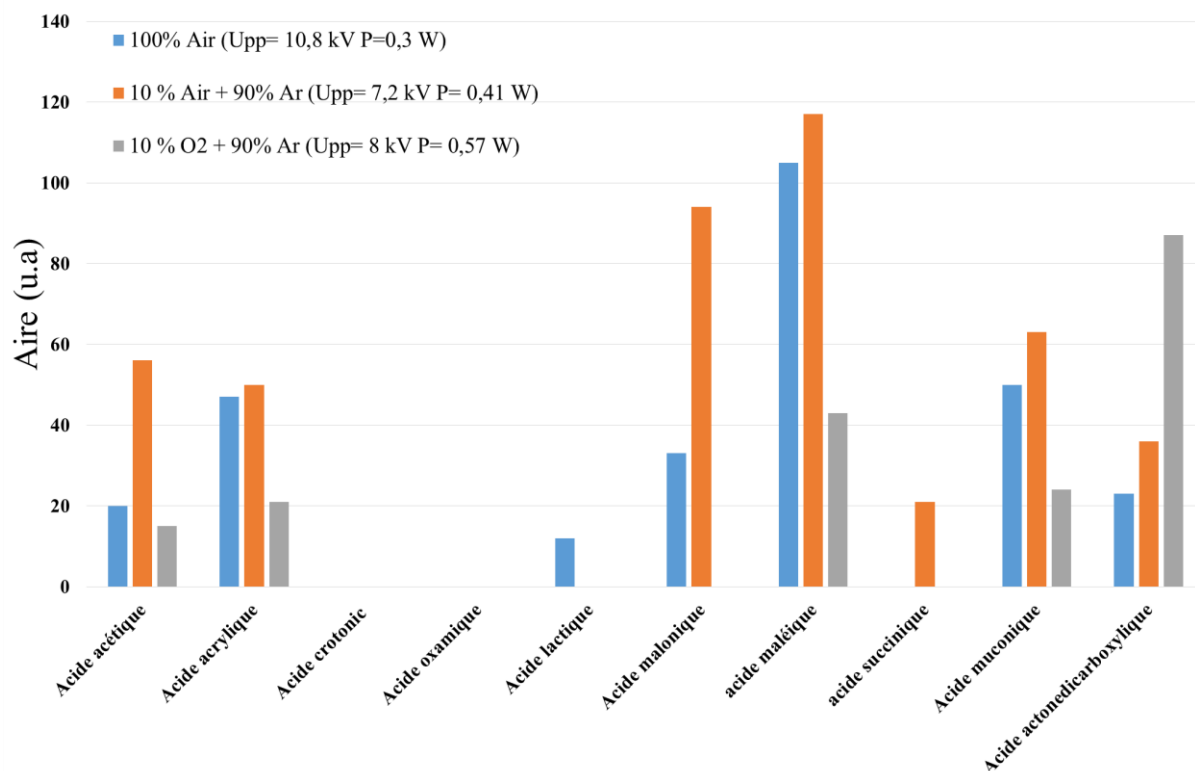


Figure III. 35. Aires des acides carboxyliques dans les solutions de paracétamol initialement à  $25 \text{ mg.L}^{-1}$  traitées pendant 60 min en fonction du gaz plasmagène. Distance surface liquide-électrode : 5 mm ;  $V = 40 \text{ mL}$ ;  $f = 500 \text{ Hz}$ .

Les aires et le nombre d'acides carboxyliques est globalement plus important avec le mélange de gaz 10% Air + 90 Ar qu'avec les autres gaz plasmagènes. Ce plus grand nombre d'acides correspond au pH le plus acide mesuré précédemment.

Il n'y a pas de grande différence quant à la nature et la concentration des autres espèces produites, c'est pour cette raison qu'elles n'ont pas été présentées. Mis à part les acides carboxyliques, les formules brutes obtenues par HRMS des autres espèces produites restent inchangées. Leurs concentrations varient aussi dans les mêmes gammes de mesure. De ce fait, la nature des principales espèces générées dépend faiblement de la composition du gaz injecté.

Les résultats présentés durant cette partie montrent aussi que la présence d'une atmosphère oxydante pour la dégradation du paracétamol, dans le cas de notre procédé plasma est nécessaire.

### III.3.4. Influence du débit de gaz

La Figure III.36, présente les taux de conversion et rendements énergétique du traitement d'une solution de paracétamol initialement à  $25 \text{ mg.L}^{-1}$  obtenus selon le débit gazeux utilisé (entre 25 et 100 sccm), à une fréquence de 500 Hz, calculés à l'aide des spectres d'absorption UV.

Dans cette partie, toutes les expériences ont été menées à  $U_{pp} = 9$  kV, afin de travailler en régime streamer. Les spectres d'absorption UV de chaque débit d'air sont représentés sur l'annexe 1.

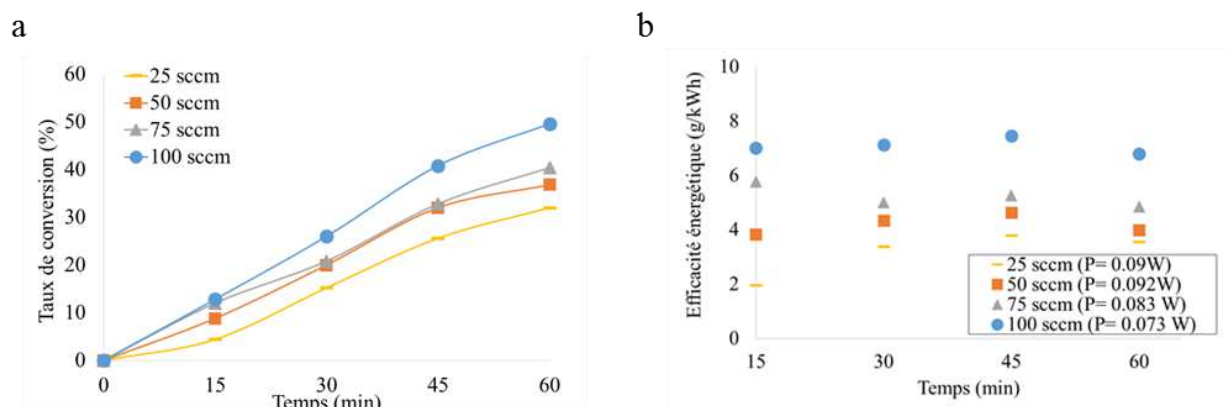


Figure III. 36. a) Taux de conversion et b) rendements énergétiques du traitement du paracétamol en fonction du débit d'air injecté calculés à l'aide de la loi de Beer-Lambert. Distance surface liquide-électrode= 5 mm ;  $C_0=25$  mg.L<sup>-1</sup>;  $V= 40$  mL;  $f= 500$  Hz ;  $U_{pp} = 9$  kV.

On observe que lorsque le débit d'air augmente de 25 à 100 sccm, le taux de conversion au bout de 60 minutes de traitement est de 32 et 54 %. Concernant le rendement énergétique il est maximal à une durée de 15 minutes de traitement et varie entre 2 et 7 g.kWh<sup>-1</sup>.

Au bout d'une heure de traitement, le meilleur taux de conversion et rendement énergétique sont obtenus pour un débit 100 sccm d'air à 54%, et 7 g.kWh<sup>-1</sup>, respectivement.

Ces résultats sont en accord avec ceux de Tsagou-Sobze et al. [61], et Tang et al. [100]. Respectivement, ces auteurs ont remarqué qu'une augmentation du débit d'air de 540 L.h<sup>-1</sup> à 730 L.h<sup>-1</sup>, permettait une meilleure dégradation de la solution de nicotine, et une augmentation de 3 à 8 L.min<sup>-1</sup> en débit d'air permettait d'augmenter la formation des radicaux OH<sup>•</sup>.

### III.3.5. Influence des paramètres électriques

#### III.3.5.1. Influence de la fréquence

Dans cette partie, l'influence de la fréquence a été étudiée avec un débit injecté de 100 sccm d'air. Des traitements avec une fréquence de 500, 900 et 1300 Hz ont été effectués.

Dans cette étude, la tension appliquée a été ajustée de manière à obtenir le régime streamer dans toutes les conditions étudiées. La figure III.37, présente les spectres d'absorption UV avec trois différentes fréquences a) 500 Hz, b) 900 Hz, et c) 1300 Hz.

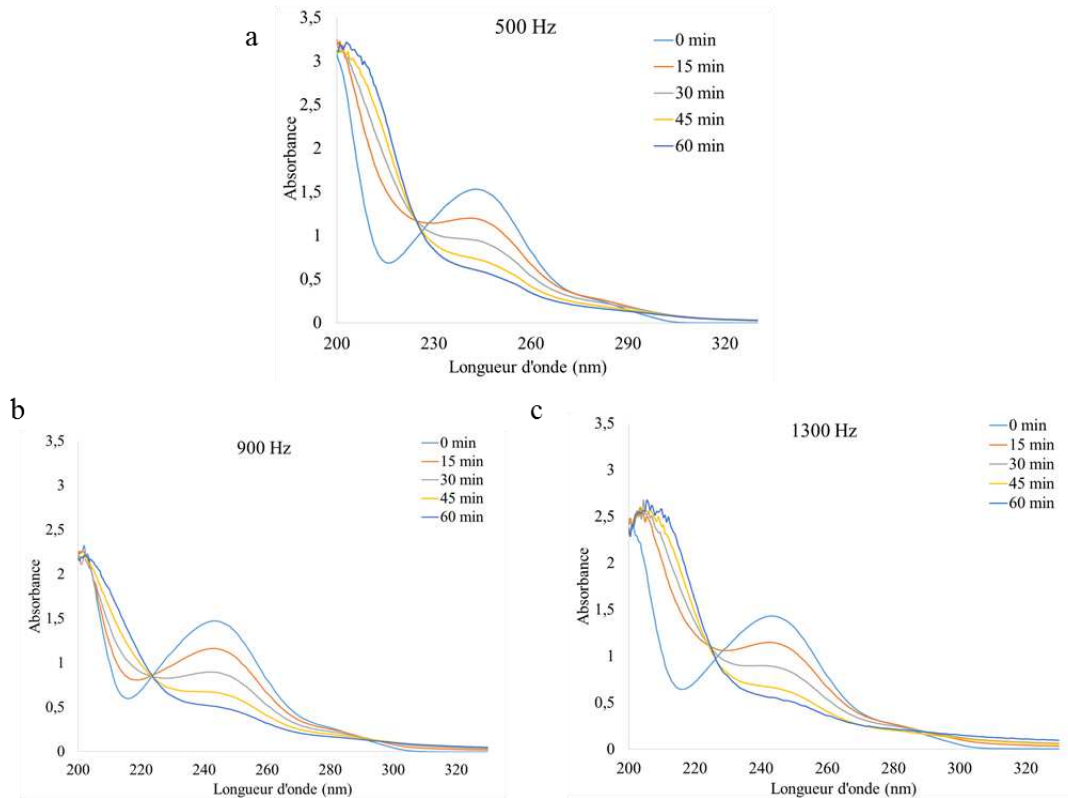


Figure III. 37. Spectres d'absorption UV du traitement du paracétamol en fonction des longueurs d'ondes pour différents fréquences. Distance surface liquide-électrode : 5 mm ; 100 sccm d'air ; ( $f=500$  Hz  $P=0,3$  W,  $f=900$  Hz  $P=0,45$  W,  $f=1300$  Hz  $P=0,5$  W) ;  $V=40$  mL,  $C_0=25$  mg.L<sup>-1</sup>.

On observe sur les spectres d'absorption UV, une dégradation possible du paracétamol avec les trois fréquences. Nous observons que dans les gammes de  $\lambda=200-220$  nm nous avons la formation d'espèces azotés et de produits de dégradation dont les concentrations semblent beaucoup plus élevées avec une fréquence de 500 Hz.

La figure III.37, illustre l'évolution a) des taux de conversion et b) des rendements énergétiques du traitement du paracétamol en fonction de la durée de traitement pour différentes fréquences de travail avec un débit injecté de 100 sccm d'air.

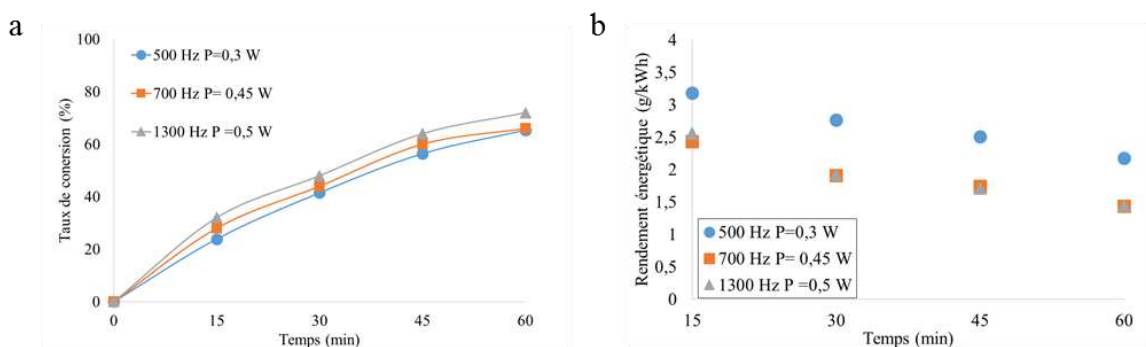


Figure III. 38. a) Taux de conversion et b) rendements énergétiques du traitement du paracétamol avec différentes fréquences. Distance surface liquide-électrode : 5 mm ;  $C_0=25$  mg.L<sup>-1</sup> ;  $V=40$  mL; 100 sccm d'air.

Le meilleur taux de conversion (72 %) est obtenu pour une fréquence de 1300 Hz tandis que la différence en termes de taux de conversion entre les traitements à 900 Hz (66%) et 500 Hz (65,36%) est négligeable.

Dans les DBD à pression atmosphérique, les espèces actives telles que les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  sont créées dans les filaments de décharge [95-97]. Afin d'avoir de meilleures performances en termes de taux de conversion, un bon contact entre les espèces oxydantes et la molécule à traiter doit être obtenu. Sinon, les espèces oxydantes auront plus tendance à réagir par des réactions de recombinaison.

### III.3.5.2. Influence de la haute tension

Différentes tensions de travail ont été appliquées afin d'étudier leurs effets sur l'efficacité de traitement du paracétamol. La figure III.39 présente les taux de conversion et rendements énergétiques du paracétamol avec différentes tensions de travail. La tension maximale a été fixée à 13,8 kV pour maintenir le régime streamer car au-delà de cette tension le régime Spark est déclenchée.

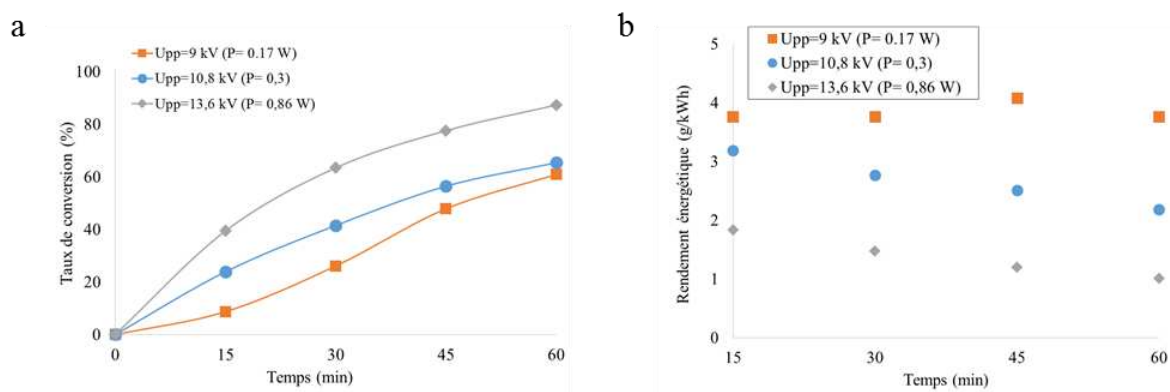


Figure III. 39. a) Taux de conversion et b) rendements énergétiques du traitement du paracétamol en fonction de différentes tensions appliquées, calculés à l'aide des spectres d'absorption UV. Distance surface liquide-électrode= 5 mm ;  $C_0=25\text{ mg.L}^{-1}$  ;  $V=40\text{ mL}$  ;  $f=500\text{ Hz}$ .

Les résultats du taux de conversion et rendements énergétiques sont en accord avec ce qui a été mentionné dans la partie I.3.4.1. La dégradation d'un polluant augmenterait avec tension de travail [81,94]. Le meilleur taux de conversion (figure III.38) est obtenu pour la tension la plus élevée ( $U_{pp}=13,6\text{ kV}$ ). En revanche, le meilleur rendement énergétique ( $4\text{ g.kWh}^{-1}$ ) est atteint pour une tension plus faible (car la puissance est plus faible).

### III.3.6. Influence de la nature de l'eau utilisée

Rappelons que tous les traitements présentés jusqu'à maintenant ont été effectués avec une solution de paracétamol préparée avec une eau pure de chez sigma Aldrich®. L'eau pure a été

utilisée comme référence afin de faciliter l'identification des produits de dégradation du paracétamol par HRMS, MS<sup>2</sup>, et HPLC/MS.

Etant donné que l'industriel utilise l'eau du robinet pour nettoyer leur machine produisant ainsi l'eau polluée à traiter, nous avons alors effectué des expériences avec l'eau du robinet.

La solution à analyser est une solution d'un volume de 40 mL de paracétamol initialement à 25 mg.L<sup>-1</sup>, traitée par plasma non thermique avec 100 sccm d'air, une fréquence de 500 Hz, et une distance électrode-surface du liquide de 5 mm. La tension appliquée a été fixée à  $U_{pp}=13,6$  kV pour 100 sccm d'air afin de travailler en régime streamer au lieu de la tension utilisée pour l'eau pure qui était de 10.8 kV. Avec l'eau du robinet, à 10.8 kV, la décharge sur l'eau du robinet n'est qu'en régime couronne et il nous est plus facile de monter en tension sans déclencher le régime spark. La conductivité de l'eau du robinet est plus importante, les charges électriques arrivent sur l'eau et s'évacuent plus facilement vers la surface du diélectrique au lieu de s'accumuler sous la pointe, il y a alors une répercussion sur la décharge électrique.

La figure III.40, représente les taux de conversion et rendement énergétiques du traitement d'une solution de paracétamol préparée avec l'eau du robinet.

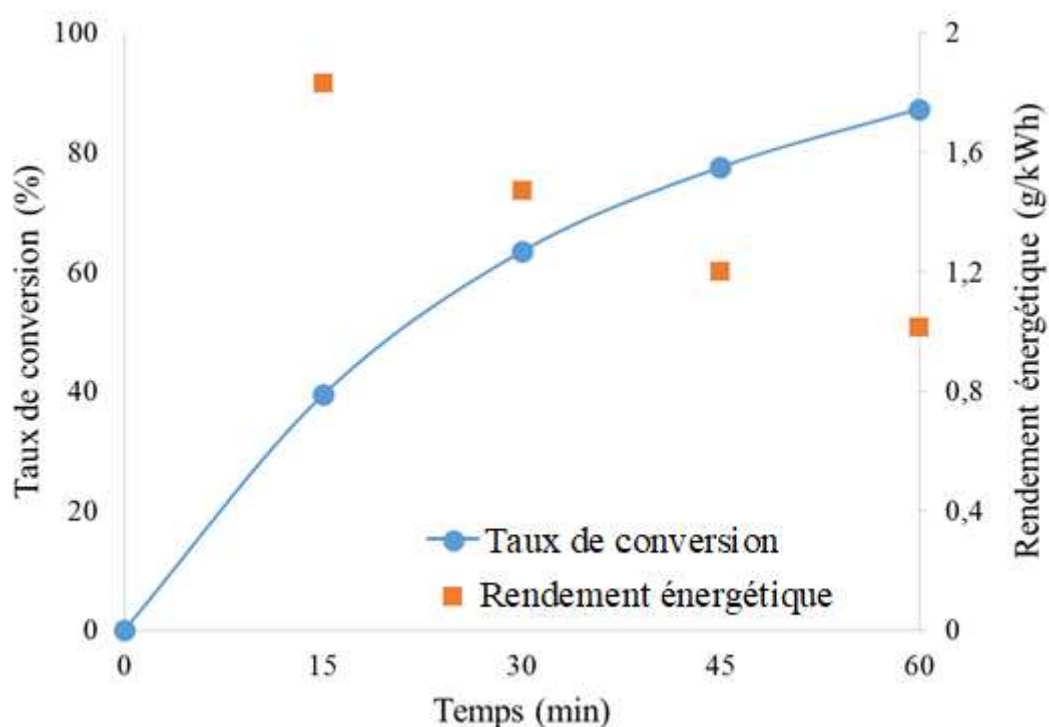


Figure III. 40. Taux de conversion et rendements énergétique du traitement d'une solution de paracétamol préparée avec l'eau du robinet en fonction du temps calculé à l'aide des spectres d'absorption UV. Distance surface liquide-électrode : 5 mm ;  $C_0=25$  mg.L<sup>-1</sup> ;  $V=40$  mL ;  $f=500$  Hz ;  $U_{pp}=13,6$  kV,  $P=0,86$  W.

D'après la figure III.40, le meilleur taux de conversion et rendement énergétique du paracétamol sont atteints pour un maximum de 88% à 60 min de traitement et 1,8 g.kWh<sup>-1</sup> à 15 minutes de traitement respectivement. Comparés aux résultats retrouvés par absorption UV pour l'utilisation d'une eau pure ( $\tau=66\%$ , RE= 3 g.kWh<sup>-1</sup>), les taux de conversion obtenus pour toutes les durées de traitements, sont plus importants et ça à cause d'une tension de travail plus élevée. Le rendement énergétique lui est plus bas, car la puissance consommée avec une eau du robinet est plus importante.

