



HAL
open science

Epuration d'effluents pharmaceutiques par plasmas non thermiques couplés à des procédés catalytiques

Noussaiba Korichi

► **To cite this version:**

Noussaiba Korichi. Epuration d'effluents pharmaceutiques par plasmas non thermiques couplés à des procédés catalytiques. Génie des procédés. Université d'Orléans, 2023. Français. NNT : 2023ORLE1057 . tel-04536835

HAL Id: tel-04536835

<https://theses.hal.science/tel-04536835>

Submitted on 8 Apr 2024

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

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

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE

ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

Groupe de Recherche sur l'Energétique des Milieux Ionisés

THÈSE

Présentée par :

Noussaiba KORICHI

Soutenue le : 13 avril 2023

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

Discipline/ Spécialité : Génie des procédés

Epuration d'effluents pharmaceutiques par plasmas non
thermiques couplés à des procédés catalytiques

THÈSE dirigée par :

M. HONG Dupin
M. AUBRY Olivier

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

RAPPORTEURS :

Mme. ROND Catherine
M. HENRION Gérard

Ingénieure de Recherche, HDR, SafranTech
Directeur de Recherche, CNRS/Institut Jean Lamour

JURY :

Mme. ROND Catherine
M. HENRION Gérard
Mme. THOMANN Anne-Lise

Ingénieure de Recherche, HDR, SafranTech
Directeur de Recherche, CNRS/Institut Jean Lamour
Directrice de Recherche, CNRS/GREMI
(Présidente du Jury)

M. DUFOUR Thierry
M. HONG Dupin
M. AUBRY Olivier

Maître de Conférences (HDR), Sorbonne Université
Professeur des Universités, Université d'Orléans
Maître de conférences (HDR), Université d'Orléans

Remerciements

En Octobre 2018, j'ai été accueillie en tant que doctorante au laboratoire de Groupe de Recherche sur l'Energétique des Milieux Ionisés (GREMI) de l'Université d'Orléans, dans l'équipe du Mr. HONG Dunpin et du Mr. AUBRY Olivier, que je tiens à les remercier pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser ces travaux de thèse et pour leur suivi tout au long de mes années de doctorat. Je suis très reconnaissante que cette expérience m'a permis de m'enrichir sur le plan scientifique tout autant que personnel.

Que Mr. RABAT Hervé, Ingénieur de Recherche au Laboratoire GREMI de l'Université d'Orléans, trouve l'expression de mes sincères remerciements pour m'avoir encadré et pour son support technique et sa disponibilité au quotidien.

Je souhaite remercier Mr. CAGNON Benoît, Maître de Conférences au Laboratoire ICMN de l'Université d'Orléans, pour m'avoir accordé l'opportunité de travailler en collaboration avec lui et pour m'avoir mis à disposition tous les moyens nécessaires pour assurer le bon déroulement de mon travail de recherche.

Je tiens aussi à remercier Mme. THOMANN Anne-Lise, Directrice de Recherche du Laboratoire GREMI de l'Université d'Orléans, pour sa bienveillance et pour son professionnalisme dans le suivi de l'avancée de mes travaux de thèse.

Que Mme. ROND Catherine, Ingénieure de Recherche (HDR) SafranTech, et Mr. HENRION Gérard, Directeur de Recherche de l'Institut Jean Lamour de l'Université de Lorraine, soient remerciés pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je remercie également Mme. THOMANN Anne-Lise pour m'avoir fait l'honneur de présider la soutenance, ainsi que Mr. DUFOUR Thierry, Maître de Conférences à l'Université de Sorbonne, et Mr. RABAT Hervé, qui ont accepté d'être membres du jury.

Que Mesdames et Messieurs les techniciens, en particulier DUMUIS Nicolas et PETIT Agnès pour leur aide et pour leur disponibilité.

Je n'oublie pas mes collègues du laboratoire GREMI, en particulier tous les doctorants et les post-docs pour l'ambiance et les moments inoubliables qui ont beaucoup contribué à rendre mon séjour au laboratoire plus agréable et surtout pour leur amitié et leur gentillesse.

Merci à toutes les personnes de près ou de loin qui ont contribué par leur soutien moral ou même par leur beau sourire à ce que cette thèse se finalise.

Je tiens à remercier du fond du cœur tous les membres de ma famille, qu'ils trouvent ici mes remerciements les plus chaleureux pour leur amour, leur soutien, leur patience, et leur présence tout au long de ma thèse.

Enfin, je ne me remercierai jamais assez... Je suis très fière de moi d'avoir été très patiente, très courageuse et très persévérante pour pouvoir accomplir cette aventure très enrichissante avec les capacités et les moyens dont je disposais.

« Je ne perds jamais, soit je gagne, soit j'apprends. » Nelson Mandela

Table des matières

| | |
|---|------|
| Remerciements | i |
| LISTE DES FIGURES | vi |
| LISTE DES TABLEAUX | xi |
| GLOSSAIRE (SYMBOLE & NOTATIONS) | xiii |
| INTRODUCTION GENERALE..... | 1 |
| Chapitre I :Pollution des eaux & traitement : étude bibliographique & état de l'art | 4 |
| I.1. POLLUTION DES EAUX PAR LES MICROPOLLUANTS PHARMACEUTIQUES ... | 4 |
| I.1.1. Sources de pollution et devenir des micropolluants pharmaceutiques dans l'environnement..... | 4 |
| I.1.2. Effets éco-toxicologiques et réglementations des micropolluants pharmaceutiques | 6 |
| I.1.3. Molécule cible pour cette étude | 6 |
| I.2. LES PROCEDES CONVENTIONNELS DE TRAITEMENT DES EAUX | 7 |
| I.3. LES PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE POUR LE TRAITEMENT DES EAUX7 | |
| I.3.1. La photolyse de l'ozone (O ₃ /UV)..... | 8 |
| I.3.2. Photolyse du peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂ /UV) | 9 |
| I.3.3. H ₂ O ₂ /O ₃ | 10 |
| I.3.4. Électro-oxydation | 10 |
| I.3.5. Procédés plasma | 11 |
| I.3.6. Conclusion sur les POA | 12 |
| I.4. LE PROCEDE PLASMA NON THERMIQUE POUR LE TRAITEMENT DES EAUX 13 | |
| I.4.1. Généralités sur l'état plasma | 13 |
| I.4.2. Caractéristiques des différents types des plasmas | 13 |
| i. Plasmas Thermiques | 13 |
| ii. Plasmas non thermiques (PNT) | 14 |
| I.4.3. Décharges à barrière diélectrique (DBD)..... | 15 |
| I.4.4. Propriétés de la décharge plasma en interaction avec les liquides | 17 |
| I.4.5. Plasma non thermique-au-dessus du liquide | 19 |
| I.4.6. Réactions chimiques en phase gazeuse | 19 |
| i. Composition chimique d'un plasma d'oxygène humide | 20 |
| ii. Composition chimique d'un plasma d'air humide | 21 |
| I.4.7. Réactions en phase aqueuse | 22 |

| | |
|--|----|
| I.4.8. Paramètres influençant l'efficacité du traitement de l'eau par plasma | 23 |
| I.4.9. Application des plasmas non thermiques dans le domaine de traitement des micropolluants pharmaceutiques | 24 |
| I.5. PROCEDE FENTON..... | 26 |
| I.5.1. Fenton homogène & Fenton hétérogène (Fenton-like) | 26 |
| I.5.2. Les catalyseurs à base de fer et la méthode de synthèse | 28 |
| I.5.3. Etudes de traitement de paracétamol par le procédé Fenton-like..... | 29 |
| I.5.4. Voies d'élimination du paracétamol | 31 |
| I.6. CONCLUSION DU CHAPITRE I | 35 |
| Chapitre II :Dispositifs expérimentaux & méthodes analytiques..... | 36 |
| II.1. INTRODUCTION | 36 |
| II.2. MOLECULE PHARMACEUTIQUE CIBLE : LE PARACETAMOL..... | 36 |
| II.3. REACTIFS & PRODUITS CHIMIQUES | 37 |
| II.4. DISPOSITIFS DE PLASMA NON THERMIQUE A DECHARGE A BARRIERE DIELECTRIQUE | 37 |
| II.4.1. Réacteur PNT-DBD multipointes-plan..... | 38 |
| II.4.2. Réacteur PNT-DBD tubulaire | 40 |
| II.4.3. Système d'alimentation en gaz du réacteur | 42 |
| II.5. ALIMENTATION & DISPOSITIFS ELECTRIQUE DE LA DECHARGE PLASMA . | 43 |
| II.5.1. Système de génération de la décharge plasma | 43 |
| II.5.2. Caractérisation électrique à partir de Q-U Lissajous & calcul de la puissance dissipée | 43 |
| II.6. ELABORATION DES CATALYSEURS..... | 47 |
| II.6.1. Méthode d'imprégnation par voie humide..... | 47 |
| II.6.2. Méthode de synthèse des catalyseurs supportés sur des fibres de verre | 48 |
| II.7. ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA PHASE LIQUIDE | 50 |
| II.7.1. Analyse spectrophotométrique UV/visible | 51 |
| II.7.2. Analyse chromatographique en phase liquide à haute performance..... | 52 |
| II.7.3. Suivi et analyse du paracétamol et des sous-produits de dégradation | 55 |
| II.7.4. Analyse du Carbone Total (CT), du Carbone Inorganique (CI) et du Carbone Organique Total (COT) | 56 |
| II.7.5. Mesure des espèces présentes en phase aqueuse | 57 |
| II.7.6. pH-métrie et conductimétrie | 58 |
| II.8. GRANDEURS DEDUITES | 58 |

| | | |
|---|--|----|
| i. | Détermination de la concentration du polluant et du taux de dégradation | 59 |
| ii. | Rendement énergétique | 59 |
| iii. | Détermination du taux de minéralisation | 60 |
| II.9. | CARACTERISATIONS DU CATALYSEUR | 60 |
| II.9.1. | Microscope optique numérique..... | 61 |
| II.9.2. | Microscope électronique à balayage (MEB-EDX) | 61 |
| II.9.3. | Adsorption de l'azote à basse température Brunauer-Emmett-Teller..... | 62 |
| II.9.4. | Analyse thermogravimétrique (ATG)..... | 64 |
| II. 10. | CONCLUSION DU CHAPITRE II | 65 |
| Chapitre III :Traitement du paracétamol avec le réacteur plasma non thermique DBD | | |
| « configuration multipointes-plan : mode statique »..... | | |
| III.1. | TRAITEMENT DU PARACETAMOL AVEC LE REACTEUR PLASMA DBD (MULTIPOINTES-PLAN) | 66 |
| III.2. | REPETABILITE DU TRAITEMENT DU PARACETAMOL AVEC LE REACTEUR PLASMA DBD (MULTIPOINTES-PLAN)..... | 66 |
| III.3. | OXYDATION DU PARACETAMOL PAR LE PROCEDE PLASMA | 68 |
| III.3.1. | Suivi de la dégradation du paracétamol..... | 68 |
| III.3.2. | Puissance & rendement énergétique du procédé plasma | 70 |
| III.3.3. | Evolution du pH et de la conductivité | 72 |
| III.3.4. | Suivi des espèces réactives d'oxygène et d'azote en phase aqueuse..... | 73 |
| i. | Peroxyde d'hydrogène & Ozone | 73 |
| ii. | Nitrites/nitrates & acides nitriques/nitreux | 74 |
| III.3.5. | La minéralisation du paracétamol..... | 75 |
| III.4. | COUPLAGE PLASMA-CATALYSE | 76 |
| III.4.1. | Caractérisation du catalyseur | 76 |
| i. | Microscopie optique numérique | 76 |
| ii. | Microscopie électronique à balayage (MEB-EDX)..... | 77 |
| III.4.2. | Suivi de la conversion de la molécule de paracétamol | 79 |
| i. | Test d'adsorption du paracétamol sur le catalyseur..... | 79 |
| ii. | Cinétique de dégradation du paracétamol dans le procédé plasma-catalyse | 79 |
| III.4.3. | Rendement énergétique du procédé Plasma/FentonLike..... | 81 |
| III.4.4. | Suivi de la minéralisation du paracétamol..... | 82 |
| III.4.5. | Stabilité & réutilisation du catalyseur | 83 |
| III.4.6. | Evolution des produits de dégradation | 85 |

| | |
|---|-----|
| III.4.7. Evolution du pH & de la conductivité des solutions | 87 |
| III.4.8. Evolution de la concentration des nitrates/nitrites..... | 88 |
| III.4.9. Evolution de la concentration de l’ozone et du peroxyde d’hydrogène | 88 |
| III.4.10. Mécanisme réactionnel de l’oxydation du paracétamol | 89 |
| CONCLUSION DU CHAPITRE III..... | 90 |
| Chapitre IV :Traitement avec le procédé couplé utilisant le réacteur plasma DBD tubulaire . | 92 |
| VI.1. INTRODUCTION | 92 |
| IV.2. PROCEDE PLASMA | 92 |
| IV.3. ROLE DU CATALYSEUR | 93 |
| IV.3.1. Etude de l’adsorption..... | 93 |
| IV.3.2. Positionnement du catalyseur | 94 |
| i. Evolution de la dégradation de paracétamol..... | 95 |
| ii. Suivi de la minéralisation de paracétamol | 96 |
| iii. Rendement énergétique avec le réacteur PNT cylindrique | 96 |
| IV.3.3. Effet de la dose du H ₂ O ₂ | 97 |
| IV.3.4. Effet de la dose du fer..... | 99 |
| IV.3.5. Stabilité & recyclabilité du catalyseur..... | 100 |
| IV.3.6. Effet du pH initial..... | 101 |
| IV.4. EFFET DES PARAMETRES DE LA DECHARGE | 104 |
| IV.4.1. Effet de l’amplitude de la haute tension appliquée | 104 |
| IV.4.2. Effet de fréquence | 106 |
| IV.4.3. Effet débit de gaz..... | 108 |
| IV.4.4. Effet de la composition de gaz | 109 |
| IV.4.5. Cinétique de minéralisation | 112 |
| IV.5. INFLUENCE DE LA SOLUTION INITIALE SUR LE TRAITEMENT..... | 112 |
| IV.5.1. Effet de la concentration initiale de paracétamol | 113 |
| IV.5.2. Effet du débit du liquide | 114 |
| IV.5.3. Effet de la matrice du liquide | 115 |
| IV.5.4. EFFET DES PIEGEURS DES RADICAUX..... | 118 |
| IV.6. CONCLUSION DU CHAPITRE IV | 120 |
| CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES..... | 121 |
| ANNEXE (A)..... | 124 |
| ANNEXE (B) | 126 |
| B. CHOIX DU SUPPORT DE CATALYSEUR | 126 |

| | |
|---|-----|
| B.1. Carbones actifs granulaires (CAG)..... | 126 |
| B.2. Tissus de carbones actifs..... | 129 |
| ANNEXE (C) | 131 |
| ANNEXE (D)..... | 132 |
| ANNEXE (E) | 133 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 135 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|---|----|
| Figure I. 1 : Aperçu général et classification des différents POA. Les procédés individuels établis à l'échelle industrielle sont marqués en (blanc), ceux étudiés à l'échelles laboratoire et pilote sont en (gris) et ceux testés à l'échelle laboratoire sont en (noir) (Miklos et al., 2018) .. | 8 |
| Figure I. 2 : Schéma réactionnel de la photolyse de l'ozone (Baig & Mouchet, 2010) | 9 |
| Figure I. 3 : Schéma réactionnel du procédé peroxone (Baig & Mouchet, 2010)..... | 10 |
| Figure I. 4 : Les différents POA inclus dans le procédé de PNT | 12 |
| Figure I. 5 : Courbe de Paschen (Lieberman & Lichtenberg, 2005) | 15 |
| Figure I. 6 : Schéma des deux configurations de la décharge DBD ; a) DBD volumique et b) DBD surfacique. Figure reproduite de (Bogaerts et al., 2002) | 17 |
| Figure I. 7 : Exemple de configurations de procédés plasma-liquide, a) Décharge plasma immergée dans le liquide ; b) Décharge plasma générée au-dessus du liquide ; c) Décharge plasma générée dans un système multiphasique (P. Bruggeman et Leys., 2009) | 18 |
| Figure I. 8 : Représentation schématique des espèces à courte et à longue durée de vie générées par le plasma dans la phase gazeuse, à l'interface plasma-liquide et dans le liquide (P. J. Bruggeman et al., 2016) | 19 |
| Figure II. 1 : a) Dessin du réacteur plasma non thermique de configuration multipointes-plan et b) Photographie de la décharge électrique dans le réacteur | 39 |
| Figure II. 2 : dessin montrant l'emplacement du catalyseur dans le réacteur plasma multipointes-plan..... | 39 |
| Figure II. 3 : a) Montage global et b) Coupe du réacteur plasma tubulaire ; c) Schéma de la décharge plasma. (1) Électrode de masse, (2) Diélectrique, (3) Électrode de HT, (4) Zone de la décharge plasma | 41 |
| Figure II. 4: schéma simplifié des positions du catalyseur dans le réacteur PNT cylindrique. | 42 |
| Figure II. 5 : a) photographie de l'amplificateur (Trek® Model 20/20C) ; b) photographie de l'oscilloscope DPO 3054 Tektronic® | 43 |
| Figure II. 6 : Signaux carrés typiques de tension (bleu) et de courant (rouge) | 44 |
| Figure II. 7 : Schéma du circuit électrique équivalent du montage expérimental pour la mesure de la puissance par la méthode de Lissajous | 45 |
| Figure II. 8 : Exemple de la courbe de Lissajous Q-U du couplage plasma/catalyse avec le réacteur cylindrique ($[Paracétamol]_0 = 25 \text{ mg.L}^{-1}$; $U = \pm 15 \text{ kV}$; $f = 500 \text{ Hz}$; $Q_g = 100 \text{ sccm d'air sec}$)..... | 46 |

| | |
|---|----|
| Figure II. 9 : Photographies des catalyseurs pour a) configuration du réacteur PNT multipointes-plan ; b) configuration du réacteur PNT tubulaire | 48 |
| Figure II. 10 : Mesure des concentrations de carbone total, organique et inorganique dans l'eau distillée avant et après prétraitement de la FV | 49 |
| Figure II. 11 : photographies des différentes étapes d'élaboration du catalyseur ; a) FV brute après prétraitement, b) FV après le dépôt de la solution de washcoat et c) Catalyseur final ... | 50 |
| Figure II. 12 : a) Exemple de spectre d'absorption de paracétamol ($C_0 = 25 \text{ mg.L}^{-1}$) ; b) Courbe d'étalonnage du paracétamol..... | 52 |
| Figure II. 13 : a) Photographie de HPLC LC-2040C Plus/C 3D Plus Shimadzu® b) Schéma de la chaîne chromatographique liquide | 53 |
| Figure II. 14 : Courbe de calibration du HPLC/UV pour la mesure du paracétamol..... | 55 |
| Figure II. 15 : chromatogramme HPLC du paracétamol ($C_0 = 25 \text{ mg.L}^{-1}$) | 55 |
| Figure II. 16 : courbes d'étalonnage du a) Carbone Total (CT) et du b) Carbone Inorganique (CI) | 57 |
| Figure II. 17 : vue au microscope optique numérique VHX-6000 de chez Keyence® du catalyseur..... | 61 |
| Figure II. 18 : photographie d'un échantillon de catalyseur (avant utilisation) avec un dépôt de couche d'or (4 nm d'épaisseur) permettant de faire l'analyse avec le MEB | 62 |
| Figure II. 19 : photographie de l'analyseur adsorption/désorption du gaz (BET) | 63 |
| Figure II. 20 : protocole expérimental de l'analyse ATG des catalyseurs à 900 °C avec une vitesse de montée en température de 20 °C par minute | 65 |
| Figure III. 1 : Spectres d'absorption du paracétamol avant et après traitement par plasma ($U = \pm 5,9 \text{ kV}$, $f = 500 \text{ Hz}$, $d_{\text{électrodes-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100 \text{ sccm}$, $[\text{Paracétamol}]_0 = 25 \text{ mg.L}^{-1}$, $V = 40 \text{ mL}$, $t = 15 \text{ min}$) | 68 |
| Figure III. 2 : a) Pics chromatographiques du paracétamol et des produits de dégradation b) Chromatogrammes HPLC du paracétamol avant et après traitement par plasma (à 15 et 45 min). Les lignes de base ont été décalées artificiellement afin de mieux observer ces trois chromatogrammes | 69 |
| Figure III. 3 : Taux de conversion (valeurs moyennes de 3 tests pour chaque temps de traitement) de paracétamol par PNT ($U = \pm 5,9 \text{ kV}$, $f = 500 \text{ Hz}$, $d_{\text{électrodes-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100 \text{ sccm}$, $[\text{Paracétamol}]_0 = 25 \text{ mg.L}^{-1}$, $V = 40 \text{ mL}$) ; incertitude de mesure estimée sur T_D à 4 %..... | 70 |
| Figure III. 4 : a) Puissance ; b) Rendement énergétique (valeurs moyennes de 3 essais pour chaque temps de traitement de paracétamol par plasma) ($U = \pm 5,9 \text{ kV}$, $f = 500 \text{ Hz}$, $d_{\text{électrodes-}}$ | |

| | |
|--|----|
| liquide = 5 mm, $Q_{\text{air}} = 100$ sccm, $[\text{Paracétamol}]_0 = 25 \text{ mg.L}^{-1}$, $V = 40 \text{ mL}$) ; incertitude de mesure (11 %)..... | 71 |
| Figure III. 5 : a) Evolution de la concentration restante en fonction du temps de traitement ; b) Rendement énergétique en fonction du taux de dégradation (valeurs moyennes de 3 essais pour chaque temps de traitement) de paracétamol par plasma ($U = \pm 5,9 \text{ kV}$, $f = 500 \text{ Hz}$, $d_{\text{électrodes-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100 \text{ sccm}$, $[\text{Paracétamol}]_0 = 25 \text{ mg.L}^{-1}$, $V = 40 \text{ mL}$)..... | 72 |
| Figure III. 6 : Evolution du pH et de la conductivité en fonction du temps de traitement de paracétamol par plasma (valeurs moyennes de 3 essais pour chaque temps) ; ($U = \pm 5,9 \text{ kV}$, $f = 500 \text{ Hz}$, $d_{\text{électrodes-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100 \text{ sccm}$, $[\text{Paracétamol}]_0 = 25 \text{ mg.L}^{-1}$, $V = 40 \text{ mL}$, $\text{pH}_0 = 6,1$, $\sigma_0 = 2,61 \mu\text{S.cm}^{-1}$)..... | 73 |
| Figure III. 7: Evolution de la concentration du peroxyde d'hydrogène et de l'ozone en fonction du temps de traitement de paracétamol par plasma (valeurs moyennes de 3 essais pour chaque temps) ; ($U = \pm 5,9 \text{ kV}$, $f = 500 \text{ Hz}$, $d_{\text{électrodes-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100 \text{ sccm}$, $[\text{Paracétamol}]_0 = 25 \text{ mg.L}^{-1}$, $V = 40 \text{ mL}$) ; incertitude de mesure 2 % selon le constructeur | 74 |
| Figure III. 8 : Evolution de la concentration des nitrites et des nitrates en fonction du temps (valeurs moyennes de 3 essais pour chaque temps de traitement) de paracétamol par plasma ($U = \pm 5,9 \text{ kV}$, $f = 500 \text{ Hz}$, $d_{\text{électrodes-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100 \text{ sccm}$, $[\text{Paracétamol}]_0 = 25 \text{ mg.L}^{-1}$, $V = 40 \text{ mL}$, $m_{\text{catalyseur}} = 1 \text{ g}$) ; incertitude de mesure (2 %)..... | 75 |
| Figure III. 9 : Photographie du catalyseur obtenue par le microscope optique numérique..... | 77 |
| Figure III. 10 : Image MEB de la surface du catalyseur avant utilisation..... | 77 |
| Figure III. 11 : a) Distribution EDX des différents éléments chimiques présents à la surface du catalyseur avant utilisation, b) Silicium, c) Aluminium, d) Oxygène et e) Fer | 78 |
| Figure III. 12 : Evolution des (a) Taux de dégradation et des (b) Cinétiques de dégradation, en fonction du temps de traitement par couplage en comparaison avec le procédé plasma seul (valeurs moyennes de 3 essais pour chaque temps de traitement) ; ($U = \pm 5,9 \text{ kV}$, $f = 500 \text{ Hz}$, $d_{\text{électrodes-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100 \text{ sccm}$, $[\text{Paracétamol}]_0 = 25 \text{ mg.L}^{-1}$, $V = 40 \text{ mL}$, $m_{\text{catalyseur}} = 1 \text{ g}$)..... | 80 |
| Figure III. 13 : a) Puissances dissipées ; b) Rendement énergétique en fonction du temps de traitement (valeurs moyennes de 3 essais pour chaque temps de traitement) de paracétamol par plasma-catalyse ($U = \pm 5,9 \text{ kV}$, $f = 500 \text{ Hz}$, $d_{\text{électrodes-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100 \text{ sccm}$, $[\text{Paracétamol}]_0 = 25 \text{ mg.L}^{-1}$, $V = 40 \text{ mL}$, $m_{\text{catalyseur}} = 1 \text{ g}$) | 82 |
| Figure III. 14 : Rendement énergétique en fonction des taux de conversion (valeurs moyennes de 3 essais pour chaque temps de traitement) de paracétamol par Plasma/FentonLike ($U = \pm 5,9$ | |

| | |
|--|----|
| kV, $f = 500$ Hz, $\text{distance}_{\text{électrodes-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 100$ sccm, $[\text{Paracétamol}]_0 = 25$ mg.L ⁻¹ , $V = 40$ mL, $m_{\text{catalyseur}} = 1$ g)..... | 82 |
| Figure III. 15 : Taux de minéralisation des tests de stabilité des catalyseurs en fonction du temps de traitement de paracétamol par plasma-catalyse ($U = \pm 5,9$ kV, $f = 500$ Hz, $d_{\text{électrodes-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 100$ sccm, $[\text{Paracétamol}]_0 = 25$ mg.L ⁻¹ , $V = 40$ mL, $m_{\text{catalyseur}} = 1$ g)..... | 83 |
| Figure III. 16 : Observations par microscope optique numérique du catalyseur a) avant et b) après 60 min d'utilisation dans le traitement par couplage plasma-catalyse | 85 |
| Figure III. 17 : Chromatogrammes HPLC du paracétamol et les sous-produits de dégradation ($U = \pm 5,9$ kV, $f = 500$ Hz, $d_{\text{électrodes-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 100$ sccm, $[\text{Paracétamol}]_0 = 25$ mg.L ⁻¹ , $V = 40$ mL, $m_{\text{catalyseur}} = 1$ g)..... | 85 |
| Figure III. 18 : Evolution des aires (valeurs moyennes de 3 essais pour chaque temps de traitement) des deux principales molécules identifiées par HPLC a) Hydroquinone (3,4 min) ; b) Spectre d'absorption de l'hydroquinone; c) 1,4-benzoquinone (4,8 min) et d) Spectre d'absorption du 1,4-benzoquinone..... | 86 |
| Figure III. 19 : Evolution du pH et de la conductivité en fonction du temps (valeurs moyennes de 3 essais pour chaque temps de traitement) de paracétamol par Plasma/FentonLike ($U = \pm 5,9$ kV, $f = 500$ Hz, $d_{\text{électrodes-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 100$ sccm, $[\text{Paracétamol}]_0 = 25$ mg.L ⁻¹ , $V = 40$ mL, $m_{\text{catalyseur}} = 1$ g, $\text{pH}_0 = 6,1$, $\sigma_0 = 2,61$ $\mu\text{S.cm}^{-1}$)..... | 87 |
| Figure III. 20 : Evolution de la concentration des nitrites et des nitrates en fonction du temps (valeurs moyennes de 3 essais pour chaque temps de traitement) de paracétamol par Plasma/FentonLike ($U = \pm 5,9$ kV, $f = 500$ Hz, $d_{\text{électrodes-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 100$ sccm, $[\text{Paracétamol}]_0 = 25$ mg.L ⁻¹ , $V = 40$ mL, $m_{\text{catalyseur}} = 1$ g) | 88 |
| Figure III. 21 : Evolution de la concentration du peroxyde d'hydrogène et de l'ozone en fonction du temps (valeurs moyennes de 3 essais pour chaque temps de traitement) de paracétamol par plasma-catalyse ($U = \pm 5,9$ kV, $f = 500$ Hz, $d_{\text{électrodes-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 100$ sccm, $[\text{Paracétamol}]_0 = 25$ mg.L ⁻¹ , $V = 40$ mL, $m_{\text{catalyseur}} = 1$ g) | 89 |
| Figure III. 22 : Schéma réactionnel proposé sur la base des sous-produits identifiés par HPLC pour l'oxydation du paracétamol. Photo tirée de (Vogna et al., 2002) | 90 |
| Figure IV. 1 : a) Taux de dégradation, b) Rendement énergétiques des traitements par plasma seul | 93 |
| Figure IV. 2 : Position du catalyseur dans le réacteur PNT-DBD cylindrique pour le test d'adsorption..... | 94 |
| Figure IV. 3 : Effet de la dose du H ₂ O ₂ sur les taux de minéralisation de paracétamol dans le couplage plasma-catalyse..... | 99 |

| | |
|--|-----|
| Figure IV. 4 : Effet de la dose du fer sur le traitement de paracétamol a) Taux de dégradation et b) Taux de minéralisation et évolution de la concentration du H ₂ O ₂ | 100 |
| Figure IV. 5 : Taux de minéralisation de 4 tests successifs utilisant le même catalyseur dans le traitement..... | 101 |
| Figure IV. 6 : Effet du pH initial de la solution du paracétamol sur l'efficacité de traitement par le couplage « plasma-catalyse » | 102 |
| Figure IV. 7 : Evolution du pH et de la conductivité des solutions de paracétamol après traitement par plasma-catalyse | 104 |
| Figure IV. 8 : Effet de la haute tension sur le traitement de paracétamol par plasma-catalyse a) Les taux de dégradation, b) Les rendements énergétiques et c) Les taux de minéralisation après 60 min..... | 105 |
| Figure IV. 9 : : Effet de la fréquence sur le traitement de paracétamol par plasma-catalyse a) Les taux de dégradation, b) Les rendements énergétiques et c) Les taux de minéralisation.. | 107 |
| Figure IV. 10 : Evolution de la puissance en fonction de la fréquence pour 60 min de traitement par plasma-catalyse | 108 |
| Figure IV. 11 : Effet du débit de l'air sur le traitement de paracétamol par plasma-catalyse a) Les taux de dégradation ; b) Les taux de minéralisation et c) Les rendements énergétiques | 109 |
| Figure IV. 12 : Effet de la composition du gaz sur le traitement du paracétamol par plasma-catalyse a) Taux de dégradation ; b) Taux de minéralisation ; c) Rendement énergétique.... | 111 |
| Figure IV. 13 : Cinétique de minéralisation de paracétamol après 90 min de traitement par plasma-catalyse, sous air (100 sccm) et O ₂ /N ₂ (80/20 sccm)..... | 112 |
| Figure IV. 14 : Effet de la concentration initiale du paracétamol sur l'efficacité de traitement par le procédé couplé a) Le taux de dégradation, b) Le rendement énergétique et c) Le taux de minéralisation à 60 min | 114 |
| Figure IV. 15 : Effet du débit d'écoulement sur le traitement de paracétamol a) Le taux de dégradation, b) Le taux de minéralisation à 60 min et c) Le rendement énergétique | 115 |
| Figure IV. 16 : Effet de la matrice de l'eau sur le traitement de paracétamol par couplage a) Taux de dégradation, b) Taux de minéralisation et c) Rendement énergétique | 118 |
| Figure IV. 17 : Effet des molécules piègeurs des radicaux hydroxyles sur le traitement de paracétamol | 119 |
| Figure IV. 18 : Illustration de l'oxydation du paracétamol en présence des espèces oxydantes ; photo tirée de (Karoui et al., 2022) et adaptée selon notre procédé de couplage plasma-catalyse | 120 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|--|----|
| Tableau I. 1 : La concentration de certains médicaments analgésiques et antipyrétiques dans différents milieux aquatiques (Dai et al., 2015; Nakada et al., 2006; Y. Yang et al., 2017)..... | 5 |
| Tableau I. 2 : Potentiel d'oxydation des principaux oxydants produits par la décharge plasma | 11 |
| Tableau I. 3 : Mécanismes réactionnels de formation d'espèces oxydantes par la décharge plasma..... | 12 |
| Tableau I. 4 : Caractéristiques des Plasma Non Thermiques et des Plasmas Thermiques à pression atmosphérique (P. J. Bruggeman et al., 2016) | 15 |
| Tableau I. 5 : Les propriétés typiques des décharges plasmas en interaction avec le liquide. Tableau tiré de (P. J. Bruggeman et al., 2016) | 18 |
| Tableau I. 6 : Exemples de mécanismes réactionnels produits dans la phase gazeuse de plasma d'air | 20 |
| Tableau I. 7 : Exemple des réactions générées dans la phase liquide illustré de Buxton et al. (Buxton et al., 1988a)..... | 22 |
| Tableau I. 8 : Applications du procédé PNT pour l'élimination des micropolluants pharmaceutiques en solution aqueuse | 25 |
| Tableau I. 9 : Principaux sous-produits aromatiques et acides carboxyliques détectés au cours du traitement du paracétamol par différents procédés de type Fenton..... | 33 |
| Tableau II. 1 : Propriétés physico-chimiques du paracétamol | 37 |
| Tableau II. 2 : caractéristiques des gaz d'alimentation | 42 |
| Tableau II. 3 : Conditions opératoires mises en œuvre pour l'identification des produits de dégradation par HPLC/UV | 54 |
| Tableau II. 4 : Paramètres d'analyse photométrique de quelques intermédiaires | 58 |
| Tableau II. 5 : Surfaces spécifiques (S_{BET}) des catalyseurs avant/après 90 min d'utilisation dans le traitement de plasma-catalyse | 64 |
| Tableau III. 1 : Paramètres expérimentaux du traitement par plasma..... | 67 |
| Tableau III. 2 : Comparaison de l'efficacité de traitement de paracétamol par plasma..... | 71 |
| Tableau III. 3 : Conditions opératoire de traitement du paracétamol par le procédé plasma-catalyse | 80 |
| Tableau IV. 1 : Conditions opératoires du traitement du paracétamol par plasma | 93 |

| | |
|---|-----|
| Tableau IV. 2 : Résultats des traitements de paracétamol avec couplage plasma-catalyse avec le réacteur PNT tubulaire | 96 |
| Tableau IV. 3 : Conditions opératoires du traitement du paracétamol par plasma-catalyse | 98 |
| Tableau IV. 4 : Effet du pH initial sur la formation des espèces réactives en phase liquide . | 104 |
| Tableau IV. 5 : Effet de la matrice d'eau sur la concentration des espèces réactives générées en phase liquide après traitement par plasma-catalyse | 117 |

GLOSSAIRE (SYMBOLE & NOTATIONS)

°C : degré Celsius

μS : micro-Siemens

AC : courant alternatif

ATG: analyse thermogravimétrie

BET: Brunauer, Emmett et Teller

BQ : benzoquinone

C : concentration

C₀ : concentration initiale (mg.L⁻¹)

CA : carbon activé

CAG : carbone activé granulaire

CI : carbone inorganique (mg.L⁻¹)

C_m : capacité du condensateur de mesure

COT : carbone organique total (mg.L⁻¹)

CO₂ : dioxyde de carbone

CT : carbone total (mg.L⁻¹)

C_t : concentration à l'instant (t) (mg.L⁻¹)

DBD : décharge à barrière diélectrique

f : fréquence

Fe : fer

FV : fibre de verre

g : gramme

h : heure

H₂O : eau

H₂O₂ : peroxyde d'hydrogène

HPLC : high performance liquid chromatography (chromatographie en liquide à haute performance)

HT : haute tension

Hz : hertz

I : courant

J : joules

kV: kilo volt

kW : kilo Watt
L : litre
mA : milliampère
MEB : microscopie électronique à balayage
MeOH : méthanol
mg : milligramme
min : minute
mm : millimètre
mM : milli-mole
nF : nano Farad
nm : nanomètre
ns : nanoseconde
O₃ : ozone
p (t) : puissance instantanée
P : puissance moyenne
pH : potentiel hydrogène
PNT : plasma non thermique
POA : procédés d'oxydation avancée
Q : charge électrique
Q_g : débit massique de gaz
Q_{liq} : débit volumique du liquide
R : résistance
RE : rendement énergétique (g.(kWh)⁻¹)
S : surface
t : temps
T: période
T_D (%) : taux de dégradation
T_M (%) : taux de minéralisation
U_m : tension aux bornes du condensateur
U_{pp} : amplitude crête à crête
UV : ultra-violet
V : volume
V_R : tension aux bornes de la résistance
λ : longueur d'onde

INTRODUCTION GENERALE

La qualité des eaux des différents environnements naturels, et par conséquent l'approvisionnement de la population en eau potable, est l'un des problèmes majeurs des sociétés industrialisées. Les gouvernements, notamment l'Union européenne, se sont emparés du sujet. La directive européenne 2013/39 du 12 Août 2013 considère que : « la contamination des eaux et des sols par des résidus pharmaceutiques constitue une préoccupation environnementale émergente ». Ces résidus pharmaceutiques, dits polluants émergents, se caractérisent par leur persistance, leur bioaccumulation, leur toxicité et leur mobilité. De ce fait, ils sont ainsi difficilement dégradables par les procédés conventionnels existants dans les stations d'épuration actuelles, ce qui nécessite le développement de procédés plus performants pour les traiter, tels que les Procédés d'Oxydation Avancée (POA). Les POA ont la particularité de générer différentes espèces oxydantes hautement réactives (O_3 , $\cdot OH$, etc.), capables de réagir très rapidement avec la plupart des résidus pharmaceutiques.

L'objectif de ce projet de thèse est de développer un procédé innovant de traitement de résidus pharmaceutiques dans l'eau par un couplage plasma-catalyse. Ce projet présente un défi scientifique en raison de son aspect pluridisciplinaire, associant différents domaines de la physique et de la chimie des plasmas, de la chimie analytique, du génie électrique, du génie des procédés et de la science des matériaux.

Le paracétamol, substance pharmaceutique la plus consommée au monde, est aussi celle que l'on retrouve le plus dans les milieux aquatiques et dans les effluents de stations d'épuration des eaux urbaines, ce qui a motivé notre choix pour ce type de polluant modèle. Le principal inconvénient du procédé étudié est qu'il ne permet pas la minéralisation du polluant, c'est-à-dire la conversion totale du carbone organique en CO_2 .

Les PNT peuvent entraîner la formation des sous-produits de dégradation persistants. Pour cela, nous avons opté pour le couplage du procédé plasma au catalyseur. La catalyse hétérogène par du fer solide (Fenton hétérogène ou Fenton-like) a été choisie pour notre procédé de couplage, car elle permet une réutilisation facile du catalyseur, et devrait éviter la pollution par le fer dissous.

Le présent manuscrit est composé de quatre chapitres. Le 1^{er} chapitre consiste en un état de l'art sur la problématique de la pollution des eaux par les micropolluants pharmaceutiques et des différents procédés d'oxydation avancée appliqués au traitement de l'eau. Ce chapitre présente

les procédés plasmas, en décrivant les différents types de plasma et l'application des plasmas dans le traitement de l'eau. Les effets de plusieurs paramètres, tels que le pH, le débit de gaz, ou la composition de gaz, sur l'efficacité de traitement sont discutés. La seconde partie de ce chapitre concerne la description du procédé Fenton (homogène et hétérogène), et aussi le couplage avec d'autres procédés tels que les PNT pour le traitement de l'eau.

Le 2^{ème} chapitre expose les différents dispositifs expérimentaux utilisés dans cette thèse. Deux configurations différentes de réacteurs plasma DBD, avec un contact direct entre le liquide et la décharge électrique, ont été testées pour examiner l'efficacité du traitement d'un produit pharmaceutique cible, le paracétamol. Les réacteurs utilisés étaient, un réacteur multipointes-plan avec traitement statique du liquide et d'un autre réacteur tubulaire permettant un traitement de plus de volume avec recirculation du liquide. La méthode de synthèse de nos catalyseurs au laboratoire GREMI par la méthode d'imprégnation chimique par voie humide a également été détaillée. Il s'agit de catalyseurs en phase hétérogène de type Fenton-like utilisant un oxyde de fer (III) supporté sur des fibres de verre. La forme du catalyseur a été adaptée à la géométrie du réacteur utilisé. De plus, des analyses physico-chimiques de la phase aqueuse, avant et après traitement, ont été discutées telles que : la spectrophotométrie UV/Visible, la Chromatographie Liquide à Haute Performance (dite, HPLC), l'analyseur du Carbone Organique Total (COT-mètre), analyseur de pH et de la conductivité, les analyses des espèces réactives produites en solution aqueuse (H_2O_2 , O_3 , NO_2^- , NO_3^- ou Cl^-). D'autre part, la caractérisation des catalyseurs a été brièvement abordée comme : le microscope optique numérique, le microscope Electronique à Balayage (MEB/EDX), l'adsorption de l'azote à basse température Brunauer-Emmett-Teller (BET) et l'analyse thermogravimétrique (ATG).

Les deux chapitres suivants abordent les résultats obtenus lors de cette thèse. Ainsi, le 3^{ème} chapitre expose les traitements plasma d'une solution aqueuse contenant le polluant modèle choisi. Dans 1^{er} lieu, les traitements par plasma seul ont été réalisés avec un réacteur PNT-DBD de configuration multipointes-plan permettant le traitement de la solution en mode statique. Dans une seconde partie, le couplage entre le procédé plasma et le catalyseur est étudié. La comparaison est menée entre les différents phénomènes isolés (l'adsorption du polluant sur le catalyseur seul ou la dégradation par plasma seul du polluant) et les tests du couplage « plasma-catalyse ». L'effet synergique du couplage plasma au catalyseur a été investigué. Le but étant que le catalyseur soit suffisamment actif pour promouvoir la production des radicaux oxydants et ainsi, améliorer l'efficacité de traitement du polluant considéré.

Le 4^{ème} chapitre de cette thèse concerne le développement d'un réacteur PNT tubulaire en mode dynamique. Au cours de ce chapitre, l'étude des effets des différents paramètres sur l'efficacité de traitement du polluant modèle a été investiguée. Les paramètres étudiés peuvent être distingués comme suivant :

- La vérification de l'efficacité de traitement du polluant par le procédé plasma seul
- Les paramètres influençant l'oxydation Fenton-like (effet de la dose du H₂O₂, effet de la dose du catalyseur, effet du pH initial, etc.)
- Les effets des paramètres de la décharge électrique (l'amplitude de la haute tension appliquée, la fréquence, la composition du gaz, etc.)
- L'influence des paramètres de la solution initiale (concentration initiale de polluant, le débit du liquide, la matrice de l'eau, etc.)

Finalement, une conclusion générale est décrite ouvrant à des perspectives futures suite au présent travail de thèse en vue d'apporter des innovations au procédé. Une liste des articles cités ainsi deux annexes complètent le manuscrit.

Chapitre I :

Pollution des eaux & traitement : étude bibliographique & état de l'art

I.1. POLLUTION DES EAUX PAR LES MICROPOLLUANTS PHARMACEUTIQUES

Au cours des dernières décennies, la présence des micropolluants organiques dans l'environnement aquatique est devenue un problème mondial de préoccupation environnementale croissante du fait de leurs effets toxiques potentiels sur l'environnement et les êtres vivants (Brillas, 2022; De Baat et al., 2020). Les micropolluants, également appelés contaminants émergents, se composent d'un vaste éventail de produits tels que les produits pharmaceutiques, produits de soins personnels, hormones stéroïdiennes, produits chimiques industriels, pesticides et bien d'autres composés. Ces micropolluants sont couramment présents dans l'environnement aquatique à des concentrations de traces allant de quelques ng.L^{-1} à plusieurs centaines de $\mu\text{g.L}^{-1}$. Des quantités croissantes de médicaments sont consommées dans le monde entier par les animaux et les humains. Il a été estimé que la valeur du marché mondial des produits pharmaceutiques a atteint 1170 milliards de dollars en 2021 (Lee et al., 2020a). Les molécules pharmaceutiques identifiées dans l'environnement appartiennent à plusieurs classes de médicaments comme les analgésiques, les antibiotiques, les anti-inflammatoires, les bêtabloquants, les anticonvulsivants, les régulateurs lipidiques, les agents de contraste, les agents anti-cancéreux, les hormones, les désinfectants (Garric & Ferrari, 2005; Halling-Sørensen et al., 1998; Miège et al., 2009). En raison de la faible biodégradabilité des produits pharmaceutiques et de leur grande stabilité chimique, de nombreuses substances médicamenteuses sont persistantes dans les eaux et présentent de graves menaces pour la santé publique.

I.1.1. Sources de pollution et devenir des micropolluants pharmaceutiques dans l'environnement

L'introduction des micropolluants pharmaceutiques dans l'environnement se produit de manière directe et indirecte. Les eaux de surface sont affectées par la réception directe des eaux usées urbaines (Petrie et al., 2015; Tran et al., 2018), des effluents rejetés par les industries, des services de santé (hôpitaux, etc.), et par la lixiviation des matières provenant des eaux de pluie et de l'irrigation utilisée en agriculture. On considère également que les sols peuvent être contaminés de manière indirecte par ces composés lorsqu'ils sont irrigués avec des eaux contaminées. Ces composés adsorbés seront ensuite libérés dans les eaux de surface par

ruissellement (Kästner et al., 2014; Mompelat *et al.*, 2009; J. Wang & S. Wang, 2016). Des études récentes ont permis de mettre en évidence différents produits pharmaceutiques dans diverses ressources en eau, telles que les rivières (Y. Li et al., 2019), les lacs (Y. Wang et al., 2019; Zhou et al., 2016), les eaux souterraines (Peng et al., 2014; L. Yang et al., 2017; Yao et al., 2017) ainsi que les eaux potables (Ben et al., 2020; Feng et al., 2020; Lin et al., 2016; Loraine & Pettigrove, 2006; Lv et al., 2019; Togola & Budzinski, 2008; Yiruhan et al., 2010). La présence des micropolluants pharmaceutiques dans ces différents compartiments aquatiques est principalement due à leur présence dans l'urine ou les excréments des humains et des animaux et ces derniers constituent l'une des principales voies de contamination jusqu'à 15 % de tous les produits pharmaceutiques détectés dans le monde. Le tableau I. 1, présente les concentrations de quelques médicaments analgésiques et antipyrétiques présents dans différents cours d'eau où les concentrations sont inférieures au seuil de détection. Ces données montrent que l'élimination des produits médicamenteux, notamment le paracétamol, au cours de traitement des eaux usées est incomplète et donc la nécessité de leur élimination par des procédés plus performants. La concentration de ces composés dans les milieux aquatiques dépend de leur solubilité, de leurs propriétés physicochimiques, de la stabilité chimique du composé organique ainsi que d'autres facteurs environnementaux.

Tableau I. 1 : La concentration de certains médicaments analgésiques et antipyrétiques dans différents milieux aquatiques (Dai et al., 2015; Nakada et al., 2006; Y. Yang et al., 2017)

| Composé | Concentrations ($\mu\text{g.L}^{-1}$) | | |
|--------------------|--|---|-----------------------|
| | Dans l'eau usée municipale (non-traitée) | Dans l'effluent traité de l'eau usée municipale | Dans l'eau de surface |
| Paracétamol | 45 – 163 | 3 – 16 | 10 – 15,5 |
| Ibuprofène | 0,28 – 6,1 | 0,11 – 0,125 | 0,0045 – 0,15 |
| Diclofénac | 0,46 – 4,41 | 0,12 – 2,89 | 0,001 – 0,5 |
| Naproxène | 0,9 – 321 | 0,5 – 2,4 | 11 – 25 |

I.1.2. Effets éco-toxicologiques et réglementations des micropolluants pharmaceutiques

La présence des résidus médicamenteux et de leurs sous-produits de dégradation, est considérée comme nocive pour l'environnement. Le rejets de ces produits dans les eaux de surface peut constituer un risque environnemental sérieux (Henschel et al., 1997). Le potentiel éco-toxicologique de ces substances peut entraîner des effets toxiques sur les organismes vivants, même à des concentrations minimales, en raison de leur transmission dans la chaîne alimentaire et les systèmes d'approvisionnement en eau potable (R. Zhang et al., 2017). Cette accumulation des micropolluants pharmaceutiques a pour conséquences la perturbation du système alimentaire des crustacés (Bundschuh & Schulz, 2011), la féminisation des poissons (Vajda et al., 2011), l'inhibition de la croissance des cyanobactéries et des algues vertes et le développement de la résistance aux antibiotiques (Hamza et al., 2016; Xiong et al., 2019), la perturbation endocrinienne, etc., (Phong Vo et al., 2019). La directive sur le traitement des eaux usées résiduaires urbaines, la directive-cadre sur l'eau (DCE) et la directive sur l'eau potable, décrivent la gestion de l'eau dans l'Union Européenne et imposent des stratégies pour gérer la pollution des eaux.

I.1.3. Molécule cible pour cette étude

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude d'une molécule d'origine pharmaceutique, le paracétamol ($C_8H_9NO_2$). Le paracétamol, également connu sous le nom d'acétaminophène, est un médicament, analgésique et antipyrétique, bien connu utilisé pour traiter la fièvre et les douleurs légères à modérées. Il a été synthétisé pour la première fois au milieu du XIXe siècle et est largement prescrit en Amérique, en Asie et en Europe. Malgré que le paracétamol ne possède pas une action anti-inflammatoire appropriée, il est néanmoins généralement inclus dans le groupe des anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS). Toutefois, après la consommation de paracétamol par les animaux et les humains, cette molécule peut être trouvée dans les réseaux d'égouts, dans les stations d'épuration des eaux usées (dites, STEP) ou dans d'autres environnements aquatiques et/ou naturels sous forme originale ou métabolisée (dos Santos et al., 2021; Lee et al., 2020a; Phong Vo et al., 2019). En raison de sa consommation excessive, le paracétamol a été détecté, à des teneurs de l'ordre d'une centaines de $\mu g.L^{-1}$ dans les effluents des eaux usées, dans de nombreux pays du monde entier tels que les États-Unis, la Chine, le Royaume-Uni, la France et l'Espagne (Phong Vo et al., 2019). Parmi les médicaments,

le paracétamol est un micropolluant persistant dans l'environnement naturel (Mezzelani et al., 2018; Patel et al., 2019) et l'un des médicaments le plus couramment détecté dans les milieux aquatiques (Fekadu et al., 2019). La présence de cette molécule à des concentrations élevées est liée à l'absence d'une réglementation spécifique concernant le rejet de cette molécule.

I.2. LES PROCEDES CONVENTIONNELS DE TRAITEMENT DES EAUX

Les eaux usées arrivant dans les stations d'épuration (STEP) subissent divers traitements classiques : physiques, biologiques et chimiques.

- Les traitements physiques (dégrillage, dessablage, déshuilage/dégraissage, décantation, clarification, filtration membranaire, etc.)
- Les traitements biologiques qui reposent sur des mécanismes naturels aérobiques ou anaérobiques
- Les principaux traitements chimiques qui comprennent : l'ajout de chlore, de dioxyde de chlore et d'ozone, qui ont pour action principale « la désinfection »

Cependant, ces traitements conventionnels ne sont pas conçus pour traiter complètement ou minéraliser les micropolluants en produits ultimes (CO_2 et H_2O). Pour cette raison, d'autres procédés ont été développés tels que les Procédés d'Oxydation Avancée (POA).

I.3. LES PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE POUR LE TRAITEMENT DES EAUX

Les procédés d'oxydation avancée sont des technologies efficaces qui ont suscité un grand d'intérêt dans le domaine du traitement de l'eau et des eaux. Les POA se définissent comme étant des procédés, qui impliquent la génération d'un oxydant secondaire plus puissant à partir d'un oxydant primaire dans une réaction initiale. En règle générale, les procédés d'oxydation avancée transforment le peroxyde d'hydrogène, l'oxygène et l'ozone pour former des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$). Le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) est l'oxydant chimique le plus puissant connu d'être « non sélectif » et capable de réagir très rapidement avec la plupart des composés organiques, y compris les micropolluants pharmaceutiques. Par ailleurs, d'autres radicaux tels que $\text{HO}_2\cdot$ et $\text{O}_2\cdot^-$ peuvent aussi être impliqués dans les mécanismes d'oxydation. Ainsi, toute la complexité de POA réside à la mise en contact des radicaux, qui ont une durée de vie très courte

< 1 μ s, avec les polluants à dégrader. Le principal avantage des POA est leur capacité à réagir avec large éventail de polluants organiques.

La figure I. 1, présente une synthèse des différents POA classés en procédés à base d'ozone, à base d'UV, électrochimiques (eAOP), catalytiques (cAOP) et physique (pAOP). Toutefois, il faut noter que cette classification ne doit pas être considérée comme exhaustive car certains procédés peuvent être classés dans différentes catégories. Les différents POA présentés sont mis en œuvre à différentes échelles (laboratoire, pilote ou industrielle).

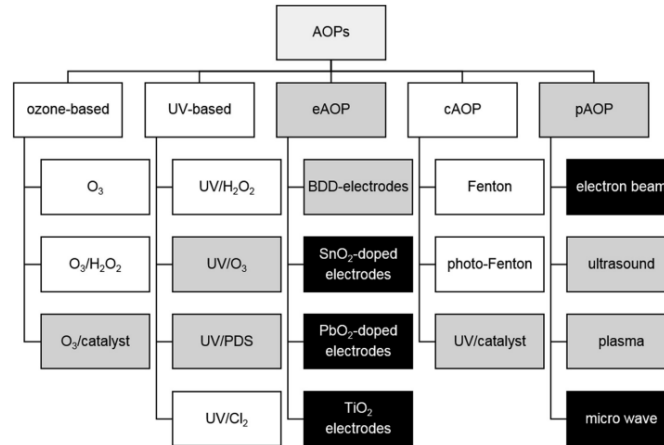


Figure I. 1 : Aperçu général et classification des différents POA. Les procédés individuels établis à l'échelle industrielle sont marqués en (blanc), ceux étudiés à l'échelles laboratoire et pilote sont en (gris) et ceux testés à l'échelle laboratoire sont en (noir) (Miklos et al., 2018)

La section suivante présente une liste non-exhaustive des différents procédés d'oxydation avancée que peut inclure le procédé de Plasma Non Thermique (PNT) que nous allons discuter un peu plus loin dans ce chapitre.

I.3.1. La photolyse de l'ozone (O₃/UV)

La photolyse de l'ozone (O₃/UV) fait intervenir deux mécanismes :

- La photolyse directe de l'ozone gazeux qui conduit à la décomposition de l'ozone avec libération du radical hydroxyle en présence de la molécule d'eau.



- La photolyse indirecte de l'ozone en solution aqueuse entraînant la formation de peroxyde d'hydrogène en tant que premier intermédiaire sans génération de radicaux hydroxyles



À 254 nm, l'ozone absorbe fortement les rayonnements UV (Coefficient d'extinction, $\epsilon = 3300 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), favorisant ainsi sa décomposition en radicaux hydroxyles initiée par la réaction de l'ozone (O_3) avec l'anion hydro-peroxyde (HO_2^-) ou par l'hydroxyde (OH^-) ou par la photolyse du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), comme présenté dans la figure I. 2. Ensuite, les radicaux hydroxyles réagissent avec les molécules organiques, présentes dans l'eau, en donnant des radicaux peroxytes permettant la propagation des mécanismes d'oxydation radicalaire.

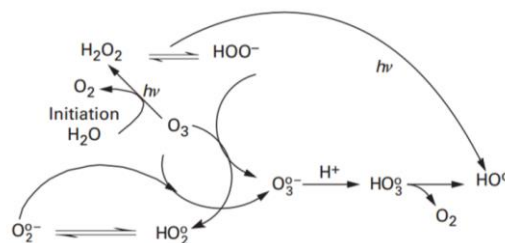


Figure I. 2 : Schéma réactionnel de la photolyse de l'ozone (Baig & Mouchet, 2010)

I.3.2. Photolyse du peroxyde d'hydrogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

A des longueurs d'onde comprises entre 200 et 300 nm, la photolyse du peroxyde d'hydrogène entraîne un clivage homolytique de la liaison O-O de H_2O_2 et mène à la production de radicaux hydroxyles qui interviennent aussi, par des réactions intermédiaires, dans la décomposition du H_2O_2 . La vitesse de formation des radicaux dépend, entre autres, des facteurs tels que : le pH, les caractéristiques de la lampe UV (spectre d'émission, etc.) ou du milieu (turbidité, etc.). La vitesse de réaction est plus rapide en milieu basique. A des pH inférieurs à 10, les vitesses de réaction sont faibles à cause de la grande absorption du rayonnement UV par l'anion hydroperoxyde HO_2^- .



Le procédé de la photolyse du peroxyde d'hydrogène a été étudié par Andreozzi *et al.*, pour le traitement d'une solution de paracétamol sous irradiation de 254 nm (Andreozzi *et al.*, 2003). Ils ont travaillé avec une concentration de paracétamol de $0,8 \text{ g.L}^{-1}$ dans l'eau bi-distillée, en y ajoutant une concentration de H_2O_2 de $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à un pH de 3. Ces auteurs ont obtenu

40 % de minéralisation de paracétamol, avec le procédé UV/H₂O₂. Les sous-produits d'ouverture du cycle du paracétamol étaient des acide carboxyliques (à savoir, l'acide maléique, l'acide oxalique et l'acide 3-acétamidohexadi-2,4-ènedioïque).

I.3.3. H₂O₂/O₃

Le couplage de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂/O₃), autrement appelé perozone (ou peroxylation), permet la formation de radicaux selon la figure I. 3. Le procédé de perozone est plus performant que l'ozonation seule, puisque H₂O₂ permet l'accélération de la décomposition de O₃ dans l'eau et par conséquent la formation des radicaux hydroxyles. H₂O₂ réagit très rapidement sous sa forme ionisée (HO₂⁻, pKa = 11,6) avec O₃ pour former des radicaux (°OH et HO₂[•]). Après leur formation, lors de la réaction de HO₂[•] avec O₃, ces radicaux déclenchent ensuite d'autres mécanismes radicalaires de décomposition du H₂O₂.

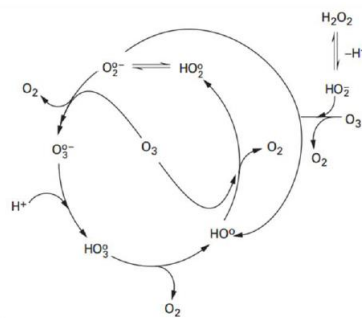


Figure I. 3 : Schéma réactionnel du procédé perozone (Baig & Mouchet, 2010)

Il a été démontré dans une étude de traitement des antibiotiques dans l'eau que le procédé d'ozonation seule était efficace pour la minéralisation des solutions alors que la combinaison de l'ozone avec du peroxyde d'hydrogène n'avait pas eu beaucoup davantage. Une concentration optimale de 20 mM de H₂O₂ ajoutée était nécessaire pour une minéralisation des solutions (Akmehmet Balcioğlu & Ötker, 2003).

I.3.4. Électro-oxydation

L'électro-oxydation est basée sur un transfert d'électron. Elle consiste à réduire ou à éliminer l'utilisation des réactifs chimiques en produisant des radicaux hydroxyles par voie électrochimique directement dans le milieu réactionnel. La technique la plus courante est l'oxydation anodique où la solution est traitée pendant l'électrolyse par la réaction directe des polluants avec les radicaux °OH adsorbés formés à la surface de l'anode par l'oxydation soit de

l'eau en milieu acide ou neutre, soit de l'ion hydroxyde à $\text{pH} \geq 10$ (Marselli et al., 2003; Torres et al., 2003).



a été démontré par Brillas *et al.*, que que l'électro-oxydation anodique, avec anode de diamant dopé au bore, est une méthode très efficace pour le traitement du paracétamol en solution aqueuse. Il a été rapporté qu'une conversion complète de paracétamol et une réduction du COT de 87 % et 70 % ont été obtenues après 4 h de traitement pour des concentrations respectives égales à 78 et 948 mg.L^{-1} . Il a été aussi trouvé que la minéralisation est indépendante du pH puisque l'oxydation des substances organiques était similaire dans tous les milieux testés en raison de la présence d'une grande concentration de radicaux $\cdot\text{OH}$. Le traitement des solutions à grande concentration de paracétamol favorise la polymérisation des intermédiaires de dégradation limitant ainsi la minéralisation (Brillas et al., 2005).

I.3.5. Procédés plasma

Les procédés plasmas sont également cités au titre des procédés d'oxydation avancée. Ceux-ci impliquent non seulement la formation d'espèces hautement oxydantes (radicaux hydroxyles, oxygène atomique, etc.), mais aussi des mécanismes de bombardement électroniques, de rayonnement UV, etc, comme nous le verrons plus loin. Le tableau I. 2, présente les potentiels d'oxydation de différentes espèces oxydantes qui peuvent être générées par la décharge plasma (Hong et al., 1996; Jiang et al., 2014). En général, l'efficacité d'un POA est proportionnelle à sa capacité à produire des $\cdot\text{OH}$.

Tableau I. 2 : Potentiel d'oxydation des principaux oxydants produits par la décharge plasma

| Espèce | Potentiel standard d'oxydation (V/ENH) |
|---|--|
| ($\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$) | 2,80 |
| (O_3/O_2) | 2,07 |
| ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) | 1,77 |
| ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) | 1,23 |
| (NO_3^-/NO) | 0,96 |
| (HNO_2/NO_2) | 0,90 |

Dans ce travail, nous nous intéresserons plus particulièrement au procédé plasma non thermique car il englobe, comme déjà dit précédemment, plusieurs POA à base d'ozone, d'UV ou électrochimique comme le montre la figure I. 4. Notons que d'autres travaux antérieurs du laboratoire GREMI ainsi que d'autres études se sont déjà intéressés au traitement de composés pharmaceutiques par le procédé de plasma non thermique qui semble être efficace (Andreozzi et al., 1999; Baloul et al., 2017a; Panorel et al., 2013a; Slamani et al., 2018). Le tableau I. 3, présente les mécanismes réactionnels produits par le procédé plasma non thermique.

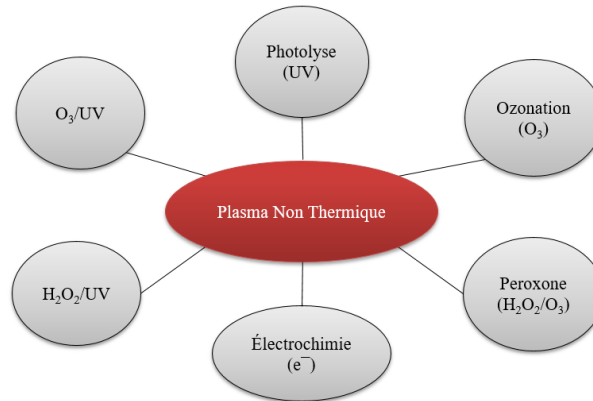


Figure I. 4 : Les différents POA inclus dans le procédé de PNT

Tableau I. 3 : Mécanismes réactionnels de formation d'espèces oxydantes par la décharge plasma

Mécanismes de production des radicaux $\cdot\text{OH}$

| | |
|------------------------|--|
| <p>Décharge plasma</p> | $\text{O}_2 + e^- \rightarrow 2\text{O}^\cdot + e^-$ $\text{O}_2 + \text{O}^\cdot \rightarrow \text{O}_3$ $\text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{H}^\cdot + \cdot\text{OH} + e^-$ $\text{H}^\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\cdot \xrightarrow{\text{HO}_2^\cdot} \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\cdot\text{OH}$ |
|------------------------|--|

I.3.6. Conclusion sur les POA

En termes de comparaison entre le procédé plasma avec d'autres POA, peu d'études ont été rapportées à ce sujet. Comme l'efficacité de traitement d'un polluant organique dans l'eau dépend des conditions expérimentales, c'est-à-dire de nombreux paramètres de traitement (volume, concentration initiale de polluant, caractéristique de la solution, type de réacteur, type de gaz, etc.), il est très difficile d'obtenir une comparaison générale de ce type. Néanmoins, il a été clairement démontré que lorsque le PNT est combiné avec d'autres POA, une meilleure efficacité d'élimination peut être obtenue, avec un temps de traitement réduit (Slamani et al., 2018).

I.4. LE PROCEDE PLASMA NON THERMIQUE POUR LE TRAITEMENT DES EAUX

I.4.1. Généralités sur l'état plasma

En 1879, le physicien et chimiste britannique William Crookes a découvert le plasma. En 1928, le chimiste et physicien américain Irving Langmuir a introduit pour la première fois le terme plasma pour désigner le gaz ionisé produit dans une décharge électrique.