Les paramètres physicochimiques de la solution de paracétamol préparée avec de l'eau du robinet et traitée par plasma ont été analysés. Le tableau III.11 présente une comparaison entre les analyses physicochimiques des deux solutions préparées respectivement avec de l'eau pure et de l'eau du robinet.

Tableau III. 11. Comparaison entre les analyses physicochimiques des deux solutions préparées respectivement avec de l'eau pure et de l'eau du robinet après 60 min de traitement. Distance surface liquide-électrode : 5 mm ; V= 40 mL; f= 500 Hz ; Débit de gaz 100 sccm d'air.

Nature de l'eau	U <sub>pp</sub> (kV)	$\tau$ (UV) (%)	pH	Conductivité ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ )	[NO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	[NO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg.L <sup>-1</sup> )	% TOC éliminé
Solution de paracétamol préparée avec une eau pure à t= 0 min	0	0	6,2	4,86	0	0	0	
Solution traitée préparée avec eau pure (0,3 W)	10,8	66	4,23	36,75	9,3	0,46	2	3 %
Solution de paracétamol préparée avec une eau du robinet à t= 0 min	0	0	7,6	325	0	0	0	0
Solution traitée préparée avec eau du robinet (0,86 W)	13,6	88	8,8	486,43	187,7	67,54	8,4	-



Comme nous l'avons évoqué dans la section précédente une augmentation de la tension appliquée provoque une meilleure dégradation du paracétamol (88% pour 13,6 kV) et une forte consommation de puissance. Le pH de la solution préparée avec une eau du robinet est initialement à un pH de 7,6 et devient légèrement basique (8,8) après traitement. D'après les analyses effectuées sur l'eau du robinet de la région orléanaise [126], cette dernière contient hydrogénocarbonates, ce qui la rend basique. Le comportement de l'eau du robinet après traitement plasma suit une tendance contraire de celle du traitement d'une solution de paracétamol préparée avec une l'eau pure concernant le pH.

Après traitement plasma d'une solution d'eau du robinet contenant du paracétamol, ce sont les ions hypochlorites (retrouvés sur des analyses HRMS effectuées sur cette même solution) qui se retrouvent majoritairement en solution, pouvant provoquer sa basification. La conductivité quant à elle est dix fois plus importante après traitement d'une solution préparée avec une eau du robinet qu'une solution préparée avec une eau pure. Initialement à  $325 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , le traitement plasma de la solution préparée avec l'eau du robinet, provoque la formation de beaucoup plus d'ion. Ces résultats suivent les mêmes tendances que celles retrouvées avec une solution préparée avec de l'eau pure mais avec des valeurs plus importantes. Les concentrations en nitrites et nitrates dans les deux eaux, augmentent avec la durée du traitement. Par ailleurs, leurs concentrations initiales dans l'eau du robinet sont elles aussi importantes.

Les résultats sur les mesures du COT montrent que seule la solution préparée l'eau pure subit une minéralisation.

### **III.3.7. Influence de la configuration du réacteur**

Comme présenté dans le chapitre II, un réacteur post-décharge a été utilisé pour la dégradation du paracétamol en solution avec un réacteur en configuration post-décharge. Rappelons que les résultats présentés précédemment ont été effectués avec un réacteur DBD multi-pointes, où la décharge est filamentaire et est en contact direct avec le liquide à traiter. Les filaments en impact direct avec le liquide provoquent la génération des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  entre autres. En plus de cette espèce plusieurs autres ( $\text{O}_3$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ...) sont créés et contribuent à la dégradation du paracétamol.

Aussi, afin d'étudier l'influence de ces espèces réactives oxydantes et plus particulièrement celle de l'ozone sur la dégradation du paracétamol, nous avons cette fois choisi de travailler avec une configuration post-décharge. Pour cela un réacteur plasma de type fil-cylindre a été utilisé. Le schéma du dispositif expérimental a été représenté sur la figure II.9. Avec cette

configuration, les espèces de courte durée de vie (comme radical hydroxyle) générées dans la décharge électrique ne peuvent pas arriver à la solution du paracétamol, qui est placé en aval de la décharge.

Un traitement a été effectué avec une solution de paracétamol à  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  avec 25 sccm d'air, une tension de 20 kV et une fréquence de 50 Hz. La figure III.41 représente le spectre d'absorption UV de la solution de paracétamol avant et après 60 minutes de traitement.

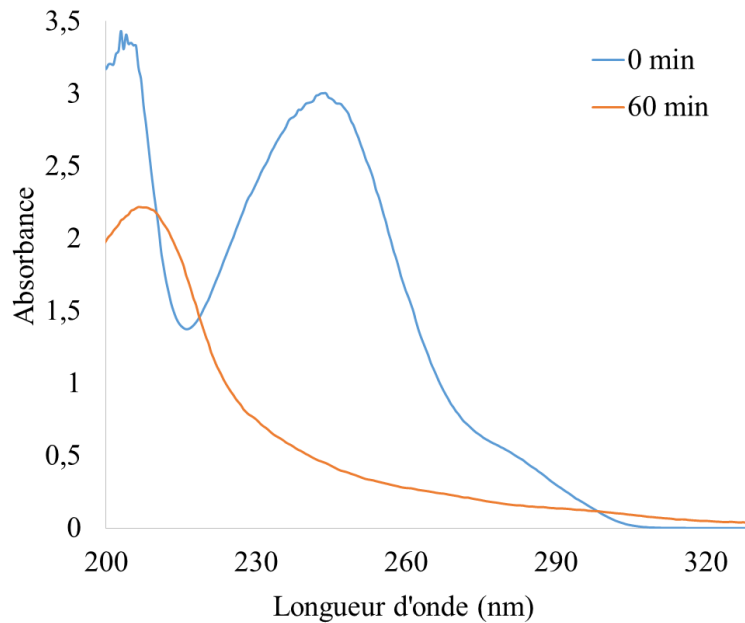


Figure III. 41. Spectres d'absorption UV de la solution initiale et après 60 minutes de traitement avec le réacteur fil-cylindre en fonction des longueurs d'ondes au cours d'une 1h de traitement,  $f= 50 \text{ Hz}$  ;  $U_{pp}= 20 \text{ kV}$ ,  $V=40 \text{ mL}$ ,  $C_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$ , 25 sccm d'air.

A partir des spectres d'absorption UV, un taux de conversion de 89% et un rendement énergétique de  $8,86 \text{ g.kWh}^{-1}$  ont été obtenus. On remarque sur les spectres d'absorption UV que les espèces azotées vers la région de 200 nm ne sont pas générées.

La figure III.42 représente l'évolution de la concentration en ozone mesuré en IRTF en fonction de la durée du traitement d'une solution de paracétamol à  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  préparée avec une eau pure avec deux débits de d'air 25 et 100 sccm. Les quantités d'ozone représentées sur la figure III.43, représentent une soustraction entre la quantité d'ozone désorbée d'une solution d'eau pure sans paracétamol (figure III. 42.a) et celle désorbée d'une solution d'eau pure contenant la solution de paracétamol à  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  (figure III.42.b) suivant l'équation III.33. Cela représente donc la quantité de  $\text{O}_3$  consommée par la solution de paracétamol.

$$[\text{O}_3]_{\text{consommée}} = [\text{O}_3]_{\text{désorbée d'une solution d'eau pure}} - [\text{O}_3]_{\text{désorbée d'une solution de paracétamol}} \quad (\text{Eq III.33})$$

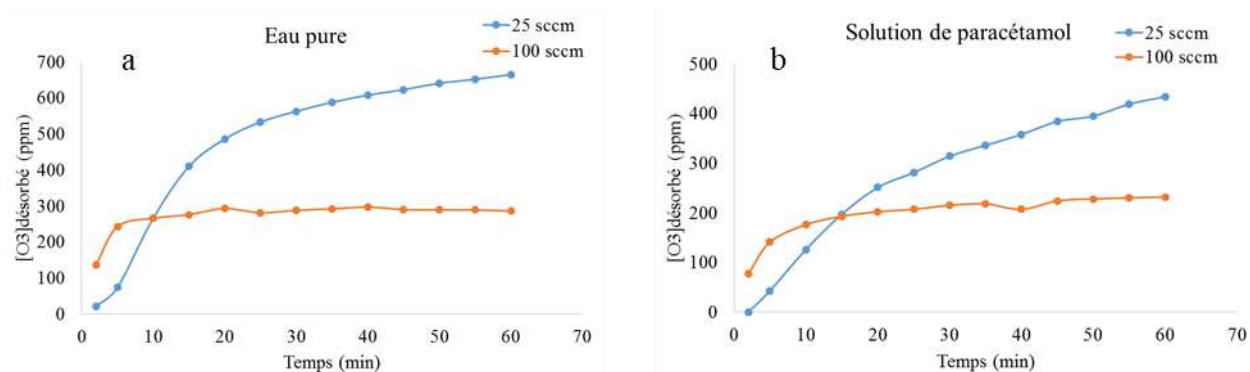


Figure III. 42. Evolution de la concentration de l'ozone désorbé de a) l'eau, b) une solution de paracétamol en fonction du temps pour deux débits d'air pendant 1h.  $V=40\text{ mL}$ ;  $f=50\text{ Hz}$  (et sinusoïdal) ;  $U_{pp}=20\text{ kV}$  ;  $P=0,2\text{ W}$ .

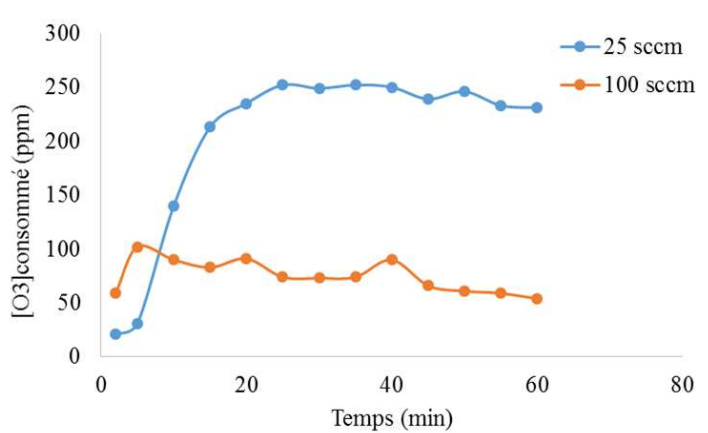


Figure III. 43. Evolution de la concentration de l'ozone consommé en fonction du temps pour deux débits d'air pour le traitement d'une solution de paracétamol traitée par plasma pendant 1h.  $V=40\text{ mL}$ ;  $f=50\text{ Hz}$  (et sinusoïdal) ;  $U_{pp}=20\text{ kV}$  ;  $P=0,2\text{ W}$ .

A une même durée de traitement, le temps de séjour de l'ozone dans le réacteur à 25 sccm est beaucoup plus important (0,58 min) qu'à 100 sccm. A 25 sccm, l'ozone a alors plus de temps pour réagir avec liquide et être transféré en solution, contrairement au débit de 100 sccm où le temps de séjour est beaucoup plus faible (0,15 min). C'est ce qui est remarqué sur la figure III.43, la quantité d'ozone consommée par la solution de paracétamol dans le cas d'un débit d'air à 25 sccm est plus importante qu'à 100 sccm à une même durée de traitement, et augmente au cours du temps de traitement jusqu'à atteindre un palier pour un maximum de 250 ppm et à partir de 20 min de traitement, l'ozone n'est alors plus consommé suite à la dégradation totale du paracétamol. En phase gazeuse, l'augmentation du débit diminue le temps de séjour dans le plasma et constitue un facteur limitant pour les réactions de conversion [91] de gaz ou de polluant en solution. Dans notre cas, on assiste plutôt à une augmentation de la densité des espèces oxydantes comme le peroxyde d'hydrogène et l'ozone, ce qui est un facteur favorable à l'oxydation du paracétamol.

Dans les premiers instants qui suivent le streamer (temps relativement très courts de l'ordre de la dizaine de nanosecondes), la majorité des espèces chargées ou non sont créées. Les réactions radicaux-neutres ont lieu quelques microsecondes après la décharge.

- On a majoritairement des réactions de recombinaison pour l'oxygène et l'azote atomique [100] suivant ces réactions :



La réaction de formation d'ozone par processus de consommation de l'oxygène atomique contenu dans l'air suivant la réaction :



L'ozone est lui-même détruit par collision électronique, qui provoque l'élimination de l'oxygène atomique suivant ces réactions :



Des nitrites et nitrates peuvent aussi être formés dans les processus post-décharges, mais dans notre cas seul le peroxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ) a été détecté (Figure II.29). La réaction de formation du peroxyde d'azote est la suivante :



Une comparaison des résultats entre le traitement d'une solution de paracétamol par réacteur multi-pointe et fil-cylindre est représenté sur le tableau III.12.

Tableau III. 12. Comparaison des résultats entre les analyses physicochimiques d'une solution de paracétamol préparée avec une eau pure initialement à 50 mg.L<sup>-1</sup> traitées avec le réacteur multi-pointes et fil-cylindre. V= 40 mL ; Débit de gaz 100 sccm d'air.

Conditions opératoires	U <sub>pp</sub> (kV)	P (W)	pH	Conductivité (μS.cm <sup>-1</sup> )	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (mg.L <sup>-1</sup> )	[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] (mg.L <sup>-1</sup> )	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg.L <sup>-1</sup> )	% TOC éliminé
Conditions initiales	0	0	6,5	38	1,3	0	0	0
Condition en multi-pointes	10,8	0,3	3,9	43,02	4,1	1,31	3,7	5,7 %
Conditions en fil-cylindre	20	0,2	4	42	0	0	22	0,2 %

D'après les résultats du tableau III.12, la puissance injectée dans le réacteur post-décharge est du même ordre de grandeur que celle consommée par le réacteur multi-pointes. Le pH des solutions après 60 minutes de traitement sont identiques malgré l'absence d'acides nitriques en solution. La concentration du peroxyde d'hydrogène est-elle plus élevée en solution. La décomposition de l'ozone en solution aqueuse conduit à la formation du peroxyde d'hydrogène suivant la réaction ci-dessous [129]:



Les analyses HRMS effectuées sur la solution traitée en post-décharge révèle une liste de produits de dégradation de 127 produits (annexe 2) après 60 min de traitement comparé à une liste de 30 produits de dégradation avec le réacteur multi-pointes. Parmi ces espèces 25 produits de dégradation sont en commun avec ceux obtenus lors du traitement par le réacteur multi-pointes. La figure III.44, présente la comparaison des concentrations des produits de dégradation en commun entre le réacteur multi-pointes et post-décharge effectuée par HRMS dans les mêmes conditions.

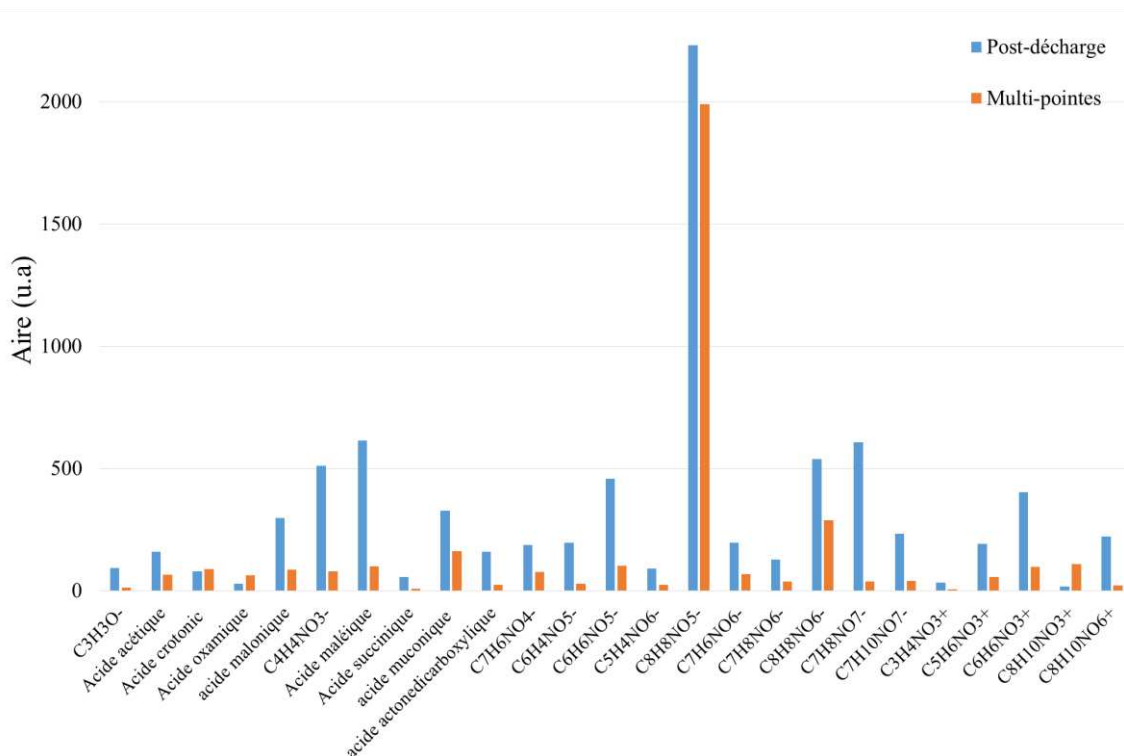


Figure III. 44. Comparaison des concentrations entre les produits de dégradation obtenus avec le réacteur multi-pointe et fil-cylindre au bout d'une heure de traitement.

D'après la figure ci-dessus, les concentrations des produits de dégradation obtenues avec le réacteur post-décharge sont plus intenses que celles obtenues avec le réacteur multi-pointes. Les pH retrouvés après traitement quels que soit le réacteur utilisé, peuvent être expliqués par la forte intensité des acides carboxyliques particulièrement l'acide muconique, maléique et malonique dont les pKa sont les plus faibles. Effectivement, une forte production d'acides carboxyliques compense l'absence des ions nitrates en solution lors du traitement post-décharge. Tout comme le traitement avec le réacteur multi-pointes, l'ion  $m/z$  198, 041 est le plus intense parmi les ions détectés. La présence de ce dernier ainsi que celle des acides carboxyliques prouvent la rupture du cycle aromatique du paracétamol. Le reste des produits de dégradation obtenus sont des composés avec cycles aromatique oxydés. Le procédé de traitement par post-décharge permet d'une part une rupture du cycle aromatique mais d'autre part possède aussi, la faculté d'oxyder la molécule de paracétamol et de former des ions plus lourds que la molécule initiale à traiter. Ces résultats sont en accord avec Liu et al [52], où le nombre des produits de dégradation par traitement post-décharge est élevé.

### III.4. Conclusion du chapitre III

L'étude menée dans ce chapitre a permis de démontrer l'efficacité d'un réacteur multi-pointes pour la dégradation du paracétamol. Les différents paramètres étudiés au cours de ce chapitre ont servi à mettre en évidence l'équilibre entre la répartition des décharges sur la surface et le volume traité, et le temps de diffusion des espèces oxydantes à travers le liquide (tout en évitant les réactions de recombinaison). Cet équilibre est primordial pour un bon déroulement d'un procédé de traitement par PNT.

Ainsi, il serait plus avantageux pour le réacteur multi-pointe, du point de vue du taux de conversion, d'apporter une plus grande énergie, mais du point de vue du rendement énergétique il est mieux de moins en consommer. Nous avons pu montrer la rupture du cycle aromatique du paracétamol grâce à de nombreuses méthodes chimiques comme les techniques HRMS, HPLC/MS, MS<sup>2</sup> et les différents marquages en paracétamol utilisée.

Nous avons montré que de plus faibles concentrations en paracétamol seraient préférables pour de meilleurs taux de conversion. Ainsi le procédé de dégradation sera plus efficace en un temps plus court. Une distance électrode-surface du liquide optimale de 5 mm a été retrouvée pour nos traitements, le régime de décharge est maintenu stable et les espèces oxydantes sont diffusées afin de réagir avec le paracétamol.

Concernant la nature et le débit de gaz, travailler à de plus forts débits permettrait une meilleure dégradation du polluant. Ceci favorise une diffusion plus rapide des espèces oxydante du plasma vers la phase liquide. L'utilisation d'un mélange d'oxygène et d'argon (90% Ar + 10% O<sub>2</sub>) est préférable en termes de taux de conversion. En revanche l'utilisation d'un débit d'air serait plus économique.

De faibles fréquences (< 700 Hz) sont préférables afin de maintenir le régime de décharge streamer et de laisser le temps aux espèces actives créées par la décharge plasma de diffuser hors de la zone de décharge pour pouvoir réagir avec le paracétamol en solution. Pour les tensions utilisées, il est mieux de travailler à plus forte tension, car le procédé de traitement est plus rapide, mais à de plus faibles tension, cela permettrait de limiter à nouveau les réactions de recombinaison des radicaux hydroxyles.

Le signal électrique sinusoïdal en régime d'alimentation alternatif a été étudié, les résultats n'étant pas concluants ils n'ont pas été présentés lors de ce chapitre.

Le traitement du paracétamol avec l'eau pure ne reflète pas la réalité ni les conditions industrielles actuelles, cette petite simulation peut être utilisée comme référence pour permettre la compréhension des mécanismes de dégradation du paracétamol, mais reste encore loin de la réalité.