Les plasmas sont définis comme étant le quatrième état de la matière, faisant suite, dans l'échelle des températures, aux trois états bien connus : solide, liquide et gaz. Les plasmas sont estimés représenter 99% de l'univers visible. Les plasmas sont des gaz partiellement ou entièrement ionisés, c'est-à-dire qu'une partie des atomes ou des molécules perdent un électron chacun. Les plasmas sont composés d'électrons, d'ions des deux polarités, d'atomes et de molécules dans des états excités ou non, de radicaux. La charge électrique totale est nulle (*i.e.* il y a autant de charge positive que de charge négative). Les plasmas peuvent être créés par des décharges électriques consistant en un passage du courant dans un gaz devenu conducteur.

I.4.2. Caractéristiques des différents types des plasmas

Les plasmas froids se distinguent en deux types : les plasma thermiques et non thermiques. La classification d'un plasma donné est déterminée en se référant aux températures des électrons et des ions et de leur densité électronique.

i. Plasmas Thermiques

Dans le système de plasma thermique, les températures des électrons (T_e) et de gaz (T_g) sont similaires, de sorte que ces systèmes peuvent être considérés comme étant en équilibre thermodynamique local.

Les plasmas thermiques générés en laboratoire sont de type :

- Décharges électrique à arc : ce sont des décharges auto-entretenues avec un fort courant
- Décharges (radiofréquence ou microondes) : elles sont employées pour éviter le contact plasma/électrodes. Un solénoïde est parcouru par un fort courant entraînant la formation d'un champ magnétique axial.

ii. Plasmas non thermiques (PNT)

Les plasmas non thermiques sont des plasmas hors équilibre thermique en raison de la différence de température entre les électrons (T_e) et les autres espèces du plasma et du fait que, dans le volume du plasma, la température globale du gaz (T_g) est proche de la température ambiante. Dans ces plasmas, les électrons hautement énergétiques jouent un rôle clé dans le déclenchement des réactions chimiques et dans le contrôle de la chimie du plasma par mécanismes d'excitation, d'ionisation, de dissociation, etc.

En laboratoire, les PNT qui peuvent être créés sont :

- **Les décharges luminescentes** : elles se définissent comme étant des décharges auto-entretenues en courant continu ainsi qu'une chute de potentiel de (100 V à 500 V)
- **Les décharges à pression atmosphérique** :
 - a. **Décharges corona** : il s'agit d'une décharge électrique faiblement luminescente à pression atmosphérique apparaissant au niveau des pointes ou des zones où le champ électrique est suffisamment intense
 - b. **Décharges corona pulsées** : il s'agit de l'amélioration des décharges corona existantes. Ce type de décharge permet la génération de micro-décharges sans passage à l'arc, en effet, la tension appliquée repasse à une valeur faible avant le passage à l'arc
 - c. **Décharges à Barrière Diélectrique (DBD)** : se caractérisent par la présence d'un matériau diélectrique permettant ainsi d'éviter la formation d'arcs

La comparaison des deux types de plasma froids basée sur la température des électrons, la densité électronique et la température du gaz est présentée dans le Tableau I. 4. L'éventail des propriétés du plasma dépend du type de la décharge électrique, de la puissance, du gaz utilisé, etc.

Tableau I. 4 : Caractéristiques des Plasma Non Thermiques et des Plasmas Thermiques à pression atmosphérique (P. J. Bruggeman et al., 2016)

| | Plasma Non Thermique | Plasmas Thermiques |
|---|---|---|
| Etat du plasma | $T_e \gg T_g$ | $T_e \approx T_g$ |
| Température d'électron (1 eV \approx 11600 K) | 1 - 10 eV | 1 - 3 eV |
| Densité d'électron | Faible densité d'électron $< 10^{19} \text{ m}^{-3}$ | Densité d'électron élevée $< 10^{21} - 10^{24} \text{ m}^{-3}$ |
| Température de gaz | 300 - 1000 K | 10000 K |
| Type de la décharge | Corona, luminescente, DBD | Plasma d'arc |

I.4.3. Décharges à barrière diélectrique (DBD)

Depuis des décennies, les plasmas hors équilibre fonctionnant à basse pression sont utilisés dans diverses applications en raison de la richesse de leur chimie. Ainsi, les technologies de plasmas atmosphériques non thermiques ont été considérées comme une alternative viable aux plasmas à basse pression, principalement en raison des nombreuses applications qui incluent des échantillons qui ne peuvent pas être soumis au vide. Cependant, l'amorçage et le maintien des plasmas atmosphériques non thermiques sont plus difficiles en raison de la tension de claquage considérablement plus élevée (voir la courbe de Paschen, Figure I. 5). Notons que la courbe de Paschen a été obtenue dans des conditions spécifiques (comme, avec les électrodes plan-plan en direct, *i.e.*, sans diélectrique).

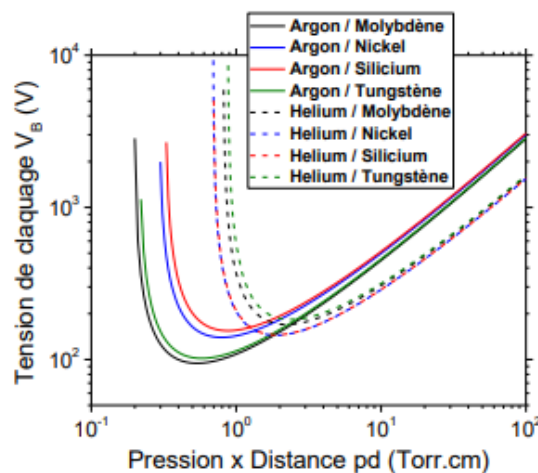


Figure I. 5 : Courbe de Paschen (Lieberman & Lichtenberg, 2005)

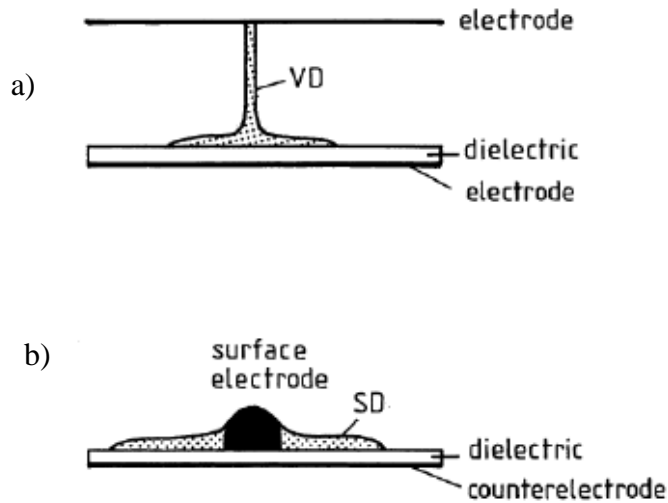
Une décharge DBD, autrement appelée décharge silencieuse, est composée d'un grand nombre de canaux de claquage en forme de filaments (micro-décharges) (Braun et al., 1991; Kogelschatz et al., 1999). La DBD est un plasma froid hors équilibre à une température proche ou relativement proche de la température ambiante, elle peut s'établir à pression élevée, par exemple de l'ordre de la pression atmosphérique, et la présence d'un diélectrique entre les deux électrodes permet de limiter le courant de la décharge et empêcher le passage à l'arc à haute température ($>10^4$ K) entraînant l'endommagement du matériau mis en contact avec la décharge. Parmi les paramètres opérationnels d'une DBD, il y a l'amplitude de haute tension appliquée (de 1 à 100 kV), la fréquence (de quelques Hz au MHz), la distance inter-électrode (de 0,1 mm à plusieurs cm), le type de matériau de l'électrode et du type du diélectrique (polymère, quartz, verre ou céramique).

En appliquant une haute tension aux bornes des électrodes, le champ électrique peut devenir supérieur au champ de claquage du gaz. Dans ce cas-là, le passage d'un courant dans le gaz génère une accumulation des charges électriques sur la surface du diélectrique et donc la présence d'un champ électrique opposé au champ électrique initialement appliqué au gaz.

Nous pouvons distinguer deux types de DBD : Les DBD volumiques (figure I. 6.a) contenant deux électrodes parallèles permettant la formation de fin canaux de micro-décharges (de durée de quelques ns) traversant la distance inter-électrodes ; Les DBD surfacique (figure I. 6.b) avec une électrode surfacique sur un côté du diélectrique et une contre-électrode sur le côté opposé du diélectrique (Bogaerts et al., 2002).

La décharge DBD se développe grâce aux décharges filamenteuses formées d'un ensemble de micro-décharges (dites streamers réparties aléatoirement sur la surface des électrodes. Ces micro-décharges se développent indépendamment les unes par rapport aux autres et possèdent les propriétés suivantes : une durée de vie de 10 à 100 ns, un rayon de 100 à 200 μm , une densité de courant de 100 à 1000 A/cm^2 , une densité d'électrons de 10^{14} à 10^{15} cm^{-3} et une énergie moyenne des électrons de 1 à 10 eV.

Les paramètres du plasma des micro-canaux de décharge peuvent être contrôlés de sorte que la technologie DBD peut être optimisée dans diverses applications telles que le traitement des liquides, des gaz, de surface, etc. Notons que dans des conditions très particulières, il est possible d'obtenir une DBD en mode « glow » (Massines et al., 1998). Mais à notre connaissance, aucune étude pour le traitement de l'eau dans la littérature concernée utilise les DBD en mode « glow ».



I.4.4. Propriétés de la décharge plasma en interaction avec les liquides

En général, les configurations de plasma froid à pression atmosphérique utilisées pour le traitement des liquides peuvent être divisées en trois catégories, et ont été étudiées par de nombreux chercheurs pour étudier le phénomène d'interaction plasma-liquide :

- a) Décharge plasma en phase liquide
- b) Décharge plasma au-dessus du liquide (à la surface du liquide)
- c) Décharge plasma multiphasique (dans des bulles de gaz dans l'eau)

Des schémas de dispositions typiques de décharge plasma sont présentés dans la figure I. 7, mais dans les trois catégories, il existe de nombreuses autres géométries d'électrodes utilisées pour produire du plasma dans des expériences bien particulières. Les décharges au-dessus du liquide et multiphasique sont couramment utilisées pour le traitement des eaux usées alors que la décharge directe à l'intérieur du liquide n'est pas fréquemment employée. Dans le cas d'une décharge au-dessus de la surface du liquide, des espèces nouvelles sont formées dans la phase gazeuse et sont ensuite transférées à l'intérieur du liquide où elles peuvent réagir avec les polluants organiques présents dans l'eau. Dans le cas de bulles dans le liquide (figure I. .7.c), le plasma est formé en phase gazeuse à l'intérieur de la bulle et les espèces réactives provenant des différentes bulles séparées pénètrent dans le liquide. Donc, en général, les mécanismes derrière ces deux approches sont très similaires.

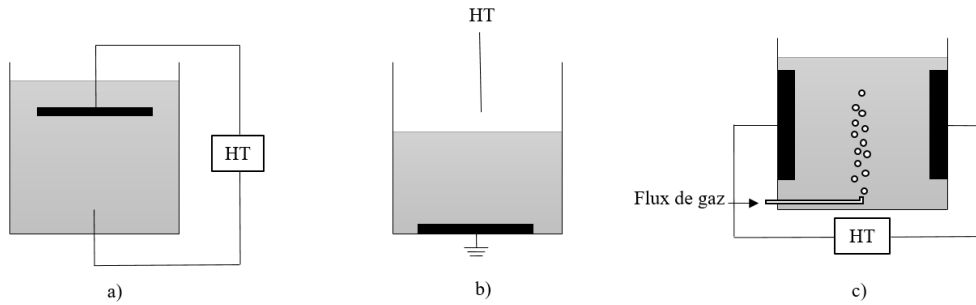


Figure I. 7 : Exemple de configurations de procédés plasma-liquide, a) Décharge plasma immergée dans le liquide ; b) Décharge plasma générée au-dessus du liquide ; c) Décharge plasma générée dans un système multiphasique (P. Bruggeman et Leys., 2009)

Ainsi, la configuration (figure I. 7.b) est la plus couramment utilisée dans le domaine de traitement des micropolluants dans l'eau avec des PNT. En effet, la décharge plasma est alors caractérisée par une température de gaz proche à la température ambiante, elle n'implique donc pas de fortes puissances dissipées dans le système. De plus, les DBD sont caractérisées par leur puissances et températures faibles (ce qui limite l'évaporation de l'eau). Elles permettent également de travailler à pression atmosphérique tout en générant des électrons très énergétiques et des espèces radicalaires très réactives (*OH, etc.), ce qui justifie donc notre choix de travailler avec une décharge DBD filamentaire dont les caractéristiques sont rapportées dans le tableau I.5.

Tableau I. 5 : Les propriétés typiques des décharges plasmas en interaction avec le liquide. Tableau tiré de (P. J. Bruggeman et al., 2016)

| | Direct liquid discharge | DC air flow discharge | Pulsed jet (non-touching) | Filamentary DBD (single filament) |
|--|-------------------------------------|--|--|--|
| Medium/gas | Water | Humid air | He-Ar | Air |
| Plasma generation time | 1-10 s | Continuous | 10-100 ns | 1-10 ns |
| Electron density (m ⁻³) | 10 ²⁴ -10 ²⁶ | 10 ¹⁸ -10 ¹⁹ | 10 ¹⁹ -10 ²⁰ | 10 ¹⁹ -10 ²¹ |
| Pressure (bar) | 10 ⁴ (peak) | 1 | 1 | 1 |
| Gas temperature (K) | 1000-7000 | 2000-3000 | 300-400 | 300-400 |
| Ionization degree | 1-10 ⁻³ | 10 ⁻⁵ -10 ⁻⁷ | 10 ⁻⁵ -10 ⁻⁶ | 10 ⁻⁵ -10 ⁻⁶ |
| Energy/power | 1 J per pulse | 5-100 W | <10 μJ per pulse | <10 μJ per pulse |
| Power density | ≤10 ¹⁵ W m ⁻³ | ~10 ⁶ W m ⁻³ | <10 ¹² W m ⁻³ | <10 ¹² W m ⁻³ |
| Current | ~1 A | 5-100 mA | 2-10 mA peak | <100 mA |
| Electron temperature (eV) | 1 (close to LTE) | 1-2 | 1-2 | 2-3 |
| Electric field (kV cm ⁻¹) | ~10 ³ | 1 (in positive column) | 1-10 | 10-100 |
| Ion density at interface (m ⁻³) | 10 ²⁴ | 10 ¹⁸ -10 ¹⁹ | ≤10 ¹⁶ | 10 ²⁰ -10 ²¹ |
| UV (m ⁻² s ⁻¹) | Broadband UV emission | Strong UV (NO(A-X), OH(A-X), N ₂ (C-B)) | 5 × 10 ²² | 5 × 10 ²³ |
| Radical density (e.g. *OH and O*) m ⁻³ s | ~10 ²⁴ | 10 ²¹ -10 ²³ | 10 ¹⁹ -10 ²¹ | 10 ²⁰ -10 ²¹ |
| Reactive species flux (m ⁻² s ⁻¹) | Extremely large gradients | 10 ²³ -10 ²⁵ | 5 × 10 ²¹ -5 × 10 ²³ | 5 × 10 ²² -5 × 10 ²³ |
| Flow effects | Shockwaves | Thermal convection | Forced flow | Convective |

I.4.5. Plasma non thermique-au-dessus du liquide

L'interaction du plasma avec le liquide est un phénomène complexe avec de nombreux mécanismes produisant simultanément : ionisation, excitation et dissociation entre autres, dans la phase gazeuse, transfert de masse, réactions chimiques dans le liquide, évaporation, électrolyse, etc. Lorsque le plasma est généré en phase gazeuse au-dessus d'une surface de liquide, l'environnement d'interaction peut être divisé en trois parties : i) la phase gazeuse et la zone plasma, ii) l'interface plasma-liquide et iii) la phase liquide, comme montré schématiquement dans la figure I. 8 proposée par Bruggeman et *al.*, (P. J. Bruggeman et al., 2016).

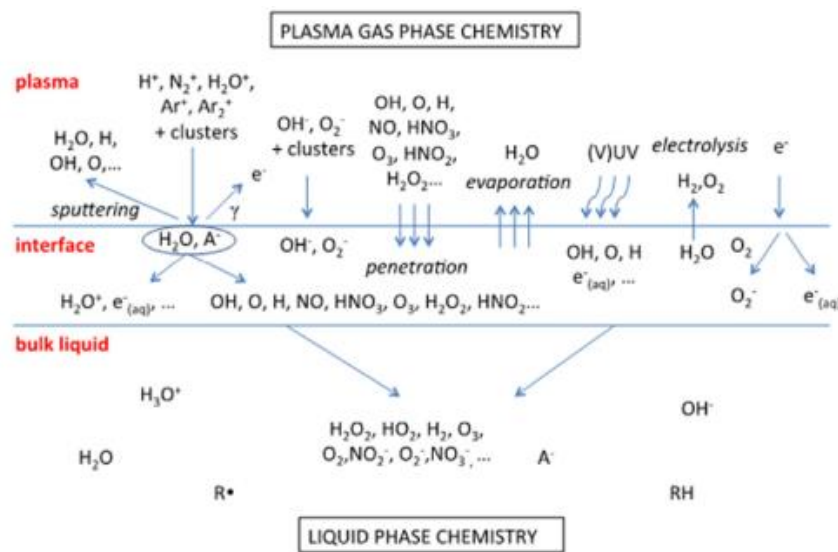


Figure I. 8 : Représentation schématique des espèces à courte et à longue durée de vie générées par le plasma dans la phase gazeuse, à l'interface plasma-liquide et dans le liquide (P. J. Bruggeman et al., 2016)

I.4.6. Réactions chimiques en phase gazeuse

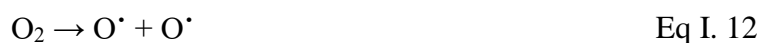
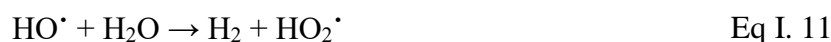
Dans l'air humide, les espèces réactives générées dans la phase gazeuse ($\cdot\text{OH}$, O_3 , etc.) peuvent diffuser dans le liquide où elles sont impliquées dans des réactions chimiques produisant des espèces secondaires (NO_2^- , NO_3^- , etc.). Dans le cas d'une décharge au-dessus de la surface du liquide, le taux de dégradation des molécules organiques dans l'eau dépend donc de la formation d'espèces réactives près de l'interface ainsi que leur diffusion vers la phase liquide. Le tableau I. 6, présente une partie de réactions d'excitation, de dissociation, d'ionisation et de capture d'électron très énergétiques qui peuvent être générées dans les décharges électriques dans l'air.

Tableau I. 6 : Exemples de mécanismes réactionnels produits dans la phase gazeuse de plasma d'air

| | |
|---|---|
| Excitation | $e^- + N_2 \rightarrow N_2^* + e^-$ $e^- + O_2 \rightarrow O_2^* + e^-$ |
| Dissociation | $e^- + N_2 \rightarrow N^* + N^* + e^-$ |
| | $e^- + O_2 \rightarrow O^* + O^* + e^-$ |
| | $e^- + H_2O \rightarrow \cdot OH + H^* + e^-$ |
| Ionisation | $e^- + O_2 \rightarrow O_2^+ + 2e^-$ |
| Capture d'électron (<i>M</i> : partenaire de collision tel que (<i>O</i>₂, <i>N</i>₂, etc.)) | $e^- + O_2 + M \rightarrow O_2^- + M$ |

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

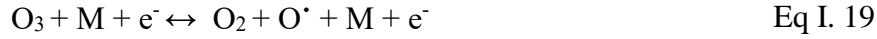
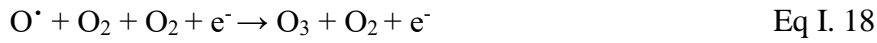
Dans cette section, nous présentons, de manière non-exhaustive, les différents mécanismes réactionnels que peuvent être produits dans la décharge plasma avec l'oxygène humide. Le dioxygène et l'eau qui sont les espèces premièrement présentes avant l'initiation de la décharge électrique, favorisent la formation des radicaux tels que $\cdot OH$, HO_2^* et O^* qui sont considérées comme les espèces oxydantes principales (Fridman, 2008)



Des espèces à longue durée de vie comme H_2O_2 et O_3 peuvent également être produites.

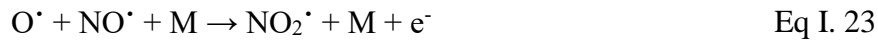
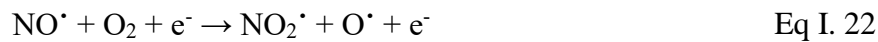


Dans le cas où la température du milieu plasma est très élevée, la décomposition de l'ozone peut avoir lieu et la concentration de cette espèce sera donc réduite.



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

Dans l'air humide, les espèces réactives générées comprennent déjà celle produites dans l'oxygène humide (OH^\bullet , HO_2^\bullet , O^\bullet , H_2O_2 , O_3 , etc.). De plus, en présence d'azote, d'autres réactions chimiques très différentes pourront se former. En effet, des oxydes d'azote (dites NO_x), sont produits selon les réactions suivantes, entre autres (*sachant que, M : partenaire de collision tel que (O_2 , N_2 , etc.)*):



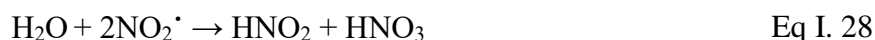
Un chemin de génération des NO_x a aussi établi par le mécanisme de Zeldovich (Zeldovich, 1946).



La présence d'oxyde d'azote (Eq I. 27) dans le milieu peut créer des réactions parasites par la consommation des espèces radicalaires comme les radicaux hydroxyles. La génération de l'ozone peut devenir minoritaire du fait de sa destruction par les NO_x présents en forte concentration.



Du fait de l'instabilité des oxydes d'azotes, le transfert de ces espèces en phase aqueuse peut donner lieu à la formation d'acides nitriques/nitreux.



I.4.7. Réactions en phase aqueuse

Lietz et *al.* (2016), ont rapporté 162 espèces, dont de très nombreuses espèces secondaires ($\text{N}_4^+_{\text{aq}}$, $\text{O}_4^+_{\text{aq}}$, etc.) impliquées dans les mécanismes réactionnels en phase liquide (Lietz & Kushner, 2016). Dans ce manuscrit de thèse, nous allons prendre en compte seulement les espèces principales ($\cdot\text{OH}$, H_2O_2 , etc.) ayant un pouvoir oxydant fort qui peuvent être impliquées dans les mécanismes de dégradation de paracétamol d'après ce qui a été rapporté dans les études bibliographiques de Bruggeman et *al.* (P. J. Bruggeman et al., 2016).

Le tableau I. 7, illustre des exemples de réactions, avec leur constante de vitesse, des espèces réactives générées en phase aqueuse (Buxton et al., 1988a). Ces espèces peuvent réagir entre elles ou avec le soluté impliquant ainsi la production simultanée de nombreux mécanismes réactionnels. La tableau I. 7, inclut quelques réactions de l'éthanol avec des radicaux ($\cdot\text{OH}$, H^{\cdot}) qui sont aussi utiles pour notre étude car cette molécule est utilisée dans le test de piégeage de radicaux présenté dans le chapitre IV.

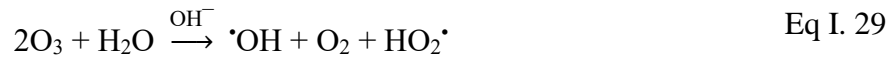
Tableau I. 7 : Exemple des réactions générées dans la phase liquide illustré de Buxton et al. (Buxton et al., 1988a)

| Réaction | k (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹) |
|--|---|
| $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^-_{\text{solv}} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}^{\cdot}$ | $2,3 \times 10^{10}$ |
| $\cdot\text{OH} + \text{e}^-_{\text{solv}} \rightarrow \text{HO}^-$ | $3,0 \times 10^{10}$ |
| $\text{e}^-_{\text{solv}} + \text{e}^-_{\text{solv}} \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{HO}^-$ | $5,5 \times 10^9$ |
| $\text{e}^-_{\text{solv}} + \text{O}^{\cdot-} \rightarrow 2 \text{HO}^-$ | $2,2 \times 10^{10}$ |
| $\text{e}^-_{\text{solv}} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{HO}^-$ | $1,1 \times 10^{10}$ |
| $\text{e}^-_{\text{solv}} + \text{HO}_2^- \rightarrow \cdot\text{OH} + 2 \text{HO}^-$ | $3,5 \times 10^9$ |
| $\text{e}^-_{\text{solv}} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\cdot-}$ | $1,9 \times 10^{10}$ |
| $\text{e}^-_{\text{solv}} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_3^{\cdot-}$ | $3,6 \times 10^{10}$ |
| $\text{e}^-_{\text{solv}} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \cdot\text{OH} + \cdot\text{OH}$ | $9,1 \times 10^9$ |
| $\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ | $5,3 \times 10^9$ |
| $\cdot\text{OH} + \text{H}^{\cdot} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ | $3,2 \times 10^{10}$ |
| $\cdot\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}^{\cdot} + \text{H}_2\text{O}$ | $4,2 \times 10^7$ |
| $\cdot\text{OH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{O}^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}$ | $1,3 \times 10^{10}$ |
| $\cdot\text{OH} + \text{H}^{\cdot} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ | $3,2 \times 10^{10}$ |
| $\text{H}^{\cdot} + \text{H}^{\cdot} \rightarrow \text{H}_2$ | $7,8 \times 10^9$ |
| $\text{H}^{\cdot} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ | 9×10^7 |
| $\text{H}^{\cdot} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^{\cdot}$ | $2,1 \times 10^{10}$ |
| $\text{H}^{\cdot} + \text{HO}_2^{\cdot} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ | $\sim 10^{10}$ |
| $\cdot\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ | $1,9 \times 10^9$ |
| $\cdot\text{OH} + (\text{CH}_3)_2\text{CHOH} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\cdot\text{COH} + \text{H}_2\text{O}$ | $1,6 \times 10^9$ |
| $\cdot\text{OH} + \text{HCO}_2^- \rightarrow \cdot\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ | $3,0 \times 10^9$ |
| $\text{H}^{\cdot} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2$ | $1,7 \times 10^7$ |
| $\text{H}^{\cdot} + (\text{CH}_3)_2\text{CHOH} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\cdot\text{COH} + \text{H}_2$ | $7,4 \times 10^7$ |
| $\text{H}^{\cdot} + \text{HCO}_2^- \rightarrow \cdot\text{CO}_2^- + \text{H}_2$ | $2,1 \times 10^8$ |

I.4.8. Paramètres influençant l'efficacité du traitement de l'eau par plasma

L'efficacité d'un procédé plasma non-thermique peut dépendre de plusieurs paramètres. A titre d'exemple, le type de gaz, le débit de gaz, le débit de l'eau, la haute tension appliquée et la fréquence sont des variables importantes du procédé. En outre, d'autres facteurs tels que le pH, la conductivité et la structure chimique de la molécule à traiter affectent considérablement les mécanismes de réaction, la cinétique de dégradation et les performances globales du traitement. Par exemple, la nature et la quantité d'espèces réactives, oxydantes ou azotées (dites, reactive oxygen and nitrogen species, (RONS)), produites dans la décharge électrique sont influencées par le type de gaz de traitement, qui à son tour affecte l'efficacité du traitement. L'augmentation du débit de gaz dans la décharge plasma est également influencée par le type de gaz de traitement. Par ailleurs, la nature et la quantité d'espèces réactives générées dans la décharge sont influencées par le type de gaz de traitement, ce qui a un impact sur l'efficacité du traitement. Généralement, les gaz nobles sont très souvent utilisés dans le domaine d'application plasma-médecine en raison de leur haute conductivité thermique, de leur riche spectre d'émission UV et de la nécessité d'appliquer une tension plus faible à la pression atmosphérique. Cependant, les gaz nobles sont plus chers que les gaz diatomiques et sont rarement exploités pour les applications environnementales comme le traitement des eaux. L'augmentation du débit de gaz dans la décharge peut entraîner une production élevée en terme de quantité d'espèces réactives (ROS et RNS), ce qui permet d'améliorer l'efficacité des traitements. En raison d'un bon contact gaz-liquide, l'effet de la dégradation des polluants organiques est connu pour augmenter avec le débit de gaz (Sato et al., 2005). En outre, une forte augmentation du débit de gaz peut réduire le temps de séjour des molécules de gaz dans la zone du plasma, ce qui réduit la formation de l'ozone (O_3) par exemple et diminue l'efficacité de la dégradation (Rahimpour et al., 2019a). L'efficacité du traitement de l'eau diminue avec l'augmentation du débit de du liquide, en raison de l'augmentation de la profondeur de la couche d'eau (Nguyen et al., 2020a). Une augmentation de la fréquence entraîne aussi une diminution des taux de dégradation et une augmentation de la consommation d'énergie (Baloul et al., 2017a). L'efficacité des PNT dépend également des caractéristiques des micropolluants pharmaceutiques à traiter. Les différentes structures chimiques des molécules polluantes peuvent affecter l'efficacité du traitement par plasma. Le paracétamol et les autres molécules pharmaceutiques (ibuprofène ou diclofénac par exemple) réagissent différemment aux mêmes conditions de traitement. De plus, l'efficacité de traitements des liquides par PNT est également affectée par d'autres facteurs tels que le pH de la solution. Il est souvent rapporté que le pH de

l'eau distillée diminue pendant le traitement par plasma, ce qui est dû à la génération d'acides organiques. La baisse du pH peut être modérément élucidée par la formation d'ions H_3O^+ et d'acides organiques. La diminution du pH pourrait améliorer par exemple le potentiel d'oxydation de O_3 . Il a été constaté que le potentiel d'oxydation de O_3 passait de 2,08 V à un pH acide à 1,4 V dans les solutions alcalines. A pH élevé, O_3 dans la solution aqueuse se décompose en $\cdot\text{OH}$ (Eq I. 29).



I.4.9. Application des plasmas non thermiques dans le domaine de traitement des micropolluants pharmaceutiques

Le traitement par PNT est un procédé économe en énergie pour l'oxydation des composés pharmaceutiques (Panorel et al., 2013b; Smith et al., 2018). Récemment, plusieurs études ont signalé le potentiel des PNT pour la dégradation des produits pharmaceutiques (tableau I. 8). Par ailleurs, le procédé PNT peut minéraliser (c'est-à-dire convertir en CO_2) près de 25 à 30 % de la concentration initiale en carbone des antibiotiques (β -lactames). Dobrin et al., (2013a), ont rapporté que plusieurs acides à chaîne courte tels que les acides oxaliques, maléique, malonique, succinique, formique et acétique sont les principaux sous-produits formés lors de la dégradation par plasma du diclofénac (Dobrin et al., 2013a). De même, les principaux sous-produits de la dégradation du paracétamol sont des acides organiques et des composés aromatiques (Baloul et al., 2017a).

Tableau I. 8 : Applications du procédé PNT pour l'élimination des micropolluants pharmaceutiques en solution aqueuse

| Polluants | Plasma | Type de gaz | Concentration initiale | Taux de dégradation | Temps | Références |
|---------------------|------------------------|------------------------|------------------------|---------------------|--------|---------------------------|
| Paracétamol | Décharge corona pulsée | Air | 100 mg.L ⁻¹ | 70-80 % | 30 min | (Panorel et al., 2013b) |
| | DBD | Air + Argon | 25 mg.L ⁻¹ | > 99 % | 60 min | (Baloul et al., 2017a) |
| | DBD | O ₂ + Argon | 20 mg.L ⁻¹ | > 99 % | 60 min | |
| | DBD | O ₂ | 25 mg.L ⁻¹ | 100 % | 15 min | (Iervolino, 2019) |
| Ibuprofène | Décharge corona pulsée | Air | 100 mg.L ⁻¹ | 70-80 % | 30 min | (Panorel et al., 2013b) |
| | DBD | Air | 50 mg.L ⁻¹ | 100 % | 20 min | (Hama Aziz et al., 2017) |
| | Décharge corona | - | 60 mg.L ⁻¹ | 91,7 % | 80 min | (Zeng et al., 2015) |
| Diclofénac | DBD | Air | 50 mg.L ⁻¹ | 100 % | 20 min | (Hama Aziz et al., 2017) |
| | Décharge corona pulsée | | 0,5 mM | 100 % | 15 min | (Banaschik et al., 2018a) |
| | Décharge corona pulsée | O ₂ | 5 mg.L ⁻¹ | 100 % | 15 min | (Dobrin et al., 2013b) |
| Amoxicilline | DBD | O ₂ | 100 mg.L ⁻¹ | 100 % | 10 min | (Magureau et al., 2011) |

I.5. PROCEDE FENTON

I.5.1. Fenton homogène & Fenton hétérogène (Fenton-like)

L'oxydation des ions métalliques en solution tels que Fe^{2+} par le H_2O_2 (procédé Fenton), peut favoriser la dégradation des polluants organiques en solution. De nombreux procédés dits Fenton ont été utilisés pour la dégradation du paracétamol dans les eaux naturelles et les eaux usées. Outre la méthode de Fenton, les procédés photo-Fenton (UV/Fe^{2+}), électro-Fenton et photo-électro-Fenton, ainsi que le couplage à d'autres procédés, ont été développés (Basavaraju et al., 2011; Khankhasaeva et al., 2015; Kuznetsova et al., 2004; Nidheesh, 2015a; Slamani et al., 2018).