Un second réacteur a été testé, le réacteur post décharge, afin d'étudier l'influence de ces espèces réactives oxydantes et plus particulièrement celle de l'ozone sur la dégradation du paracétamol. Ce réacteur présente de meilleurs résultats de dégradation que le réacteur multi-pointes. Il permet également de travailler à plus basses fréquences. Plus d'ozone est également formé en réacteur post-décharge, ce qui laisse penser que les espèces actives y sont produites en plus grande quantité. En configuration post-décharge, il est beaucoup plus avantageux de travailler à de faibles débits, puisque la concentration d'ozone est nettement plus forte, et avec de faibles débits le temps de contact entre les espèces et la solution de paracétamol est plus important.

La quantité des produits de dégradation est beaucoup plus élevée et leurs formules beaucoup plus lourdes, ce qui engendrait des coûts plus élevés pour leur élimination en station d'épuration contrairement aux produits de dégradation obtenus par réacteurs multi-pointes qui eux sont moins lourds.

La difficulté retrouvée dans ce chapitre est la liste des produits de dégradation du paracétamol. La présence des composés azotés parmi les produits de dégradation peut engendrer certains risques pour les organismes vivants. Il est donc nécessaire de suivre le traitement du paracétamol par d'autres étapes de traitements biologiques permettant de les transformer en des espèces beaucoup moins toxiques.

En station d'épuration, le traitement biologique des composés azotés dans les eaux usées consiste à convertir, sous l'action des bactéries présentes dans les boues activées, l'azote organique en  $\text{NH}_4$ , lequel, à l'instar du  $\text{NH}_4$  de la zone d'arrivée, se transforme en nitrites, puis en nitrates (nitrification). Les composés azotés qui ne sont pas formés par voie biologique dans les boues activées sont convertis en azote élémentaire dans des conditions anoxiques (c.-à.-d. en l'absence d'oxygène dissous). Il s'agit de la dénitrification.

Le chapitre qui suit vise à étudier la dégradation de l'ésoméprazole avec le procédé PNT. Ainsi, une attention particulière sera apportée dans le chapitre suivant aux traitements des molécules multi cycliques.





# **Chapitre IV : Traitement de** **l'ésoméprazole par réacteur plasma non** **thermique**



## Chapitre IV : Traitement de l'ésoméprazole par réacteur plasma non thermique

Dans ce quatrième chapitre, nous allons nous intéresser à la dégradation de l'ésoméprazole, avec le même réacteur multi-pointes utilisé précédemment. Ce chapitre qui vise à étudier l'efficacité du procédé sur une molécule tricyclique, est composé de deux parties : la première sera consacrée au traitement d'une solution d'ésoméprazole, et à l'identification de produits de dégradation. La seconde partie présente une étude de l'effet de différents paramètres opératoires comme : la nature du gaz injecté, la nature de l'eau utilisée, ou le type du signal électrique sur l'efficacité du procédé de traitement par PNT.

### IV.1. Traitement d'une solution d'ésoméprazole par réacteur plasma non thermique

#### IV.1.1. Caractéristiques de l'ésoméprazole

L'ésoméprazole est un anti-sécrétoire gastrique inhibiteur de la pompe à protons (IPP), antiulcéreux. Il diminue la sécrétion des acides gastriques et permet ainsi de combattre les troubles liés à l'acidité de l'estomac. L'ésoméprazole est l'isomère-S de l'oméprazole.

L'ésoméprazole possède une masse molaire de 345,416 g.mol<sup>-1</sup>, sa formule brute est C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S, et sa formule semi-développée est présentée à la figure IV.1.

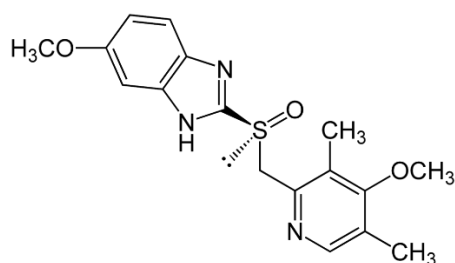


Figure IV. 1. Formule semi-développée de l'ésoméprazole (C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S).

Cette molécule a été choisie dans le but d'étudier l'efficacité du traitement par plasma non thermique pour les molécules multi-cycliques. La solution d'ésoméprazole à traiter a été préparée avec de l'eau pure avec une concentration de la solution de 33 mg.L<sup>-1</sup>, étant donné qu'il est difficile à dissoudre dans l'eau (Très légèrement soluble dans l'eau).

#### IV.1.2. Traitement d'une solution aqueuse d'ésoméprazole avec le réacteur multi-pointes

##### IV.1.2.1. Suivi de la dégradation d'ésoméprazole

L'évolution de la dégradation de l'ésoméprazole a été suivie tout au long du traitement par spectroscopie d'absorption UV. La Figure IV.2 présente la dégradation d'une solution

d'ésoméprazole traitée par plasma pendant 1h. Les spectres ont été enregistrés et obtenus pour différents temps de traitement, avec les conditions expérimentales présentées dans le tableau IV.1.

Tableau IV. 1. Paramètres opératoire du traitement d'une solution d'ésoméprazole par plasma.

Concentration (mg.L <sup>-1</sup> )	Volume (mL)	Nature de l'eau	pH	Conductivité (μs.cm <sup>-1</sup> )	Distance électrode-surface du liquide (mm)	U <sub>pp</sub> (kV)	F (Hz)	Nature et débit de gaz (sccm)
33	40	pure	8,2	30	5	10,8	500	100% air

Tout comme le paracétamol, chaque expérience utilisant une alimentation haute tension alternative a été effectuée au moins deux fois pour vérifier la répétabilité des mesures. Les paramètres opératoires présentés dans le tableau IV.1 ont été maintenus constants. A la fin du traitement, des mesures de pH, de conductivité, des mesures de concentration de nitrites, de nitrates et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ainsi que la mesure du COT ont été effectuées.

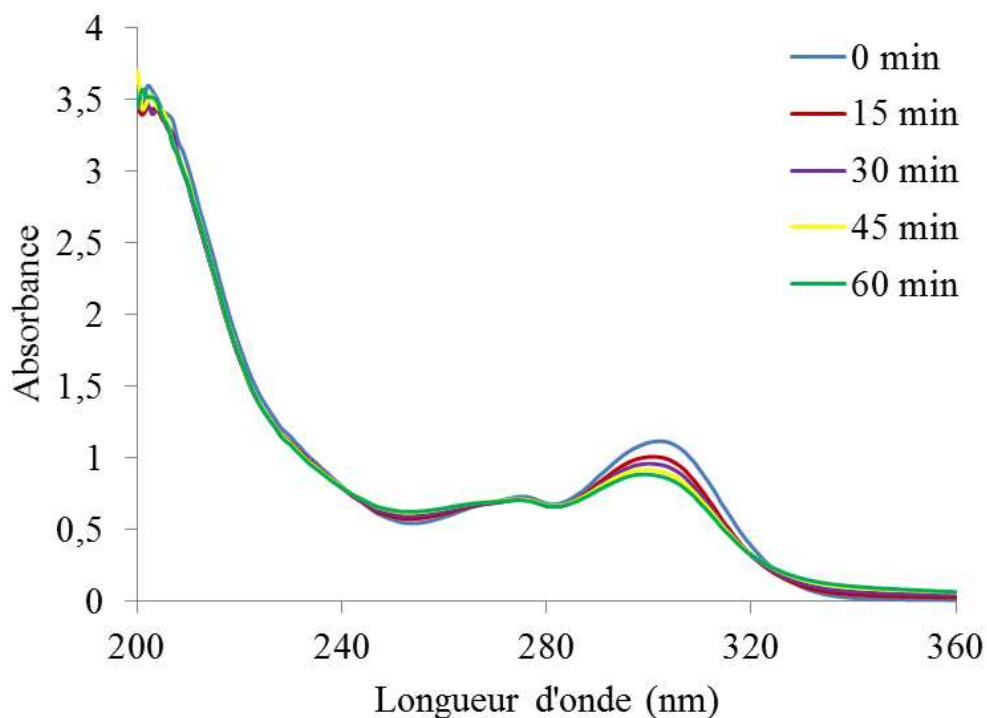


Figure IV. 2. Spectres d'absorption UV de l'ésoméprazole dont la concentration a été estimée grâce à l'absorbance à  $\lambda = 302$  nm. Distance surface liquide-électrode : 5 mm ; V= 40 mL ; f= 500 Hz ; U<sub>pp</sub>= 10,8 kV ; C<sub>0</sub>= 33 mg.L<sup>-1</sup> ; Débit de gaz 100 sccm d'air.

Les spectres d'absorption UV représentés ci-dessus montrent une diminution de l'absorption de l'ésoméprazole à 302 nm. Cette diminution indique une dégradation de ce dernier. Nous supposons, tout comme le paracétamol, qu'il existe une surestimation de la concentration de

l'ésoméprazole à  $\lambda = 302$  nm par la contribution de l'absorption des nitrites, nitrates et plus particulièrement des produits de dégradation.

Nous avons quand même effectué des mesures des concentrations de l'ésoméprazole à l'aide des spectres d'absorption UV. A l'aide de ces concentrations il a été possible de calculer, en utilisant les équations (Eq I.32 et Eq I.33) décrites dans chapitre I, le taux de conversion et le rendement énergétique du procédé plasma. Ces deux grandeurs en fonction de la durée du traitement ont été représentées sur la figure IV.3.

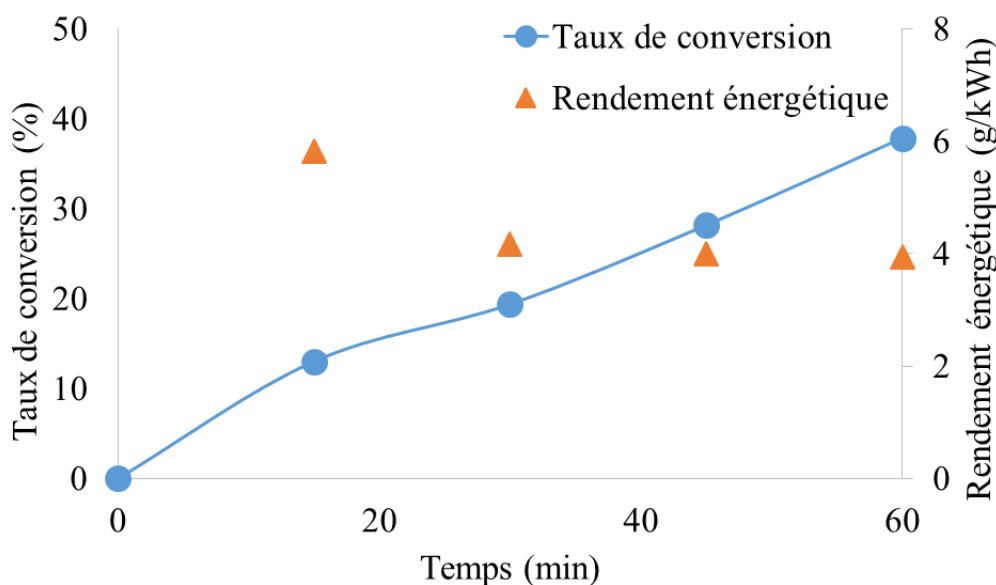


Figure IV. 3. Taux de conversion de l'ésoméprazole et son rendement énergétique en fonction de la durée du traitement. Distance surface liquide-électrode : 5 mm ; V= 40 mL; f= 500 Hz ;  $U_{pp} = 10,8$  kV ; P= 0,12 W ;  $C_0=33$  mg.L<sup>-1</sup>; Débit de gaz 100 sccm d'air.

D'après les courbes de la figure IV.3, le taux de conversion augmente avec la durée du traitement, un taux de conversion de 38 % est atteint pour une durée de traitement de 60 min. Le meilleur rendement énergétique se trouve à 15 minutes de traitement (6 g.kWh<sup>-1</sup>). Comparé aux résultats du traitement du paracétamol retrouvés par absorption UV, le taux de conversion est beaucoup plus faible que celui obtenu avec la dégradation du paracétamol, quel que soit la durée du traitement. Ce faible taux de conversion est soit lié à la complexité de la molécule (structure tricyclique) qui la rend difficile à détruire, ou à la formation de produits de dégradation qui possèdent la même structure que l'ésoméprazole et qui absorbent à la même longueur d'onde que ce dernier.

Afin d'estimer plus précisément la concentration de l'ésoméprazole au cours du traitement, nous avons mesuré sa concentration par HRMS, comme nous l'avons effectué avec le paracétamol. La puissance consommée durant le traitement par le procédé de dégradation de

l'ésoméprazole est stable, et est plus faible que celle consommée par le procédé de dégradation du paracétamol. Cette différence de puissance est peut-être dû à la différence entre les ions créés dans les deux solutions.

#### IV 1.2.2. Quantification de l'ésoméprazole par HRMS

La quantification par spectrométrie de masse a été faite en corrélant les concentrations en ésoméprazole (préparée avec une eau pure) avec l'aire du pic en mode ESI négatif. La figure IV.4 présente la courbe d'étalonnage du ésoméprazole réalisée en HRMS.

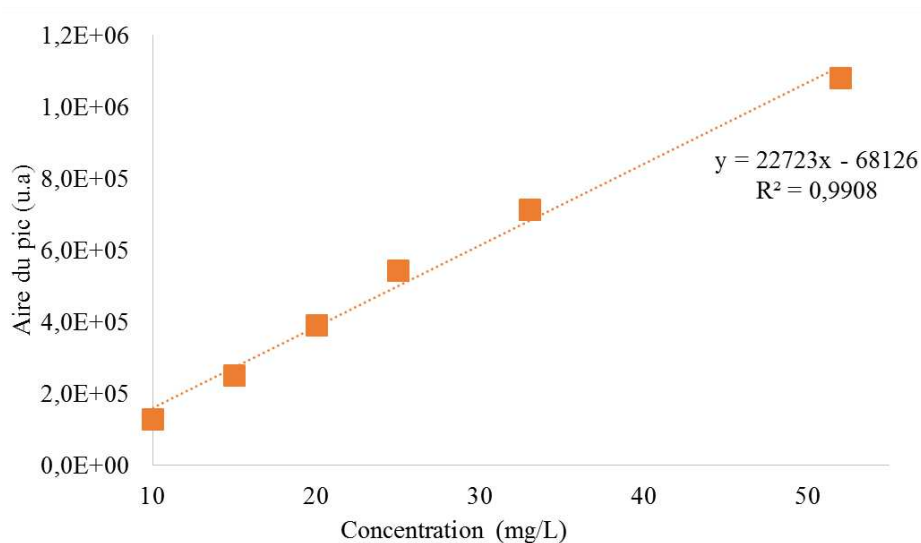


Figure IV. 4. Courbes d'étalonnage de l'ésoméprazole par HRMS.

A l'aide de la HRMS, nous avons quantifié de nouveau l'ésoméprazole et établie une nouvelle estimation du taux de conversion et du rendement énergétique. Cette fois ci sans perturbation des produits de dégradation. La figure IV.5, représente le taux de conversion et l'efficacité énergétique de l'ésoméprazole calculés durant le traitement.

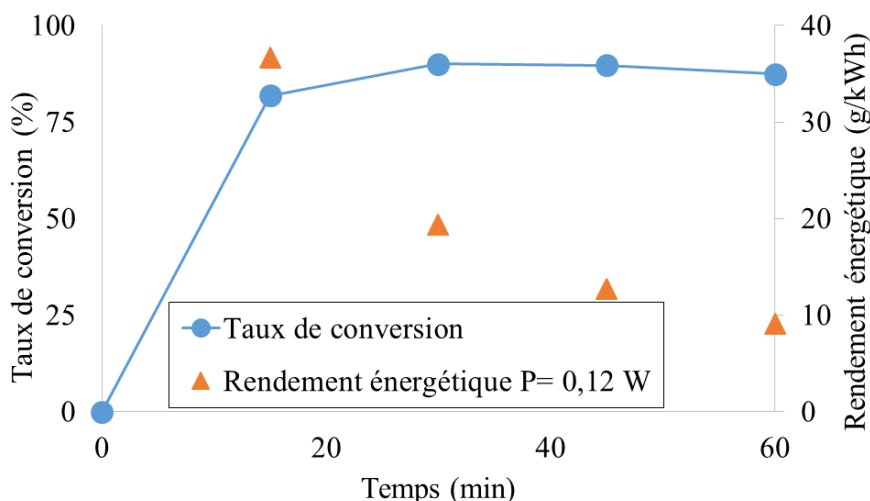


Figure IV. 5. Taux de conversion et rendement énergétique de l'ésoméprazole préparée avec une eau pure, calculés à partir des concentrations déterminées par HRMS en fonction de la durée du traitement. Distance surface liquide-électrode= 5 mm ;  $C_0= 33 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $V= 40 \text{ mL}$  ;  $f= 500 \text{ Hz}$  ;  $U_{pp} = 10,8 \text{ kV}$  ;  $P= 0,12 \text{ W}$  ; Débit de gaz 100 sccm d'air.

Le taux de conversion et le rendement énergétique obtenus par HRMS, sont beaucoup plus importants que ceux obtenus par quantification UV pour toutes les durées de traitement. Pour cause, comme déjà indiqué, l'absorption à  $\lambda= 302 \text{ nm}$  des produits de dégradation de l'ésoméprazole entraîne une surestimation des concentrations de l'ésoméprazole impliquant une sous-estimation des taux de conversion et des rendements énergétiques en absorption UV. Le meilleur taux de conversion est obtenu pour un maximum de 80-90% ; quant au rendement énergétique, il a un maximum de  $37 \text{ g.kWh}^{-1}$ , dès 15 min de traitement. Ces résultats sont plus proches de ceux retrouvés en littératures pour la dégradation de composés tricycliques [54]. Comparés aux taux de conversion et rendement énergétique estimés par spectroscopie d'absorption UV, on observe qu'en HRMS, les valeurs sont plus élevées. Cela démontre bien que la concentration de l'ésoméprazole est surestimée en spectroscopie d'absorption UV. Le taux de conversion obtenu en HRMS se rapproche de ceux retrouvés en littérature [54,55]. Néanmoins, le rendement énergétique reste encore faible.

Le tableau IV.2, présente les différents écarts de mesure de la concentration par absorption UV durant les différents temps de traitement avec  $\Delta C/C= (|C_{\text{ésouV}} - C_{\text{ésouHRMS}}|) / C_{\text{ésouV}}$ .



Tableau IV. 2. Estimation des surestimations sur les concentrations mesurées par absorption UV.

<i>Temps (min)</i>	<i>15</i>	<i>30</i>	<i>45</i>	<i>60</i>
<i>Ecart de mesure sur la concentration (<math>\Delta C/C</math>)</i>	0,79	0,87	0,85	0,79

Comme nous pouvons le remarquer sur le tableau IV.2, les écarts de mesures sur les concentrations en ésoméprazole par absorption UV sont très importants. Les concentrations sont surestimées entre 75 et 89% par rapport aux concentrations réelles. Néanmoins, la méthode de caractérisation par absorption UV est utilisée pour une quantification de l'ésoméprazole, les résultats auront une surestimation de 75% et peut atteindre 89%.

La puissance consommée pour le traitement de l'ésoméprazole dans les mêmes conditions opératoires est deux fois plus faible que celle consommée pour le traitement du paracétamol. Cette faible puissance peut être due à la nature de la molécule traitée, ainsi que sa solubilité dans l'eau. Effectivement la faible solubilité de l'ésoméprazole peut induire une faible génération d'ions de même une faible conductivité de la solution.

### IV.1.2.3. Analyses physicochimiques de la solution traitée

#### IV.1.2.3.1. pH et conductivité

Des analyses physicochimiques comme le pH, la conductivité, la mesure des concentrations en nitrites et nitrates, ont été effectuées sur la solution d'ésoméprazole préparée avec une eau pure et traitée par PNT. La figure IV.6 représente le pH et la conductivité de la solution mesurés après 1 h de traitement.

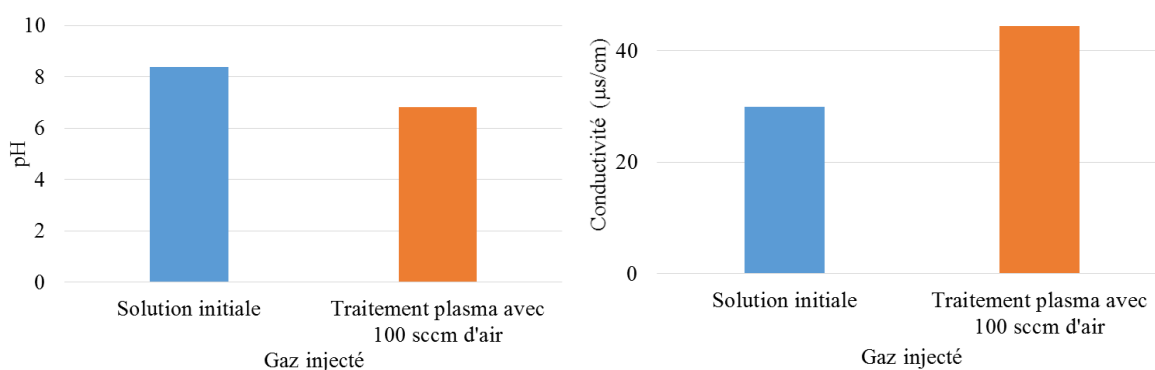


Figure IV. 6. pH et la conductivité de la solution avant et après traitement PNT. Distance surface liquide-électrode= 5 mm ;  $C_0= 33\text{mg.L}^{-1}$  ;  $V= 40\text{ mL}$  ;  $f= 500\text{ Hz}$  ;  $U_{pp} = 10,8\text{ kV}$  ;  $P= 0,12\text{ W}$  ; Débit de gaz 100 sccm d'air.