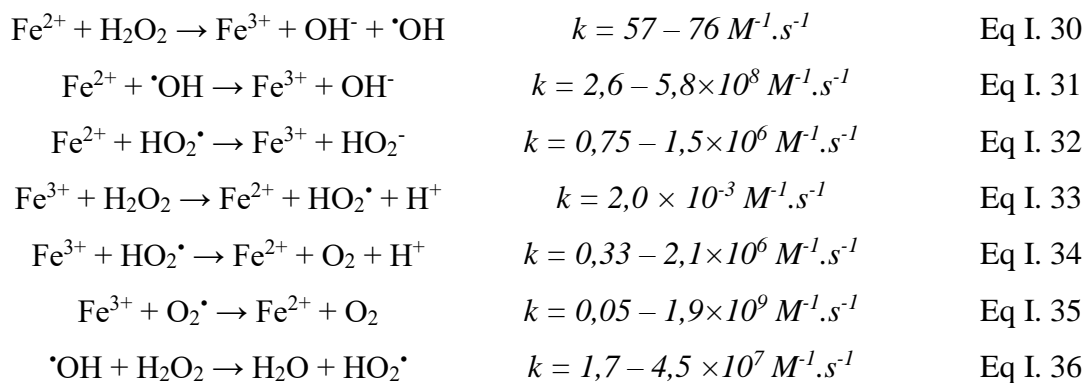
Dans la littérature, deux mécanismes réactionnels ont été proposés afin d'expliquer la décomposition de H_2O_2 par les ions ferreux et ferriques (Sychev et Isaak., 1995) :

1. Le premier mécanisme repose sur une réaction en chaîne radicalaire (mécanisme de Haber-Weiss)
2. Le second sur un mécanisme ionique (mécanisme de Kermer-Stein).

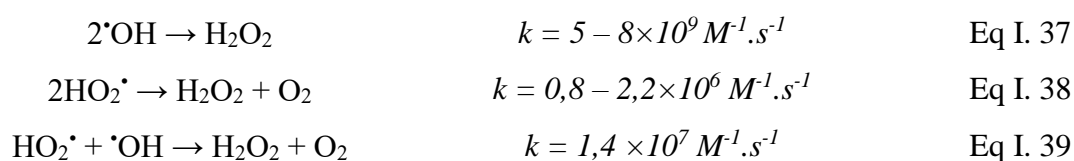
Le mécanisme radicalaire a été largement utilisé, après les travaux de Walling (1975), pour les réactions en milieu acide.

Il est désigné sous le nom de réactif de Fenton, le mélange de fer ferreux et du peroxyde d'hydrogène. Dans le cas où le fer ferreux est remplacé par du fer ferrique, on parle de réactif Fenton-like.

La réaction de Fenton (Eq I. 30), a été découverte en 1894 par H.J.H. Fenton. Les équations (I. 30 à I. 35) décrivent toutes les réactions du fer ferreux et ferrique avec le peroxyde d'hydrogène. Les équations (I. 33 à I. 35), représentent la régénération du fer ferreux à partir du fer ferrique. Lorsque le fer n'est pas présent en quantité suffisante, cette étape de régénération de fer pourrait être une étape limitante du cycle catalytique. Les valeurs des constantes de réactions (k exprimée en $M^{-1}.s^{-1}$; où $M : Mol.L^{-1}$) ont été rapportées dans les travaux de Sychev et Isak (1995). En fonction des conditions du milieu, ces différentes réactions chimiques mentionnées ci-dessous ont un rôle plus ou moins prédominant. Plus particulièrement, le pH a une très grande influence puisqu'il modifie les constantes de vitesse de certaines réactions, en raison des mécanismes de la protonation ou de la dissociation des espèces (Gallard et al., 1998).

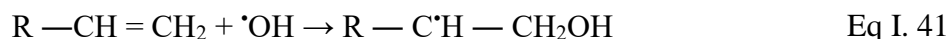


Par ailleurs, la recombinaison des différents radicaux d'effectue selon les équations suivantes :



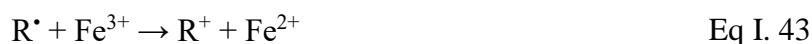
En effet, les substances organiques réagissent avec les radicaux hydroxyles formés par différents mécanismes cités ci-dessous (Legrini et al., 1993).

- Migration d'un atome d'hydrogène attaché à un carbone aliphatique (Eq I. 40)
- Addition électrophile sur une double liaison/noyau aromatique (Eq I. 41)
- Transfert d'électron (Eq I. 42)



(X : correspond aux groupes halogénures).

Les radicaux organiques ainsi formés poursuivent leur réaction, prolongeant encore la réaction en chaîne. Les réactions (Eq I. 43 à 46) peuvent avoir lieu en fonction du potentiel redox du radical organique formé. Le peroxyde d'hydrogène, généré par la réaction (Eq I. 46), peut réagir de manière similaire à la réaction (Eq I. 47) avec fer ferrique (II). Le mécanisme de Dorfman présenté par la réaction (R-) avec l'oxygène dissous, entraîne la formation du radical $\text{HO}_2\cdot$ (Eq I. 48 et 49).





Cependant, ces méthodes en phase homogène présentent deux inconvénients techniques majeurs : la limitation stricte de sa réaction optimale à un pH proche de 3,0 et la formation de grandes quantités de précipité d'hydroxyde de fer ($Fe(OH)_3$) lors de sa neutralisation avant son élimination, qui nécessitent un traitement supplémentaire. Pour résoudre ces problèmes, des traitements de type Fenton hétérogène (Fenton-like) avec un catalyseur en phase solide ont été proposés comme stratégies alternatives (Fu et al., 2014; Garrido-Ramírez et al., 2010; Navalon et al., 2010; Nidheesh, 2015b; Pereira et al., 2012; Rahim Pouran et al., 2014).

Comme indiqué précédemment, le procédé de Fenton hétérogène a été proposé pour éviter la formation de boue de précipité d'hydroxyde de fer dans le procédé Fenton homogène et pour explorer la possibilité de fonctionner dans des conditions douces de pH neutre. Cette procédure est conçue avec des catalyseurs de fer solides et insolubles avec des espèces de Fe(II) ou Fe(III) à leur surface (conçus comme $\equiv FeII$ ou $\equiv FeIII$). Il est important de signaler que le radical $\bullet OH$ est formé à la surface du catalyseur. Néanmoins, le radical $\bullet OH$ peut être produit à un pH neutre, avec une faible perte d'ions de fer (III) et sans production de précipité. Trois principales étapes catalytiques se produisent à la surface du catalyseur solide comme suivant : a) La chimisorption (ou adsorption chimique) où les substances polluantes s'adsorbent par réaction chimique sur certains sites actifs de la surface du catalyseur. Plus le nombre des sites actifs est élevé, plus la vitesse de réaction est rapide ; b) Réaction superficielle où les substances adsorbées subissent une dégradation par les espèces réactives oxydantes et finalement c) Désorption des sous-produits de dégradation générés qui se détachent de la surface du catalyseur ce qui en permet sa régénération et ainsi sa réutilisation dans des cycles de dégradation consécutifs.

I.5.2. Les catalyseurs à base de fer et la méthode de synthèse

Les catalyseurs à base de fer sont les plus répandus car l'élément de fer est abondant dans la nature, non toxiques, faciles à synthétiser. Certains catalyseurs à base de fer possèdent des caractéristiques particulières, tels que, le Fe_3O_4 qui possède des propriétés magnétiques, et

les oxyhydroxydes de fer (FeOOH) qui ont une densité élevée de groupes hydroxyle. Plusieurs études ont été menées pour trouver des systèmes hétérogènes efficaces, notamment des oxydes (Garrido-Ramírez et al., 2010; Rahim Pouran et al., 2014; Xu & Wang, 2012), des argiles (Garrido-Ramírez et al., 2010; Hassan & Hameed, 2011; Navalon et al., 2010; Nidheesh, 2015b; Ramirez, Costa, et al., 2007), des zéolites (Kuznetsova et al., 2004; Navalon et al., 2010) ou des matériaux en carbone (Duarte et al., 2009; Ramirez, Maldonado-Hódar, et al., 2007; Sun et al., 2014; L. Wang et al., 2014).

Ces catalyseurs métalliques peuvent être déposés sur différents supports tel que : la fibre de verre, fibre de carbone, zéolithe, charbon actif, alumine, etc. Une voie très prometteuse pour le développement de nouvelles technologies catalytiques, au cours des deux dernières décennies, est l'utilisation de catalyseurs structurés en microfibres, en particulier les catalyseurs imprégnés sur des fibres de verre (FV) (Aldashukurova et al., 2013; Balzhinimaev et al., 2010; Kiwi-Minsker et al., 1999; Reichelt et al., 2014). Ces FV se distinguent à la fois par une bonne activité catalytique et une stabilité élevée dans l'oxydation des composés organiques (Balzhinimaev et al., 2010; Lopatin et al., 2015; A. Zagoruiko & Lopatin, 2019) et également la possibilité de créer des matrices catalytiques qui combinent une grande efficacité de transfert de masse et une faible résistance hydraulique (A. Zagoruiko & Lopatin, 2019; A. N. Zagoruiko et al., 2017). Par ailleurs, les fibres de verre possèdent une haute conductivité et stabilité thermique et aussi une haute résistance aux chocs thermique.

I.5.3. Etudes de traitement de paracétamol par le procédé Fenton-like

De nombreuses études ont été consacrées au traitement du paracétamol par Fenton hétérogène en utilisant différents types de catalyseurs solides à base de fer mais sans tenir en compte des interférences des composants des eaux usées réelles (matière organique, etc.). Dans cette section, l'application du procédé Fenton-like dans l'élimination du paracétamol dans les eaux est détaillée et discutée.

Carrasco-Díaz et al., 2017, ont synthétisé plusieurs xérogels Fe-carbone comme catalyseurs hétérogènes avec différents rapports entre le volume des mésopores et celui des macropores et ont évalué l'influence du pH sur la dégradation de 125 mL de solutions de paracétamol à 50 mg.L⁻¹ avec 13,8 mg.L⁻¹ de H₂O₂ et 100 mg.L⁻¹ de catalyseur à 25 °C. Après 270 minutes, le médicament a été complètement éliminé à pH 3, alors qu'il a été moins dégradé jusqu'à 92 % au pH 6,2. Ceci démontre que le taux de dégradation plus élevé de la réaction de Fenton hétérogène peut dépendre du pH initial pour produire des radicaux [•]OH.

(Tan et al., 2021), ont utilisé un catalyseur Co-FeOCl avec des solutions de 250 mL avec 10 μM de paracétamol, 0,1-1 mM de H_2O_2 et 0,1-0,8 g.L^{-1} de catalyseur Co-FeOCl ont été traités dans l'intervalle de pH de 4-8,5 à 25 °C pendant 60 minutes. Il a été démontré que la quantité de catalyseur a une influence sur la dégradation du médicament avec 0,5 mM de H_2O_2 à pH 7 donnant une élimination de 100 % du médicament en utilisant 0,3 g.L^{-1} de catalyseur. A pH neutre, et avec 0,2 g.L^{-1} , les résultats montrent que la dégradation du paracétamol est plus grande avec l'augmentation de la concentration de H_2O_2 de 0,1 à 0,5 mM en raison de l'accélération de la réaction de Fenton hétérogène, donnant des résultats similaires pour 1 mM à cause de l'augmentation parallèle de la vitesse des réactions parasites ou non oxydantes du radical hydroxyle (par exemple la réaction du $\cdot\text{OH}$ avec H_2O_2).

Des catalyseurs plus simples d'oxydes de fer comme la maghémite ou la magnétite (Velichkova et al., 2013), l'extraction de fer (Augusto et al., 2018) et la structure de coquille de jaune d'œuf $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (Do et al., 2019), ont également été étudiés comme catalyseurs hétérogènes. Ces catalyseurs ont montré une bonne réutilisabilité dans la plage de pH 5-8, avec une faible lixiviation du fer dans les cycles consécutifs. Les meilleurs résultats ont été décrits par (Velichkova et al., 2013), travaillant à pH 2,6 avec un catalyseur de magnétite. Une dégradation totale de paracétamol a été obtenue dans les essais avec 500 mL de 100 mg.L^{-1} de polluant avec 28 mM de H_2O_2 et 6 g.L^{-1} de catalyseur à 60 °C après un long temps de traitement de 300 minutes, mais le COT n'a été réduit que de 50 %.

I.6.5. Procédés hybrides « plasma-catalyse »

Les inconvénients du procédé plasma seul sont la consommation d'énergie élevée et la formation de sous-produits persistants qui peuvent être nocifs. La catalyse couplée au plasma pourrait surmonter les inconvénients observés lorsque le plasma ou le catalyseur est utilisé seul. La plupart des travaux publiés après les années 2000 se sont concentrés sur la combinaison du PNT et des catalyseurs pour trouver des solutions à ces problèmes (Brillas, 2022; Slamani et al., 2018). Cette combinaison suscite une attention accrue pour un certain nombre d'applications spécifiques, notamment le traitement de polluants organiques dans l'eau. Cependant, la difficulté d'étudier les interactions entre les PNT et le catalyseur a conduit à une nouvelle série de défis. La collecte de données expérimentales et théoriques sur les interactions entre les PNT et le catalyseur occupe une place importante dans la compréhension du mécanisme et dans l'utilisation étendue de la catalyse avec le plasma.

Afin d'améliorer les performances et l'efficacité des systèmes de plasmas non thermiques, plusieurs techniques ont été utilisées en couplage avec les procédés PNT par le biais de mécanismes synergiques. En particulier, le couplage du PNT avec d'autres POA (ex : procédé Fenton) est reconnue comme une approche très prometteuse pour les applications de traitement de l'eau. Ces technologies hybrides peuvent améliorer davantage la production d'espèces réactives puissantes dans le but de réduire le temps de traitement et la résistance au transfert de masse tout en offrant également des avantages significatifs en terme de coûts opérationnels.

Plusieurs procédés hybrides tels que le Fenton homogène couplé à la décharge plasma ont été développés pour le traitement de paracétamol. Slamani et al., 2018, ont appliqué le procédé de plasma non thermique à arc glissant (GlidArc) pour l'initiation du procédé Fenton homogène afin de traiter le paracétamol dans l'eau. Cette décharge plasma produit de nombreuses espèces réactives telles que $\cdot\text{OH}$, $\text{NO}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$, $\text{O}\cdot$, NO_2 ou le H_2O_2 , responsables de la dégradation de paracétamol et de ses sous-produits formés. La présence de ces espèces oxydantes, principalement le H_2O_2 favorise le post-traitement des molécules polluantes par le Fenton homogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$). Un réacteur plasma arc glissant a été utilisé pour le traitement de 180 mL de $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de paracétamol dans l'eau pure à pH 3,0 pendant 60 minutes, ce qui a donné une minéralisation de 20 %. Après cela, la solution a évolué pendant 21 jours avec les espèces réactives actives, dans le procédé dit post-décharge, et le carbone organique total (COT) a finalement été réduit de 58 %. Après l'exposition de la solution à traiter à la décharge plasma GlidArc, 13,8 mM de H_2O_2 et 5 mM de Fe^{2+} ont été ajoutés à la solution contenant le paracétamol pour effectuer le post-traitement par le Fenton homogène. Le COT du procédé de couplage suivi du procédé de post-décharge a été réduit jusqu'à 92 %, bien plus que les 34 % obtenus pour le traitement par Fenton homogène seul en absence de la décharge plasma GlidArc. Le procédé de couplage a donc montré une synergie entre les deux traitements séparés, favorisant son application au traitement de paracétamol des eaux usées.

I.5.4. Voies d'élimination du paracétamol

La génération de certains dérivés aromatiques et d'acides carboxyliques au cours de la dégradation du paracétamol par les radicaux $\cdot\text{OH}$ formés à partir du procédé Fenton homogène et/ou hétérogène, a été rapportée dans différentes études (Benssassi et al., 2021a; Slamani et al., 2018). Ces sous-produits de dégradation ont été identifiés par plusieurs méthodes, notamment par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-MS), chromatographie liquide à haute performance (HPLC) et par chromatographie liquide couplée

au spectrométrie de masse (LC-MS). Le tableau I. 9, résume le nom, la structure chimique et la masse moléculaire de 14 molécules aromatiques (dont 13 dérivés de paracétamol) et de 9 acides carboxyliques aliphatiques à courte chaîne détectés pendant la dégradation du paracétamol par les différentes techniques citées précédemment.

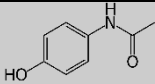
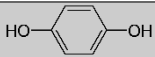
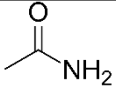
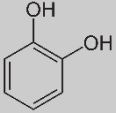
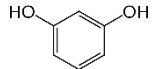
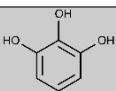
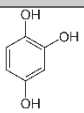
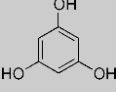
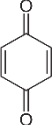
A partir des espèces détectées lors des huit études, trois voies d'oxydation possibles peuvent être envisagées pour la dégradation du paracétamol par le radical $\cdot\text{OH}$ impliquant :

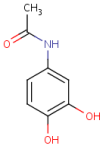
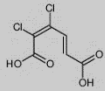
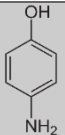
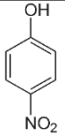
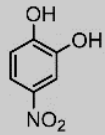
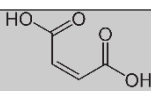
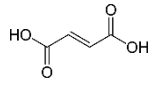
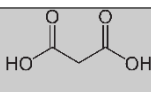
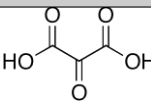
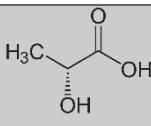

- a. **Perte du groupe acétamide** : Il s'agit de la voie de dégradation la plus courante du paracétamol que l'on trouve dans pratiquement tous les traitements. Elle implique la libération du groupe acétamide avec hydroxylation de la partie benzénique restante. Ainsi, l'hydroquinone (2) et l'acétamide (3) sont généralement détectés, bien que plusieurs auteurs aient identifiés d'autres sous-produits de dihydroxydes tels que la catéchol (4) et le résorcinol (5) (Slamani et al., 2018; Villota et al., 2016). L'hydroxylation ultérieure des molécules 2, 4, et 5 donne les trois aromatiques hydroxydes 6, 7 et 8. Plus fréquemment, le 1,4-benzoquinone (9), la forme oxydée de 2, est identifiée comme un sous-produit important du paracétamol.
- b. **Hydroxylation** : Cette deuxième voie implique l'hydroxylation directe du cycle benzénique de 1 pour donner naissance au dérivé 1,2-diol (10). Ce composé peut ensuite être converti consécutivement en l'acide dicarboxylique (11) par oxydation des deux groupes $-\text{OH}$ adjacents.
- c. **Désacétylation** : Une troisième possibilité de dégradation est la libération du groupe acétyle du paracétamol donnant lieu au 4-aminophénol (12). Le groupe amine de ce composé peut ensuite subir une oxydation pour générer le 4-nitrophénol (13), qui peut ensuite être hydroxylé en son dérivé 1,2-diol (14). Notons que Zhang et al., ont rapporté que (12) et (13) sont les voies principales de la conversion consécutive du paracétamol en est (L. Zhang et al., 2015).

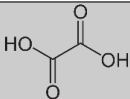
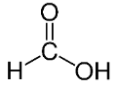
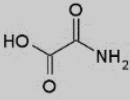
Dans les différentes études, il a été rapporté que la minéralisation du paracétamol a lieu plus lentement que sa dégradation initiale car les sous-produits aromatiques produits sont ensuite oxydés par la dissociation de la partie benzénique pour générer des acides carboxyliques, à chaîne aliphatique linéaire courte, plus récalcitrants. Ces acides carboxyliques sont générés de manière séquentielle et forment des complexes avec Fe^{3+} qui sont difficilement détruits par les radical hydroxyle $\cdot\text{OH}$ (Brillas & Garcia-Segura, 2020). Le tableau I. 9, montre que les isomères C4 de l'acide maléique (15) et de l'acide fumarique (16) sont les anciens principaux dérivés détectés. L'oxydation de ces isomères donne des acides C3 tels que l'acide malonique (17), qui est transformé en acide cétomalonique (18) et en acide lactique (19). Ces acides sont ensuite

convertis en acide acétique (20), un dérivé de l'hydroquinone, qui est oxydé en acide oxalique (21) et en acide formique (22). A noter que (21) et (22) sont des acides ultimes puisqu'ils sont directement transformés en CO₂ (Almeida et al., 2011; Sirés et al., 2006). Enfin, l'oxydation du (3) donne naissance au dérivé C2, l'acide oxamique (23), qui est également directement transformé en CO₂ et en ions inorganiques (Almeida et al., 2011). La minéralisation totale implique alors la destruction des acides ultimes 21-23.

Tableau I. 9 : Principaux sous-produits aromatiques et acides carboxyliques détectés au cours du traitement du paracétamol par différents procédés de type Fenton

| Numéro molécule | Nomenclature | Structure chimique | M (g.mol ⁻¹) | Procédé | Référence |
|----------------------------------|-----------------------------------|---|--------------------------|-------------------------|------------------------|
| 1 | Paracétamol (4-acétylaminophenol) |  | 151 | - | - |
| Perte du groupe acétamide | | | | | |
| 2 | Hydroquinone |  | 110 | Plasma-Fenton homogène | (Slamani et al., 2018) |
| 3 | Acétamide |  | 59 | Fenton hétérogène | (Lu et al., 2016) |
| 4 | Pyrocatechol |  | 110 | Plasma-Fenton homogène | (Slamani et al., 2018) |
| 5 | Résorcinol |  | 110 | Plasma-Fenton homogène | |
| 6 | Pyrogallol |  | 126 | Photo-Fenton homogène | (Ganiyu et al., 2018) |
| 7 | Hydroxyquinol |  | 126 | Electro-Fenton homogène | |
| 8 | Phloroglucinol |  | 126 | Photo-Fenton homogène | (Villota et al., 2016) |
| 9 | 1,4-benzoquinone |  | 108 | Plasma-Fenton homogène | (Slamani et al., 2018) |
| Hydroxylation | | | | | |

| | | | | | |
|-----------------------------|----------------------------------|---|-----|-------------------------------|---------------------------|
| 10 | N-(3,4-dihydroxyphenyl)acétamide |  | 167 | Fenton hétérogène | (Lu et al., 2016) |
| 11 | 3-acétoamidohexa-2,4- dienedioic |  | 199 | Fenton hétérogène | |
| Désacétylation | | | | | |
| 12 | 4-aminophenol |  | 109 | Photo-Fenton homogène | (Villota et al., 2016) |
| 13 | 4-Nitrophenol |  | 139 | Photo-Fenton homogène | |
| 14 | 4-Nitrobenzene-1,2-diol |  | 155 | Photo-Fenton-like homogène | (Benssassi et al., 2021b) |
| Acides carboxyliques | | | | | |
| 15 | Acide maléique |  | 116 | Electro-Fenton homogène | (Ganiyu et al., 2018) |
| 16 | Acide formique |  | 116 | Plasma-Fenton homogène | (Slamani et al., 2018) |
| 17 | Acide malonique |  | 104 | Fenton homogène | (de Luna et al., 2012) |
| 18 | Acide cétomalonique |  | 118 | Photo-électro-Fenton homogène | (Sirés et al., 2006) |
| 19 | Acide lactique |  | 90 | Photo-électro-Fenton homogène | (Almeida et al., 2011) |
| 20 | Acide acétique |  | 60 | Plasma-Fenton homogène | |

| | | | | | |
|----|----------------|---|----|-------------------------|------------------------|
| 21 | Acide oxalique |  | 91 | Plasma-Fenton homogène | (Slamani et al., 2018) |
| 22 | Acide formique |  | 46 | Plasma-Fenton homogène | |
| 23 | Acide oxamique |  | 89 | Photo-Fenton hétérogène | (Ganiyu et al., 2018) |

I.6. CONCLUSION DU CHAPITRE I

La présente étude bibliographique a été réalisée pour établir le cadre de l'étude à suivre. Il a été montré que la dégradation des micropolluants pharmaceutiques par plasma a un grand potentiel pour une application industrielle. En outre, les réactions chimiques basées sur le plasma peuvent déjà être compétitives par rapport aux technologies conventionnelles en termes de taux de dégradation et de minéralisation. Cependant, de nombreuses recherches sont encore nécessaires, notamment des études fondamentales concernant la capacité de la décharge plasma à minéraliser complètement les micropolluants pharmaceutiques. Pour cela, un couplage plasma/catalyse a fait l'objet de notre étude.

Dans cette thèse, nous nous concentrons donc sur la compréhension de la synergie entre le plasma et la catalyse qui peut donner lieu à l'application de la minéralisation du paracétamol. Il a été montré que sans catalyseur, le plasma seul n'est pas ou très peu capable de minéraliser le paracétamol (Baloul et al., 2017a). Par conséquent, il est important de maximiser les effets favorables du catalyseur et du plasma afin d'améliorer l'efficacité du procédé. De plus, il est rapporté dans la littérature que la performance du plasma dans les procédés de traitement des liquides dépend des propriétés chimiques et physiques du catalyseur et de la configuration du réacteur. Par conséquent, ces propriétés doivent être prises en compte afin d'augmenter le rendement énergétique du procédé de minéralisation du paracétamol par plasma catalytique.

Chapitre II :

Dispositifs expérimentaux & méthodes analytiques

II.1. INTRODUCTION

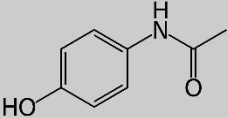
Dans le cadre des travaux de cette thèse, nous avons utilisé le procédé plasma non thermique DBD pour le traitement d'un micropolluant pharmaceutique dans l'eau. Dans une première partie, nous présenterons la molécule modèle étudiée, les réactifs et produits chimiques utilisés, ainsi que les deux réacteurs plasma DBD mis à disposition pour notre étude. Dans une seconde partie, les dispositifs expérimentaux de génération et de diagnostic de la décharge plasma sont décrits. Par ailleurs, la méthode de préparation des catalyseurs utilisés dans le traitement du paracétamol sera abordée. Ensuite, les méthodes d'analyse de la phase aqueuse (avant et après traitement), les méthodes de calcul du taux de dégradation, du taux de minéralisation et du rendement énergétique correspondantes, ainsi que les méthodes de caractérisation du catalyseur seront également abordées.

II.2. MOLECULE PHARMACEUTIQUE CIBLE : LE PARACETAMOL

Comme déjà dit précédemment, la molécule cible sélectionnée est un médicament analgésique et un anti-inflammatoire : le paracétamol (N-(4-hydroxyphényl) acétamide), aussi connu sous le nom d'acétaminophène, classé sous le n° CAS : 103-90-2. Le paracétamol est communément utilisé chez les humains et les animaux pour soulager les maux de tête, les migraines, les névralgies, les douleurs dorsales et rhumatismales (Akhter et al., 2018). Peu d'études ont été menées sur le traitement de paracétamol par le procédé plasma non thermique (Baloul et al., 2017b; Iervolino et al., 2019a; Pan & Qiao, 2019; Slamani et al., 2018), l'objectif du présent travail est de démontrer que le paracétamol peut être traité efficacement avec l'utilisation des catalyseurs solides de type Fenton-like couplé au PNT.

Pour nos études, le paracétamol a été fourni par Sigma Aldrich® avec une pureté de $\geq 99\%$. Le tableau II. 1, regroupe les principales propriétés physico-chimiques de cette molécule. Dans les différentes expériences réalisées dans ce manuscrit, des solutions de 25 mg.L^{-1} de paracétamol préparées dans l'eau ultrapure ont été utilisées (à l'exception de l'étude de l'effet de la concentration initiale du polluant et de la matrice d'eau). Cette concentration, est effectivement bien supérieure au niveau de pollution habituel dans les cours d'eau (de l'ordre de $\mu\text{g.L}^{-1}$) (Lee et al., 2020b), car notre objectif est le traitement au plus proche de la source de pollution (industries pharmaceutiques, service particulier d'un hôpital), où les concentrations sont fortes.

Tableau II. 1 : Propriétés physico-chimiques du paracétamol

| Molécule | Formule brute | Masse molaire (g.mol ⁻¹) | pK _a | Solubilité dans l'eau (g.L ⁻¹) |
|---|---|---|-----------------|---|
|  | C ₈ H ₉ NO ₂ | 151,163 | 9,38 | 14 (à 20 °C) |

II.3. REACTIFS & PRODUITS CHIMIQUES

Les produits chimiques utilisés au cours de cette thèse sont présentés dans l'ANNEXE (A) et sont tous de qualité analytique. Tous les réactifs employés ont été directement utilisés sans purification préalable. Les différentes solutions liquides ont été préparées avec une eau purifiée appelée eau ultrapure. L'eau ultrapure utilisée est générée par le système Smart2pure 3 UV (Thermo Scientific®) présente une résistivité de $\rho = 18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ à 25 °C et des traces en carbone organique inférieure à 0,5 mg.L⁻¹. Nous avons choisi d'utiliser l'eau ultrapure dans nos études car elle ne contient pas d'espèces pouvant interférer sur les résultats de traitement de la molécule de paracétamol permettant ainsi d'évaluer correctement l'efficacité des traitements.

II.4. DISPOSITIFS DE PLASMA NON THERMIQUE A DECHARGE A BARRIERE DIELECTRIQUE

Cette partie décrit les dispositifs expérimentaux utilisés dans cette thèse, qui sont composé de deux réacteurs hybrides plasma-catalyse, de régulateurs de débit de gaz, d'une alimentation haute tension, d'un oscilloscope numérique et d'une pompe péristaltique.

Deux réacteurs plasma à décharge à barrière diélectrique (DBD) à pression atmosphérique ont été utilisés pour le traitement du paracétamol :

- Un réacteur de configuration multipointes-plan pour le traitement des solutions en mode statique
- Un réacteur cylindrique pour un traitement en mode dynamique c'est-à-dire avec écoulement de la solution à traiter

II.4.1. Réacteur PNT-DBD multipointes-plan

II.4.1.a. Configuration du réacteur PNT-DBD multipointes-plan

La figure II. 1.a, présente le réacteur plasma DBD en configuration multipointes-plan. Ce réacteur est composé d'une enceinte cylindrique en polychlorure de vinyle (PVC) d'un diamètre interne de 110 mm. Les pointes (au nombre de 12) sont des aiguilles en inox reliées à la haute-tension. Ces électrodes sont de longueur 3 cm et possèdent un diamètre interne de 0,4 mm et un diamètre externe de 0,7 mm. La décharge plasma est générée à pression atmosphérique à l'extrémité des aiguilles au-dessus de la surface du liquide à traiter (Figure II. 1.b). Le traitement du liquide au sein de ce réacteur est effectué en mode statique, c'est-à-dire sans écoulement de celui-ci au cours du traitement. La distance entre l'extrémité des électrodes HT et la surface du liquide peut être ajustée de 0 à 10 mm grâce à une vis de réglage. L'électrode de masse en cuivre d'une épaisseur de 0,5 mm est recouverte par une plaque époxy (diélectrique) d'une épaisseur de 2 mm ; l'ensemble est placé au fond du réacteur en contact direct avec le liquide à traiter. La décharge électrique générée est donc de type DBD. Le gaz de travail est injecté en amont des aiguilles (électrodes HT) dans lesquelles il peut s'écouler. Le débit des gaz est contrôlé à l'aide de débitmètre Bronkhorst® EL-Flow. Au cours de ce travail, le débit total des gaz injectés a été maintenu à 100 sccm.