Tout comme le traitement de la solution de paracétamol, celui de la solution d'ésoméprazole conduit à une baisse du pH de la solution au cours du traitement. Au bout d'une heure de traitement, le pH de la solution est de 6,8. La solution initiale était basique avant le traitement (pH= 8,2). Cette basification est due au fait qu'un  $H^+$  peut réagir avec l'azote du cycle à 6 de la molécule d'ésoméprazole. Rappelons que l'acidification retrouvée après 1 h de traitement peut être expliquée tout comme l'acidité retrouvée après le traitement du paracétamol, par la concentration en acide nitrique.

On peut aussi émettre la supposition que cette baisse de pH est peut-être due à la dégradation de l'ésoméprazole et à la formation d'espèces qui provoquerait la baisse du pH comme la formation d'acides carboxyliques et des espèces soufrées. Le soufre étant connu pour réduire les pH trop alcalins [130], il semble ici en partie responsable de l'acidité de la solution.

La conductivité initiale de la solution est beaucoup plus faible que celle du paracétamol, ceci est dû à la complexité de la molécule ainsi qu'à sa faible solubilité, qui une fois dans la solution ne forment pas beaucoup d'ions. Lors du traitement cette dernière augmente, mais faiblement. La concentration des ions formés en solution est sûrement plus faible rendant la conductivité moins importante, et de ce fait une faible puissance consommée retrouvée précédemment ( $P = 0,12 \text{ W}$ ).

#### **IV.1.2.3.2. Mesure des nitrites, nitrates et peroxyde d'hydrogène**

Les concentrations en nitrites, nitrates et peroxyde d'hydrogène au bout d'une heure de traitement sont reportées sur la figure IV.7. La concentration de ces espèces sont sensiblement les mêmes pour ce traitement que celui effectué avec la solution de paracétamol. Tout comme nous l'avons évoqué précédemment, l'acide nitrique est en partie responsable de l'acidité de la solution traitée, ceci confirme la mesure de pH effectuée au préalable.

La concentration des ions nitrites est inférieure à la sensibilité de l'appareil après traitement, ceci est dû à leur transformation quasi-totale en ions nitrates. La formation de ces ions se fait pareillement que pour les traitements du paracétamol, suivant les équations citées dans la partie III.1.2.3.1.

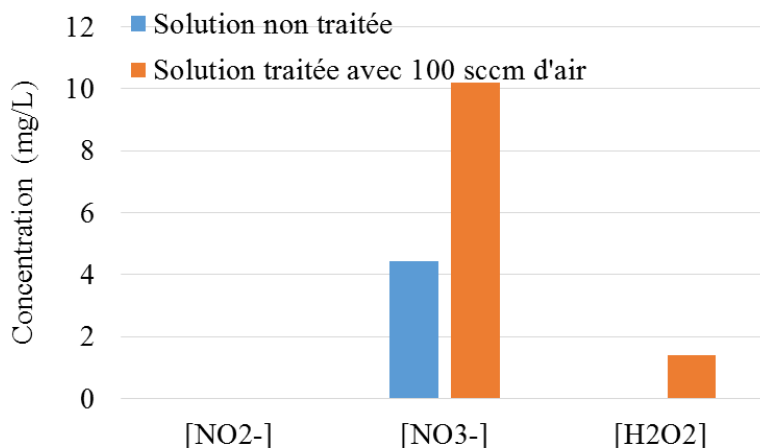


Figure IV. 7. Comparaison des concentrations en  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , et  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans les solutions de l'ésoméprazole non traitée et traitée par plasma pendant 1h. Distance surface liquide-électrode : 5 mm ;  $V= 40$  mL;  $f= 500$  Hz ;  $U_{pp} = 10,8$  kV ;  $P= 0,12$  W ; Débit de gaz 100 sccm d'air.

#### IV.1.2.4. Analyses des produits de dégradation par HRMS

La figure IV.8 représente le spectre de masse de la solution d'ésoméprazole préparée avec une eau pure en ESI négatif traitée par PNT. 66 produits de dégradation ont pu être détectés par les analyses HRMS. Ces produits de dégradation sont essentiellement des acides carboxyliques et d'autres produits de dégradation soufrés, et oxydés plus que la molécule de départ. Se reposant seulement sur les formules brutes de ses espèces, nous ne sommes pas en mesure de déterminer avec certitude la structure de ces molécules sauf évidemment pour les acides « bien connus ».

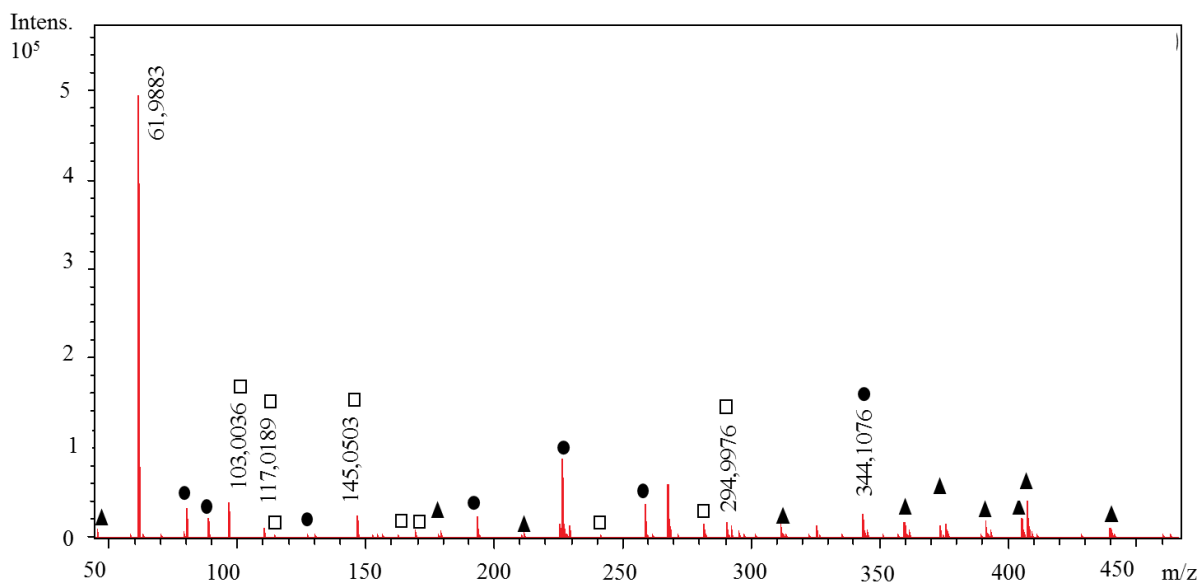
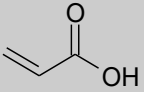
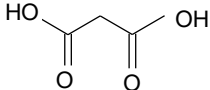
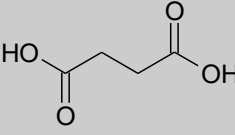
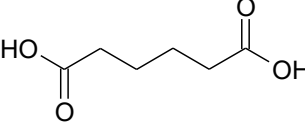


Figure IV. 8. Spectre de masse de la solution d'ésoméprazole en mode ESI négatif traitée par PNT après 60 minutes de traitement:  $\square$  produits de l'ésoméprazole  $\bullet$  ésoméprazole, et fragments de l'ésoméprazole produits dans la source d'ionisation,  $\blacktriangle$  espèces produits de l'impact du plasma dans le liquide.

Le tableau IV.3 regroupe tous les acides carboxyliques obtenus après 60 min de dégradation de la solution d'ésoméprazole identifiés en HRMS. Les acides carboxyliques provoquent la légère baisse du pH.

Tableau IV. 3. Les différents acides carboxyliques retrouvés parmi les produits de dégradation de l'ésoméprazole.

$m/z$ Expérimental	Tentative d'identification	Formule brute de l'ion	Formule développée	pKa	
71,0178	Acide acrylique	$C_3H_3O_2^-$		4,25	
103,0036	acide Malonique	$C_3H_3O_4^-$		pKa <sub>1</sub> =2,85	pKa <sub>2</sub> = 5,70
117,0189	Acide Succinique	$C_4H_5O_4^-$		pKa <sub>1</sub> =4,16	pKa <sub>2</sub> =5,61
145,0503	Acide Adipique	$C_6H_9O_4^-$		pKa <sub>1</sub> =4,43	pKa <sub>2</sub> =5,42

Les autres produits de dégradation sont des espèces sulfurés et oxydés 4, 5, ou 6 fois dont il est difficile de déterminer les formules développées sans des analyses complémentaires. La liste de tous les produits de dégradation de l'ésoméprazole détectés par HRMS est présentée sur le tableau IV.4. Une étude approfondie est nécessaire pour confirmer la présence de chaque produit, et de comprendre le mécanisme de sa formation. Ceci n'a pas été possible dans le cadre de cette thèse.

Tableau IV. 4. Liste des produits de dégradation de l'ésoméprazole en ESI positif et négatif

<i>m/z expérimental</i>	<i>Formule brute de l'ion en mode ESI négatif</i>	<i>m/z expérimental</i>	<i>Formule brute de l'ion en mode ESI positif</i>
71,0139	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	226,0439	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> S <sup>+</sup>
72,9930	C <sub>2</sub> HO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	226,0439	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> S <sup>+</sup>
75,0087	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	229,0279	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sup>+</sup>
101,0244	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	230,0630	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> NOS <sup>+</sup>
103,0036	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	232,0638	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>4</sub> S <sup>+</sup>
111,0196	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	234,0281	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>8</sub> S <sup>+</sup>
117,0189	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	238,0528	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>3</sub> S <sup>+</sup>
145,0503	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	240,0341	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>4</sub> S <sup>+</sup>
153,0307	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	242,0307	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>7</sub> <sup>+</sup>
166,0512	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	243,0320	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O <sub>5</sub> S <sup>+</sup>
169,0252	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	247,0500	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>
185,0198	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>-</sup>	249,0180	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sup>+</sup>
186,1135	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	267,0277	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S <sup>+</sup>
202,9767	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S <sup>-</sup>	270,1236	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>
208,0364	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	280,1038	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>8</sub> <sup>+</sup>
231,0104	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> <sup>-</sup>	283,1298	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>+</sup>
256,9871	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sup>-</sup>	302,1164	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sup>+</sup>
258,0883	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	351,1134	C <sub>23</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>
263,0019	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> O <sub>5</sub> S <sup>-</sup>	360,1131	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>7</sub> S <sup>+</sup>
268,0939	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> <sup>-</sup>	361,1045	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S <sup>+</sup>
274,9979	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S <sup>-</sup>	364,1157	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> S <sup>+</sup>
282,1252	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	376,0993	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>3</sub> S <sup>+</sup>
294,9976	C <sub>18</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> OS <sup>-</sup>	377,1009	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sup>+</sup>
300,0984	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	380,1116	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> O <sub>8</sub> S <sup>+</sup>
301,0075	C <sub>17</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sup>-</sup>	382,1075	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> S <sup>+</sup>
302,9867	C <sub>16</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sup>-</sup>	386,0962	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S <sup>+</sup>
304,0931	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> <sup>-</sup>	393,0843	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> O <sub>10</sub> S <sup>+</sup>
310,0928	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>7</sub> <sup>-</sup>	394,1067	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> S <sup>+</sup>
312,0987	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	395,1096	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> <sup>+</sup>
332,0859	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> OS <sup>-</sup>	396,1073	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> O <sub>9</sub> S <sup>+</sup>
363,086	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sup>-</sup>		
364,0813	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>8</sub> S <sup>-</sup>		
390,0773	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> S <sup>-</sup>		
392,0925	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> S <sup>-</sup>		
396,0541	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>6</sub> S <sup>-</sup>		
397,0747	C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> O <sub>6</sub> S <sup>-</sup>		

## IV.2. Influence des paramètres expérimentaux sur le traitement de l'ésoméprazole

Tout comme le paracétamol, nous avons étudié l'influence de certains paramètres comme : la nature du gaz injecté, la nature de l'eau, et le type du mode d'alimentation électrique sur la dégradation de l'ésoméprazole, et l'efficacité du procédé.

### IV.2.1. Influence de la nature du gaz injecté

Le premier paramètre modifié est l'effet de la nature du gaz injecté. Les traitements ont été effectués avec le réacteur multi-pointes alimenté en haute tension alternative, en utilisant les paramètres opératoires du tableau IV.1, sauf les tensions appliquées. Elles ont été ajustées dans le but d'avoir un régime streamer. Le tableau IV.5, résume les tensions et puissances utilisées pour chaque traitement. Il est à noter que l'argon humide (saturé en humidité) a été barboté dans de l'eau pure avant d'être injecté dans les aiguilles.

Tableau IV. 5. Tensions utilisées et puissances consommées au cours du traitement pour les quatre différents mélanges de gaz

Nature et débit du gaz (sccm)	$U_{pp}$ (KV)	Puissance consommée (W)
100 % air	10,8	0,12
10 % air + 90% Ar	7,2	0,19
10 % O <sub>2</sub> + 90 % Ar	8	0,24
100 % Ar humide	7,6	0,27

Notons que la puissance dissipée n'est pas proportionnelle à la tension appliquée. En effet, malgré que le mode de décharge soit en régime « Streamer » pour chaque mélange de gaz, le courant de la décharge n'est pas identique pour ces 4 conditions. Avec une présence d'Argon, le gaz est plus facile à ioniser, le courant est plus fort et la puissance est plus forte malgré une tension de travail plus faible.

La figure IV.9, représente les spectres d'absorption UV de la solution d'ésoméprazole préparée avec une eau pure, et traitée avec quatre différents mélanges de gaz.

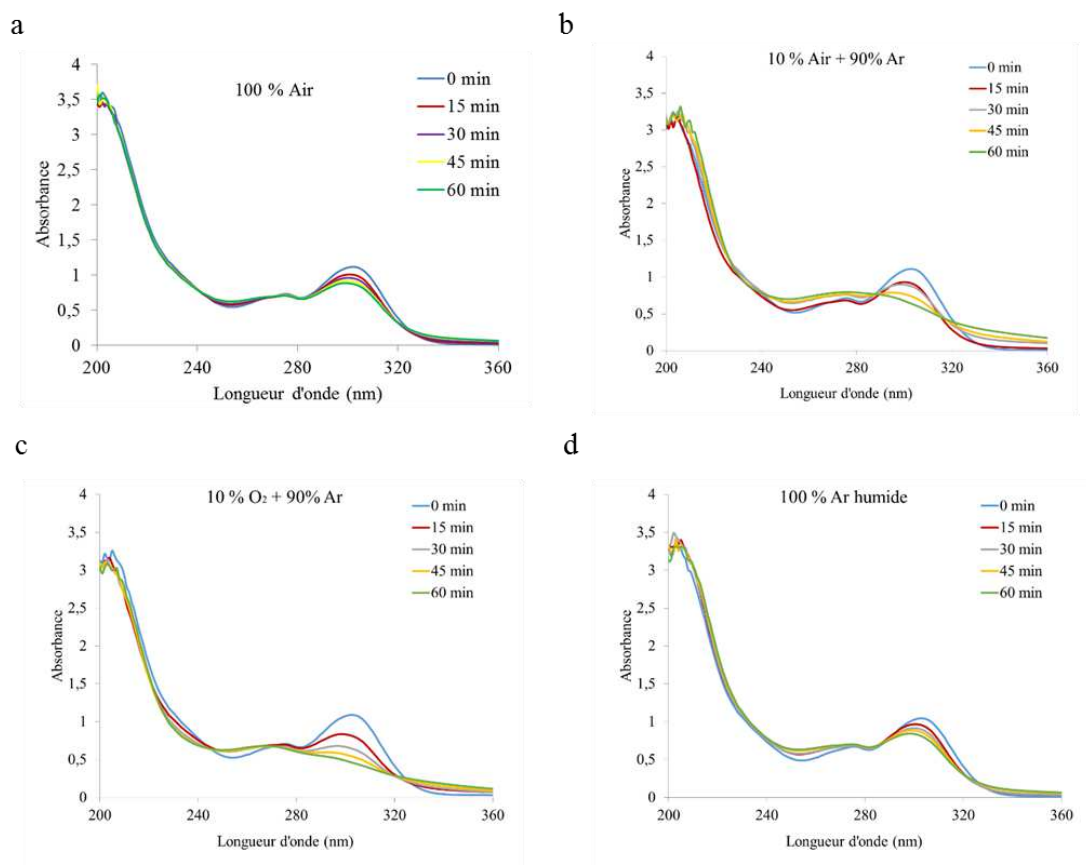


Figure IV. 9. Spectres d'absorption UV de l'ésoméprazole avec a) 100% air (10,8 kV), b) 10% air + 90% Ar (7,2 kV), c) 10 % O<sub>2</sub> + 90 % Ar (8 kV), et d) 100 sccm d'argon humide (7,6 kV) en fonction des longueurs d'ondes au cours d'une 1h de traitement. Distance surface liquide-électrode : 5 mm ; f= 500 Hz ; V=40 mL, C<sub>0</sub>= 33 mg.L<sup>-1</sup>.

La composition du gaz injecté joue un rôle très important sur la décomposition de l'ésoméprazole en solution aqueuse. Les spectres d'absorption UV représentés ci-dessus montrent que l'absorbance à  $\lambda = 302$  nm diminue au cours du traitement. Lors des traitements, cette diminution indique que les molécules de l'ésoméprazole ont été dégradées par le procédé PNT quel que soit la nature du gaz injecté. Cette dégradation prouve ainsi l'efficacité du traitement PNT vis-à-vis des molécules multi-cycliques. Dans les mélanges gazeux contenant de l'azote (100% air, 10 % air+90% Ar), des bandes d'absorption apparaissent pour les plus faibles longueurs d'ondes comprises entre 200 et 220 nm; elles correspondent à la présence de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et NO<sub>2</sub><sup>-</sup> dans les solutions traitées, comme dans le cas du traitement des solutions contenant du paracétamol. On peut noter que ces espèces ne sont pas produites en absence de N<sub>2</sub> (dans le gaz injecté 10% O<sub>2</sub>+90% Ar, 100% Ar humide). On note aussi une augmentation de l'absorption entre 230 et 270 nm, qui peuvent être attribuées à la formation de composés aromatiques issus de la dégradation de l'ésoméprazole. On remarque aussi que l'humidification

du gaz d'argon influe sur la dégradation de l'ésoméprazole. L'utilisation de l'argon sec n'a eu aucun effet sur l'ésoméprazole, c'est-à-dire qu'il y a eu aucune dégradation.

La figure IV.10, présente l'évolution a) du taux de conversion et b) du rendement énergétique de l'ésoméprazole en fonction de la durée de traitement plasma pour les différents mélanges gazeux. Ces valeurs ont été calculées à l'aide des concentrations déterminées par la technique HRMS. On peut noter que les taux de conversion de l'ésoméprazole évoluent rapidement dès les premières minutes de traitement puis n'augmentent pratiquement pas (ou peu) jusqu'à atteindre un palier pour les différents gaz injectés. Ceci peut être expliqué par la formation d'intermédiaires de dégradation qui nécessite plus d'espèces oxydantes d'où une durée de traitement plus longue.

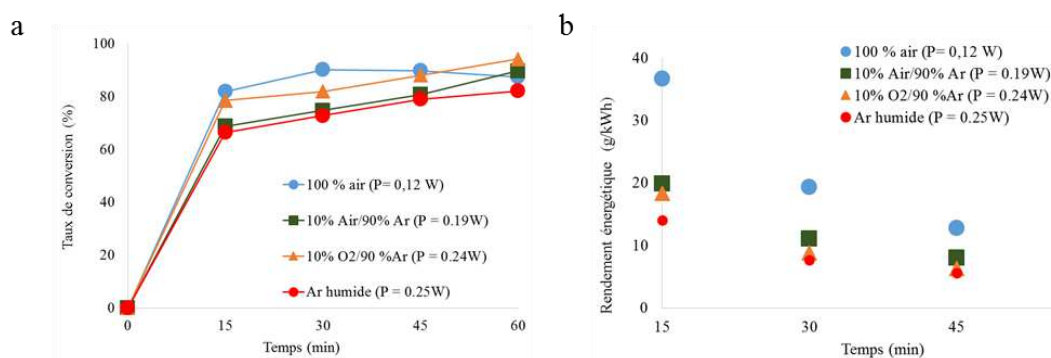


Figure IV. 10. a) Taux de conversion et b) rendements énergétiques du traitement de l'ésoméprazole avec différentes compositions de gaz injecté calculés à l'aide de la HRMS. Distance surface liquide-électrode : 5 mm ;  $C_0= 33 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $V= 40 \text{ mL}$ ;  $f= 500 \text{ Hz}$ .