Dans notre étude, un volume de 40 mL de solution de paracétamol, préparée dans de l'eau ultrapure à une concentration initiale de 25 mg.L⁻¹ a été utilisé. Ce volume représente une épaisseur de liquide dans le réacteur de 4 mm. La distance entre la surface du liquide et les électrodes HT (aiguilles) a été fixée à 5 mm. L'effet de la distance sur le traitement du paracétamol a été étudié préalablement au cours de la thèse de Y. Baloul (2018). Son étude a permis de montrer que la meilleure efficacité de traitement en termes de taux de dégradation était obtenue pour une distance de 5 mm dans les mêmes conditions opératoires que celles mises en œuvre initialement dans ce travail.

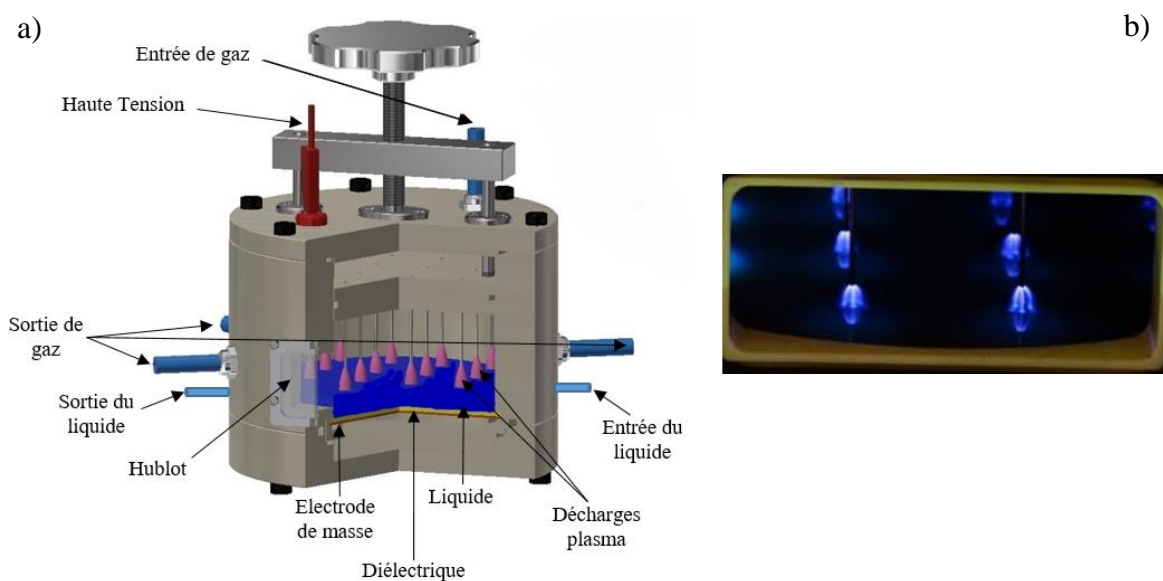


Figure II. 1 : a) Dessin du réacteur plasma non thermique de configuration multipointes-plan et b) Photographie de la décharge électrique dans le réacteur

II.4.1.b. Mise en place du catalyseur (réacteur multipointes-plan)

Pour les études de couplage plasma-catalyse avec le réacteur plasma multipointes-plan, un catalyseur à base d'oxyde de fer (III), nitrate de fer nonahydraté $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, supporté sur des fibres de verre a été mis en œuvre. Pour cela, le catalyseur a été immergé dans le liquide et été placé au-dessus du diélectrique comme montré par la figure II. 2. Le catalyseur a un diamètre de 100 mm. Il a été préparé par la méthode d'imprégnation chimique par voie humide. L'élaboration du catalyseur est décrite en détail dans la section II. 6.

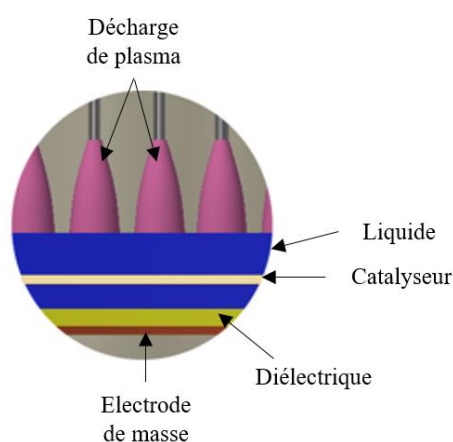


Figure II. 2 : dessin montrant l'emplacement du catalyseur dans le réacteur plasma multipointes-plan

II.4.2. Réacteur PNT-DBD tubulaire

II.4.2.a. Configuration du réacteur PNT-DBD tubulaire

Le second réacteur mis en œuvre au cours de ce travail est un réacteur plasma DBD de configuration cylindrique. L'intérêt de ce réacteur comparé au réacteur multipointes-plan, est qu'il permet de traiter un plus grand volume de liquide avec recirculation de la solution à traiter. Dans notre cas d'étude, 250 mL de liquide a été utilisé pour le traitement de la solution de paracétamol. Le schéma du montage expérimental et la configuration du réacteur tubulaire sont présentés dans la figure II. 3. a, b et c.

Ce réacteur cylindrique est composé de deux tubes coaxiaux :

1. Un tube extérieur en verre, servant de diélectrique, partiellement recouvert à l'extérieur d'un film de cuivre relié à la haute-tension. L'électrode de HT a une longueur de 61 mm. Les dimensions du tube en verre sont de 250 mm en longueur, de 28 mm et de 24 mm de diamètres externe et interne, respectivement. L'épaisseur du diélectrique est donc de 2 mm.
2. Un tube cylindrique, à l'intérieur du réacteur, en acier inoxydable est relié à la masse. En pratique, cette électrode centrale est reliée à la masse via un condensateur de 0,5 nF permettant la mesure de la puissance injectée avec la méthode Lissajous. Cette électrode de masse a une longueur de 280 mm, un diamètre externe de 18 mm et interne de 16 mm.

La décharge électrique est générée dans le volume défini entre les deux tubes ayant une distance (« épaisseur ») de 3 mm. Le liquide et le gaz sont injectés en amont de la zone plasma et sont injectés par une ouverture en haut du tube en acier inoxydable (électrode de masse). Cette ouverture est située quasiment sur l'ensemble du tour du tube, ce qui produit un film d'eau sur toute la surface du tube métallique. Par conséquent, la décharge électrique a lieu en présence du film d'eau. Le liquide s'écoulant à la surface du tube interne traverse la zone de décharge et est collecté dans le réservoir situé en-dessous du réacteur. Il peut être ensuite réinjecté dans le réacteur grâce à une pompe péristaltique. Le gaz après son passage dans la zone plasma peut être également injecté par barbotage dans la solution contenue dans le réservoir. Ce barbotage peut permettre de bénéficier du pouvoir oxydant des espèces de durée de vie longue comme l'ozone et permettre alors l'amélioration du traitement. La pompe péristaltique utilisée pour assurer la recirculation du liquide a une capacité de pompage de 150 mL par minutes. Une étude de l'effet du débit d'écoulement de liquide sur les traitements a été faite et discutée dans le

chapitre IV. Pour le débit massique du gaz injecté, des débitmètres Bronkhorst® EL-Flow sont utilisés.

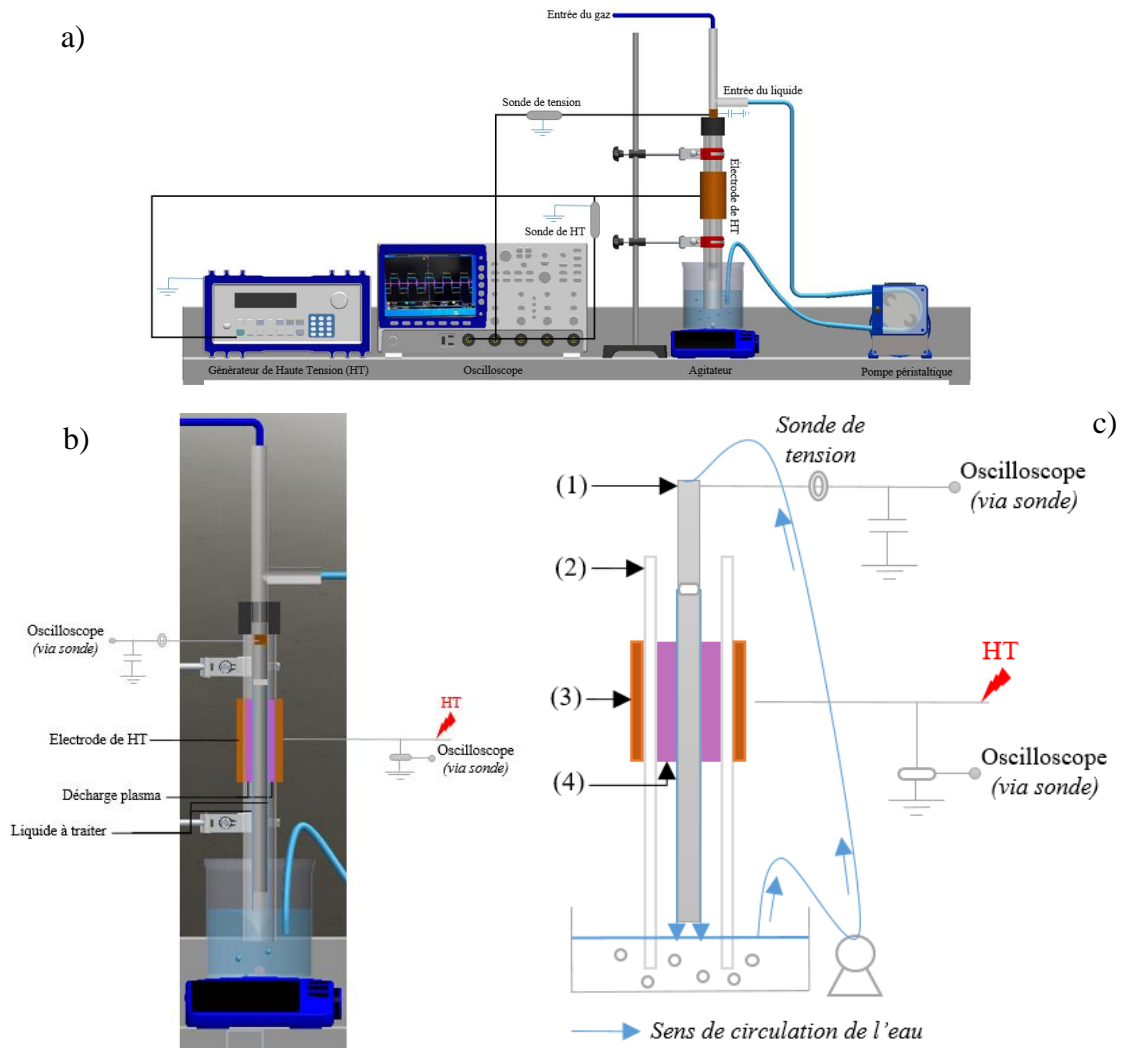


Figure II. 3 : a) Montage global et b) Coupe du réacteur plasma tubulaire ; c) Schéma de la décharge plasma. (1) Électrode de masse, (2) Diélectrique, (3) Électrode de HT, (4) Zone de la décharge plasma

II.4.2.b. Mise en place du catalyseur (réacteur tubulaire)

Le catalyseur étudié et mis en œuvre avec le réacteur tubulaire est élaboré de la même manière que celui utilisé avec le réacteur multipointes (section II.6.2). Il s'agit d'un catalyseur, à base d'oxyde de fer (III) déposé sur des fibres de verre, sous la forme de gaine tubulaire. Afin d'évaluer l'effet de l'emplacement du catalyseur vis-à-vis de la décharge électrique sur l'efficacité des traitements, trois positions du catalyseur (PC) ont été testées pour le traitement du paracétamol par couplage plasma-catalyse. La figure II. 4, schématise les différentes positions du catalyseur testées avec le réacteur plasma cylindrique comme suit :

- i. PC1 : Position du catalyseur immergé dans le réservoir du liquide loin du réacteur plasma.
- ii. PC2 : Position du catalyseur dans la décharge plasma.
- iii. PC3 : Position du catalyseur placé en dessous de la décharge plasma.

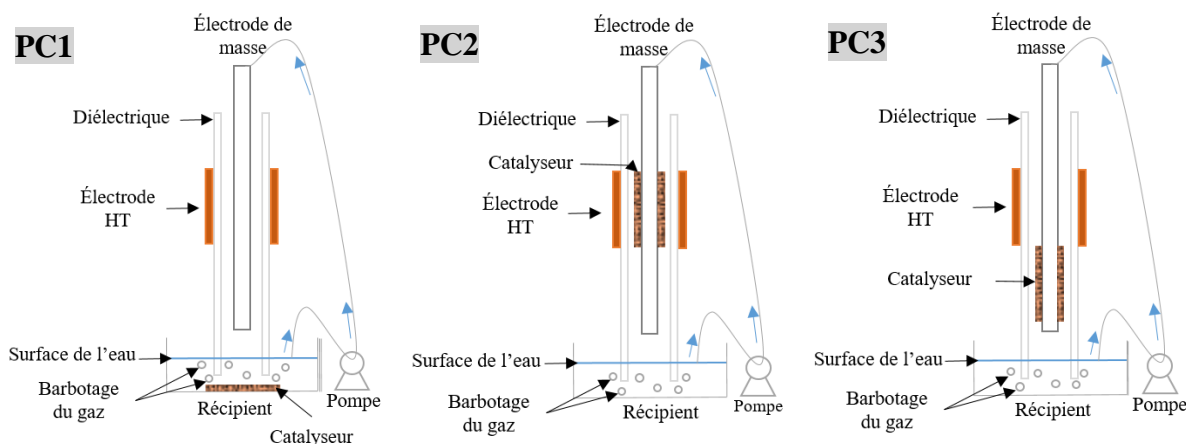


Figure II. 4: schéma simplifié des positions du catalyseur dans le réacteur PNT cylindrique

II.4.3. Système d'alimentation en gaz du réacteur

Afin d'étudier l'effet du gaz plasmagène sur l'efficacité du traitement de la molécule de paracétamol, les réacteurs PNT ont été alimentées avec différentes composition possibles de gaz (air, O₂/N₂ ou O₂/Argon). Les gaz ont été fournis par le réseau d'alimentation du laboratoire et ont été contrôlés par des régulateurs de débit massique Bronkhorst® EL-Flow (0 – 100 sccm). Les caractéristiques des gaz d'alimentation, utilisés dans nos traitements, sont présentées dans le tableau II. 2.

Tableau II. 2 : caractéristiques des gaz d'alimentation

| Gaz | Poids moléculaire (g.mol ⁻¹) | Composant | Impuretés | Densité relative |
|----------------|---|--|--|------------------|
| Oxygène | 32 | ≥ 99,995 % | H ₂ O ≤ 2 ppm | 1,10 (air = 1) |
| Azote | 28,01 | N ₂ ≥ 99,999 % | H ₂ O ≤ 3 ppm O ₂ ≤ 2 ppm | 0,97 (air = 1) |
| Air | 28,96 | N ₂ + O ₂ 20 % ± 1 % | H ₂ O ≤ 2 ppm | 1 (air = 1) |
| Argon | 39,95 | Ar ≥ 99,999 % | H ₂ O ≤ 3 ppm O ₂ ≤ 2 ppm | 1,38 (air = 1) |

II.5. ALIMENTATION & DISPOSITIFS ELECTRIQUE DE LA DECHARGE PLASMA

II.5.1. Système de génération de la décharge plasma

Une haute tension (HT) de courant alternatif a été utilisée pour alimenter les électrodes HT afin de créer la décharge plasma. Cette haute tension a été fournie par un amplificateur haute tension (Trek® Model 20/20C) illustré dans la figure II. 5.a, et piloté par un générateur de fonctions (TTI® TG4001). L'amplificateur ayant un gain de 2000, il peut délivrer une tension de plusieurs kilovolts (0 à 40 kV en amplitude crête à crête (U_{pp})) à une fréquence de 4 kHz maximale avec un courant compris entre 0 et 40 mA. Typiquement, une haute tension de type « carrée » a été utilisée au cours de ce travail, sachant que le temps pour passer du niveau bas de -15 kV à +15 kV est de l'ordre de 100 μ s.

Les signaux de tension ont été mesurés avec les deux sondes de tension (PPE20KV Lecroy® d'une bande passante de 100 MHz et P6015A Tektronix® d'une bande passante de 75 MHz). Le courant a été mesuré avec (Magnetlab® CT-C5 d'une bande passante de 4,8 kHz - 400 MHz). Les signaux enregistrés avec l'oscilloscope numérique (DPO 3054 Tektronix®) sont présentés sur la figure II. 5.b. Dans cette étude, la sonde de courant est utilisée surtout pour repérer l'instant exact où la décharge est présente. La consommation électrique injectée dans la décharge a été calculée par la méthode de Lissajous qui correspond à une puissance moyenne.

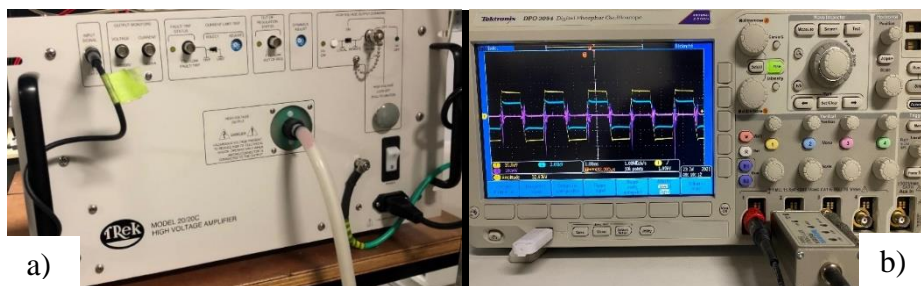


Figure II. 5 : a) photographie de l'amplificateur (Trek® Model 20/20C) ; b) photographie de l'oscilloscope DPO 3054 Tektronic®

II.5.2. Caractérisation électrique à partir de Q-U Lissajous & calcul de la puissance dissipée

La puissance électrique est un paramètre indispensable à déterminer puisqu'elle permet de calculer le rendement énergétique du traitement du polluant exprimé en $(\text{g} \cdot (\text{kWh})^{-1})$ et donc

d'évaluer l'efficacité du procédé de traitement. Afin de calculer la puissance dissipée dans nos réacteurs, nous pouvons distinguer deux méthodes possibles mais seulement la 2^{ème} méthode, dite méthode de Lissajous, a été appliquée dans le présent travail. La première méthode mesure la tension appliquée et le courant grâce à une à une sonde de courant ou une résistance de faible valeur mise en série avec la décharge. Les formes d'onde caractéristiques de la tension appliquée et du courant dans un réacteur plasma DBD, enregistrées à l'aide d'un oscilloscope, sont présentées dans la figure II. 6.

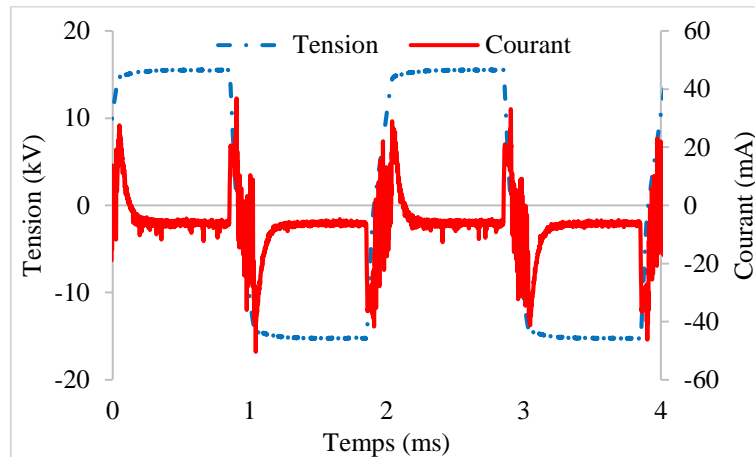


Figure II. 6 : Signaux carrés typiques de tension (bleu) et de courant (rouge)

La puissance instantanée ($p(t)$) dans le réacteur à un moment donné peut être calculée en multipliant la $U(t)$ (la haute tension (HT) sur le réacteur) et le courant $I(t)$ (le courant circulant à travers le réacteur et la résistance (R)), comme indiqué dans l'équation (Eq. II. 1).

$$p(t) = U(t) \cdot I(t) \quad \text{Eq II. 1}$$

Le courant est calculé suivant l'équation (Eq II. 2), *i.e.* la loi d'Ohm, où U_R est la tension aux bornes de la résistance (R).

$$I(t) = \frac{U_R(t)}{R} \quad \text{Eq II. 2}$$

La puissance moyenne sur une période unique (T) peut être calculée selon l'équation (Eq II. 3) en intégrant la puissance de la décharge sur une période.

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T p(t) \times dt = \frac{1}{T} \int_0^T U(t) \times \frac{U_R(t)}{R} dt \quad \text{Eq II. 3}$$

Cependant, comme le plasma est créé par une série de micro-décharges de courte durée, la forme d'onde du courant est alors composée d'impulsions très rapides qui ne sont pas faciles à mesurer avec précision. Par conséquent, cette méthode est difficile à mettre en œuvre et la méthode de Lissajous est la plus souvent utilisée. Cette méthode a été introduite par Manley (Manley, 1943), pour la détermination de la puissance du plasma grâce à la courbe charge-tension. Pour ce faire, un condensateur de capacité $C_m = 0,5 \text{ nF}$ est placé en série avec le réacteur, entre l'électrode de masse (*i.e.* l'électrode autre que celle reliée à la HT) et la masse du montage comme illustré sur la figure II. 7. La valeur de la capacité du condensateur ajouté doit être largement supérieure à la capacité équivalente du réacteur DBD C_{DBD} (*i.e.* $C_m \gg C_{DBD}$). Ce choix de C_m implique $U_m \ll U_{HT}$, on a donc la tension aux bornes de la décharge très proche de celle de l'alimentation U_{HT} . Les mesures de la tension appliquée (U_{HT}) et de la tension aux bornes du condensateur (U_m) sont effectuées par deux sondes de tension connectées à un oscilloscope.

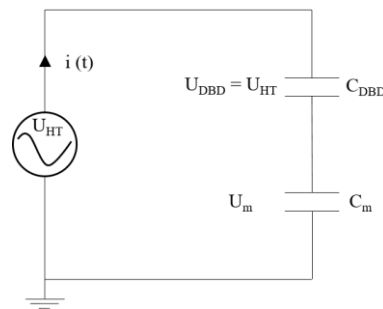


Figure II. 7 : Schéma du circuit électrique équivalent du montage expérimental pour la mesure de la puissance par la méthode de Lissajous

Le condensateur accumule la charge électrique transportée par le courant qui circule dans le réacteur plasma, ce qui peut être déterminé en mesurant la tension sur le condensateur (U_m) comme indiqué ci-dessous (Eq II. 4):

$$Q(t) = C_m * U_m(t) \quad \text{Eq II. 4}$$

Comme le courant est la dérivée de la charge accumulée dans un condensateur, la puissance instantanée définie par l'équation (Eq II. 1) devient comme indiqué par l'équation (Eq II.5) :

$$p(t) = U_{HT}(t) \times \left(\frac{d(C_m \times U_m)}{dt} \right) \quad \text{Eq II. 5}$$

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

$U_{HT}(t)$: tension instantanée apportée au système (V)

U_m : tension instantanée aux bornes de la capacité (V)

C_m : capacité (F)

Après intégration sur une période, la puissance moyenne de la décharge (P en (W)) est donnée par la relation suivante (Eq II. 6) :

$$P = \frac{1}{T} \times \oint_0^T p(t)dt = f \times \oint_0^T U_{HT}(t) \times dQ_m = f \times \oint_0^T U_{HT}(t) \times C_m \times dU_m \quad \text{Eq II. 6}$$

f : la fréquence du signal (Hz).

Par conséquent, en traçant l'évolution de la charge du condensateur en fonction de la valeur de la haute tension, qui est connue sous le nom de tracé charge-tension ou Q-U Lissajous (Figure II. 8), en utilisant les courbes de Q(t) et U(t) enregistrées, nous pouvons obtenir la puissance de la décharge dissipée dans le réacteur qui est égale à l'aire du diagramme de Lissajous Q-U, multiplié par la fréquence de haute tension appliquée. En effet, l'énergie dissipée par période est donnée par $S_{\text{Lissajous}} = \oint_0^T U_{HT}(t) \times dQ_m$ qui est l'aire encerclée par la courbe Lissajous.

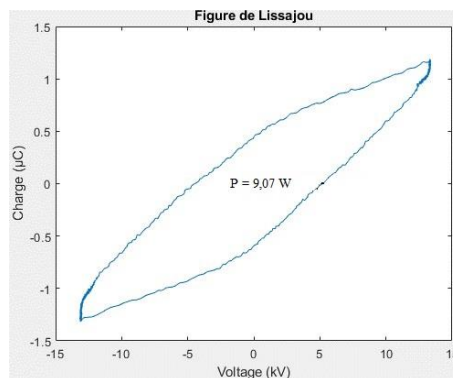


Figure II. 8 : Exemple de la courbe de Lissajous Q-U du couplage plasma/catalyse avec le réacteur cylindrique ($[Paracétamol]_0 = 25 \text{ mg.L}^{-1}$; $U = \pm 15 \text{ kV}$; $f = 500 \text{ Hz}$; $Q_g = 100 \text{ sccm d'air sec}$)

L'avantage de cette méthode est que la charge est stockée dans le condensateur et ne nécessite pas une sonde de courant rapide capable de mesurer des impulsions de courant de durée de l'ordre de 10 ns. Les signaux obtenus par la mesure simultanée de U_m et U_{HT} sont traités avec un programme développé au laboratoire GREMI, sous MatLab®, permettant d'obtenir d'un cycle charge-tension, et ainsi le calcul de l'aire de la figure Lissajous et donc la puissance dissipée dans le réacteur.

Pour calculer le rendement énergétique, il convient d'utiliser la puissance totale dissipée par le système complet mobilisé pour le procédé de traitement surtout quand le procédé est prêt à une

utilisation réelle. Dans cette étude, les puissances mesurées et utilisées pour le calcul des rendements énergétiques, sont celles dissipées par le plasma. Notons que notre choix d'utiliser seulement la puissance injectée dans le plasma est celui qui le plus couramment rapporté dans la littérature.

II.6. ELABORATION DES CATALYSEURS

Les catalyseurs métalliques sont le plus souvent utilisés dans le procédé Fenton-like pour la décomposition du peroxyde d'hydrogène. Ces catalyseurs métalliques peuvent être déposés sur différents supports tels que : la fibre de verre, fibre de carbone, zéolithe, charbon actif, alumine, etc. Afin de choisir un bon support du catalyseur, des tests préliminaires ont été réalisés avec trois différents matériaux :

- a) Des carbones actifs granulaires (CAG)
- b) Des tissus de fibres de carbone (TFC)
- c) Des fibres de verre (FV)

Les tests avec les deux premiers matériaux sont présentés dans l'ANNEXE (B). Notre choix s'est porté sur les fibres de verre comme support pour notre catalyseur car les deux autres matériaux de carbone perturbaient de manière importante la décharge plasma certainement en raison de leur forte conductivité électrique (H.-H. Kim et al., 2015; Subrenat et al., 2001).

II.6.1. Méthode d'imprégnation par voie humide

La méthode d'imprégnation chimique par voie humide est une approche de synthèse qui est largement utilisée pour les catalyseurs supportés à base de fer (*cf.* procédé Fenton-like détaillé en chapitre I). Dans le cas général, le précurseur métallique actif « sels de fer » est d'abord dissous dans une solution aqueuse ou organique. Le support du catalyseur est ensuite immergé dans la solution contenant des ions métalliques. Le précurseur s'adsorbe alors progressivement sur la surface du support ou pénètre dans ses pores par capillarité. Enfin, le mélange est séché ou calciné pour immobiliser le précurseur métallique actif. Le catalyseur obtenu par la méthode d'imprégnation présente donc une bonne distribution du composant actif à la surface du support. Cette distribution rend le composant actif plus accessible aux réactifs et donne lieu à une activité catalytique.

II.6.2. Méthode de synthèse des catalyseurs supportés sur des fibres de verre

Deux types de tissus de fibre de verre (FV) commerciaux, fournis par la société Quai West® (Bordeaux, France), ont été utilisés comme support pour le dépôt de l'oxyde de fer par la méthode d'imprégnation humide. Ces supports ont été utilisés sous deux formes :

- Des fibres de verre, commercialement connues sous le nom de « roving 300 g.m⁻² », sont coupées en forme circulaire de 110 mm de diamètre pour la configuration du réacteur multipointes-plan (figure II. 9.a).
- Des gaines de fibres de verre, sous référence commerciale « 18 g.m⁻², 20 mm de diamètre », de forme cylindrique pour la configuration du réacteur plasma tubulaire (figure II. 9.b).



Figure II. 9 : Photographies des catalyseurs pour a) configuration du réacteur PNT multipointes-plan ; b) configuration du réacteur PNT tubulaire

Pour les deux types de FV, la préparation du catalyseur a été réalisée en cinq étapes :

- a. **Prétraitement des FV** : les FV provenant directement du fournisseur relarguent des quantités non négligeables de carbone en solution de provenance du procédé de fabrication de ces matériaux (figure II. 10). La présence du carbone en solution aqueuse pouvant interférer avec les résultats des traitements en terme de taux de minéralisation et donc une mauvaise évaluation de l'efficacité du couplage « plasma-catalyse ». Il a été nécessaire de réaliser un prétraitement de ces fibres de verre. Ainsi, afin d'éliminer toute trace de carbone provenant des FV, les étapes (a et b) sont primordiales. Les FV ont été découpées selon la forme désirée puis calcinées dans un four sous air ambiant à 400 °C pendant 4 h afin d'éliminer le carbone résiduel. Grâce aux mesures de concentration de CT, de CI et de COT, comme présenté sur la figure II. 10, cette étape de traitement

thermique a permis l'élimination de plus de 95% du carbone. La méthode d'analyse du CT, du CI et du COT en phase aqueuse sera détaillée dans la section (II.7.2).

- b. **Lavage des FV** : les FV ont été par la suite lavées 3 à 5 fois avec 100 mL d'eau distillée pendant 30 minutes jusqu'à l'élimination totale du carbone dans les eaux de lavage. Pour cela, un suivi de la quantité du carbone en solution a été assuré par le COT-mètre. La figure II. 11.a, présente la fibre de verre après le traitement thermique et le lavage avec l'eau distillée.

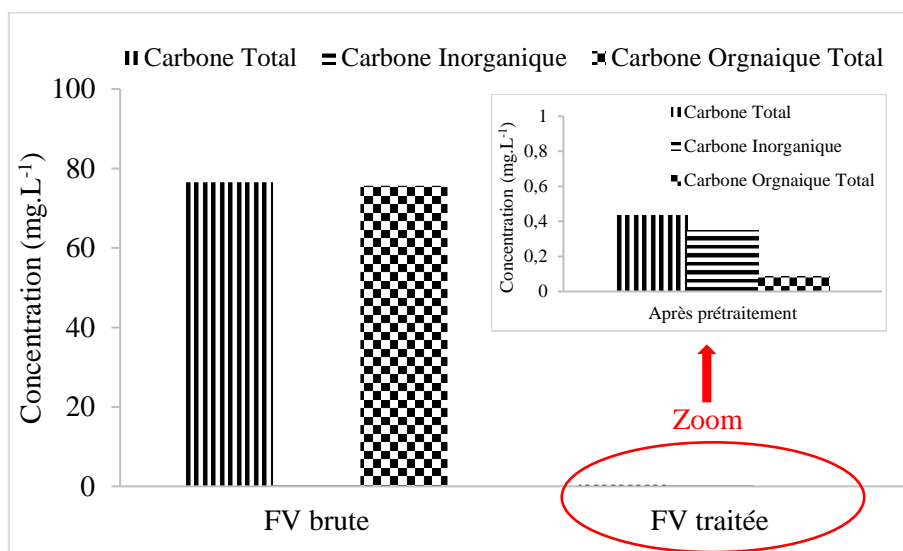


Figure II. 10 : Mesure des concentrations de carbone total, organique et inorganique dans l'eau distillée avant et après prétraitement de la FV

- c. **Imprégnation chimique** : L'imprégnation de la fibre de verre a été faite avec une solution de « washcoat » qui sert à créer une couche d'accroche entre la FV et la phase active (précurseur d'oxyde de fer). Cette solution de washcoat a été préparée avec 5 g d'oxyde d'alumine, 0,7 mL d'acide nitrique et de 20 mL de l'eau ultrapure, ce mélange a été maintenu sous agitation vigoureuse à température ambiante pendant 12 h selon une procédure proposée par Villegas *et al.* (Villegas et al., 2007). La FV a été immergée dans la solution de washcoat, séchée à 100 °C pendant 12 h puis calcinée à 400 °C pendant 4h pour éliminer l'acide nitrique et l'eau résiduelle. La figure II. 11.b, présente l'état des supports catalytiques après l'étape d'imprégnation.
- d. **Calcination des catalyseurs** : la FV avec le « washcoat » a été ensuite imprégnée par une solution de nitrate de fer (III) nonahydraté ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), préparée dans 5 mL d'eau ultrapure, jusqu'à l'absorption de la solution. Les catalyseurs ont été ensuite séchés pendant 12h à 100 °C puis calcinés dans un four sous un débit d'oxygène de $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ à 400 °C pendant 4h. La solution d'oxyde de fer (III) a été préparée à

différents ratios de catalyseur par rapport à la masse totale du support (FV+washcoat). La figure II. 11.c, montre le catalyseur final après l'imprégnation chimique par la solution de nitrate de fer (III) nonahydraté.