Les taux de conversion retrouvés pour chaque composition de gaz injecté, à un temps de traitement de 60 minutes se rapprochent. Le taux de conversion le plus élevé (94%), est retrouvé pour un mélange de gaz 10%  $\text{O}_2$ +90% Ar. Le rendement énergétique est atteint pour un maximum de  $37 \text{ g.kWh}^{-1}$  à 15 minutes de traitement pour un mélange de gaz de 100 % air. Il est le plus élevé compte tenu de la faible puissance consommée par le traitement avec un mélange de 100 sccm d'air. On remarque aussi l'effet de l'humidité du gaz d'argon sur le traitement de la solution d'ésoméprazole. Avec un gaz de 100% argon humide nous avons une dégradation de l'ésoméprazole, on atteint un taux de conversion de 82% à 60 minutes de traitement et un rendement énergétique maximal de  $14 \text{ g.kWh}^{-1}$ . Dans le chapitre III du manuscrit, nous avons montré qu'avec un débit d'argon nous avons la formation de radicaux  $\text{OH}^\bullet$  qui ne semble pas suffisante et/ou efficace à elle seule pour la dégradation du paracétamol. Cependant avec l'humidité du gaz, les molécules d'eau injectée directement dans le plasma se



dissocient dans la phase gazeuse et produisent plus de radicaux oxydants tels que HO•, HO<sub>2</sub>• et O• (43) par les réactions suivantes :



L'humidité du gaz n'a eu d'influence que sur l'argon, et n'a apporté aucune différence avec les autres gaz c'est pour cette raison que les résultats avec les autres gaz humides n'ont pas été présentés.

Le tableau IV.6 permet d'observer entre autre les caractéristiques physicochimiques du liquide après traitement par PNT, nous avons mesuré le pH, la conductivité, les concentrations en nitrites, nitrates, et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de la solution après chaque traitement.

Tableau IV. 6. Caractéristiques physicochimiques de la solution d'ésoméprazole à t= 0 min et traitée après 60 minutes en fonction du gaz injecté en mode alternatif. Distance surface liquide-électrode : 5 mm ; V= 40 mL; f= 500 Hz ; Débit de gaz 100 sccm.

Condition opératoires	HT (kV)	P (W)	pH	Conductivité (μs.cm <sup>-1</sup> )	[NO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> mg.L <sup>-1</sup>	[NO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> mg.L <sup>-1</sup>	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] mg.L <sup>-1</sup>
A t=0 min	0	0	8,2	4,87	1,3	0	0
Solution traitée avec 100% air	10,8	0,12	6,8	36,75	9,3	0,46	2
Solution traitée avec 10% air+ 90% Ar	7,2	0,41	4	45,13	11,08	1,18	7,2
Solution traitée avec 10% O <sub>2</sub> + 90% Ar	8	0,57	4,8	42,04	0	0	18,3
Solution traitée avec Ar humide	7,6	0,27	8	76,2	1,3	1,58	16,8

On constate que le traitement par PNT conduit avec tous les mélanges injectés à une acidification de la solution probablement due à la formation des acides carboxyliques issus de la dégradation de l'ésoméprazole mais également d'autres espèces à pouvoir acide telles que

les acides nitriques et/ou la formation d'autres espèces soufrées. Le pH de la solution traitée avec argon pur est beaucoup moins acide que les autres solutions.

Nous remarquons une augmentation de la conductivité électrique de la solution lors du traitement. Cette augmentation est due probablement à la production de plus d'espèces ioniques en solution. La conductivité électrique obtenue avec les mélanges contenant de l'argon est beaucoup plus élevée que celle avec 100 sccm d'air. En revanche, le taux de conversion obtenu avec ce dernier après 60 min de traitement est plus faible.

La concentration des nitrites et nitrates en solution avec le mélange 10% O<sub>2</sub>+ 90% Ar et le mélange d'argon humide est négligeable. Cela confirme bien que la génération des nitrates et des nitrites ne dépend pas de la dégradation de l'ésoméprazole mais bien de la dissociation de N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> présents dans les molécules d'air, comme nous l'avons démontré lors du chapitre III. Par ailleurs, la concentration des ions nitrites est inférieure à celle des ions nitrates en solution. Cela confirme l'oxydation quasi-totale des ions nitrites en ions nitrates.

Les produits de dégradation de la solution d'ésoméprazole traitée avec les différents gaz contenant de l'azote ont été analysés par HRMS. Les produits retrouvés avec chaque gaz sont représentés sur les annexes 3 et 4. Le tableau IV.7 présente le nombre de produits de dégradation retrouvé pour la solution d'ésoméprazole avec différents gaz injectés.

Tableau IV. 7. Comparaison entre les différents produits de dégradation de la solution d'ésoméprazole traitée en fonction du gaz injecté.

Composition du gaz	Nombre de produits	Nombre d'acide carboxyliques	Nombre de produits oxydés	Nombre de produits soufrés	Nombre de produits en commun avec le traitement 100 sccm d'air
100 % air	66	4	28	38	/
10 % air + 90% Ar	34	1 L'acide Malonique	18	16	7
10 % O <sub>2</sub> + 90 % Ar	55	1 L'acide Succinique	27	28	14

D'après le tableau IV.7, le nombre de produits de dégradation de l'ésoméprazole dépend fortement de la composition du gaz injecté. Seul un acide a été retrouvé pour les traitements contenant de l'argon. Nous remarquons aussi que le nombre de produits de dégradation soufrés

et oxydés (présentés en annexe) est très important ce qui explique la baisse du pH retrouvée précédemment avec les mélanges 100% d'air, 10% air+90% Ar, 10% O<sub>2</sub>+90% Ar.

#### IV.2.2. Influence de la nature de l'eau

Afin d'observer le comportement du traitement de l'ésoméprazole en fonction de la nature de l'eau, nous avons choisi de travailler avec l'eau du robinet. Rappelons que les solutions analysées lors des expériences présentées précédemment ont été préparées avec une eau pure.

La solution à analyser est une solution d'ésoméprazole initialement à 33 mg.L<sup>-1</sup>, traitée par plasma non thermique avec un mode d'alimentation alternatif et les mêmes conditions opératoires que celle utilisées précédemment à l'exception de la tension de travail qui a été fixée à 13,6 kV de manière à travailler en régime streamer. La figure IV.11, présente les spectres d'absorption UV de la solution d'ésoméprazole traitée avec un débit de 100 sccm d'air pour différentes durées de traitement.

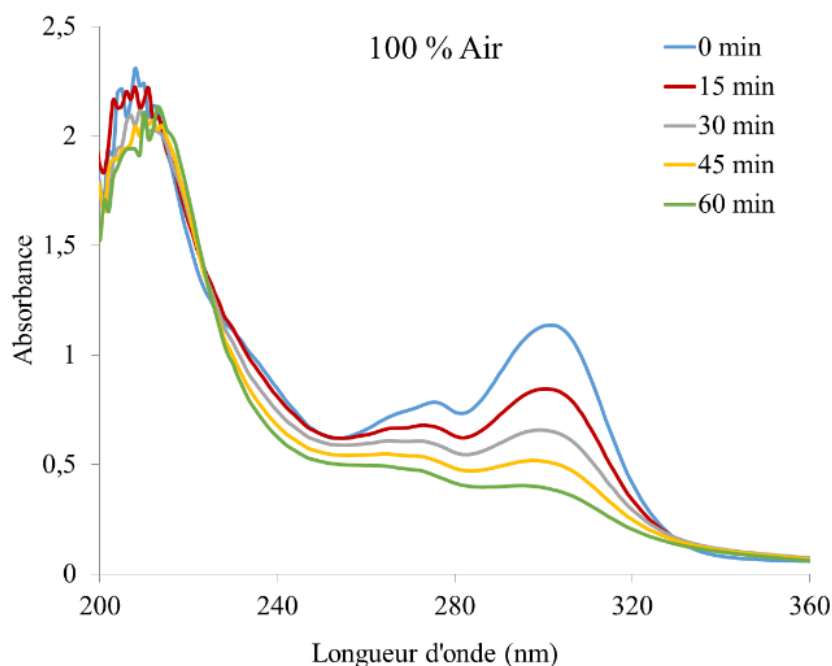


Figure IV. 11. Spectre d'absorption UV de la solution d'ésoméprazole préparée avec l'eau du robinet pour différents temps de traitement en mode alternatif. Distance surface liquide-électrode 5 mm ; f= 500 KHz ; V=40 mL, C<sub>0</sub>= 33 mg.L<sup>-1</sup>, 100% air U= 13,8 kV

D'après le spectre d'absorption UV de la figure ci-dessus, nous observons une dégradation de l'ésoméprazole pour différents temps de traitement. La nature de l'eau utilisée n'influe pas sur la zone d'absorption UV de l'ésoméprazole.

La nature de l'eau utilisée joue un rôle sur la tension appliquée, de ce fait sur la décomposition de l'ésoméprazole en solution. La figure IV.12, présente l'évolution du taux de conversion et du rendement énergétique en fonction de la durée de traitement évalués à partir des mesures de concentration en spectroscopie d'absorption UV. Ces valeurs ont été calculées à l'aide des spectres d'absorption UV de l'ésoméprazole. L'eau du robinet étant trop polluée, il est impossible de quantifier l'ésoméprazole préparée avec l'eau du robinet par la HRMS.

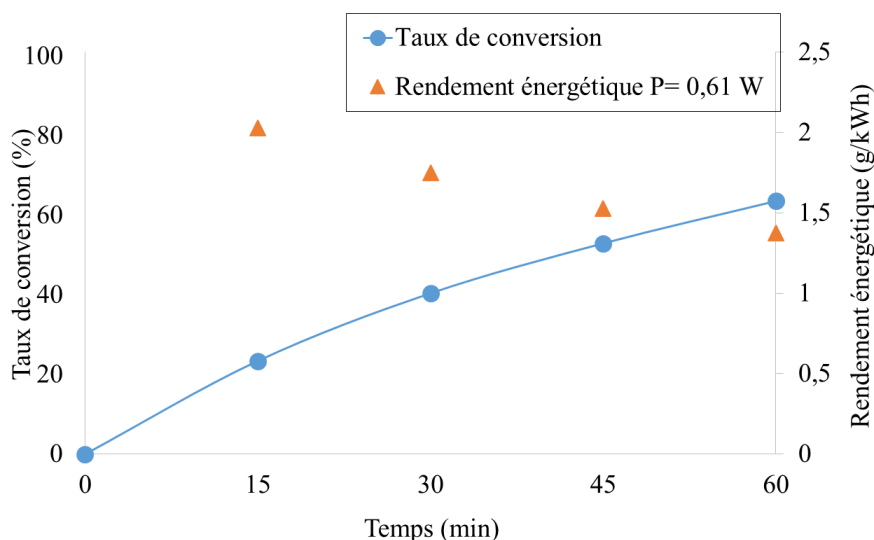


Figure IV. 12. Taux de conversion de l'ésoméprazole et son rendement énergétique en fonction du temps. Distance surface liquide-électrode 5 mm ;  $f= 500$  KHz ;  $V=40$  mL,  $C_0= 33$  mg.L<sup>-1</sup>, 100% air  $U_{pp}= 13,8$  kV.

D'après la figure IV.12, les résultats montrent que le taux de conversion augmente avec la durée du traitement, un taux de conversion de 64 % est atteint pour une durée de traitement de 60 min. Le meilleur rendement énergétique est atteint dès le début du traitement (1,8 g.kWh<sup>-1</sup>). Il est faible pour une solution d'ésoméprazole préparée avec une eau du robinet. Ce faible rendement énergétique est dû aux paramètres électriques utilisés qui induisent une plus forte consommation de puissance de 0,61 W comparé à l'eau pure qui est de 0,12 W.

Des analyses physicochimiques de la solution traitée ont été effectuées afin de mesurer les concentrations en nitrites et nitrates retrouvés sur le spectre d'absorbance UV de la figure IV.12. Le tableau IV.8, représente un résumé de l'évolution de ces mesures.

Tableau IV. 8. Caractéristiques physicochimiques de la solution d'ésoméprazole traitée en eau pure et eau du robinet avec un signal HT alternatif. Distance surface liquide-électrode : 5 mm ; V= 40 mL; f= 500 Hz ; 100% air.

Solutions	U <sub>pp</sub> (kV)	P (W)	pH	Conductivité ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ )	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (mg.L <sup>-1</sup> )	[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] (mg.L <sup>-1</sup> )	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg.L <sup>-1</sup> )
A t= 0 min solution avec eau pure	0	0	8,2	28,9	4,4	0	0
Solution avec eau pure après 60 min	10,8	0,12	6,8	44,5	10,19	0,16	1,4
A t= 0 min avec eau du robinet	0	0	8,4	250,0	3,2	0	0
Solution avec eau du robinet après 60 min	13,6	0,61	8,1	326,2	4,8	0	0

On constate que le pH de la solution d'ésoméprazole en eau du robinet traité après 60 min par PNT, n'évolue que faiblement après 1h de traitement. La concentration en nitrites et nitrates sont négligeables, en revanche, la conductivité de la solution, est largement supérieure à une solution préparée avec une eau pure et traitée après 60 minutes de traitement.

### IV.2.3. Influence de l'alimentation électrique

Le troisième paramètre présenté est l'influence du type d'alimentation impulsionnel sur l'efficacité du traitement. Nous avons travaillé avec l'alimentation impulsionnelle décrite dans la partie II.1.1.2 du chapitre II, ainsi qu'avec le réacteur multi-pointes. La figure IV.13, présente la dégradation d'une solution d'ésoméprazole traitée par plasma pendant 1h. Les spectres ont été enregistrés et obtenus pour différents temps de traitement, avec les conditions expérimentales présentées dans le tableau IV.9. La distance électrode-surface du liquide a été ajustée de manière à ce que la décharge soit homogène et stable sur les 12 électrodes.

Tableau IV. 9. Paramètres opératoire du traitement d'une solution d'ésoméprazole par plasma.

Concentration (mg.L <sup>-1</sup> )	Volume (mL)	Nature de l'eau	pH	Conductivité ( $\mu\text{s.cm}^{-1}$ )	Distance électrode-surface du liquide (mm)	U <sub>pp</sub> (kV)	f (Hz)	Nature et débit de gaz (sccm)
33	40	pure	8,2	28,9	1	13,6	1000	100% air

Les conditions opératoires représentées sur le tableau IV.9, ont été fixées afin d'obtenir un régime streamer stable sur l'ensemble des pointes du réacteur.

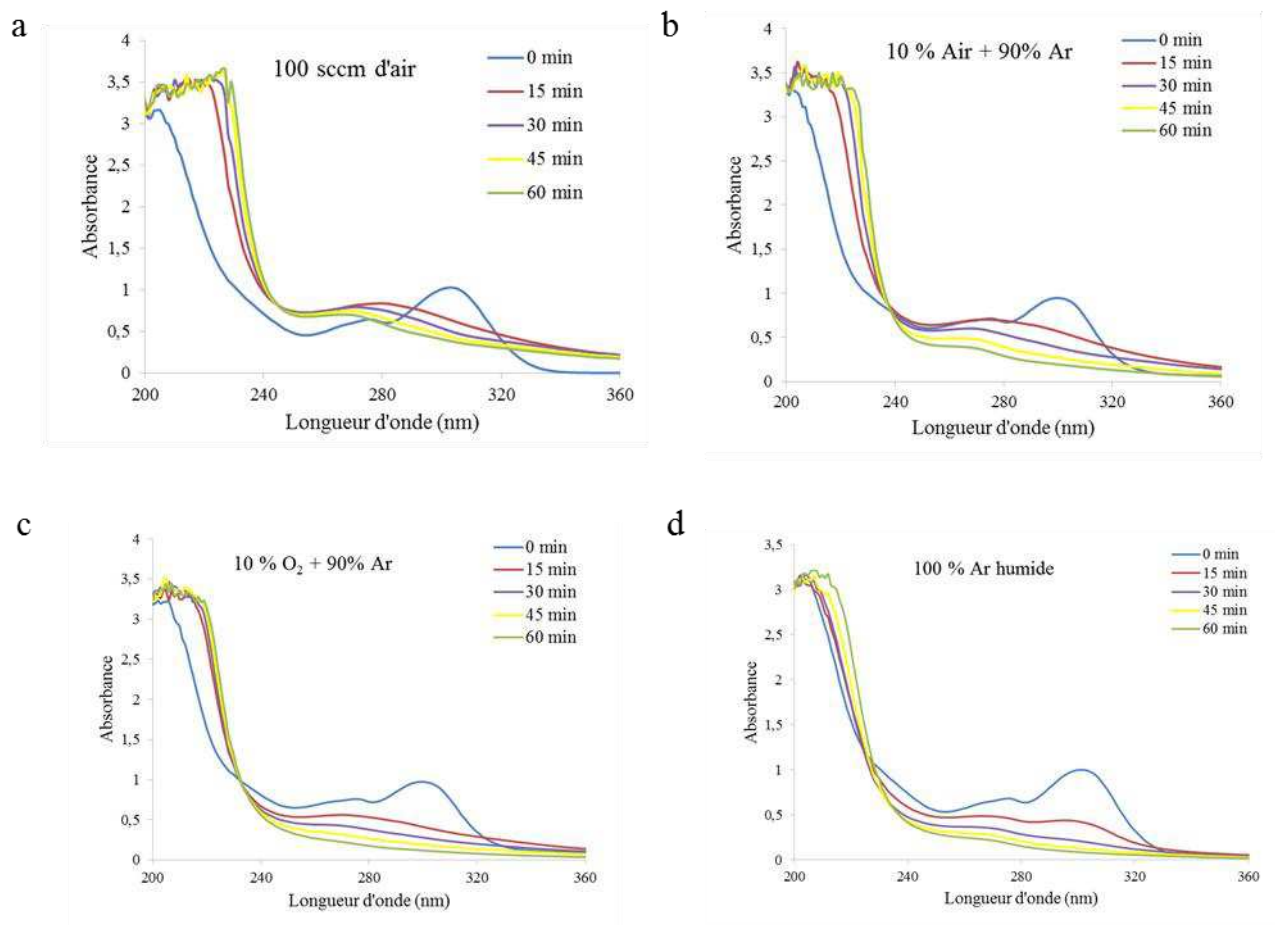


Figure IV. 13. Spectre d'absorption UV de la solution d'ésoméprazole traitée en mode impulsif pour différents temps de traitement. Distance surface liquide-électrode 1 mm ; f= 1 KHz ; V=40 mL, C<sub>0</sub>= 33 mg.L<sup>-1</sup>, a) 100% air. U= 13,8 kV, b) 10% air + 90% Ar. U= 11,4 kV, c) 10% O<sub>2</sub> + 90% Ar. U= 11,4 kV, d) Ar humide. U= 12 kV

Les spectres d'absorption UV obtenus ci-dessus montrent que l'absorption à  $\lambda= 302$  nm diminue jusqu'à atteindre une faible valeur après 60 min du traitement. Dans les mélanges gazeux contenant de l'air, une saturation de l'absorbance est observée pour des longueurs d'ondes inférieures à 240 nm. Cela pourrait s'expliquer par la présence de fortes quantités des NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et NO<sub>2</sub><sup>-</sup> en solution. Par ailleurs, on note une augmentation d'absorbance entre 240 et 280 nm, due à la formation de nouveaux composés issus de la dégradation de l'ésoméprazole.

La présence de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et NO<sub>2</sub><sup>-</sup> en forte quantité provoque encore une fois de plus une surestimation des concentrations en ésoméprazole. Les taux de conversion et rendements énergétiques sous-estimés (par spectroscopie absorption UV) à différentes durées de traitement sont présentés dans la figure IV.14. Ces résultats, même étant sous-estimés nous permettent

d'avoir une première série de résultats quant à l'utilisation du mode d'alimentation impulsif.

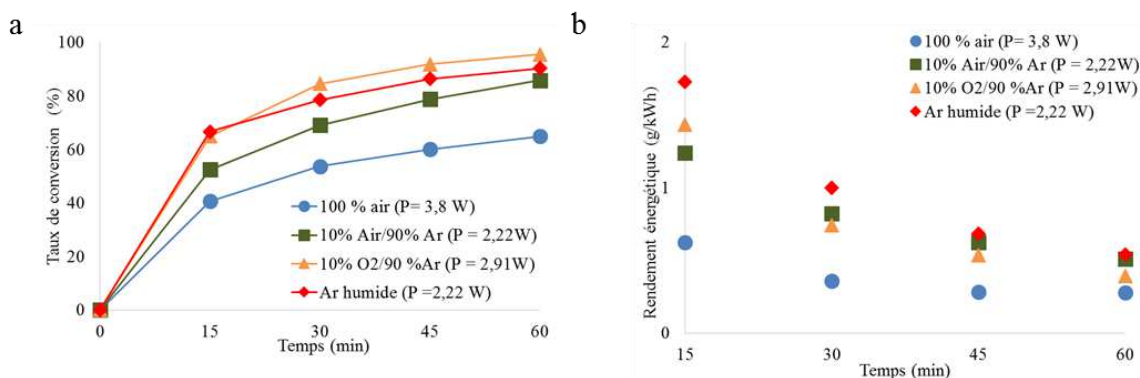


Figure IV. 14. Evolution du a) taux de conversion et b) rendement énergétique de l'ésoméprazole préparée avec un eau pure en fonction de la durée du traitement avec alimentation HT impulsif. Distance surface liquide-électrode 1 mm ; f= 1 kHz ; V=40 mL, C<sub>0</sub>= 33 mg.L<sup>-1</sup>, 100% air U= 6,8 kV, 10% air+90% Ar, U= 5,7 kV, 10% O<sub>2</sub>+90% Ar, U= 5,7 kV, Ar humide, U= 6,0 kV.

Les taux de conversion de l'ésoméprazole calculés à l'aide de la spectroscopie d'absorption UV, évoluent rapidement dès les premières minutes de traitement puis augmentent progressivement jusqu'à atteindre un palier pour les différents gaz injectés. Cela peut être expliqué par la formation d'intermédiaires de dégradation qui nécessite plus d'espèces oxydantes d'où une durée de traitement plus longue. Le meilleur taux de conversion de l'ésoméprazole après 60 min de traitement est obtenu pour le mélange gazeux 10% O<sub>2</sub>+90% Ar (même en étant sous-estimé). Cette tendance est similaire à celle retrouvée pour le traitement du paracétamol avec une HT alternative.

Avec 100 sccm d'air, le taux de conversion à 60 min de traitement est plus faible que ceux obtenus avec d'autres mélanges gazeux malgré la forte puissance consommée, qui elle aussi a été calculée par la méthode de Lissajous. On peut noter que la puissance consommée avec un débit d'air de 100 sccm est beaucoup plus importante que les autres grâce à la forte tension de travail (13,8 kV). Ce faible taux de conversion pourrait s'expliquer entre autre par la forte concentration en nitrites et nitrates. Effectivement ces dernières peuvent provoquer la destruction de l'ozone selon la réaction suivante :



En effet, si la concentration en NO<sub>x</sub> est supérieure à 0,1%, la production d'ozone devient minoritaire par rapport aux réactions de formation des NO<sub>x</sub> [47].

D'après la figure IV.14.b, les rendements énergétiques sont beaucoup plus faibles que ceux obtenus en mode alternatif. Du fait de la fréquence élevée utilisée et du front rapide de montée, les puissances consommées en mode impulsionnel sont dix fois plus élevées qu'en mode alternatif. Le meilleur rendement énergétique est obtenu pour le traitement avec un mélange d'argon humide (1,73 g.kWh<sup>-1</sup>). Le traitement en mode d'alimentation impulsionnel permet d'obtenir une bonne dégradation de l'ésoméprazole en solution aqueuse avec des rendements énergétiques compris entre 0,28 et 1,73 g/KWh et des taux de conversion atteignant près de 95%.

Le tableau IV.10, présente les mesures du pH, conductivité, concentration en nitrites et nitrates et peroxydes d'hydrogène effectuées pour une solution d'ésoméprazole en fonction des différents gaz injectés en mode impulsionnel.

Tableau IV. 10. Caractéristiques physicochimiques de la solution d'ésoméprazole préparée avec une eau pure et traitée après 60 minutes de traitement avec différents gaz injectés en mode impulsionnel.  
Distance surface liquide-électrode : 1 mm ; V= 40 mL; f= 50 Hz ; Débit de gaz 100 sccm.

Conditions opératoires	U <sub>pp</sub> (kV)	P (W)	τ(%)	pH	Conductivité (μS.cm <sup>-1</sup> )	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (mg.L <sup>-1</sup> )	[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] (mg.L <sup>-1</sup> )	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg.L <sup>-1</sup> )
A t= 0 min	-	-	-	8,2	28,9	4,4	0	0
100 % air	13,6	3,8	87,4	2,6	1208	1041	5,26	4,6
10 % air + 90% Ar	11,4	2,22	89,6	2,7	660,7	558,2	0,1	19,2
10 % O <sub>2</sub> + 90 % Ar	11,4	2,91	94,2	4,1	147,5	4,8	5,96	28,9
100 % Ar humide	12	2,22	82	3,4	200,1	1,08	0,1	> 50

D'après le tableau IV.10, après 60 min de traitement, une forte acidification de la solution est observée, due à la formation d'espèces à pouvoir acide telles que HNO<sub>3</sub> (mécanisme décrit précédemment le chapitre III) et les espèces soufrées issues de la dégradation de l'ésoméprazole en solution aqueuse. Cette acidification ne semble pas liée à une plus grande conversion de l'ésoméprazole en solution aqueuse puisque dans le mélange 10% O<sub>2</sub>+90% Ar, des taux de conversion comparables à ceux obtenus dans l'argon humide sont obtenus pour un pH final de la solution qui est moins acide.

La baisse de pH de la solution en mode impulsionnel est beaucoup plus importante que celle observée en mode d'alimentation alternatif après traitement, du fait de la différence de puissance injectée dans la décharge.



On remarque une augmentation très importante de la conductivité électrique de la solution due à une forte concentration des ions en solution causée par de fortes tensions appliquées ainsi qu'une forte fréquence.

Les résultats montrent de fortes concentrations en nitrates pour les mélanges gazeux contenant de l'azote, ce qui a aussi été observé dans la spectroscopie d'absorption UV. La concentration des nitrites et nitrates en solution avec le mélange 10% O<sub>2</sub>+90% Ar et le mélange d'argon humide est négligeable. Ces résultats montrent également que la concentration des ions nitrates obtenue en mode d'alimentation impulsionnel est largement supérieure à celle obtenue en mode d'alimentation alternatif, ceci en raison de la différence de puissance injectée dans la décharge. Plus la puissance est élevée, plus la concentration en oxydes d'azote NO<sub>x</sub> est importante.

La concentration des ions nitrites est très inférieure à celle des ions nitrates en solution. Cela est dû à une forte oxydation des ions nitrites en ions nitrates en solution.

Les puissances consommées sont beaucoup plus élevées qu'en mode alternatif à cause de la forte fréquence utilisée ainsi que des tensions appliquées qui sont beaucoup plus élevées qu'en mode alternatif. Elles dépendent de la tension appliquée ainsi que de la conductivité en solution.

### **Résumé des résultats obtenus pour les deux d'alimentations électriques**

Afin de déterminer les meilleures conditions de travail pour le traitement de l'ésoméprazole, une étude a été effectuée pour valider le meilleur régime d'alimentation pour le traitement de l'ésoméprazole en solution. Une comparaison est faite sur les taux de conversion et rendements énergétiques calculés par absorption UV pour les deux alimentations électriques. Cette comparaison a été effectuée sur une solution préparée avec de l'eau pure à une concentration de 33 mg.L<sup>-1</sup>, et traitée avec un débit d'air de 100 sccm, une fréquence de 500 Hz, et un volume de 40 mL. Les seuls paramètres qui ont été ajustés sont la tension, la fréquence, et la distance électrode-surface du liquide afin de travailler en régime streamer. Le tableau IV.11, rappelle ces différentes conditions.

Tableau IV. 11. Tensions et distances électrode-surfaces du liquide et puissances consommées utilisées au cours du traitement pour les trois différents mélanges de gaz.  $V = 40 \text{ mL}$ ;  $C_0 = 33 \text{ mg.L}^{-1}$ ; Débit de gaz  $100 \text{ sccm}$ .

<b>Le régime d'alimentation</b>	$D_{\text{électrode-surface du liquide (mm)}}$	$U_{pp}$ (KV)	<b>Puissance consommée (W)</b>
<b>Régime alternatif</b>	5	10,8	0,12
<b>Régime impulsionnel</b>	1	13,8	3,8

A une conversion de 30% (valeur choisie arbitrairement), on obtient respectivement 0,4 et 4  $\text{g.kWh}^{-1}$  en régime impulsionnel et alternatif pour le traitement d'une solution d'ésoméprazole à  $33 \text{ mg.L}^{-1}$ . La valeur du rendement énergétique de 4  $\text{g.kWh}^{-1}$  obtenue pour le régime alternatif énergétique est occasionnée par une plus faible puissance consommée.

### IV.3. Conclusion du chapitre IV

Le premier volet de ce chapitre des résultats a consisté à étudier la faisabilité de la dégradation d'un composé multi-cyclique, l'ésoméprazole, en solution à l'aide d'un réacteur plasma non thermique.

Les rendements énergétiques et les taux de conversion obtenus au cours des travaux décrits dans ce chapitre sont très concluants et se rapprochent plus de ceux retrouvés en littérature pour la dégradation d'autres résidus de médicaments tricycliques par PNT. Il apparaît que le procédé de traitement par PNT est plus efficace pour l'ésoméprazole en termes de rendements énergétique que pour le paracétamol.

Tout comme le traitement du paracétamol, l'utilisation d'un mélange d'oxygène et d'argon est préférable en termes de taux de conversion. En revanche, l'injection d'air serait plus économique et l'utilisation d'un mélange d'air et d'argon génère moins de produits soufrés et oxydés.

Le traitement de l'ésoméprazole avec une eau pure nous a permis de détecter les produits de dégradation de l'ésoméprazole, ce traitement peut être utilisé comme référence pour l'identification des produits de dégradation de l'ésoméprazole.

Enfin, dans les conditions industrielles et dans le cas de l'ésoméprazole il serait plus préférable et avantageux de travailler en mode d'alimentation alternatif. Ce mode est plus économique car

il consomme beaucoup moins d'énergie, il fournit un faible pH et de faible concentration en espèces azotées.

La difficulté retrouvée dans ce chapitre est la caractérisation des produits de dégradation de l'ésoméprazole. Effectivement, la présence des composés azotés, soufrés, et lourdement oxydés, parmi les produits de dégradation, peut engendrer certains risques pour les organismes vivants. Il est donc nécessaire de suivre le traitement de l'ésoméprazole par d'autres étapes de traitements biologiques permettant de les transformer en des espèces non toxiques. Dans les stations d'épuration, les composés soufrés réduits se transforment en sulfates par oxydation chimique, mais aussi, sous l'action d'oxydation de certaines bactéries.

# **Conclusion générale et perspectives**



## Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse a concerné l'étude et le développement d'un procédé de traitement des résidus de médicaments par réacteurs plasma non thermique.

Une première série d'expériences a consisté à faire des études sur la caractérisation physique de la décharge : l'imagerie, et la spectroscopie d'émission optique (SEO), ainsi que pour la détermination des températures rotationnelles du plasma. Une première étude a conduit au choix d'une électrode HT de diamètre interne de 0.4 mm. Trois types de décharges ont été obtenus en régime alternatif ; couronne, streamer, et spark. Le régime couronne obtenu à de faibles tensions, se caractérise par une décharge qui se concentre uniquement sur la pointe de l'aiguille. A une tension moyenne la décharge est filamentaire avec plusieurs micro-décharges, nous l'avons nommé comme étant le régime streamer. Enfin, avec une tension beaucoup plus élevée, on atteint le régime appelé spark. Le régime spark, se caractérise par un canal intensément lumineux. Avec ce régime, la puissance dissipée est beaucoup plus grande, ce qui entraîne une très forte évaporation de la solution à traiter et un dysfonctionnement au niveau du réacteur. Finalement, nous avons opté pour l'utilisation du régime streamer pour le traitement de deux molécules par procédés de PNT. Ce régime de décharge est plus stable, plus facile à contrôler et ne provoque aucun dysfonctionnement dans le réacteur de traitement.

Des taux de conversion et rendements énergétiques du traitement du paracétamol ont été étudiés dans un premier temps en réacteur multi-pointes. Les analyses HRMS de la solution traitée à différentes durées de traitement ont indiquées une liste de 30 produits de dégradation a été établie. On retrouve principalement des acides carboxyliques pouvant être neutralisés à l'aide d'une base ainsi que d'autres produits azotés. La provenance des acides carboxyliques issue de la rupture a été montrée à l'aide de nombreuses méthodes chimiques comme HPLC/MS, MS<sup>(2)</sup>, et de différents marquages de paracétamol. Des composés azotés parmi les produits de dégradation peuvent être éliminés par d'autres étapes de traitements biologiques en stations d'épuration (dénitrification) permettant de les transformer en des espèces beaucoup moins toxiques.

L'influence de plusieurs paramètres sur l'efficacité du traitement nous ont permis de démontrer que l'efficacité du procédé dépendait fortement de la concentration en polluant ainsi que de la composition du gaz injecté. La nature du gaz injecté joue un rôle sur la dégradation du paracétamol. Il a été trouvé que la présence d'une atmosphère oxydante était nécessaire à la dégradation du paracétamol. L'utilisation d'un mélange d'oxygène et d'argon est préférable en termes de taux de conversion. En revanche l'utilisation d'un débit d'air serait plus économique. Concernant le débit du gaz injecté, travailler à un débit de 100 sccm plus forts débits permettrait une meilleure dégradation du polluant, ce qui favorise une diffusion plus rapide des espèces oxydante.

Une distance électrode-surface du liquide optimale de 5 mm a été retrouvée pour nos traitements, le régime de décharge est maintenu stable et les espèces oxydantes sont diffusées afin de réagir avec le paracétamol. A une distance de 7 mm par exemple, la tension appliquée est plus importante pour générer le régime streamer, mais les espèces produites le sont moins. Par ailleurs, à une distance de 3 mm il est difficile de maintenir le régime de décharge couronne ou streamer, car cela augmente le risque du passage au régime spark et de l'endommagement du diélectrique ou des électrodes HT.

De faibles fréquences sont préférables afin de maintenir le régime de décharge streamer. Pour les tensions utilisées, il est mieux de travailler à plus forte tension tout en maintenant le régime streamer, car le procédé de traitement est plus efficace, mais à de plus faibles tension, cela permettrait de limiter la puissance consommée et de généré un procédé plus économique.

Dans un deuxième temps nous avons testé un second réacteur, le réacteur post décharge, afin d'étudier l'influence de ces espèces réactives oxydantes et plus particulièrement celle de l'ozone sur la dégradation de la solution de paracétamol, placée en aval de la décharge. Celui-ci présente de meilleurs résultats en termes de taux de conversion et de rendements énergétiques que le réacteur multi-pointes. Il est meilleur de travailler à de faibles débits, puisque la concentration d'ozone est nettement plus forte, et le temps de contact entre les espèces et la solution de paracétamol est plus important.

En revanche, la quantité des produits de dégradation est beaucoup plus élevée et leurs formules beaucoup plus lourdes, ce qui engendrait des coûts plus élevés pour leur élimination en station d'épuration contrairement aux produits de dégradation obtenus par réacteurs multi-pointes qui eux sont moins lourds.

Enfin, l'étude de la faisabilité de la dégradation d'un composé multi-cyclique, l'ésoméprazole, a été étudiée à l'aide du réacteur multi-pointes.

Les rendements énergétiques et les taux de conversion retrouvés sont en accord avec ceux retrouvés en littérature pour la dégradation de composés multi-cycliques. Il apparaît que le procédé de traitement par PNT est plus efficace pour l'ésoméprazole en termes de rendements énergétique que le paracétamol.

Tout comme le paracétamol, l'utilisation d'un mélange d'oxygène et d'argon est préférable en termes de taux de conversion. En revanche l'utilisation d'un débit d'air serait plus économique et l'utilisation d'un mélange d'air et d'argon génère moins de produits soufrés et oxydés.

L'utilisation d'un mode d'alimentation électrique impulsionnel génère un pH très acide et des concentrations élevées en nitrites et nitrates en solution. Dans les conditions industrielles, il serait plus préférable et avantageux de travailler en mode d'alimentation alternatif. Ce régime est plus économique car il consomme beaucoup moins d'énergie, il fournit un faible pH et de faible concentration en espèces azotées.

Le traitement de l'ésoméprazole nous a permis de détecter les produits de dégradation de l'ésoméprazole, dont la difficulté est la présence des composés azotés, soufrés, et lourdement oxydés, qui peut engendrer certains risques pour les organismes vivants. Il est alors obligatoire de suivre ce traitement par d'autres étapes de traitements biologiques en stations d'épuration en les transformant en sulfates par oxydation chimique, mais aussi, sous l'action d'oxydation de certaines bactéries.

Bien que plusieurs aspects puissent être améliorés, le procédé par PNT développé est un point de départ pour beaucoup d'autres perspectives envisagées à l'avenir.

Les points d'amélioration et les perspectives à venir pourraient être les suivants :

- L'utilisation d'électrodes planes permettrait d'obtenir une interface décharge-surface du liquide plus importante, les radicaux créés seront mieux répartis spatialement ;
- L'utilisation de l'alimentation en régime impulsionnel pour la dégradation du paracétamol donnerait des résultats beaucoup plus concluants en termes de rendements énergétiques et se rapprochant mieux de la littérature.
- Le développement d'un réacteur avec une solution en écoulement s'insère dans les prochaines perspectives de l'équipe, ainsi que le couplage du procédé plasma PNT avec la catalyse.



- Une étude approfondie est nécessaire pour confirmer la présence de chaque produit de dégradation de l'éoméprazole, et de comprendre le mécanisme de formation de chacun.

Le travail effectué durant cette thèse de doctorat a permis d'obtenir des résultats concluants, sur l'efficacité du procédé. Les perspectives dégagées devront être poursuivie par la suite afin de permettre d'apporter plus d'amélioration au procédé.

# **Références bibliographiques**



## Références bibliographiques

- [1] « [http://ecoledeleau.eau-artois-picardie.fr/spip.php?page=article-imprim&id\\_article=68](http://ecoledeleau.eau-artois-picardie.fr/spip.php?page=article-imprim&id_article=68) ». .
- [2] N. Bolong, A. F. Ismail, M. R. Salim, et T. Matsuura, « A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal », *Desalination*, vol. 239, n° 1-3, p. 229-246, avr. 2009.
- [3] E. Estévez, M. C. Cabrera, J. R. Fernández-Vera, A. Molina-Díaz, J. Robles-Molina, et M. P. Palacios-Díaz, « Temporal evolution of emerging contaminants, priority substances and heavy metals most frequently detected in reclaimed water and groundwater in a volcanic aquifer », 2013.
- [4] S. Esplugas, D. M. Bila, L. G. T. Krause, et M. Dezotti, « Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents », *J. Hazard. Mater.*, vol. 149, n° 3, p. 631-642, nov. 2007.
- [5] M. Petrovic, « Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water », *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 22, n° 10, p. 685-696, nov. 2003.
- [6] M. Chen, K. Ohman, C. Metcalfe, M. G. Ikonomou, P. L. Amartya, et J. Wilson, « Pharmaceuticals and endocrine disruptors in wastewater treatment effluents and in the water supply system of Calgary, Alberta, Canada », *Water Qual. Res. J. Can.*, vol. 41, n° 4, p. 351-364, 2006.
- [7] Y. Luo *et al.*, « A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment », *Sci. Total Environ.*, vol. 473-474, p. 619-641, mars 2014.
- [8] T. Christiana, R. J. Schneidera, H. A. Färberb, D. Skutlarekb, M. T. Meyerc, H. E. Goldbacha, *Determination of antibiotic residues in manure, soil, and surface waters. In: 3rd International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemicals in Water; Institute for Hygiene and Public Health, University of Bonn, 2003.* .
- [9] « <http://www.normandata.eu/> [consulté le 26/02/2017] ». .
- [10] « <http://www.afbiodiversite.fr/fr/lagence-francaise-pour-la-biodiversite> [consulté le 16/04/2015]. » .
- [11] « <http://projetamperes.cemagref.fr/le-projet-xxx.html> [consulté le 26/02/2015] ». .
- [12] « <http://www.ecotoxicologie.fr/medicaments.php> [consulté le 14/03/2015] ». .
- [13] « [https://www.sciencesetavenir.fr/nature-environnement/7-choses-a-savoir-sur-la-presence-de-medicaments-dans-l-eau\\_14568](https://www.sciencesetavenir.fr/nature-environnement/7-choses-a-savoir-sur-la-presence-de-medicaments-dans-l-eau_14568) [ » . .
- [14] V. Naddeo, V. Belgiorno, D. Ricco, et D. Kassinos, « Degradation of diclofenac during sonolysis, ozonation and their simultaneous application », *Ultrason. Sonochem.*, vol. 16, n° 6, p. 790-794, août 2009.
- [15] D. Vogna, R. Marotta, A. Napolitano, R. Andreozzi, et M. d'Ischia, « Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and ozone », *Water Res.*, vol. 38, n° 2, p. 414-422, janv. 2004.
- [16] D. Nasuhoglu, A. Rodayan, D. Berk, et V. Yargeau, « Removal of the antibiotic levofloxacin (LEVO) in water by ozonation and TiO<sub>2</sub> photocatalysis », *Chem. Eng. J.*, vol. 189-190, p. 41-48, mai 2012.
- [17] R. Andreozzi, V. Caprio, R. Marotta, et D. Vogna, « Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV system », *Water Res.*, vol. 37, n° 5, p. 993-1004, 2003.