- e. **Stockage des catalyseurs** : finalement, les FV ont été lavées avec de l'eau distillée puis stockées dans des boîtes pétries en verre à l'étuve à 100 °C.

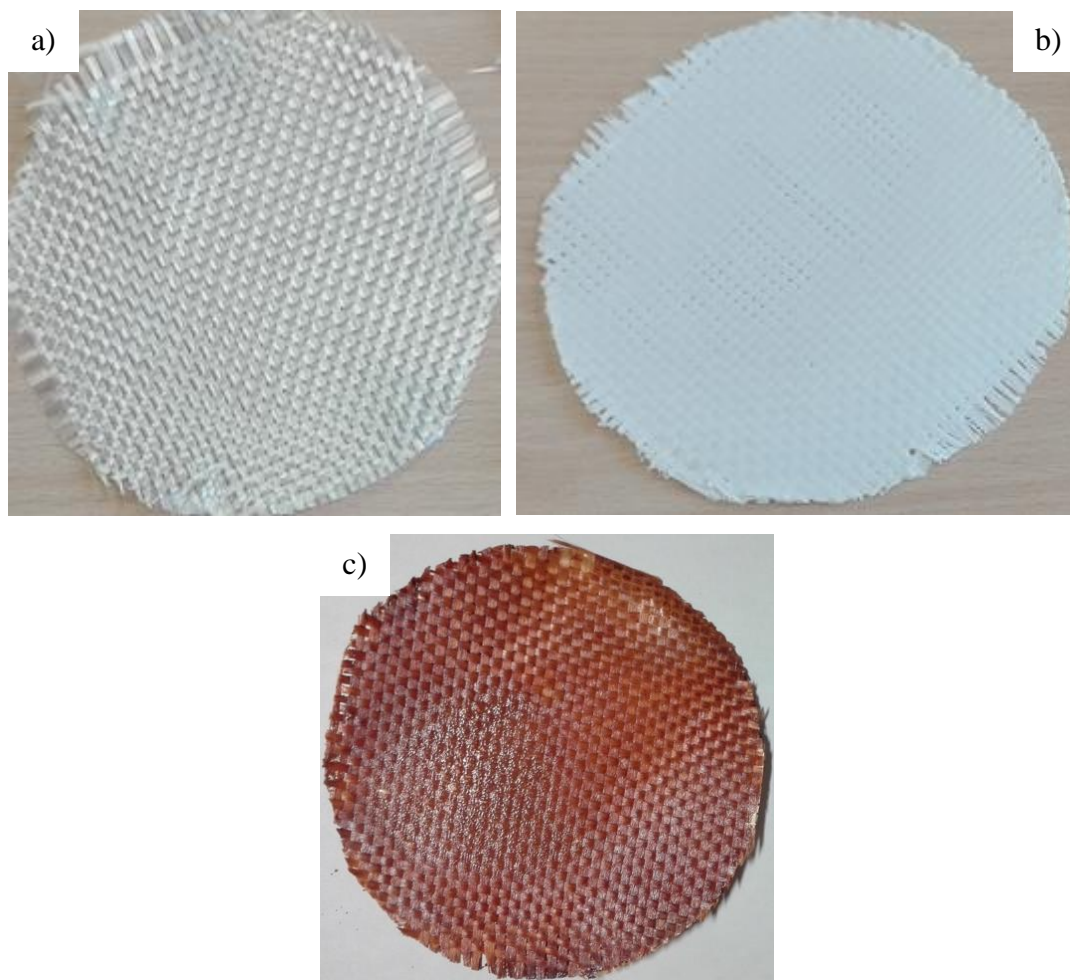


Figure II. 11 : photographies des différentes étapes d'élaboration du catalyseur ; a) FV brute après prétraitement, b) FV après le dépôt de la solution de washcoat et c) Catalyseur final

II.7. ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA PHASE LIQUIDE

Dans cette partie, nous allons décrire plus en détails les différentes méthodes d'analyse physico-chimiques des solutions aqueuses du paracétamol avant et après traitement. Nous discuterons les analyses spectrophotométriques et chromatographiques employées dans cette étude et aussi les méthodes de calcul des taux de conversion et de minéralisation de paracétamol et également le rendement énergétique.

II.7.1. Analyse spectrophotométrique UV/visible

La spectrophotométrie est une méthode analytique qualitative et quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée dans une solution aqueuse. Le principe de cette technique repose sur la loi de Beer-Lambert donnant une relation reliant l'intensité incidente I_0 , l'intensité transmise I_t et la concentration de l'absorbant (Eq II. 7). L'intensité I_t de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 .

$$A_\lambda = \log \left(\frac{I_0}{I_t} \right) = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot C \quad \text{Eq II. 7}$$

Avec :

I_0 : intensité initiale de la lumière traversant l'échantillon (W.m^{-2})

I_t : intensité de la lumière transmise (W.m^{-2})

ε_λ : coefficient d'absorbance molaire ($\text{L.mol}^{-1}.\text{m}^{-1}$), c'est une grandeur intrinsèque d'un composé dépendant de la longueur d'onde, de la température et aussi de la nature du solvant

l : longueur du trajet optique traversé dans l'absorbant (m)

C : concentration de la molécule (mol.L^{-1}). Dans nos études, nous avons choisi de travailler avec les concentrations massiques (mg.L^{-1}) au lieu des concentrations molaires pour la molécule de paracétamol. Notons que la méthode de calcul pour la conversion est la suivante : [$C_{\text{massique}} (\text{mg.L}^{-1}) = C_{\text{molaire}} (\text{mol.L}^{-1}) \times \text{Masse molaire} (\text{g.mol}^{-1}) \times 10^3$].

En début de la thèse et lors des tout premiers tests de traitement de la molécule de paracétamol par le réacteur multipointes-plan, la quantification et la calibration du paracétamol ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible d'absorption optique de type Agilent® Cary 60 équipé d'une lampe au xénon. Le balayage en longueur d'onde était réalisé dans une gamme comprise entre 190 et 340 nm afin d'obtenir le spectre d'absorption de la molécule et à déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale qui était de $\lambda_{\text{max}} = 243,5$ nm. Des cuves en quartz de 10 mm ont été utilisées pour cette analyse. Le spectre d'absorption typique du paracétamol a été obtenu à partir d'une solution de paracétamol préparée à 25 mg.L^{-1} dans l'eau ultrapure (figure II. 12.a). La courbe d'étalonnage a été déterminée grâce à des étalons préparés à différentes concentrations et analysés à $\lambda_{\text{max}} = 243,5$ comme montré sur la figure II. 12.b.

Etant donné que espèces réactives générées par la décharge électrique peuvent absorber à la longueur d'onde caractéristique du paracétamol en raison de leur large spectre d'absorption, la quantification de la concentration du paracétamol après traitement peut être surestimée avec la méthode de spectrophotométrie UV/Visible. Toutefois, seulement les spectres d'absorption

sont considérés pour une évaluation qualitative du traitement du polluant. Par conséquent, toutes les quantifications réalisées dans ce manuscrit pour le paracétamol ont été effectuées avec la méthode HPLC que nous allons décrire dans la section suivante.

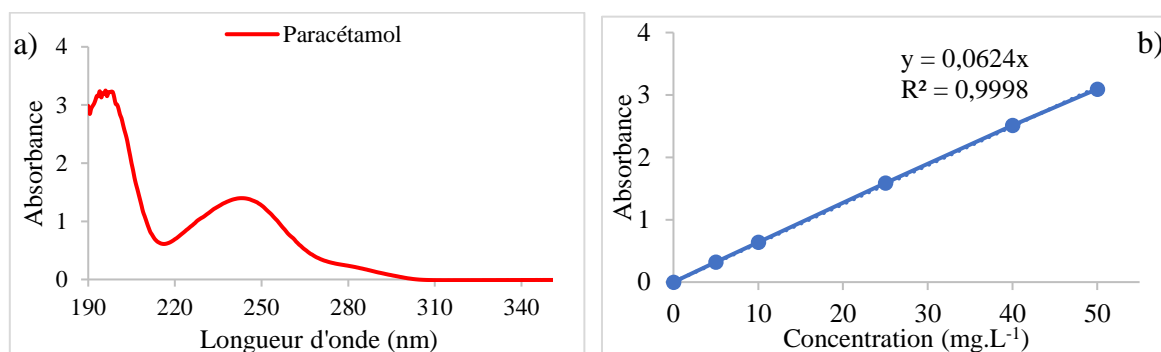


Figure II. 12 : a) Exemple de spectre d'absorption de paracétamol ($C_0 = 25 \text{ mg.L}^{-1}$) ; b) Courbe d'étalonnage du paracétamol

II.7.2. Analyse chromatographique en phase liquide à haute performance

La chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC en anglais) est une technique d'analyse séparative des constituants d'un mélange homogène. Cette technique offre la possibilité d'analyser qualitativement et quantitativement une large variété de substances présentes dans la phase liquide. L'échantillon à analyser doit être soluble dans la phase mobile. Le principe de l'HPLC est basé sur la différence d'affinité des substances entre deux phases non-miscibles. L'une est fixe dans une colonne appelée « phase stationnaire » et l'autre en mouvement, qui se déplace à travers la phase stationnaire, dite « phase mobile ». Dans un premier temps, l'échantillon est injecté en amont de la colonne pour être dilué dans la phase mobile puis entraîné à travers la colonne pour être séparé.

Dans ce travail, les composés organiques ont été séparés et analysés par HPLC Nexera i 3D 660 bar Shimadzu[®], modèle Standard LC-2040C Plus/C 3D Plus (Figure II. 13.a), à l'aide d'une chaîne d'analyse composée :

- d'un système de pompage à pistons en tandem.
- d'un dégazeur à membranes.
- d'un injecteur automatique thermo régulé (216 flacons de 1,5ml) avec un volume d'injection de 0,1 à 50 μL .
- une pompe d'injection équipée d'une boucle d'injection (40 μL).
- une pré-colonne chromatographique pour préserver et protéger la colonne.

- **une colonne séparative** : La colonne contenant la phase stationnaire est constituée d'un gel de silice (chaîne polymère de $\text{Si}(\text{OH})_4$). La polarité de la phase stationnaire peut être contrôlée en y greffant des groupements hydrophiles ou hydrophobes. La colonne utilisée est une colonne de type C18 Shim-pack GIST-HP Shimadzu® (150 x 3,0 mm). Elle est constituée d'un gel de silice avec greffage d'octadécyles « 18 atomes de carbone » de granulométrie sphérique de 3 μm de diamètre.
- **un four** : Un four à colonnes à circulation d'air a été employé. Pour nos analyses, la température a été programmée à 40 °C.
- **Un détecteur** à barrette de diodes, de haute sensibilité, constitué de 1024 diodes équipé d'une cellule de détection avec un trajet optique de 10 mm et une gamme de détection allant de 190 à 800 nm. Ce détecteur dispose également d'un régulateur de température.

La détection spectrophotométrique UV-visible, reposant sur le même principe est précédemment détaillée dans la section II.7.1. La Figure II. 13.b, présente un schéma de la chaîne chromatographique qui est relié au logiciel « LabSolutions » permettant l'acquisition et le retraitement des données.

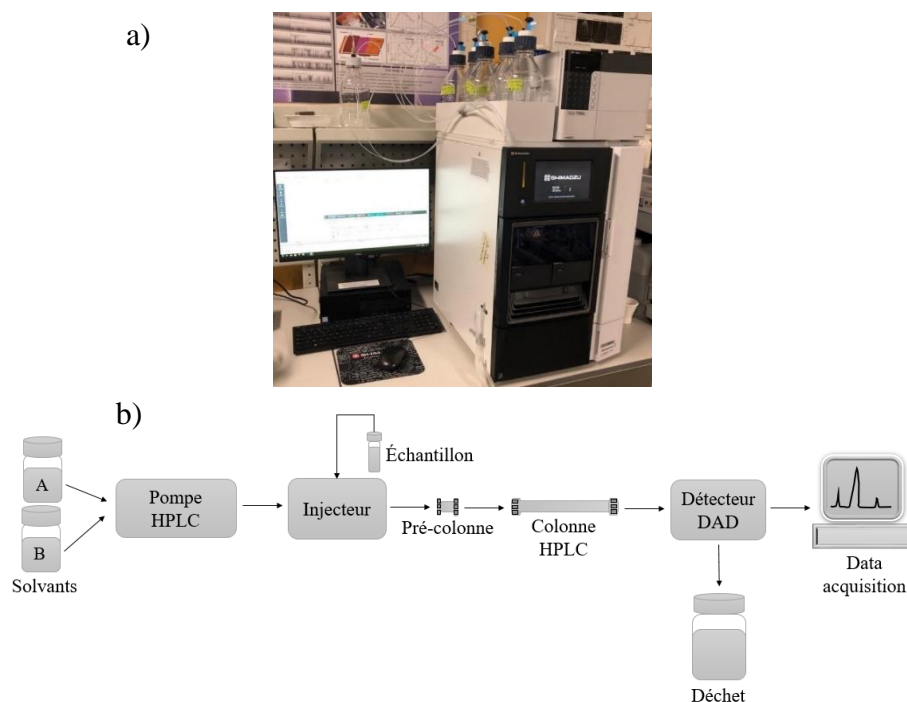


Figure II. 13 : a) Photographie de HPLC LC-2040C Plus/C 3D Plus Shimadzu® b) Schéma de la chaîne chromatographique liquide

La Figure II. 14, présente la courbe de calibration du HPLC/UV pour la mesure de la concentration du paracétamol. Pour ce faire, une solution mère (initiale) de paracétamol a été préparée avec une concentration de 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ dans l'eau ultrapure. Quatre solutions de

calibration à des concentrations de 5, 10, 25 et de 40 mg.L⁻¹ ont été préparées à partir de la solution mère (de 50 mg.L⁻¹) par dilution. Les conditions analytiques mises en œuvre lors de l'analyse HPLC (en mode gradient) des différentes solutions sont détaillées dans le tableau II. 3. La phase mobile est constituée d'un mélange de deux phases que nous avons appelé A et B. La phase "A" est composée d'une solution de dihydrogénophosphate de sodium préparée dans l'eau ultrapure à un pH de 2,8 (H₃PO₄ à 85 %) et la phase "B" contient 100 % d'acétonitrile. La molécule de paracétamol et les sous-produits de dégradation, ont été directement analysés par HPLC sauf pour les traitements en présence de catalyseur où une filtration préalable des échantillons est nécessaire afin d'éviter tout colmatage au niveau de l'appareil, à cause des particules de catalyseurs présentes en solution, ou toute perturbation pouvant interférer les résultats.

Tableau II. 3 : Conditions opératoires mises en œuvre pour l'identification des produits de dégradation par HPLC/UV

| | |
|--|---|
| Phase mobile (A/B) | A : H₂O + 20 mM tampon de phosphate (pH = 2,8) B : Acétonitrile |
| Débit d'éluant (mL.min⁻¹) | 0,6 |
| Colonne utilisée | Shim-pack GIST-HP C18 en phase inverse |
| Température du four (°C) | 40 |
| Longueur d'onde d'analyse (nm) | 246 |
| Volume injecté (µL) | 5 |
| Temps d'élution (min) | 20 |
| Gradient de solvant : temps – composition volumique (A/B) | Méthode gradient : 0 - 0,5 min – 95/5 0,5 - 10 min – 30/70 10 - 13 min – 30/70 13 - 13,5 min – 95/5 13,5 - 20 min – 95/5 |

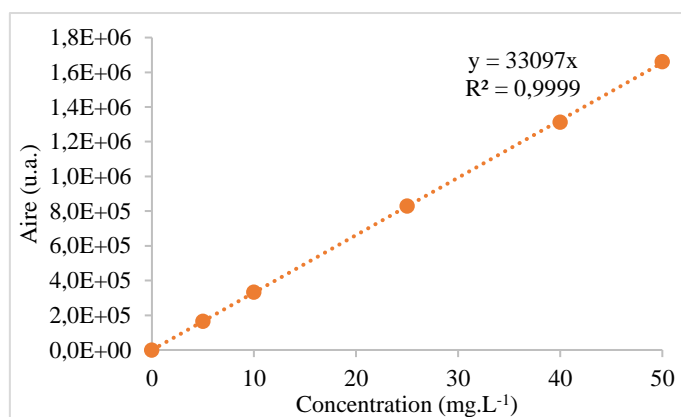


Figure II. 14 : Courbe de calibration du HPLC/UV pour la mesure du paracétamol

II.7.3. Suivi et analyse du paracétamol et des sous-produits de dégradation

L'identification des intermédiaires de dégradation a été réalisée avec le même dispositif HPLC qui a servi à l'analyse de paracétamol. Le temps d'éluion a été fixé à 20 min. Le pic chromatographique du paracétamol, préparé à 25 mg.L⁻¹ dans l'eau ultrapure, est présenté sur la figure II. 15. Le temps de rétention du paracétamol est de 4,2 min. En se basant sur l'étude de Vogna *et al.*, qui ont étudié les premiers intermédiaires possibles de l'oxydation avancée du paracétamol, nous avons choisi d'essayer d'identifier les molécules suivantes : l'acétamide, 1,4-hydroquinone, le 1,4-benzoquinone, p-nitrophénol, l'acide oxalique et l'acide maléique (Vogna *et al.*, 2002).

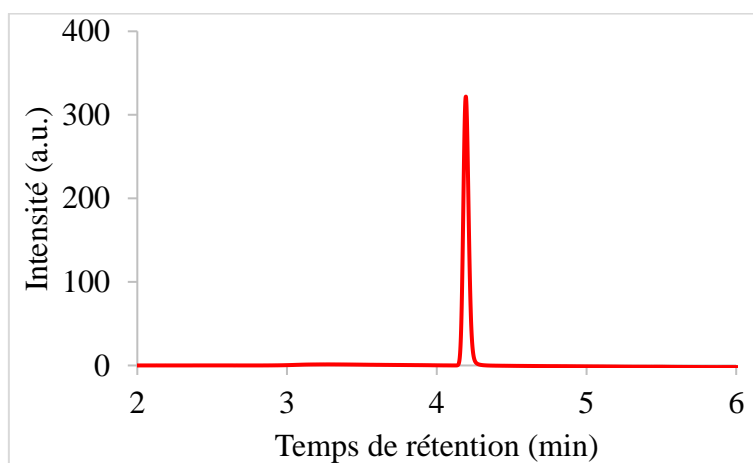


Figure II. 15 : chromatogramme HPLC du paracétamol ($C_0 = 25 \text{ mg.L}^{-1}$)

II.7.4. Analyse du Carbone Total (CT), du Carbone Inorganique (CI) et du Carbone Organique Total (COT)

Le carbone organique total ou le COT est l'un des paramètres le plus couramment utilisé pour l'évaluation de la charge organique dans les effluents liquides. C'est un paramètre indicateur de la quantité de polluant organiques dans un échantillon, exprimé dans nos études en (mg.L⁻¹). Par conséquent, afin de confirmer la dégradation du paracétamol observée avec HPLC, nous avons mesuré le COT pour suivre la minéralisation. Cette dernière exprime la conversion du carbone organique en CO₂ et permet ainsi l'évaluation de l'efficacité du procédé dans l'élimination de la pollution organique dans l'eau. Dans nos études, la détermination du COT en solution a été réalisée à l'aide d'un analyseur TOC-L_{CSH/CSN} Shimadzu[®]. Cet instrument équipé d'un détecteur infrarouge mesure la quantité du CO₂ produite à la suite de l'oxydation thermique catalytique à 680 °C de la matière organique contenue dans l'échantillon. Cet appareil permet la mesure directe du carbone total (CT) et du carbone inorganique (CI), et par méthode différentielle la mesure du carbone organique total (COT) selon l'équation (Eq II. 8).

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CI} \quad \text{Eq II. 8}$$

Le déroulement des étapes d'analyse du COT est décrit comme suit :

- a. La première analyse mesure la concentration de CT. L'échantillon sera acidifié par de l'acide chlorhydrique (à 1%) pour atteindre un pH inférieur à 2 puis dégazé afin d'éliminer le carbone minéral (CO₂) ainsi formé. A ce niveau-là, l'échantillon contient seulement les composés organiques volatils (COV) qui possèdent de faibles points d'ébullition et qui peuvent être purgés à partir d'une solution par l'injection de gaz dans l'échantillon.
- b. La seconde analyse mesure la concentration de CI. Un volume précis d'échantillon (20 µL) est injecté en passant dans le four du COT-mètre à 680 °C contenant un catalyseur de platine (Pt). La matière carbonée y est oxydée et libérée sous forme de CO₂. Ce flux gazeux de CO₂ formé est entraîné par un gaz vecteur éventuellement présent le long du circuit afin d'éliminer la vapeur d'eau par condensation et les halogènes grâce à un piège contenant du cuivre. Ensuite, le gaz passe à travers un filtre à hydrogène avant d'être détecté par spectroscopie infrarouge (IR) en mesurant l'intensité du signal du CO₂ à la longueur d'onde de 4,26 µm et donc la détermination des concentrations massiques en carbone dans l'échantillon.

Les concentrations massiques de CT et CI sont déterminées à partir de l'aire des pics grâce à des courbes d'étalonnage comme le montre la figure II. 16. La calibration est assurée par un étalonnage externe par des solutions étalons (TOC standard Sigma Aldrich®). Chaque mesure a été effectuée au minimum 3 fois jusqu'à l'obtention d'une déviation standard inférieure à 2 %. Finalement, le COT est déduit de ces deux analyses par la soustraction des deux grandeurs mesurées (Eq. II. 8).

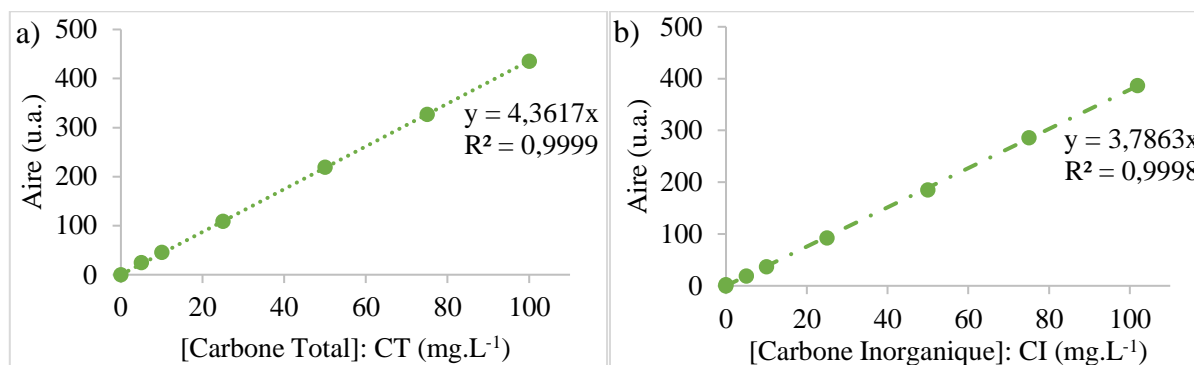


Figure II. 16 : courbes d'étalonnage du a) Carbone Total (CT) et du b) Carbone Inorganique (CI)

II.7.5. Mesure des espèces présentes en phase aqueuse

Au cours du procédé plasma-liquide, différentes espèces sont générées par la décharge plasma puis transférées en solution aqueuses, à savoir le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), les nitrites (NO_2^-), les nitrates (NO_3^-), l'ozone (O_3) et les chlorures (Cl^-). Les concentrations de ces espèces sont mesurées par une méthode spectrophotométrique. Pour ce faire, un photomètre Lovibond Tintometer® MultiDirect a été utilisé. Cet appareil présente une précision de mesure photométrique de (0,8 à 2 %) selon les consignes du fabricant avec les limites de détection pour chaque espèce qui sont présentées dans le tableau II. 4. Le protocole d'analyse des échantillons nécessite l'ajout d'un réactif sous forme solide (poudre ou pastilles) ou sous forme liquide (tubes à réactifs liquides prêts à l'emploi).

Tableau II. 4 : Paramètres d'analyse photométrique de quelques intermédiaires

| Substances | Réactifs utilisés | λ (nm) | Seuils de détection (mg.L ⁻¹) |
|----------------------|----------------------------------|----------------|--|
| Nitrites | N(1-naphthéthyl- endiamine | 560 | 0,03 |
| Nitrates | Acide chromotrope | 430 | 1 |
| Peroxyde d'hydrogène | Tétrachlorure de titane/Acide | | 0,05 |
| Ozone | DPD/Glycine | 530 | 0,02 |
| Chlorure | | | 0,01 |

II.7.6. pH-métrie et conductimétrie

Des mesures de pH de la solution de paracétamol ont été effectuées avant et après chaque traitement pour déterminer l'évolution de ce paramètre en fonction des traitements. Cette mesure nous a permis aussi d'ajuster le pH initial des solutions afin d'étudier l'effet de ce paramètre sur les traitements. Des mesures de conductivité ont été également réalisées. Ce paramètre indique la présence des espèces ioniques (cations/anions) en phase aqueuse. La conductivité s'exprime en $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Les résultats de l'évolution du pH et de la conductivité des traitements seront détaillés dans les deux chapitres suivants (III & IV).

Un appareil Accumet[®] AB200 de la marque Fisher Scientific[®] a été utilisé pour la mesure du pH et de la conductivité des solutions grâce aux électrodes AccuTupH[®] et Accumet[®], respectivement. Cet appareil dispose également d'une sonde de compensation de température. L'appareil Accumet[®] AB200 a été étalonné avec des solutions tampons avant chaque série de mesures.

II.8. GRANDEURS DEDUITES

Les résultats expérimentaux qui seront présentés dans les deux prochains chapitres (III & IV) concernent l'efficacité des traitements sur l'oxydation du paracétamol en termes de dégradation, de rendement énergétique et de minéralisation.

i. Détermination de la concentration du polluant et du taux de dégradation

L'analyse HPLC permet, entre autres, de déterminer la valeur de la concentration en paracétamol dans la solution grâce à un étalonnage externe établi préalablement. Le taux de dégradation (T_D) du paracétamol nous renseigne sur la part du polluant converti après oxydation. Le paramètre taux de dégradation est exprimé par l'expression suivante (Eq II. 9) :

$$T_D (\%) = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad \text{Eq II. 9}$$

où C_0 et C_t (mg.L^{-1}) représentent respectivement les concentrations initiale et résiduelle du paracétamol après un instant t .

L'étalonnage présenté a été effectué avec des solutions préparées avec des concentrations connues. Compte-tenu de l'incertitude (relative) sur la mesure de la masse d'échantillon (Paracétamol) et de celle du volume du liquide, ces concentrations « connues » ont une incertitude (relative) estimée à 0,5% (quand la concentration n'est pas bien inférieure à 1 mg.L^{-1}). Compte tenu de la linéarité de la courbe d'étalonnage et de la répétabilité de HPLC, nous estimons que les concentrations du paracétamol ont été mesurées avec une incertitude de 2%. Comme, le taux de conversion pour un temps de traitement donné est calculé à partir de la concentration initiale et la concentration à cet instant, son incertitude dépend alors de deux incertitudes des deux mesures de concentration. Si ces deux dernières incertitudes sont indépendantes, alors l'incertitude sur le taux est d'environ de 3% ; comme il n'est pas possible de garantir l'indépendance de ces deux incertitudes, nous estimons alors que le taux de conversion a une incertitude de 4%.

ii. Rendement énergétique

Le rendement énergétique est un paramètre important à évaluer car il permet de comparer l'efficacité de notre procédé en comparaison avec d'autres types de procédés d'oxydation avancée (Eq II. 10).

$$RE (\text{g} \cdot (\text{kWh})^{-1}) = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{\Delta t \cdot P} = \frac{C_0 \cdot V \cdot \frac{T_D}{100}}{P \cdot \Delta t} \quad \text{Eq II. 10}$$

où C_0 et C_t sont respectivement les concentrations initiale et finale du paracétamol en (g.L^{-1}) ; V est le volume de la solution à traiter en (L) ; Δt est la durée du traitement en (h) ; P est la puissance dissipée en (kW).

La puissance ainsi calculée par la méthode Lissajous est la puissance moyenne au moins sur une période, et sa précision dépend de celle des sondes de haute tension et celle de l'oscilloscope qui sont de l'ordre de 3% chacune. Donc, l'incertitude (relative) de la mesure de puissance est estimée à 5%. Notons que la puissance moyenne d'une période à l'autre fluctue légèrement et nos mesures montrent que la fluctuation est inférieure à 10%.

Tandis que le calcul du rendement énergétique combine le taux de conversion avec la puissance, le volume et le temps. Compte-tenu de la fluctuation de la puissance et l'incertitude sur le volume et du temps, le rendement énergétique a une incertitude plus grande, estimé à 11%.

iii. Détermination du taux de minéralisation

Le taux de minéralisation exprime le degré de conversion du polluant jusqu'au stade ultime de son oxydation, c'est-à-dire en CO_2 , H_2O et ions inorganiques. Pour ce faire, le carbone organique total (COT) est le meilleur paramètre informant sur la part de carbone transformée en CO_2 lors de la réaction d'oxydation, permettant ainsi d'estimer l'efficacité de la minéralisation l'efficacité du procédé. Le taux de minéralisation (T_M) se définit alors selon l'équation suivante (Eq II.11) :

$$T_M (\%) = \left(\frac{[\text{COT}_0] - [\text{COT}_t]}{[\text{COT}_0]} \right) \times 100 \quad \text{Eq II. 11}$$

où $[\text{COT}_0]$ et $[\text{COT}_t]$ correspondent respectivement au carbone organique total (mg.L^{-1}) initial et résiduel à un instant t .

II.9. CARACTERISATIONS DU CATALYSEUR

Les caractérisations de nos catalyseurs à base d'oxyde de fer (III) imprégnés sur des fibres de verre ont été réalisées grâce aux différentes techniques dont nous présenterons dans cette section leur principe et mode opératoire.

II.9.1. Microscope optique numérique

Le microscope optique numérique du laboratoire GREMI a été utilisé dans notre étude afin d'inspecter les matériaux et combiner des fonctions d'observation, d'imagerie et de mesure à l'interface du matériau. C'est une méthode de caractérisation donnant un accès rapide et immédiat aux différents impacts. L'instrument utilisé est un microscope optique numérique VHX-5000 de chez Keyence®, équipé d'une caméra numérique CMOS 2MP avec un grossissement allant de $\times 500$ jusqu'à $\times 5000$. Les images les plus intéressantes nous permettent de choisir les bons échantillons à analyser avec le microscope à balayage électronique à haute résolution afin d'obtenir des résultats exploitables à l'échelle micrométrique. Le microscope optique numérique a été utilisé pour caractériser nos catalyseurs avant et après traitement par le couplage plasma-catalyse. La figure II. 17, présente un exemple d'une vue au microscope optique numérique du catalyseur. Les observations faites par le microscope optique numérique des catalyseurs seront discutées dans le chapitre III.