- [18] I. Arslan-Alaton et S. Dogruel, « Pre-treatment of penicillin formulation effluent by advanced oxidation processes », *J. Hazard. Mater.*, vol. 112, n° 1-2, p. 105-113, août 2004.
- [19] Olivier Chedeville, Arnaud Di Giusto, Sandrine Delpoux, et Benoît Cagnon, « Oxidation of pharmaceutical compounds by ozonation and ozone/activated carbon coupling: a kinetic approach », *Desalination Water Treat.*, vol. 57, n° 40, p. 18956-18963, 2016.
- [20] R. Andreatti, M. Canterino, R. Marotta, et N. Paxeus, « Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin », *J. Hazard. Mater.*, vol. 122, n° 3, p. 243-250, juill. 2005.
- [21] I. A. Alaton, S. Dogruel, E. Baykal, et G. Gerone, « Combined chemical and biological oxidation of penicillin formulation effluent », *J. Environ. Manage.*, vol. 73, n° 2, p. 155-163, nov. 2004.
- [22] M. Skoumal *et al.*, « Mineralization of paracetamol by ozonation catalyzed with Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and UVA light », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 66, n° 3-4, p. 228-240, juill. 2006.
- [23] R. Andreatti *et al.*, « Effects of advanced oxidation processes (AOPs) on the toxicity of a mixture of pharmaceuticals », *Water Sci. Technol.*, vol. 50, n° 5, p. 23–28, 2004.
- [24] L. A. Pérez-Estrada *et al.*, « Decomposition of diclofenac by solar driven photocatalysis at pilot plant scale », *Catal. Today*, vol. 101, n° 3-4, p. 219-226, avr. 2005.
- [25] N. Jallouli, K. Elghniji, H. Trabelsi, et M. Ksibi, « Photocatalytic degradation of paracetamol on TiO<sub>2</sub> nanoparticles and TiO<sub>2</sub>/cellulosic fiber under UV and sunlight irradiation », *Arab. J. Chem.*, vol. 10, p. S3640-S3645, mai 2017.
- [26] S. Baig, P. Mouchet, « Oxydation et réduction appliqués au traitement de l'eau. », *Techniques de l'ingénieur*. 10 février 2010.
- [27] E. Moctezuma, E. Leyva, C. A. Aguilar, R. A. Luna, et C. Montalvo, « Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism », *J. Hazard. Mater.*, vol. 243, p. 130-138, déc. 2012.
- [28] L. Yang, L. E. Yu, et M. B. Ray, « Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO<sub>2</sub> photocatalysis », *Water Res.*, vol. 42, n° 13, p. 3480-3488, juill. 2008.
- [29] R. A. Palominos, M. A. Mondaca, A. Giraldo, G. Peñuela, M. Pérez-Moya, et H. D. Mansilla, « Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO<sub>2</sub> and ZnO suspensions », *Catal. Today*, vol. 144, n° 1-2, p. 100-105, juin 2009.
- [30] S.H. Fan et S.H. Fan, Y. Shen, L.P. Chen, X.L. Gu, Y.G. Li et Z.B. Shi, Chi, « Photocatalytic degradation of cefradine in water over immobilized TiO<sub>2</sub> catalyst in continuous-flow reactor », *J Catal*, vol. 23, n° 2, p. 109–112, 2002.
- [31] T. A. Ternes *et al.*, « Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? », *Water Res.*, vol. 37, n° 8, p. 1976–1982, 2003.
- [32] M. M. Huber, S. Canonica, G.-Y. Park, et U. von Gunten, « Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Processes », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, n° 5, p. 1016-1024, mars 2003.
- [33] C. A. Lutterbeck, M. L. Wilde, E. Baginska, C. Leder, Ê. L. Machado, et K. Kümmerer, « Degradation of 5-FU by means of advanced (photo)oxidation processes: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/TiO<sub>2</sub> — Comparison of transformation products, ready biodegradability and toxicity », *Sci. Total Environ.*, vol. 527-528, p. 232-245, sept. 2015.
- [34] L. A. Pérez-Estrada *et al.*, « Photo-Fenton Degradation of Diclofenac: Identification of Main Intermediates and Degradation Pathway », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, n° 21, p. 8300-8306, nov. 2005.
- [35] M. Ravina, L. Campanella, et J. Kiwi, « Accelerated mineralization of the drug Diclofenac via Fenton reactions in a concentric photo-reactor », *Water Res*, vol. 36, n° 14, p. 3553–3560, 2002.

- [36] I. Arslan-Alaton et F. Gurses, « Photo-Fenton-like and photo-fenton-like oxidation of Procaine Penicillin G formulation effluent », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 165, n° 1-3, p. 165-175, juill. 2004.
- [37] A. S. Giri et A. K. Golder, « Decomposition of drug mixture in Fenton and photo-Fenton processes: Comparison to singly treatment, evolution of inorganic ions and toxicity assay », *Chemosphere*, vol. 127, p. 254-261, mai 2015.
- [38] L. V. de S. Santos, A. M. Meireles, et L. C. Lange, « Degradation of antibiotics norfloxacin by Fenton, UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> », *J. Environ. Manage.*, vol. 154, p. 8-12, mai 2015.
- [39] Y. J. Jung, W. G. Kim, Y. Yoon, J.-W. Kang, Y. M. Hong, et H. W. Kim, « Removal of amoxicillin by UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes », *Sci. Total Environ.*, vol. 420, p. 160-167, mars 2012.
- [40] D. Vogna, R. Marotta, R. Andreatti, A. Napolitano, et M. d'Ischia, « Kinetic and chemical assessment of the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of antiepileptic drug carbamazepine », *Chemosphere*, vol. 54, n° 4, p. 497-505, janv. 2004.
- [41] E. Brillas *et al.*, « Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode », *Chemosphere*, vol. 58, n° 4, p. 399-406, janv. 2005.
- [42] T. González, J. R. Domínguez, P. Palo, J. Sánchez-Martín, et E. M. Cuerda-Correa, « Development and optimization of the BDD-electrochemical oxidation of the antibiotic trimethoprim in aqueous solution », *Desalination*, vol. 280, n° 1-3, p. 197-202, oct. 2011.
- [43] M. S. Yahya, N. Oturan, K. El Kacemi, M. El Karbane, C. T. Aravindakumar, et M. A. Oturan, « Oxidative degradation study on antimicrobial agent ciprofloxacin by electro-fenton process: Kinetics and oxidation products », *Chemosphere*, vol. 117, p. 447-454, déc. 2014.
- [44] S. Adityosulindro, L. Barthe, K. González-Labrada, U. J. Jáuregui Haza, H. Delmas, et C. Julcour, « Sonolysis and sono-Fenton oxidation for removal of ibuprofen in (waste)water », *Ultrason. Sonochem.*, vol. 39, p. 889-896, nov. 2017.
- [45] A. Ziyilan-Yavas, Y. Mizukoshi, Y. Maeda, et N. H. Ince, « Supporting of pristine TiO<sub>2</sub> with noble metals to enhance the oxidation and mineralization of paracetamol by sonolysis and sonophotolysis », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 172-173, p. 7-17, août 2015.
- [46] C. A. Martínez-Huitle et S. Ferro, « Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes », *Chem Soc Rev*, vol. 35, n° 12, p. 1324-1340, 2006.
- [47] M. Magureanu, N. B. Mandache, et V. I. Parvulescu, « Degradation of pharmaceutical compounds in water by non-thermal plasma treatment », *Water Res.*, vol. 81, p. 124-136, sept. 2015.
- [48] I. Panorel, S. Preis, I. Kornev, H. Hatakka, et M. Louhi-Kultanen, « Oxidation of Aqueous Paracetamol by Pulsed Corona Discharge », *Ozone Sci. Eng.*, vol. 35, n° 2, p. 116-124, mars 2013.
- [49] Y. Baloul, O. Aubry, H. Rabat, et D. Hong, « Preliminary study of a non-thermal plasma for the paracetamol residue in water », *IJPEST*, vol. 10, n° 2, p. 102-107, 2016.
- [50] Y. Baloul, O. Aubry, H. Rabat, C. Colas, B. Maunit, et D. Hong, « Paracetamol degradation in aqueous solution by non-thermal plasma », *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 79, n° 3, p. 30802, sept. 2017.
- [51] D. Dobrin, C. Bradu, M. Magureanu, N. B. Mandache, et V. I. Parvulescu, « Degradation of diclofenac in water using a pulsed corona discharge », *Chem. Eng. J.*, vol. 234, p. 389-396, déc. 2013.

- [52] Y. Liu, S. Mei, D. Iya-Sou, S. Cavadias, et S. Ognier, « Carbamazepine removal from water by dielectric barrier discharge: Comparison of ex situ and in situ discharge on water », *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 56, p. 10-18, juin 2012.
- [53] H. Krause, B. Schweiger, E. Prinz, J. Kim, et U. Steinfeld, « Degradation of persistent pharmaceuticals in aqueous solutions by a positive dielectric barrier discharge treatment », *J. Electrostat.*, vol. 69, n° 4, p. 333-338, août 2011.
- [54] M. Magureanu *et al.*, « Degradation of antibiotics in water by non-thermal plasma treatment », *Water Res.*, vol. 45, n° 11, p. 3407-3416, mai 2011.
- [55] I. Panorel, S. Preis, I. Kornev, H. Hatakka, et M. Louhi-Kultanen, « Oxidation of aqueous pharmaceuticals by pulsed corona discharge », *Environ. Technol.*, vol. 34, n° 7, p. 923-930, avr. 2013.
- [56] S.-P. Rong, Y.-B. Sun, et Z.-H. Zhao, « Degradation of sulfadiazine antibiotics by water falling film dielectric barrier discharge », *Chin. Chem. Lett.*, vol. 25, n° 1, p. 187-192, janv. 2014.
- [57] S. Rong et Y. Sun, « Wetted-wall corona discharge induced degradation of sulfadiazine antibiotics in aqueous solution », *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 89, n° 9, p. 1351-1359, sept. 2014.
- [58] M. Magureanu, D. Dobrin, N. B. Mandache, C. Bradu, A. Medvedovici, et V. I. Parvulescu, « The Mechanism of Plasma Destruction of Enalapril and Related Metabolites in Water », *Plasma Process. Polym.*, vol. 10, n° 5, p. 459-468, mai 2013.
- [59] M. Magureanu, D. Piroi, N. B. Mandache, V. David, A. Medvedovici, et V. I. Parvulescu, « Degradation of pharmaceutical compound pentoxifylline in water by non-thermal plasma treatment », *Water Res.*, vol. 44, n° 11, p. 3445-3453, juin 2010.
- [60] D. Moussa et J.-L. Brisset, « Disposal of spent tributylphosphate by gliding arc plasma », *J. Hazard. Mater.*, vol. 102, n° 2-3, p. 189-200, août 2003.
- [61] E. B. Tsagou-Sobze, D. Moussa, A. Doubla, E. Hnatiuc, et J.-L. Brisset, « Gliding discharge-induced oxidation of a toxic alkaloid », *J. Hazard. Mater.*, vol. 152, n° 1, p. 446-449, mars 2008.
- [62] F. ABDELMALEK, S. GHARBI, A. ADDOU, et J. BRISSET, « Dégradation de colorants et de rejets industriels par plasma non thermique de type Glidarc ».
- [63] G. Chen, M. Zhou, S. Chen, et W. Chen, « The different effects of oxygen and air DBD plasma byproducts on the degradation of methyl violet 5BN », *J. Hazard. Mater.*, vol. 172, n° 2-3, p. 786-791, déc. 2009.
- [64] D. He, Y. Sun, S. Li, et J. Feng, « Decomposition of tetracycline in aqueous solution by corona discharge plasma combined with a Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> nanocatalyst: Degradation of tetracycline by plasma-catalyst », *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 90, n° 12, p. 2249-2256, déc. 2015.
- [65] W.-T. Shin, S. Yiacoumi, C. Tsouris, et S. Dai, « A Pulseless Corona-Discharge Process for the Oxidation of Organic Compounds in Water », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, n° 11, p. 4408-4414, nov. 2000.
- [66] M. Sato, T. Tokutake, T. Ohshima, et A. T. Sugiarto, « Aqueous Phenol Decomposition by Pulsed Discharges on the Water Surface », *IEEE Trans. Ind. Appl.*, vol. 44, n° 5, p. 1397-1402, sept. 2008.
- [67] J. Zeng, B. Yang, X. Wang, Z. Li, X. Zhang, et L. Lei, « Degradation of pharmaceutical contaminant ibuprofen in aqueous solution by cylindrical wetted-wall corona discharge », *Chem. Eng. J.*, vol. 267, p. 282-288, mai 2015.
- [68] M. Marković *et al.*, « Application of non-thermal plasma reactor and Fenton reaction for degradation of ibuprofen », *Sci. Total Environ.*, vol. 505, p. 1148-1155, févr. 2015.

- [69] R. Banaschik, P. Lukes, H. Jablonowski, M. U. Hammer, K.-D. Weltmann, et J. F. Kolb, « Potential of pulsed corona discharges generated in water for the degradation of persistent pharmaceutical residues », *Water Res.*, vol. 84, p. 127-135, nov. 2015.
- [70] G. Y. Pan, C.-L. Chen, H.-M. Chang, et J. S. Gratzl, « Studies on Ozone Bleaching. I. The Effect of PH, Temperature, Buffer Systems and Heavy Metal-Ions on Stability of Ozone in Aqueous Solution », *J. Wood Chem. Technol.*, vol. 4, n° 3, p. 367-387, sept. 1984.
- [71] B. Kasprzyk-Hordern, « Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 46, n° 4, p. 639-669, déc. 2003.
- [72] N. K. Vel Leitner, B. Delouane, B. Legube, et F. Luck, « Effects Of Catalysts During Ozonation Of Salicylic Acid, Peptides And Humic Substances In Aqueous Solution », *Ozone Sci. Eng.*, vol. 21, n° 3, p. 261-276, janv. 1999.
- [73] B. Legube et N. K. V. Leitner, « Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment », *Catal. Today*, vol. 53, n° 1, p. 61-72, 1999.
- [74] E. M. Rodríguez, G. Fernández, P. M. Alvarez, et F. J. Beltrán, « TiO<sub>2</sub> and Fe (III) photocatalytic ozonation processes of a mixture of emergent contaminants of water », *Water Res.*, vol. 46, n° 1, p. 152-166, janv. 2012.
- [75] W. G. Barb, J. H. Baxendale, P. George, et K. R. Hargrave, « Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I.—The ferrous ion reaction », *Trans Faraday Soc*, vol. 47, n° 0, p. 462-500, 1951.
- [76] J. J. Pignatello, « Dark and photoassisted iron (3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 26, n° 5, p. 944-951, 1992.
- [77] D. Mansour, F. Fourcade, I. Soutrel, D. Hauchard, N. Bellakhal, et A. Amrane, « Mineralization of synthetic and industrial pharmaceutical effluent containing trimethoprim by combining electro-Fenton and activated sludge treatment », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 53, p. 58-67, août 2015.
- [78] O. Ganzenko, N. Oturan, D. Huguenot, E. D. van Hullebusch, G. Esposito, et M. A. Oturan, « Removal of psychoactive pharmaceutical caffeine from water by electro-Fenton process using BDD anode: Effects of operating parameters on removal efficiency », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 156, p. 987-995, déc. 2015.
- [79] D. Pletcher, « Indirect Oxidations Using Electrogenerated Hydrogen Peroxide », *Acta Chem. Scand.*, vol. 53, p. 745-750, 1999.
- [80] W. Yao *et al.*, « Removal of pharmaceuticals from secondary effluents by an electro-peroxone process », *Water Res.*, vol. 88, p. 826-835, janv. 2016.
- [81] J. H. Yan, C. M. Du, X. D. Li, B. G. Cheron, M. J. Ni, et K. F. Cen, « Degradation of Phenol in Aqueous Solutions by Gas-Liquid Gliding Arc Discharges », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 26, n° 1, p. 31-41, févr. 2006.
- [82] P. Bruggeman et C. Leys, « Non-thermal plasmas in and in contact with liquids », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 42, n° 5, p. 053001, mars 2009.
- [83] B. Jiang *et al.*, « Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation », *Chem. Eng. J.*, vol. 236, p. 348-368, janv. 2014.
- [84] A. M. Anpilov *et al.*, « Pulsed high voltage electric discharge disinfection of microbially contaminated liquids », *Lett. Appl. Microbiol.*, vol. 35, n° 1, p. 90-94, 2002.
- [85] P. G. Rutberg *et al.*, « Plasma technologies of solid and liquid toxic waste disinfection », in *Pulsed Power Plasma Science, 2001. PPPS-2001. Digest of Technical Papers*, 2001, vol. 2, p. 1178-1181.
- [86] J.-S. Chang, P. A. Lawless, et T. Yamamoto, « Corona discharge processes », *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 19, n° 6, p. 1152-1166, 1991.



- [87] E. M. van Veldhuizen, Éd., *Electrical discharges for environmental purposes: fundamentals and applications*. Huntington, N.Y: Nova Science Publishers, 2000.
- [88] U. Kogelschatz, « Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. », *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 23, n° 2003.
- [89] J. M. Meek et J. D. Crggs, « Electrical breakdown of gases », Clarendon Press, Oxford, 1953.
- [90] M. Magureanu, C. Bradu, D. Piroi, N. B. Mandache, et V. Parvulescu, « Pulsed Corona Discharge for Degradation of Methylene Blue in Water », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 33, n° 1, p. 51-64, févr. 2013.
- [91] L. R. Grabowski, E. M. van Veldhuizen, A. J. M. Pemen, et W. R. Rutgers, « Corona Above Water Reactor for Systematic Study of Aqueous Phenol Degradation », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 26, n° 1, p. 3-17, févr. 2006.
- [92] Z.-H. Zhang, Z.-F. Liu, J.-F. Lu, X.-B. Shen, F.-C. Wang, et Y.-D. Wang, « The sintering mechanism in spark plasma sintering – Proof of the occurrence of spark discharge », *Scr. Mater.*, vol. 81, p. 56-59, juin 2014.
- [93] Y. Matsui, N. Takeuchi, K. Sasaki, R. Hayashi, et K. Yasuoka, « Experimental and theoretical study of acetic-acid decomposition by a pulsed dielectric-barrier plasma in a gas–liquid two-phase flow », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 20, n° 3, p. 034015, juin 2011.
- [94] J. Ruan, W. Li, Y. Shi, Y. Nie, X. Wang, et T. Tan, « Decomposition of simulated odors in municipal wastewater treatment plants by a wire-plate pulse corona reactor », *Chemosphere*, vol. 59, n° 3, p. 327-333, avr. 2005.
- [95] S. Medodovic et B. R. Locke, « Primary chemical reactions in pulsed electrical discharge channels in water », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 42, n° 4, p. 049801-049801, févr. 2009.
- [96] K. Oehmigen *et al.*, « Estimation of Possible Mechanisms of Escherichia coli Inactivation by Plasma Treated Sodium Chloride Solution », *Plasma Process. Polym.*, vol. 8, n° 10, p. 904-913, oct. 2011.
- [97] « Fridman, A. Plasma chemistry. Philadelphie : Cambridge press, 2008. » .
- [98] M. A. Malik, A. Ghaffar, et S. A. Malik, « Water purification by electrical discharges », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 10, n° 1, p. 82, 2001.
- [99] P. J. Bruggeman *et al.*, « Plasma–liquid interactions: a review and roadmap », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 25, n° 5, p. 053002, sept. 2016.
- [100] Q. Tang, W. Jiang, Y. Cheng, S. Lin, T. M. Lim, et J. Xiong, « Generation of Reactive Species by Gas-Phase Dielectric Barrier Discharges », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, n° 17, p. 9839-9846, sept. 2011.
- [101] A. T. Sugiarto, S. Ito, T. Ohshima, M. Sato, et J. D. Skalny, « Oxidative decoloration of dyes by pulsed discharge plasma in water », *J. Electrostat.*, vol. 58, n° 1-2, p. 135-145, mai 2003.
- [102] J. S. Clements, M. Sato, et R. H. Davis, « Preliminary investigation of prebreakdown phenomena and chemical reactions using a pulsed high-voltage discharge in water », *IEEE Trans. Ind. Appl.*, n° 2, p. 224–235, 1987.
- [103] P. Sunka , V. Babicky, M. Clupek, P. Lukes, M. Simek, J. Schmidt et et M. Cernak, « Generation of chemically active species by electrical discharges in water », *Plasma Sources Sci Technol*, vol. 99, n° 8, p. 258–65, 1999.
- [104] B. Sun, M. Sato, et J. S. Clements, « Optical study of active species produced by a pulsed streamer corona discharge in water », *J. Electrostat.*, vol. 39, n° 3, p. 189–202, 1997.
- [105] M. Sato, T. Ohgiyama, et J. S. Clements, « Formation of chemical species and their effects on microorganisms using a pulsed high-voltage discharge in water », *IEEE Trans. Ind. Appl.*, vol. 32, n° 1, p. 106–112, 1996.

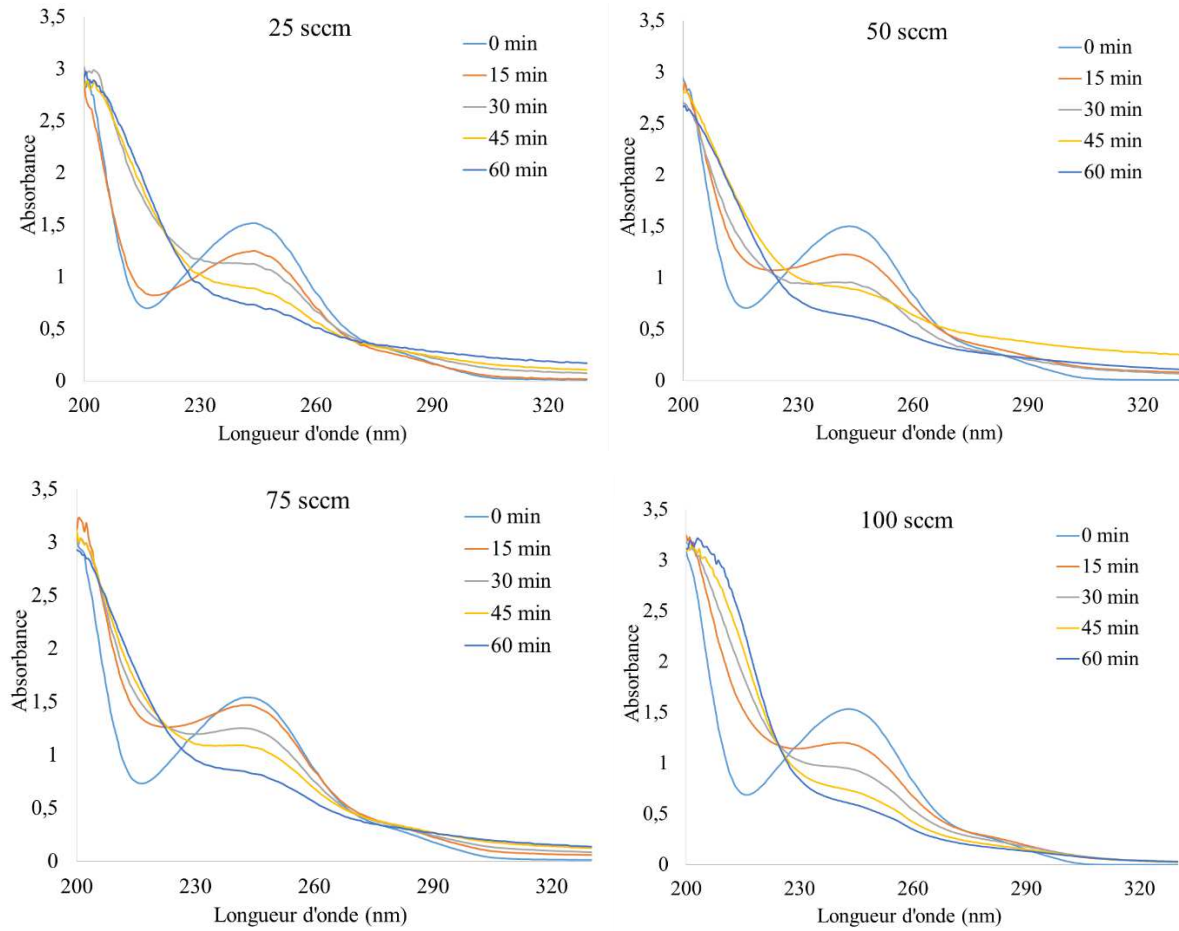
- [106] P. Vanraes, A. Nikiforov, et C. Leys, « Electrical and spectroscopic characterization of underwater plasma discharge inside rising gas bubbles », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 45, n° 24, p. 245206, juin 2012.
- [107] <http://www.specair-radiation.net> [consulté le 14/06/2015].
- [108] J. Pons, E. Moreau, and G. Touchard, « Asymmetric surface dielectric barrier discharge in air at atmospheric pressure: electrical properties and induced airflow characteristics », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 38, n° 19, p. 3635-3642, 2005.
- [109] A. T. Sugiarto, and M. Sato, « Pulsed plasma processing of organic compounds in aqueous Solution », *Thin Solid Films*, vol 386, p. 295-299, 2001.
- [110] A. V. Engel, *Ionised Gases*. Calendar Press, 1965.
- [111] N. Sano *et al.*, « Decomposition of Organic Compounds in Water by Direct Contact of Gas Corona Discharge: Influence of Discharge Conditions », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 41, n° 24, p. 5906-5911, 2002.
- [112] A. T. Sugiarto, S. Ito, T. Ohshima, M. Sato, and J. D. Skalny, « Oxidative decoloration of dyes by pulsed discharge plasma in water », *J. of Electrostatics*, vol. 58, n° 1-2, p. 135-145, 2003.
- [113] R. Ono, and T. Oda, « OH radical measurement in a pulsed arc discharge plasma observed by a LIF method », *IEEE Transactions on Industry applications*, vol. 37, no. 3, pp. 709-714, 2001.
- [114] <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/introduction-%C3%A0-la-spectroscopie-uv-visible> [consulté le 19/09/2017].
- [115] C.M. Whitehouse, R.N. Dreyer, M. Yamashita, J.B. Fenn, "Electrospray interface for liquid chromatographs and mass spectrometers", *Anal Chem*, vol. 57, no. 3, p.675-9 1985.
- [116] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie\\_infrarouge\\_%C3%A0\\_transform%C3%A9\\_de\\_Fourier](https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie_infrarouge_%C3%A0_transform%C3%A9_de_Fourier) [consulté le 04/10/2017]
- [117] J.S. Oh, S. Ito, H. Furuta, and A. Hatta, *Proc. of 22nd ISPC*, Belgium, 2015, <http://www.ispc-conference.org/ispcproc/ispc22/O-14-5.pdf>
- [118] M. Torun, Ö. Gültekin, D. Şolpan, and O. Güven, « Mineralization of paracetamol in aqueous solution with advanced oxidation processes », *Environmental Technology*, vol. 36, n° 8, p. 970-982, 2015.
- [119] D. Moussa. Destruction du tributylphosphate par effluvage électrique. Utilisation d'un réacteur à décharges glissantes, *thèse d'Université de Rouen*, 1999.
- [120] J. L. Brisset, and E. Hnatiuc, Peroxynitrite « A Re-examination of the Chemical Properties of Non-thermal Discharges Burning in Air Over Aqueous Solutions », *Plasma chem Plasma Process.*, vol. 32, p. 655-674, 2012.
- [121] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, and R. Marotta « Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery » *Catalysis Today.*, Vol.53, p.51-59, 1999.
- [122] P. Lukes, E. Dolezalova, I. Sisrova and M. Clipek, *Plasma Source Science and Technology*, vol. 23, p. 015019, 2014.
- [123] Y. Miyazaki, K. Satoh, and H. Itoh, « Pulsed discharge purification of water containing nondegradable hazardous substances », *Electrical Engineering in Japan*, vol. 174, n° 2, p. 1-8, 2011.
- [124] W. R. Bennett, Jr., W. L. Faust, R. A. McFarlane, and C. K. N. Patel, « Dissociative Excitation Transfer and Optimal Maser oscillation in Ne-O<sub>2</sub> and Ar-O<sub>2</sub> rf Discharges », *Phys. Rev. Lett.* Vol. 8, pp. 470-473, 1962
- [125] D. Gumuchian. Développement et étude d'un procédé d'oxydation avancée de traitement de l'eau pour composés organique résistants par couplage plasma/catalyse, *thèse d'université Pierre et Marie Curie (UPMC)*, 2014.
- [126] <https://orobnat.sante.gouv.fr/> [consulté le 14/10/2017].

- [127] P. Pignolet, S. Hadj-Ziane, B. Held, R. Peyrous, J. M. Benas, and C. Coste, « Ozone generation by point to plane corona discharge », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 23, n° 8, p. 1069, 1990.
- [128] R. Atkinson, et al « Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I – gas phase reactions of Ox, HOx, NOx and SOx species », *J. Phys. Chem. Data*. Vol. 26, p. 512-1011, 1997.
- [129] S. Baig, P. Mouchet, « Oxydation et réduction appliqués au traitement de l'eau », *Techniques de l'ingénieur*, 2010.
- [130] <http://www.ecoumenegolf.org/BGazon/Utilisation%20du%20souffre%209.PDF> [consulté le 04/02/2016].

# **Annexes**



## Annexes

**Annexe 1 : Spectres d'absorptions UV du paracétamol pour 4 débits d'air injecté**

Annexe 1. Spectres d'absorption UV du traitement du paracétamol en fonction des longueurs d'ondes pour différents débits d'air. Distance surface liquide-électrode= 5 mm ;  $f= 500$  Hz  $P= 0,3$  W,  $V=40$  mL,  $C_0=25$  mg.L<sup>-1</sup>.

**Annexe 2 : Liste des produits de dégradation retrouvée en HRMS pour le traitement de 60 min d'une solution de paracétamol par PNT en post-décharge avec un débit de 25 sccm d'air**

<i>m/z</i> <i>expérimental</i>	<i>Formule brute de</i> <i>l'ion en mode ESI</i> <i>négatif</i>	<i>m/z expérimental</i>	<i>Formule brute de l'ion</i> <i>en mode ESI positif</i>
41,0030	C <sub>2</sub> HO <sup>-</sup>	43,0172	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
41,9983	CNO <sup>-</sup>	60,0436	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> NO <sup>+</sup>
52,0189	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> N <sup>-</sup>	86,0238	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>
53,0030	C <sub>3</sub> HO <sup>-</sup>	99,0060	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>
55,0187	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	102,0187	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> <sup>+</sup>
56,9978	C <sub>2</sub> HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	104,0337	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>3</sub> <sup>+</sup>
57,0343	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	110,0232	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>
59,0136	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	118,0146	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>4</sub> <sup>+</sup>
65,0031	C <sub>4</sub> HO <sup>-</sup>	120,0288	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>4</sub> <sup>+</sup>
67,0187	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	123,0078	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>
68,0138	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> NO <sup>-</sup>	124,0392	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>
69,0343	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	128,0341	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>3</sub> <sup>+</sup>
82,0295	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sup>-</sup>	130,0496	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>3</sub> <sup>+</sup>
88,0048	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	132,0292	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>4</sub> <sup>+</sup>
94,0295	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> NO <sup>-</sup>	140,0341	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>3</sub> <sup>+</sup>
96,0096	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	142,0495	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>3</sub> <sup>+</sup>
96,9930	C <sub>4</sub> HO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	144,0291	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>4</sub> <sup>+</sup>
101,0241	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	146,0444	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>4</sub> <sup>+</sup>
102,0200	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	150,0401	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>5</sub> <sup>+</sup>
103,0034	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	154,0499	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>3</sub> <sup>+</sup>
110,0247	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	156,0279	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>4</sub> <sup>+</sup>
111,0087	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	160,0244	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>5</sub> <sup>+</sup>
112,0401	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	162,0395	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>5</sub> <sup>+</sup>
114,0194	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	164,0551	C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>5</sub> <sup>+</sup>
115,0035	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	166,0488	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>3</sub> <sup>+</sup>
116,0350	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	168,0653	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>3</sub> <sup>+</sup>
117,0196	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	170,0437	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>4</sub> <sup>+</sup>
118,9983	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>5</sub> <sup>-</sup>	172,0241	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>5</sub> <sup>+</sup>
121,0135	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>-</sup>	176,0552	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>5</sub> <sup>+</sup>
124,0401	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	178,0344	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>6</sub> <sup>+</sup>
124,9878	C <sub>3</sub> HO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	184,0603	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>4</sub> <sup>+</sup>
125,0229	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	186,0381	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>5</sub> <sup>+</sup>
126,0193	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	198,0380	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>5</sub> <sup>+</sup>
127,9997	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> NO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	202,0328	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>6</sub> <sup>+</sup>
129,0194	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	204,0500	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>6</sub> <sup>+</sup>
133,0143	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>-</sup>	208,0456	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>7</sub> <sup>+</sup>
136,0409	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	214,0331	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>6</sub> <sup>+</sup>
137,0091	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>6</sub> <sup>-</sup>	216,0498	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>6</sub> <sup>+</sup>
138,0192	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	218,0657	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>6</sub> <sup>+</sup>
141,0193	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	220,0439	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>7</sub> <sup>+</sup>
145,0140	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>-</sup>	222,0379	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>5</sub> <sup>+</sup>
146,0107	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>5</sub> <sup>-</sup>	230,0295	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>7</sub> <sup>+</sup>
146,9933	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O <sub>6</sub> <sup>-</sup>	232,0447	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>7</sub> <sup>+</sup>

<i>148,0251</i>	<i>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>5</sub><sup>-</sup></i>	<i>248,0402</i>	<i>C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>8</sub><sup>+</sup></i>
<i>162,0050</i>	<i>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>6</sub><sup>-</sup></i>	<i>250,0556</i>	<i>C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>8</sub><sup>+</sup></i>
<i>163,0241</i>	<i>C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub><sup>-</sup></i>	<i>266,0509</i>	<i>C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>9</sub><sup>+</sup></i>
<i>168,0299</i>	<i>C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>4</sub><sup>-</sup></i>	<i>272,0384</i>	<i>C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>8</sub><sup>+</sup></i>
<i>170,0093</i>	<i>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>5</sub><sup>-</sup></i>		
<i>170,0453</i>	<i>C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>4</sub><sup>-</sup></i>		
<i>170,9939</i>	<i>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub><sup>-</sup></i>		
<i>172,0248</i>	<i>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>5</sub><sup>-</sup></i>		
<i>173,0096</i>	<i>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub><sup>-</sup></i>		
<i>174,0059</i>	<i>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>6</sub><sup>-</sup></i>		
<i>174,0403</i>	<i>C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>5</sub><sup>-</sup></i>		
<i>186,0404</i>	<i>C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>5</sub><sup>-</sup></i>		
<i>189,0044</i>	<i>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup></i>		
<i>198,0404</i>	<i>C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>5</sub><sup>-</sup></i>		
<i>200,0204</i>	<i>C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>6</sub><sup>-</sup></i>		
<i>202,0352</i>	<i>C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>6</sub><sup>-</sup></i>		
<i>203,0202</i>	<i>C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup></i>		
<i>204,0510</i>	<i>C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>6</sub><sup>-</sup></i>		
<i>205,0352</i>	<i>C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup></i>		
<i>206,0321</i>	<i>C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>7</sub><sup>-</sup></i>		
<i>207,0146</i>	<i>C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup></i>		
<i>211,0105</i>	<i>C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>9</sub><sup>-</sup></i>		
<i>212,0195</i>	<i>C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>6</sub><sup>-</sup></i>		
<i>214,0353</i>	<i>C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>6</sub><sup>-</sup></i>		
<i>217,0351</i>	<i>C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup></i>		
<i>218,0303</i>	<i>C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>7</sub><sup>-</sup></i>		
<i>220,0457</i>	<i>C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>7</sub><sup>-</sup></i>		
<i>221,0321</i>	<i>C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup></i>		
<i>230,0302</i>	<i>C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>7</sub><sup>-</sup></i>		
<i>232,0458</i>	<i>C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>7</sub><sup>-</sup></i>		
<i>233,0346</i>	<i>C<sub>14</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup></i>		
<i>234,0261</i>	<i>C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>8</sub><sup>-</sup></i>		
<i>236,0409</i>	<i>C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>8</sub><sup>-</sup></i>		
<i>246,0257</i>	<i>C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>8</sub><sup>-</sup></i>		
<i>250,0208</i>	<i>C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>9</sub><sup>-</sup></i>		
<i>264,0359</i>	<i>C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>9</sub><sup>-</sup></i>		
<i>267,0355</i>	<i>C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>10</sub><sup>-</sup></i>		



**Annexe 3 : Liste des produits de dégradation retrouvée en HRMS pour le traitement de 60 min d'une solution d'ésoméprazole par PNT avec un débit de 10% air+90% Ar**

<i>m/z expérimental</i>	<i>Formule brute de l'ion en mode ESI négatif</i>	<i>m/z expérimental</i>	<i>Formule brute de l'ion en mode ESI positif</i>
103,0038	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	213,0578	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> S <sup>+</sup>
208,0003	C <sub>7</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> <sup>-</sup>	229,0281	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sup>+</sup>
229,0106	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>-</sup>	232,0638	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>4</sub> S <sup>+</sup>
230,0497	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>4</sub> S <sup>-</sup>	234,0277	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>8</sub> S <sup>+</sup>
259,0029	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sup>-</sup>	243,0317	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O <sub>5</sub> S <sup>+</sup>
267,1021	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S <sup>-</sup>	252,0398	C <sub>13</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>
272,0682	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	256,0480	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>7</sub> S <sup>+</sup>
298,1199	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	268,1075	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>
302,1152	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	269,1104	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> S <sup>+</sup>
342,0945	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>8</sub> <sup>-</sup>	270,1231	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>
		282,1234	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>
		284,1392	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>
		295,1265	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> S <sup>+</sup>
		324,1339	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>
		341,1208	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> S <sup>+</sup>
		342,1441	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>+</sup>
		356,1601	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>+</sup>
		358,0968	C <sub>24</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
		376,0963	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S <sup>+</sup>
		382,0913	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>9</sub> S <sup>+</sup>
		392,0939	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>11</sub> <sup>+</sup>
		394,1068	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> S <sup>+</sup>
		399,0815	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>+</sup>

**Annexe 4 : Liste des produits de dégradation retrouvée en HRMS pour le traitement de 60 min d'une solution d'ésoméprazole par PNT avec un débit de 10% O<sub>2</sub>+90% Ar**

<i>m/z expérimental</i>	<i>Formule brute de l'ion en mode ESI négatif</i>	<i>m/z expérimental</i>	<i>Formule brute de l'ion en mode ESI positif</i>
117,0192	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	230,0622	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>8</sub> <sup>+</sup>
131,0097	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	252,0398	C <sub>13</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>
153,0307	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	255,0488	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> <sup>+</sup>
202,0359	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>6</sub> <sup>-</sup>	256,0490	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>7</sub> S <sup>+</sup>
202,9769	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S <sup>-</sup>	268,1135	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> <sup>+</sup>
210,0128	C <sub>11</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> S <sup>-</sup>	270,1234	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>
230,0494	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>4</sub> S <sup>-</sup>	282,1235	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>
244,0280	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>5</sub> S <sup>-</sup>	297,1440	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>+</sup>
256,9877	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sup>-</sup>	302,1390	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>4</sub> <sup>+</sup>
263,0018	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> O <sub>5</sub> S <sup>-</sup>	308,1390	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>
272,0679	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	311,1235	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>+</sup>
278,9964	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> O <sub>6</sub> S <sup>-</sup>	312,1338	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>
301,0074	C <sub>17</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sup>-</sup>	314,1167	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sup>+</sup>
302,1147	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	324,1343	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>
308,0745	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>2</sub> S <sup>-</sup>	333,1271	C <sub>25</sub> H <sub>17</sub> O <sup>+</sup>
322,0603	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>8</sub> S <sup>-</sup>	342,1443	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>+</sup>
332,0856	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> OS <sup>-</sup>	356,1598	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>+</sup>
336,0664	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S <sup>-</sup>	360,1024	C <sub>25</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>
337,0695	C <sub>23</sub> H <sub>13</sub> OS <sup>-</sup>	364,1145	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> <sup>+</sup>
352,0612	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> S <sup>-</sup>	376,0968	C <sub>25</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>3</sub> <sup>+</sup>
362,0821	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S <sup>-</sup>	379,1148	C <sub>26</sub> H <sub>19</sub> OS <sup>+</sup>
363,0870	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sup>-</sup>	392,0936	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>11</sub> <sup>+</sup>
374,0821	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S <sup>-</sup>	394,1064	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> S <sup>+</sup>
375,0846	C <sub>26</sub> H <sub>15</sub> OS <sup>-</sup>	395,1095	C <sub>26</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> S <sup>+</sup>
376,0968	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S <sup>-</sup>	396,1075	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> O <sub>9</sub> S <sup>+</sup>
379,0829	C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> O <sub>7</sub> <sup>-</sup>		
390,0764	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> S <sup>-</sup>		
392,0923	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> S <sup>-</sup>		
395,0580	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>13</sub> <sup>-</sup>		
396,0544	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>6</sub> S <sup>-</sup>		





**Yasmine BALOUL**

**Contribution à l'étude du traitement de résidus médicamenteux dans les milieux aqueux par plasmas non thermiques. Application au paracétamol et à l'ésoméprazole**

Résumé

De nombreuses molécules médicamenteuses ne sont pas traitées efficacement par les techniques classiques utilisées dans les stations d'épuration et s'accumulent dans les milieux naturels. L'objectif de cette thèse a été de développer un procédé d'oxydation avancée utilisant un plasma non thermique généré par décharge électrique pour le traitement de molécules médicamenteuses et d'identifier le schéma de dégradation d'une des molécules d'étude, à savoir le paracétamol. Les traitements ont été réalisés à l'aide de deux réacteurs : un réacteur multi-pointes avec le plasma au contact direct du liquide à traiter et un réacteur fil-cylindre avec le plasma en amont du liquide à traiter. Des taux de conversion supérieurs à 80% ont pu être obtenus avec des rendements énergétiques, qui peuvent atteindre 8 g/kWh et 39 g/kWh pour le paracétamol et l'ésoméprazole, respectivement. La décharge électrique créée entre une pointe et le liquide a été caractérisée par la spectroscopie d'émission optique afin d'observer la présence des espèces oxydantes produites par le plasma et d'estimer la température du milieu faiblement ionisé. Les espèces produites dans le liquide lors de la dégradation du paracétamol et de l'ésoméprazole qui ont été identifiées par la technique HRMS, entre autres, sont principalement des acides carboxyliques ainsi que des produits azotés. L'identification des voies de production pour la formation des principaux produits ont été étudiés particulièrement à l'aide de nombreuses méthodes chimiques comme HPLC/MS, MS/MS, et de différents marquages de paracétamol. Il a été prouvé que les principaux acides carboxyliques produits proviennent de la rupture du cycle aromatique. En conclusion, cette étude nous a permis d'obtenir des rendements énergétiques de traitement des deux molécules d'étude comparables à ceux retrouvés en littérature, et surtout d'établir un chemin de dégradation du paracétamol.

Mots clés : pollution, traitement, résidus de médicament, procédés d'oxydation avancée, plasma non thermique.

**Contribution to the study of pharmaceutical residues treatment in aqueous solution by non-thermal plasmas. Application to paracetamol and esomeprazole**

Abstract

Many drug molecules are not effectively treated by conventional techniques used in wastewater treatment plants and accumulate in natural environments. The objective of this thesis was to develop an advanced oxidation process using a non-thermal plasma generated by electric discharge for the treatment of drug molecules (paracetamol and esomeprazole). The NTP treatments were carried out using two reactors: a multiple needle-to-plate reactor with the plasma in direct contact with the liquid to be treated and a wire-cylinder reactor with the plasma upstream of the liquid to be treated. Conversion rates higher than 80% have been obtained with energy yields, which can reach 8 g/kWh and 39 g/kWh for paracetamol and esomeprazole, respectively. The electrical discharge created between the needle and the liquid has been characterized by optical emission spectroscopy to observe the presence of the oxidative species produced by the plasma and to estimate the temperature of the ionized medium. The species produced in the liquid during the degradation of paracetamol and esomeprazole have been identified by the HRMS technique. The produced species, are mainly carboxylic acids as well as nitrogen products. The identification of production pathways for the formation of the main products has been studied particularly using numerous chemical methods such as HPLC/MS, MS/MS, and different labelling of paracetamol. It has been proven that the main carboxylic acids produced come from the breaking of the aromatic ring. In conclusion, this study allowed us to obtain energy efficiencies of treatment of the two study molecules comparable to those found in literature, and especially to establish a pathways of degradation of paracetamol.

Keywords: pollution, treatment, drug residues, advanced oxidation processes, non-thermal plasma