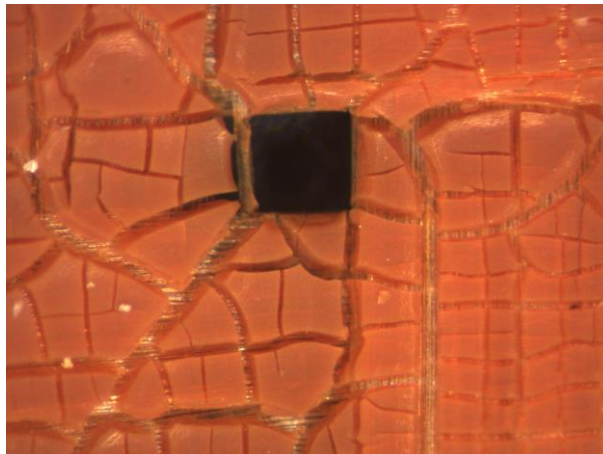


Figure II. 17 : vue au microscope optique numérique VHX-6000 de chez Keyence® du catalyseur

II.9.2. Microscope électronique à balayage (MEB-EDX)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique non destructive puisqu'elle n'altère pas ou très peu le matériau. Le principe du MEB est basé sur l'interaction électrons-matière permettant l'obtention des images 2D ou 3D des catalyseurs. Cette méthode détermine les contrastes de composition chimique du catalyseur et aussi sa morphologie à travers l'émission d'électrons rétrodiffusés par l'échantillon. Le microscope que nous avons utilisé pour les analyses de nos échantillons est doté de 2 détecteurs d'électrons secondaires : un de type Everhart-Thorley classique et un autre détecteur In-Lens à haute efficacité. Il est aussi

possible de faire des analyses de spectrométrie de rayons X grâce au système EDS QUANTAX (Bruker®). Cela permet notamment la caractérisation des éléments présents à la surface des échantillons observés. Le microscope type Zeiss® SUPRA 40 FESEM, disponible au laboratoire GREMI, a été utilisé dans nos analyses. Des lentilles électromagnétiques sont utilisées pour l'émission d'un faisceau d'électrons balayant la surface du spécimen à analyser. Dans notre cas d'étude, avant l'analyse MEB de nos échantillons, les catalyseurs ont été préparés avec l'ajout d'un dépôt d'une couche fine d'or de 4 nm d'épaisseur afin d'améliorer les propriétés électriques du matériau (figure II. 18). Les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage sous une tension d'accélération allant de 3 à 15 kV, ont été utilisées pour déterminer la distribution de la taille des cristallites de Fe, le type de dépôts formés sur les catalyseurs utilisés, ainsi que les micro-défauts. Les particules ont été mesurées grâce au logiciel SmartSEM User Interface afin d'obtenir la taille moyenne des particules de Fer dans les catalyseurs. La spectroscopie EDX consiste à analyser les photons X émis par l'échantillon lorsqu'il est bombardé par un faisceau d'électrons de haute énergie. Dans ces travaux, le Zeiss® SUPRA 40 FESEM est principalement utilisé par faisceau d'électrons à haute résolution. La présence du détecteur, EDX de Bruker XFlash®, facilite l'identification élémentaire sur les échantillons avec une résolution énergétique de 129 eV. Les résultats MEB des catalyseurs seront détaillés dans le chapitre III.



Figure II. 18 : photographie d'un échantillon de catalyseur (avant utilisation) avec un dépôt de couche d'or (4 nm d'épaisseur) permettant de faire l'analyse avec le MEB

II.9.3. Adsorption de l'azote à basse température Brunauer-Emmett-Teller

Différentes méthodes d'utilisation de l'adsorption physique des gaz à basse température sont basées sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller, plus connus sous l'abréviation (BET). Le phénomène d'adsorption est dû à des forces de Van der Waals à la surface des poudres ou des solides. Ces forces agissent vers l'extérieur, en particulier sur les molécules de gaz entourant

l'échantillon à analyser. La détermination de la surface spécifique des échantillons de catalyseurs permet de déterminer la surface de l'ensemble du catalyseur, dont celle des pores ouverts accessibles aux molécules de gaz externes. Elle est fondée sur la mesure de la quantité de gaz d'azote (N_2) adsorbée par un échantillon de catalyseur. A partir de la quantité de l'adsorbat, de la taille des molécules adsorbées et de leurs arrangements, la surface spécifique du catalyseur est estimée grâce au traitement analytique de l'isotherme d'adsorption.

Dans le cadre de ce travail, les propriétés texturales des catalyseurs ont été déterminées à partir des isothermes d'adsorption-désorption de l'azote (N_2) à -196 °C à l'aide d'un banc volumétrique (analyseur ASAP 2020, Micromeritics) du laboratoire Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures (ICMN). Il est équipé de deux systèmes de vide indépendants, l'un conçu pour la préparation des échantillons et le second pour leur analyse (figure II. 19). La présence de deux systèmes distincts, ainsi que de ports de préparation séparés, permettent la préparation et l'analyse simultanées des échantillons sans interruption. Des pièges à froid en ligne sont situés entre la pompe à vide et le collecteur dans les systèmes d'analyse et de dégazage.



Figure II. 19 : photographie de l'analyseur adsorption/désorption du gaz (BET)

Typiquement, 200 mg de nos catalyseurs ont été utilisés pour la détermination de l'aire de surface BET d'échantillons provenant de l'adsorption de N_2 à -196 °C . Avant de procéder à l'analyse, nos échantillons « catalyseurs » ont été dégazés à 250 °C pendant une durée comprise entre 24 h et 48 h sous un vide résiduel d'au moins $6\text{ }\mu\text{m Hg}$ ($0,8\text{ Pa}$). Cette étape permet l'élimination de toute molécule éventuellement présente dans le système poreux. La surface spécifique d'un matériau est basée sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement. Il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbée en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche et donc la surface spécifique du matériau. Le Tableau II. 5, présente les valeurs des surfaces spécifiques (S_{BET}) de la fibre de

verre vierge et des catalyseurs avant et après utilisation dans le traitement de paracétamol par le procédé de couplage plasma-catalyse avec le réacteur multipointes-plan. Les résultats obtenus montrent que les catalyseurs (oxyde de fer supporté sur des fibres de verre) ayant subi un traitement thermique sans agent activant comme décrit précédemment, présentent de faibles valeurs d'aire BET inférieures à $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. La porosité de ces catalyseurs ne favorise donc pas l'accessibilité du gaz du fait de leur surface BET très faible (tableau II. 5).

Tableau II. 5 : Surfaces spécifiques (S_{BET}) des catalyseurs avant/après 90 min d'utilisation dans le traitement de plasma-catalyse

| | Fibre de verre vierge | Catalyseur (avant utilisation) | Catalyseur (après utilisation) |
|---|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| $S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | 0 | 10 | 14 |

II.9.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées dans un appareil Netzsch STA 449 F5 Jupiter[®] à l'ICMN. Les essais consistaient à mesurer la variation de masse des échantillons en fonction de la température. Cet appareil permet aussi de mesurer le flux thermique absorbé ou libéré lié aux phénomènes thermiques. L'objectif de l'ATG est la détermination des taux de dégradation et des plages de températures pendant lesquelles la dégradation du précurseur (oxyde de fer dans notre cas) est observée. Au cours d'une analyse, la température augmente linéairement au cours du temps, tandis que les changements de masse sont enregistrés. Dans notre étude, une masse d'environ 40 mg d'échantillon a été placée dans une thermobalance sous un débit d'argon de $160 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. De manière systématique, un test de blanc est réalisé dans les mêmes conditions afin de déterminer la correction nécessaire de la ligne de base. Le protocole consiste en une augmentation croissante en température à partir de la température ambiante jusqu'à $900 \text{ }^\circ\text{C}$, avec une vitesse de chauffage de $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, suivie d'un plateau d'une heure à cette température ($900 \text{ }^\circ\text{C}$) (figure II. 20). Ensuite, l'échantillon a été refroidi à température ambiante. La perte de masse pour nos catalyseurs étudiés est d'environ 1 %, ceci indique que nos catalyseurs possèdent une très faible capacité d'adsorption, ce qui a été prouvé expérimentalement dans les chapitres III & IV.

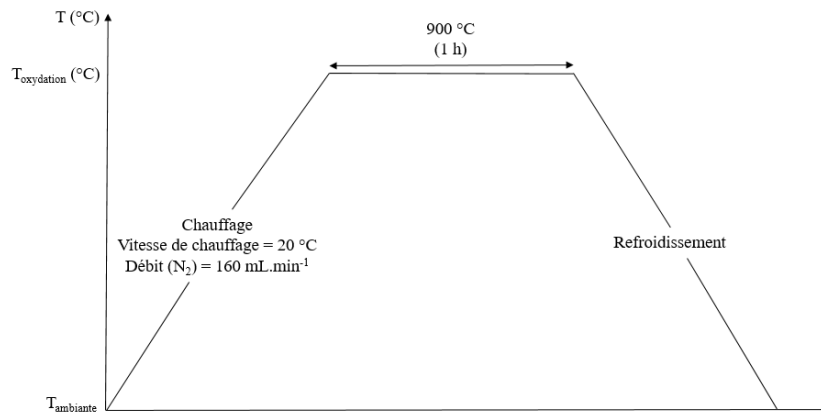


Figure II. 20 : protocole expérimental de l'analyse ATG des catalyseurs à 900 °C avec une vitesse de montée en température de 20 °C par minute

II. 10. CONCLUSION DU CHAPITRE II

Dans ce chapitre, nous avons présenté la méthodologie adoptée et les différentes techniques analytiques employées pour résoudre la problématique soulevée dans cette thèse. En ce qui concerne la partie expérimentale, des analyses des solutions traitées, par plasma ou par couplage, et la caractérisation des catalyseurs mis en œuvre, ont été réalisées. Afin d'évaluer l'efficacité des traitements de paracétamol dans l'eau par plasma ou par plasma-catalyse, deux configurations de réacteurs plasma non thermique (DBD) ont été utilisées : un réacteur multipointes-plan pour un traitement en mode statique et un réacteur tubulaire pour un traitement avec écoulement de la solution.

Chapitre III :

**Traitement du paracétamol avec le réacteur
plasma non thermique DBD « configuration
multipointes-plan : mode statique »**

III.1. TRAITEMENT DU PARACETAMOL AVEC LE REACTEUR PLASMA DBD (MULTIPOINTES-PLAN)

L'efficacité d'un procédé plasma non thermique, pour traiter les micropolluants pharmaceutiques dans l'eau, peut dépendre de plusieurs paramètres tels que l'amplitude de la haute tension appliquée, de la fréquence, de la composition et du débit de gaz, etc. Ces facteurs affectent considérablement les mécanismes de réaction, la cinétique et les performances globales de traitement. Ces différents paramètres, influençant les traitements de paracétamol par le réacteur plasma DBD de configuration multipointes-plan, ont été déjà étudiés par Baloul *et al.* (Baloul et al., 2017a). Dans le présent travail, nous avons opté pour travailler avec les paramètres qui ont été jugés d'être meilleurs par Baloul *et al.*, en matière de dégradation du paracétamol et de rendement énergétique.

Dans cette étude, le réacteur PNT de configuration multipointes-plan a été utilisé pour le traitement du paracétamol dans l'eau ultrapure sans écoulement de la solution à traiter. Le réacteur a été décrit précédemment dans le chapitre II (*cf.* II.4.1). L'objectif de ce chapitre est d'améliorer le procédé PNT en matière de taux de minéralisation en couplant le procédé plasma au catalyseur. Ce chapitre est composé de deux parties principales qui sont : (i) étude de traitement du paracétamol par le procédé PNT avec le réacteur plasma multipointes-plan, (ii) étude de la synergie du couplage (plasma-catalyse) et son influence sur l'efficacité du traitement du paracétamol

III.2. REPETABILITE DU TRAITEMENT DU PARACETAMOL AVEC LE REACTEUR PLASMA DBD (MULTIPOINTES-PLAN)

Afin de vérifier la répétabilité de traitement du paracétamol dans l'eau avec le réacteur plasma DBD, de configuration multipointes-plan, trois tests successifs de traitement de 15 min de la solution de paracétamol ont été réalisés sous les conditions opératoires citées dans le tableau III. 1. Pour cette étude, l'analyse du paracétamol a été effectuée par spectrophotométrie UV/Visible avec Agilent® Cary 60. La figure III. 1, présente les spectres d'absorption UV du paracétamol avant et après 15 min traitement par PNT. Conformément à la figure III.1, il a été remarqué que les traitements par plasma seul contribuent à une conversion du paracétamol traduite par une baisse de la bande d'absorption caractéristique du paracétamol ($\lambda_{\text{max}} = 243,5 \text{ nm}$) après 15 min de traitement. De plus, pour une puissance moyenne dissipée

de 0,3 W, les trois spectres d'absorption de paracétamol sont identiques ce qui démontre la bonne répétabilité de nos traitements avec le réacteur plasma multipointes-plan.

Tableau III. 1 : Paramètres expérimentaux du traitement par plasma

| Paramètre | Valeur |
|---|-----------------------|
| Composition de gaz | Air |
| Débit du gaz (sccm) | 100 |
| Haute tension alternative (signal carré) / Fréquence | $\pm 5,9$ kV / 500 Hz |
| d'électrode-surface du liquide (mm) | 5 |
| Concentration initiale du paracétamol (mg.L^{-1}) dans l'eau ultrapure | 25 |
| Volume du liquide (mL) | 40 |
| Durée de traitement (min) | 15 |

Il a été également observé sur la figure III. 1, que l'absorbance augmente dans la plage de longueur d'onde de 200 à 220 nm, ce qui s'explique par la formation des sous-produits de dégradation du paracétamol ou des espèces générées par la décharge électrique. Il a été rapporté dans la littérature que les espèces réactives d'oxygène et d'azote (RNOS) absorbent autour de 200 à 220 nm. Ces espèces sont : H_2O_2 , NO_2^- et NO_3^- (principales RNOS à longue durée de vie dans l'eau) (Oh et al., 2018). Des mesures de H_2O_2 , NO_2^- et NO_3^- ont été alors réalisées à la fin des traitements et des concentrations de 2, 0,41, 5,73 mg.L^{-1} , respectivement, ont été détectées. Ces résultats démontrent que la décharge plasma affecte la chimie de la solution traitée.

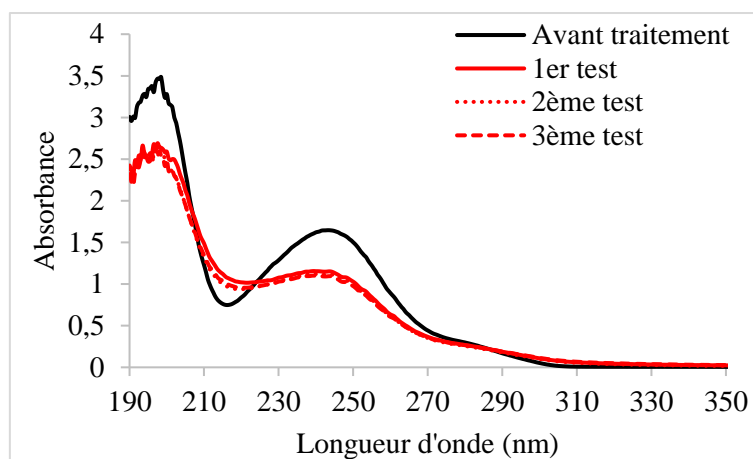


Figure III. 1 : Spectres d'absorption du paracétamol avant et après traitement par plasma ($U = \pm 5,9 \text{ kV}$, $f = 500 \text{ Hz}$, $d_{\text{électrodes-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100 \text{ sccm}$, $[\text{Paracétamol}]_0 = 25 \text{ mg.L}^{-1}$, $V = 40 \text{ mL}$, $t = 15 \text{ min}$)

III.3. OXYDATION DU PARACETAMOL PAR LE PROCÉDE PLASMA

L'influence du procédé PNT sur le traitement du paracétamol dans l'eau ultrapure a été étudiée plus en détails pour une durée de 60 min. L'efficacité de traitement de polluant a été évaluée en matière de taux de dégradation, de taux de minéralisation, de rendement énergétiques et d'espèces produites en phase aqueuse. Un suivi du pH et de la conductivité des solutions a été également effectué. Pour cette étude, des tests ont été réalisés dans les mêmes conditions opératoires que celles présentées dans le tableau III. 1 mais pour quatre durée de traitement à savoir (15, 30, 45 et 60 min).

III.3.1. Suivi de la dégradation du paracétamol

Dans l'étude de l'oxydation du paracétamol par le procédé plasma, les concentrations de paracétamol avant et après traitement par plasma ont été déterminées par HPLC pour quatre durées de traitement (15, 30, 45 et 60 min). Les aires des pics HPLC ont été utilisées pour déterminer la concentration de paracétamol avant et après traitements grâce à la courbe d'étalonnage de cette molécule (cf. section II.7.2 du Chapitre II). La figure III. 2.a, présente les chromatogrammes HPLC de la solution de paracétamol avant et après 30 min de traitement par PNT. Les analyses de nos échantillons avec HPLC nous ont permis de visualiser un total de 21 pics chromatographiques, dont le paracétamol et 20 sous-produits de dégradation. L'identification des sous-produits de dégradation du paracétamol sera discutée un peu plus tard

dans ce chapitre. La figure III. 2.b, présente trois chromatogrammes HPLC de la solution de paracétamol initiale (avant traitement) et celles traitées par plasma après 15 ou 45 min. Les pics à un temps de rétention de $t_R = 4,2$ min correspondent à la molécule de paracétamol. La baisse des pics chromatographiques correspond à une diminution de la concentration du paracétamol.

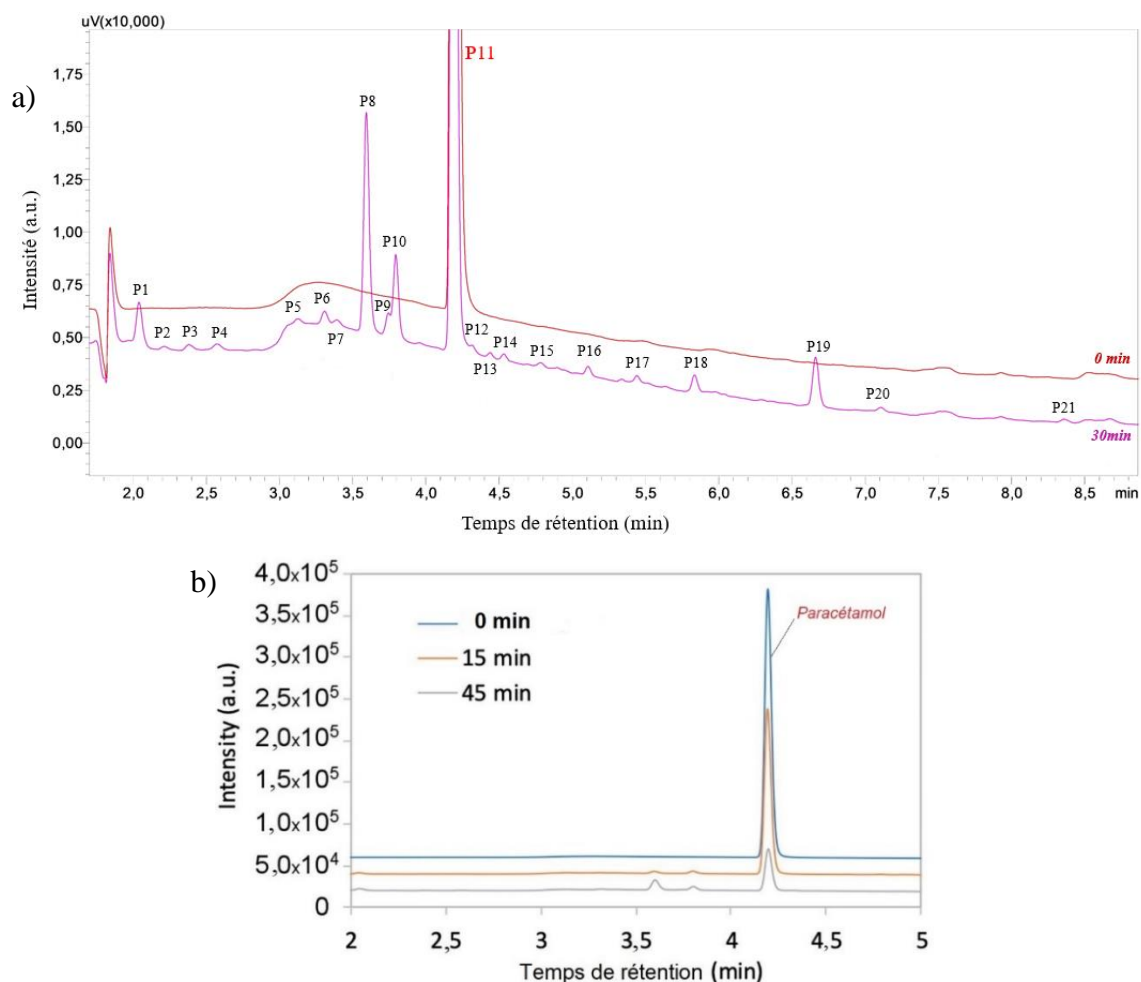


Figure III. 2 : a) Pics chromatographiques du paracétamol et des produits de dégradation b) Chromatogrammes HPLC du paracétamol avant et après traitement par plasma (à 15 et 45 min). Les lignes de base ont été décalées artificiellement afin de mieux observer ces trois chromatogrammes

Grâce à l'instrument HPLC, les concentrations du paracétamol après traitement par plasma ont été mesurées. Avec ces concentrations mesurées, les taux de dégradation (T_D) (cf. II.8.i, pour le calcul du T_D) ont été déterminés et présentés (figure III. 3). Nous avons observé que lorsque la durée de traitement augmente, le taux de dégradation de paracétamol augmente. En effet, il est à 44 % au bout de 15 min pour atteindre 97 % au bout de 60 min. Cette durée peut être justifiée en raison de la faible puissance dissipée dans notre procédé de l'ordre de 0,31 W, contrairement aux traitements très courts obtenus par (Iervolino et al., 2019b; Pan & Qiao, 2019) mais à des puissances très fortes (45 W et 500 W, respectivement).

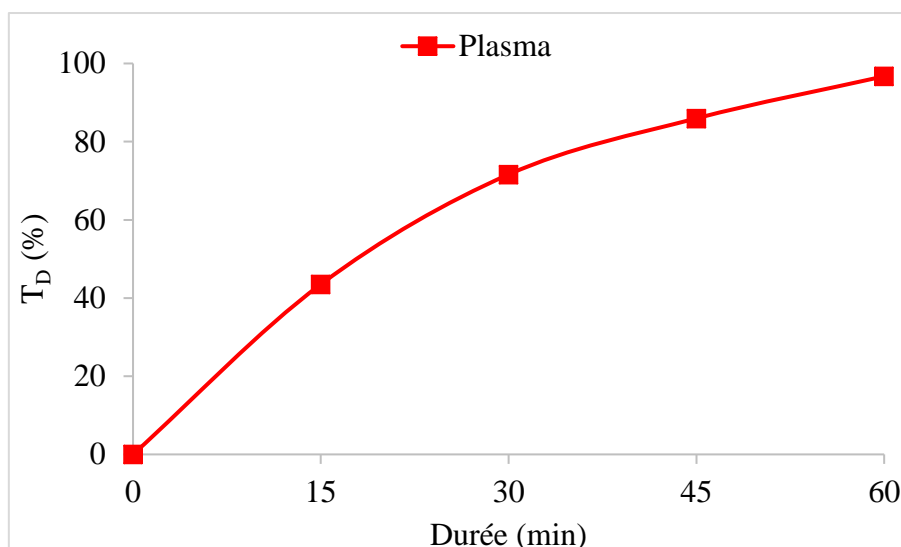


Figure III. 3 : Taux de conversion (valeurs moyennes de 3 tests pour chaque temps de traitement) de paracétamol par PNT ($U = \pm 5,9$ kV, $f = 500$ Hz, $d_{\text{électrodes-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 100$ sccm, $[\text{Paracétamol}]_0 = 25$ mg.L⁻¹, $V = 40$ mL) ; incertitude de mesure estimée sur T_D à 4 %

III.3.2. Puissance & rendement énergétique du procédé plasma

L'efficacité de la dégradation du paracétamol par plasma peut être mieux illustrée par la quantité de polluant décomposé par unité d'énergie. Les évolutions des puissances et des rendements énergétiques, en fonction de la durée de traitement, sont présentées dans les figures III. 4. a et b, respectivement. Ces résultats présentent les valeurs moyennes de trois tests consécutifs dans les mêmes conditions opératoires pour un temps de traitement donné (à savoir 15, 30, 45 ou 60 min). D'après la figure III. 4. a, la puissance dissipée dans le système présente une bonne stabilité au cours de la durée de traitement par plasma. Le rendement énergétique quant à lui diminue en fonction du temps de traitement par plasma. Cette tendance de diminution du RE au cours de traitement des substances organiques en solutions aqueuses par plasma non thermique a été déjà observée dans différentes études (Baloul et al., 2017a; J. Wang et al., 2017a). Un meilleur RE de 5,6 g.(kWh)⁻¹ a été obtenu en début de traitement (à 15 min) avec un taux de dégradation de 44 %. Il a été remarqué qu'à partir de 15 min, le RE a tendance à décroître au cours du temps pour atteindre une valeur de 3,2 g.(kWh)⁻¹ à la fin de traitement (à 60 min). Notre procédé présente un bon RE en comparaison avec ceux trouvés dans la littérature traitant le paracétamol avec PNT (Tableau III. 2), cependant, Panorel *et al.*, ont obtenu un meilleur RE de 20 g.(kWh)⁻¹ en raison de la grande puissance injectée dans leur procédé (Panorel et al., 2013c).

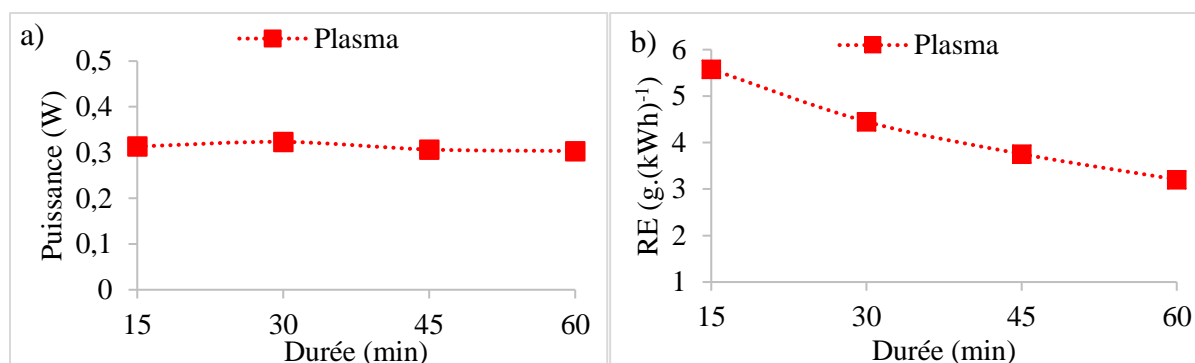


Figure III. 4 : a) Puissance ; b) Rendement énergétique (valeurs moyennes de 3 essais pour chaque temps de traitement de paracétamol par plasma) ($U = \pm 5,9$ kV, $f = 500$ Hz, $d_{\text{électrodes-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 100$ sccm, $[\text{Paracétamol}]_0 = 25$ mg.L⁻¹, $V = 40$ mL) ; incertitude de mesure (11 %)

Selon l'équation (II. 10), le rendement énergétique est proportionnel au taux de dégradation par unité de temps. Puisqu'en début de traitement la dégradation est plus forte (Figure III. 5.a), ceci explique pourquoi le RE est important, autrement dit, le RE décroît avec le temps de traitement comme présenté sur la figure III. 5.b. Pour un taux de dégradation plus faible (44 %), le rendement énergétique est plus fort puisqu'il s'agit du début de traitement.

Tableau III. 2 : Comparaison de l'efficacité de traitement de paracétamol par plasma

| Molécule cible | Composition de gaz | Durée de traitement (min) | Concentration initiale de polluant (mg.L ⁻¹) | RE (g.(kWh) ⁻¹) | Taux de conversion (%) | Référence |
|----------------|--------------------|---------------------------|--|-----------------------------|------------------------|---------------------------|
| Paracétamol | Air | 60 | 25 | 3,2 | 97 | Notre cas d'étude |
| | Air | 18 | 20 | 0,15 | 50 | (G. Zhang et al., 2017) |
| | O ₂ | 5 | 25 | 0,59 | 89 | (Iervolino et al., 2019c) |
| | Air | 30 | 100 | 20 | 67 | (Panorel et al., 2013c) |

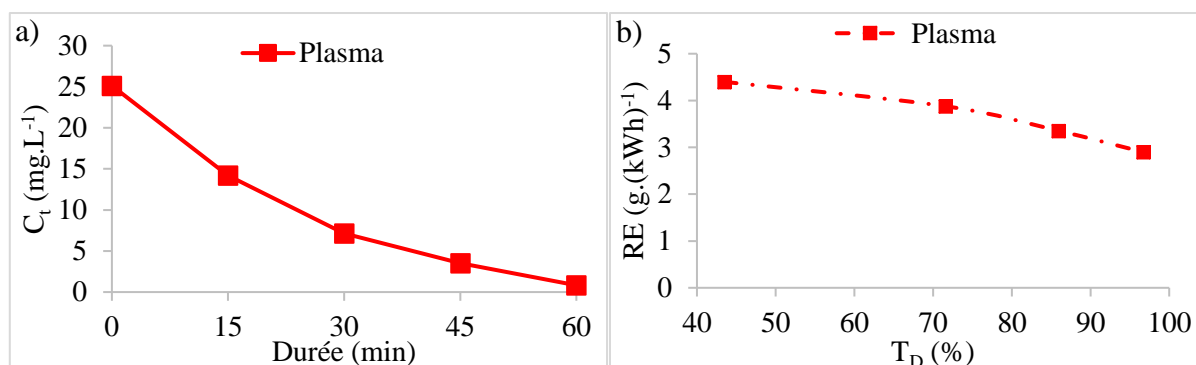


Figure III. 5 : a) Evolution de la concentration restante en fonction du temps de traitement ; b) Rendement énergétique en fonction du taux de dégradation (valeurs moyennes de 3 essais pour chaque temps de traitement) de paracétamol par plasma ($U = \pm 5,9$ kV, $f = 500$ Hz, $d_{\text{électrodes-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 100$ sccm, $[\text{Paracétamol}]_0 = 25$ mg.L⁻¹, $V = 40$ mL)

III.3.3. Evolution du pH et de la conductivité

Divers paramètres ont été mesurés pour une meilleure compréhension des conditions de traitement du paracétamol. Les décharges dans l'eau peuvent changer de manière significative les propriétés physico-chimiques de la matrice d'eau (Brisset et al., 2008), et par conséquent, le pH et la conductivité de la solution. Grâce à l'appareil Accumet® AB200 Fisher Scientific®, nous avons effectué des analyses de pH et de conductivité des solutions de paracétamol avant et après traitement par plasma. Les résultats sont présentés dans la figure III. 6.

Nous avons observé que le pH de la solution initial (6,1) diminue brusquement dès première mesure effectuée (après 15 min) en présence de la décharge plasma pour atteindre des valeurs ≤ 4 au cours du temps de traitement. En revanche, la conductivité initiale de la solution (2,61 $\mu\text{S.cm}^{-1}$), quant à elle, augmente de manière très significative au cours du traitement pour atteindre des valeurs proches de 120 $\mu\text{S.cm}^{-1}$. L'augmentation de la conductivité de la solution pourrait être expliquée par la présence des ions ou d'espèces réactives en phase aqueuse, alors que l'acidification des milieux peut être due à la formation de divers acides, tels que les acides nitriques/nitreux, les acides carboxyliques, etc., (Baloul et al., 2017a; Burlica et al., 2010; Karuppiah et al., 2012). Afin de vérifier cette hypothèse, la détection de certaines espèces réactives en phase aqueuse a été faite, et les résultats seront présentés et discutés dans la section suivante.

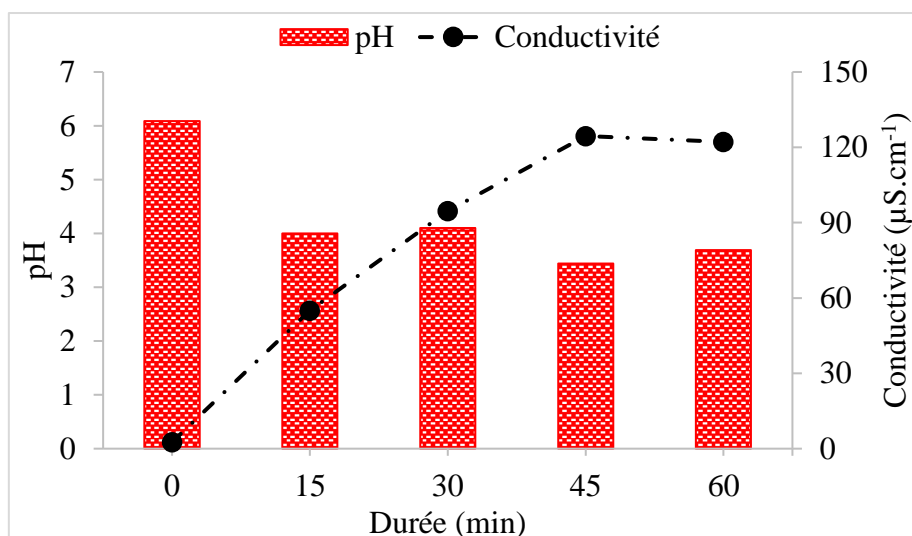


Figure III. 6 : Evolution du pH et de la conductivité en fonction du temps de traitement de paracétamol par plasma (valeurs moyennes de 3 essais pour chaque temps) ; ($U = \pm 5,9$ kV, $f = 500$ Hz, $d_{\text{électrodes-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 100$ sccm, $[\text{Paracétamol}]_0 = 25$ mg.L⁻¹, $V = 40$ mL, $pH_0 = 6,1$, $\sigma_0 = 2,61$ µS.cm⁻¹)

III.3.4. Suivi des espèces réactives d'oxygène et d'azote en phase aqueuse

Les espèces réactives d'oxygène et d'azote en phase aqueuse (à savoir, H₂O₂, O₃, NO₂⁻ et NO₃⁻), jouent un rôle important dans le mécanisme de traitement du paracétamol dans l'eau. Nous avons procédé à la mesure de ces espèces à l'aide du photomètre Lovibond Tintometer® MultiDirect comme décrit précédemment dans le Chapitre II (cf. II.7.5).

i. Peroxyde d'hydrogène & Ozone

La Figure III. 7, présente les concentrations de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) et d'ozone (O₃) en fonction du temps de traitement par plasma.

La présence du H₂O₂ en phase aqueuse peut conduire à la formation des radicaux [•]OH et O₂^{•-} responsables de la dégradation du paracétamol (Burlica et al., 2010; Joshi et al., 1995; Karuppiah et al., 2012). L'ozone réagit directement avec les composés organiques via des réactions moléculaires et indirectement via des réactions en chaîne de type radicalaire. Il a été rapporté que le procédé peroxone (H₂O₂/O₃) peut également renforcer la contribution de l'ozone à la génération globale de radicaux (Adewuyi, 2005).

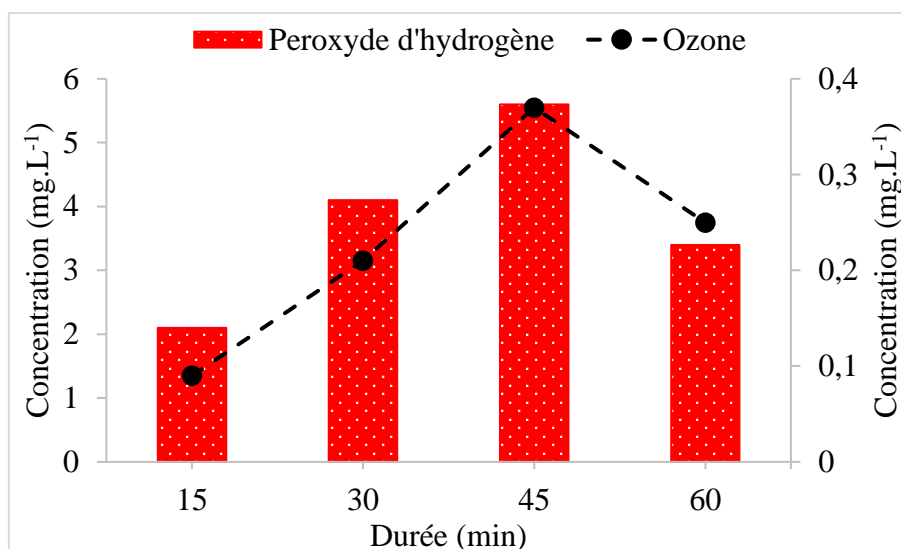


Figure III. 7: Evolution de la concentration du peroxyde d'hydrogène et de l'ozone en fonction du temps de traitement de paracétamol par plasma (valeurs moyennes de 3 essais pour chaque temps) ; ($U = \pm 5,9$ kV, $f = 500$ Hz, $d_{\text{électrodes-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 100$ sccm, $[\text{Paracétamol}]_0 = 25$ mg.L⁻¹, $V = 40$ mL) ; incertitude de mesure 2 % selon le constructeur

ii. Nitrites/nitrates & acides nitriques/nitreux

La figure III. 8, présente l'évolution des concentrations des nitrites et des nitrates en fonction du temps de traitement du paracétamol par le procédé plasma. Il a été constaté que la concentration des nitrates augmente au cours du temps de traitement puis elle diminue légèrement après 45 min. Il a été noté qu'en début du traitement à 15 min, une concentration de 5 mg/L de nitrates a été obtenue pour atteindre un maximum de 21 mg/L au bout de 45 min. Généralement, de très faibles concentrations des nitrites (< 1 mg/L) ont été détectées. Les espèces excitées dans la décharge plasma d'air (dioxygène et diazote) subissant une dissociation, vont former du NO et du NO₂ en phase gazeuse qui peuvent par la suite être transformés en acides inorganiques HNO₃ et HNO₂ en phase liquide (Burlica et al., 2006; Chen et al., 2009; Lukes et al., 2014). La concentration de ces acides dépend de plusieurs paramètres, tels que la concentration des espèces excités formées en phase gazeuse, qui elle-même, dépend du débit de gaz, de l'énergie injectée dans la décharge électrique, etc. Cependant, il a été rapporté par Liu et al., que plus la puissance dissipée dans la décharge est élevée, plus la concentration des oxydes d'azote est élevée (Liu et al., 2012). Il a été démontré que les ions nitrates et nitrites qu'en présence des UV, l'excitation des ions NO₃⁻ et NO₂⁻ dans l'eau peut entraîner la formation des radicaux [•]OH. Cependant, il a été rapporté que NO₂⁻ est un pièger très efficace des radicaux hydroxyles ([•]OH). Les nitrates peuvent être produits à partir de

l'oxydation des nitrites par le peroxyde d'hydrogène et de l'ozone. En revanche, ces réactions peuvent être considérées comme bloquantes de l'oxydation des polluants par H_2O_2 et O_3 selon les équations suivantes (Lukes et al., 2014).

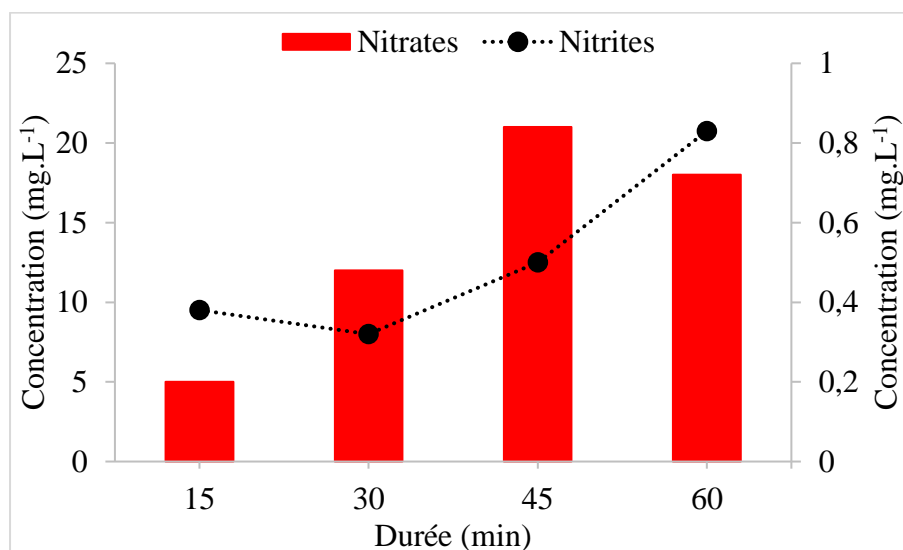


Figure III. 8 : Evolution de la concentration des nitrites et des nitrates en fonction du temps (valeurs moyennes de 3 essais pour chaque temps de traitement) de paracétamol par plasma ($U = \pm 5,9$ kV, $f = 500$ Hz, $d_{\text{électrodes-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 100$ sccm, $[Paracétamol]_0 = 25$ mg.L⁻¹, $V = 40$ mL, $m_{\text{catalyseur}} = 1$ g) ; incertitude de mesure (2 %)

III.3.5. La minéralisation du paracétamol

L'évaluation de l'efficacité d'un traitement peut se traduire par une bonne élimination du polluant ou par un bon rendement énergétique du procédé, cependant, un taux de minéralisation élevé est une clé importante pour juger le bon fonctionnement d'un POA de traitement des eaux usées. Une faible minéralisation indique qu'il reste des sous-produits organiques persistants dans le système, et qui pourraient être plus toxiques et cancérigènes que le polluant initial (Madhavan et al., 2010). Dans notre cas, le procédé a montré une excellente capacité d'élimination de paracétamol et un rendement énergétique comparable à ce qui a été trouvé dans la littérature. Cependant, l'efficacité du procédé en minéralisation était très faible voire nulle à la suite de nos mesures de COT.

Cette faible minéralisation s'explique par la formation d'intermédiaires persistants (Baloul et al., 2017a; Banaschik et al., 2018b). Ainsi, Lou et al., ont rapporté que le paracétamol était oxydé en un N-(3,4-ihydroxyphényl) acétamide structurellement complexe et en acides carboxyliques stables (par exemple, l'acide oxalique et l'acide oxamique) sous l'attaque des radicaux hydroxyles (Lou et al., 2012). D'autres auteurs ont également rapporté que les

intermédiaires d'oxydation (acides carboxyliques) étaient toutefois stables pour être dégradés (Baloul et al., 2017a; Hama Aziz et al., 2018).

Afin de résoudre la problématique de la faible minéralisation du paracétamol obtenue avec le procédé plasma seul, nous avons opté pour le couplage à la catalyse hétérogène de type Fenton-like. La présence du catalyseur dans le système permet de promouvoir la production des radicaux hydroxyles en présence H_2O_2 générée par la décharge plasma *via* la réaction de Fenton.

III.4. COUPLAGE PLASMA-CATALYSE

III.4.1. Caractérisation du catalyseur

Pour l'étude du couplage plasma à la catalyse, les catalyseurs ont été préparés au GREMI par la méthode d'imprégnation chimique par voie humide décrite dans le chapitre II (*cf.* II.6.1). Afin de s'assurer que le dépôt d'oxyde de fer (III) a été bien établi, la caractérisation de nos catalyseurs (avant traitement) a été réalisée par microscopie optique numérique et par MEB-EDX que nous allons discuter dans les sections suivantes.

i. Microscopie optique numérique

L'analyse du catalyseur avant utilisation dans le traitement par couplage a été réalisée par microscopie optique numérique comme le montre la figure III. 9. Nous avons pu remarquer la formation de blocs de dépôt d'oxydes de fer de géométries hétérogènes avec des dimensions en longueurs et largeurs de l'ordre de centaines de micromètres avec des espacements entre les blocs de quelques dizaines de micromètres comme observé sur la figure III. 9. Dans l'échantillon analysé, les distances entre les mailles observées (quelques dizaines de μm) correspondent aux fibres de verre. Les fibres sont recouvertes de manière non uniforme par des particules d'oxyde de fer. Les agglomérats, prenant la forme carrée des mailles de fibre de verre, sont déposés à la surface des FV contenant des particules du composant actif (le précurseur). Ces agglomérats possèdent des tailles allant de plus 100 μm jusqu'à plus de 200 μm . Afin de vérifier la composition chimique de notre dépôt, des analyses par MEB ont été également effectuées.

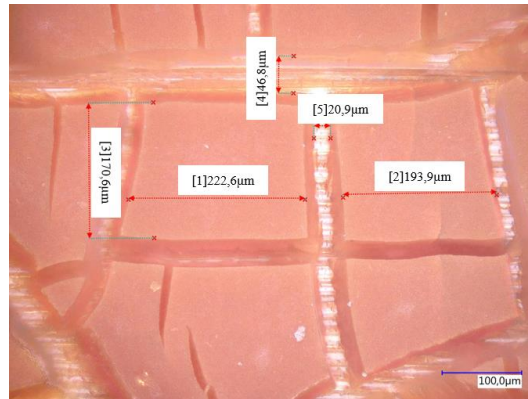


Figure III. 9 : Photographie du catalyseur obtenue par le microscope optique numérique

ii. Microscopie électronique à balayage (MEB-EDX)

Des analyses MEB du catalyseur, avant utilisation dans le procédé « plasma-catalyse », ont été réalisées (figure III. 10). Les images MEB montrent qu'il y a des dépôts de blocs de géométrie hétérogènes distribués de façon non uniforme à la surface du support solide. Nous pouvons constater qu'il y a des zones filamenteuses correspondant aux fibres de verre tandis que les dépôts sont attribués au catalyseur.

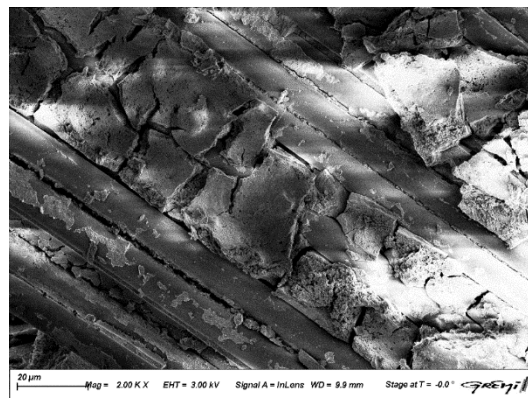


Figure III. 10 : Image MEB de la surface du catalyseur avant utilisation

Afin de vérifier la présence de l'oxyde de fer dans notre dépôt, des analyses EDX ont été réalisées (figure III. 11). Nous avons remarqué qu'il y a une distribution de différents éléments à la surface du catalyseur. La figure III. 11.a, présente les proportions des différents éléments observés à la surface du catalyseur. Nous remarquons que l'oxygène présente la plus forte distribution ce qui indique la présence d'un oxyde déposé sur l'échantillon. Le fer a également été détecté mais à des intensités moindres que l'oxygène. Nous avons présenté sur la figure III. 11 principalement que les éléments rentrant dans la composition de notre catalyseur. La figure III. 11.b, présente le silicium (en vert) qui correspond aux fibres de verre.

L'aluminium (en violet) correspond à l'alumine qui a servi à la préparation de la solution de washcoat, servant comme une couche d'accroche entre l'oxyde de fer (III) et les fibres de verre (figure III. 11.c). L'oxygène (en rouge) qui provient principalement de l'oxyde d'alumine et de l'oxyde de fer (figure III. 11.d). Le fer (en bleu turquoise) correspond au catalyseur ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, déposés par imprégnation chimique par voie humide) (figure III. 11.e). Au final, les images MEB nous ont permis de confirmer que notre dépôt d'oxyde de fer (III) a été bien réalisé.

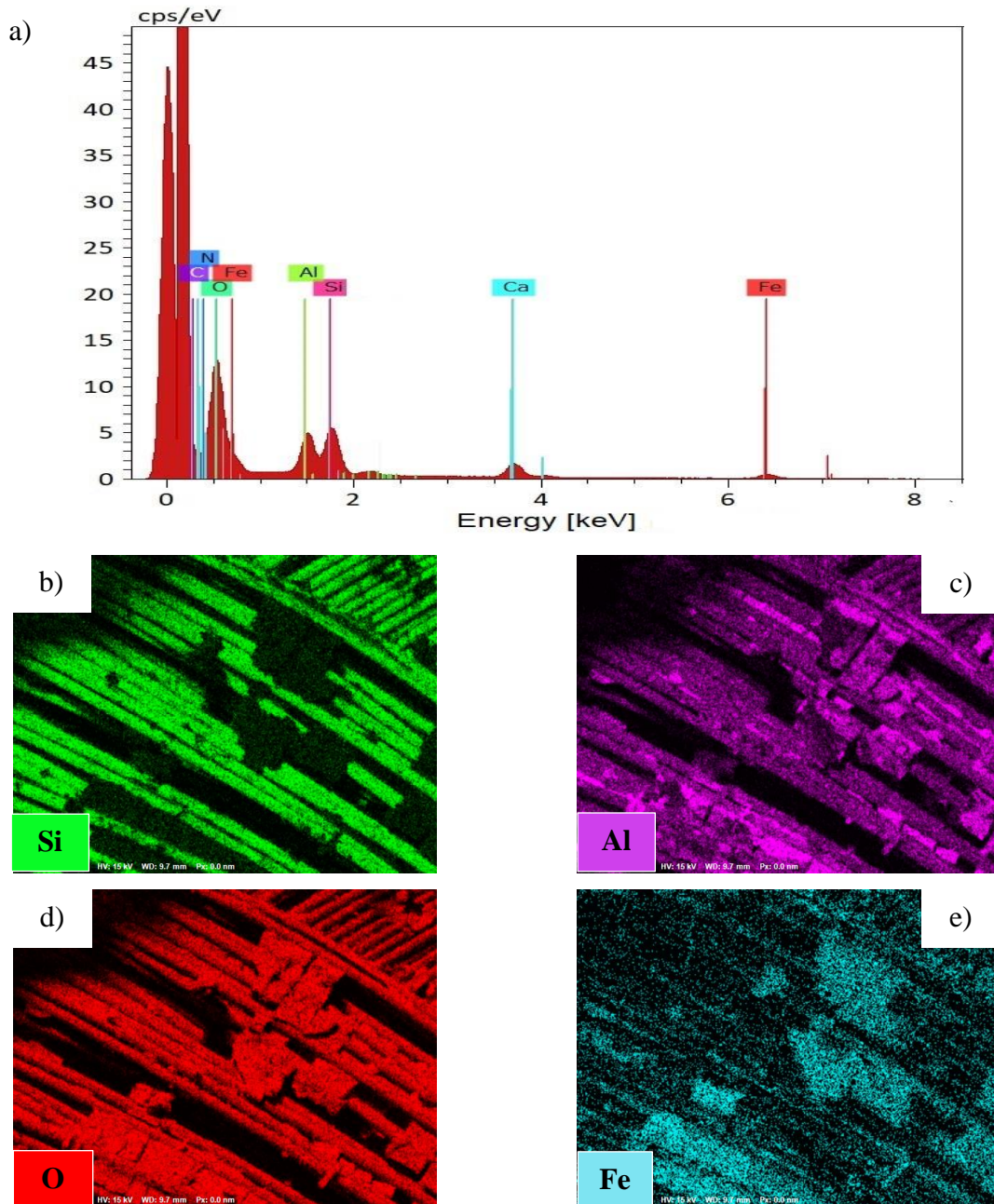


Figure III. 11 : a) Distribution EDX des différents éléments chimiques présents à la surface du catalyseur avant utilisation, b) Silicium, c) Aluminium, d) Oxygène et e) Fer

III.4.2. Suivi de la conversion de la molécule de paracétamol

i. Test d'adsorption du paracétamol sur le catalyseur

Afin d'évaluer l'efficacité de la dégradation du paracétamol par plasma-catalyse, il a été nécessaire de vérifier si le paracétamol pouvait être adsorbé par le catalyseur. Pour ce faire, un de nos catalyseurs a été mis en contact avec 40 mL d'une solution de paracétamol, préparée à 25 mg.L⁻¹ dans l'eau ultrapure, pendant 60 minutes. Des mesures de la concentration en paracétamol et du COT ont été réalisées.

Les mesures HPLC ont montré que la concentration du paracétamol, après 60 min de contact avec le catalyseur, reste la même avec l'incertitude de mesure près. Ces résultats démontrent que le catalyseur à base de fer (III) est inactif en absence de la décharge plasma. Ainsi, le catalyseur est incapable de dégrader le polluant ou de l'éliminer par adsorption. La mesure du COT a été également examinée après 60 min de contact. Aucune minéralisation n'a été obtenue.

ii. Cinétique de dégradation du paracétamol dans le procédé plasma-catalyse

Comme on l'a vu dans le Chapitre I, procédé Fenton, l'activation des catalyseurs à base de fer pour initier le procédé nécessite la présence du H₂O₂. Aussi, la présence des décharges électriques permet la production du H₂O₂. En d'autres termes, le peroxyde d'hydrogène permet l'oxydation des ions ferriques pour promouvoir la génération des radicaux hydroxyles supplémentaires dans le système et ainsi l'amélioration de l'efficacité de traitement du paracétamol.

Pour ce faire, du procédé Fenton-like par la décharge plasma pour améliorer l'efficacité de traitement du paracétamol sera discutée dans cette section. Les solutions de paracétamol ont été directement exposées à la décharge plasma en présence du catalyseur immergé dans le liquide comme montré préalablement dans le schéma de la figure II. 2. (*cf.* section II.4.2 du chapitre II). Les traitements ont été effectués avec les conditions opératoires indiquées dans le tableau III. 3. Une durée de traitement de 60 min a été étudiée avec des intervalles de mesure de 15 min.

Tableau III. 3 : Conditions opératoire de traitement du paracétamol par le procédé plasma-catalyse

| Paramètre | Valeur |
|---|-----------|
| Composition de gaz | Air |
| Débit du gaz (sccm) | 100 |
| Courant alternatif (kV) – signal carré | $\pm 5,9$ |
| Fréquence (Hz) | 500 |
| d _{électrode-surface du liquide} (mm) | 5 |
| Concentration du paracétamol dans l'eau ultrapure (mg.L ⁻¹) | 25 |
| Volume du liquide (mL) | 40 |
| Durée de traitement (min) | 60 |
| Dose d'oxyde de fer (g) | 1 |

Comme déjà présenté, les mesures HPLC nous ont permis de suivre l'évolution de la concentration de polluant au cours des traitements. Les résultats des taux de dégradation de paracétamol en fonction du temps de traitement avec le couplage « plasma-catalyse » ont été calculés et comparés avec ceux du traitement par plasma seul. Ces résultats sont présentés dans la figure III. 12.

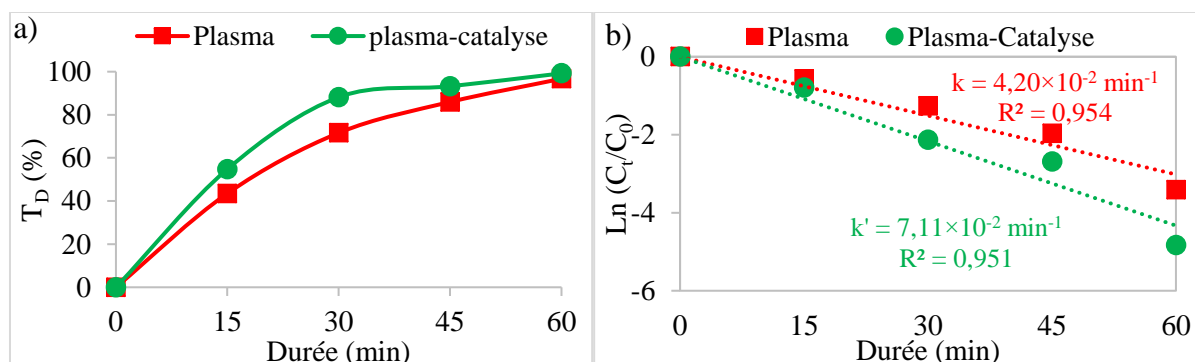


Figure III. 12 : Evolution des (a) Taux de dégradation et des (b) Cinétiques de dégradation, en fonction du temps de traitement par couplage en comparaison avec le procédé plasma seul (valeurs moyennes de 3 essais pour chaque temps de traitement) ; ($U = \pm 5,9 \text{ kV}$, $f = 500 \text{ Hz}$, $d_{\text{électrodes-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100 \text{ sccm}$, $[\text{Paracétamol}]_0 = 25 \text{ mg.L}^{-1}$, $V = 40 \text{ mL}$, $m_{\text{catalyseur}} = 1 \text{ g}$)

La présence du catalyseur conduit à une dégradation complète du paracétamol après 60 min contre 97 % de taux de dégradation obtenu en absence du catalyseur. La présence de fer a permis d'augmenter légèrement le taux de dégradation du paracétamol. L'ajout de fer dans le système

PNT augmente la formation de radicaux $\cdot\text{OH}$ par la décomposition de H_2O_2 dans la réaction Fenton et fournit une source supplémentaire de radicaux hydroxyles.

Pour une meilleure compréhension du phénomène, la cinétique de dégradation du paracétamol a été suivie en fonction de la durée de traitement, pour une concentration initiale de 25 mg.L^{-1} . Comme le montre la figure III.12.b, $\text{Ln}(C_t/C_0)$ est linéaire et suit une cinétique de premier ordre. L'équation de vitesse intégrale de premier ordre est donnée par ($\text{Ln}(C_t/C_0) = -kt$) ; où C_t , C_0 , k et t , sont les concentrations du paracétamol à l'instant t (min), la concentration initiale, la constante de vitesse du premier ordre (min^{-1}), respectivement. Il a été remarqué, d'après les constantes de vitesse illustrées sur la figure III.12.b, que la cinétique de dégradation paracétamol Une augmentation légère de la cinétique de dégradation du paracétamol avec le couplage « plasma-catalyse » a été observée par rapport à celle du plasma seul.

III.4.3. Rendement énergétique du procédé Plasma/FentonLike

La figure III. 13.a, présente les puissances dissipées et les rendements énergétiques en fonction de la durée de traitement par couplage plasma-catalyse. La puissance dissipée dans le procédé plasma seul était de $0,31 \text{ W}$ alors que pour le procédé de couplage plasma-catalyse était de $0,21 \text{ W}$, ces puissances étaient stables tout au long de la durée de traitement. Le RE pour le plasma seul était de $5,6$ et. Alors que la présence du catalyseur améliore considérablement le rendement énergétique jusqu'à deux fois ($10,3 \text{ g.}(\text{kWh})^{-1}$). Panorel et *al.*, ont obtenu un RE élevé de $28 \text{ g.}(\text{kWh})^{-1}$, par contre, une puissance dissipée plus élevée de 60 W a été consommée pour un volume de traitement de paracétamol de 40 L qui est 1000 fois plus grand que le volume utilisé dans notre étude (Panorel et al., 2013a). Dans l'étude de Pan et Qiao (Pan & Qiao, 2019), ils ont obtenus un RE d'un dixième du nôtre pour une puissance dissipée de 500 W lors du traitement de $1,5 \text{ L}$ d'une solution de paracétamol. Une telle comparaison des RE reste très délicate à cause de la différence des dispositifs expérimentaux, des conditions de travail, des volumes et des concentrations de paracétamol utilisés.

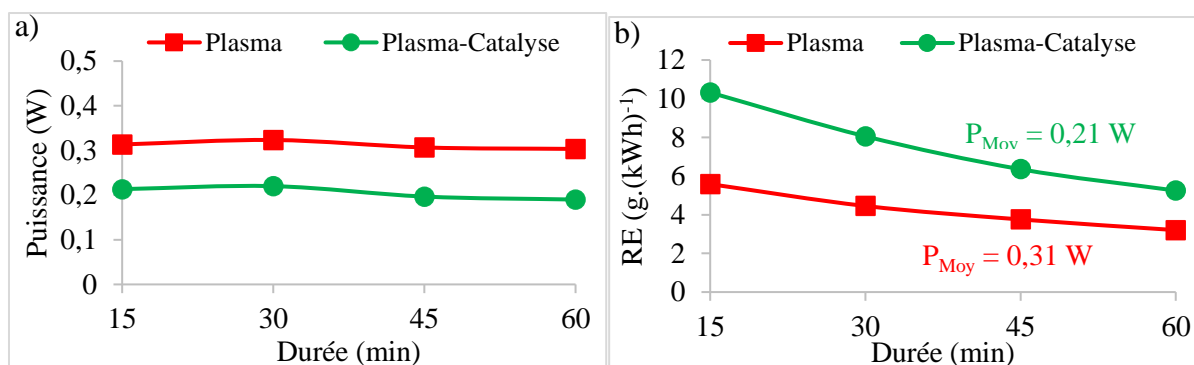


Figure III. 13 : a) Puissances dissipées ; b) Rendement énergétique en fonction du temps de traitement (valeurs moyennes de 3 essais pour chaque temps de traitement) de paracétamol par plasma-catalyse ($U = \pm 5,9$ kV, $f = 500$ Hz, $d_{\text{électrodes-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 100$ sccm, $[\text{Paracétamol}]_0 = 25$ mg.L⁻¹, $V = 40$ mL, $m_{\text{catalyseur}} = 1$ g)

La figure III. 14, montre que le procédé de couplage a permis d'obtenir simultanément un meilleur taux de dégradation et un meilleur rendement énergétique que le procédé plasma seul. La diminution de RE en fonction du temps de traitement pourrait être expliquée par la diminution de la concentration en polluant qui est exprimée dans la figure ci-dessous par l'augmentation des taux de dégradation.

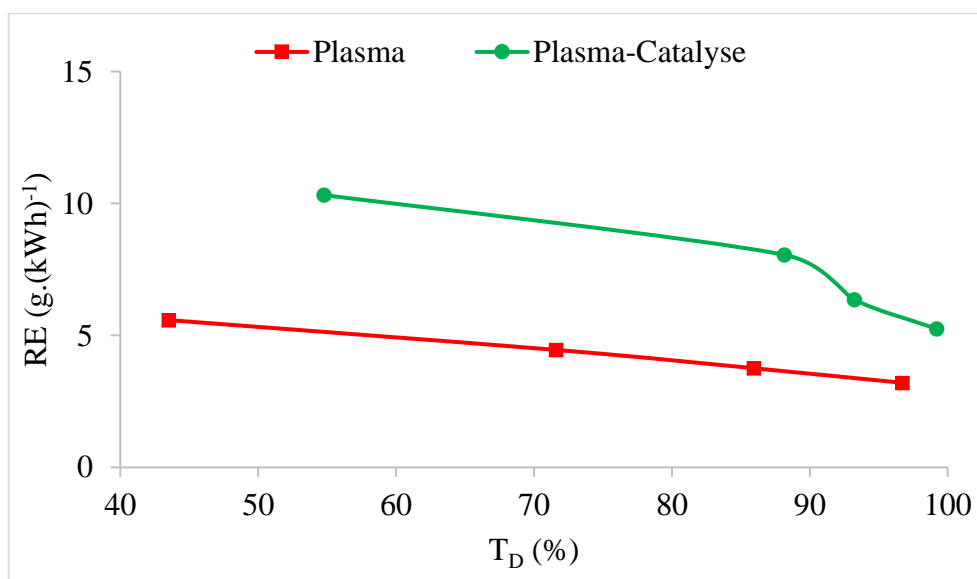


Figure III. 14 : Rendement énergétique en fonction des taux de conversion (valeurs moyennes de 3 essais pour chaque temps de traitement) de paracétamol par Plasma/FentonLike ($U = \pm 5,9$ kV, $f = 500$ Hz, $distance_{\text{électrodes-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 100$ sccm, $[\text{Paracétamol}]_0 = 25$ mg.L⁻¹, $V = 40$ mL, $m_{\text{catalyseur}} = 1$ g)

III.4.4. Suivi de la minéralisation du paracétamol

Nous avons évoqué précédemment que notre procédé plasma seul avec nos conditions de travail conduit à aucune minéralisation. Un des objectifs principaux du couplage du procédé plasma au catalyseur est d'améliorer l'efficacité du traitement de paracétamol, notamment en termes de minéralisation. A cette fin, il a été important de suivre l'évolution du carbone organique totale des solutions traitées afin de déterminer les taux de minéralisation du paracétamol. La figure III. 15, représente la cinétique de minéralisation du paracétamol en fonction du temps de traitement avec le couplage « plasma-catalyse ». Il a été remarqué que dans les mêmes conditions opératoires de traitement, la présence du catalyseur a permis d'augmentation la minéralisation. Dès les 15 premières minutes de traitement par couplage, la minéralisation est de 30 % puis semble se stabiliser jusqu'à 30 min. Puis pour des temps plus longs, la minéralisation évolue pour atteindre 50 % dès 45 minutes. La stabilisation des taux de minéralisation et donc les concentrations en carbone organique total peut indiquer que le traitement conduit à la formation d'intermédiaires difficiles à minéraliser. La capacité de minéralisation du système de couplage semble donc liée à la production supplémentaire de radicaux $\cdot\text{OH}$ par l'association de deux POA.

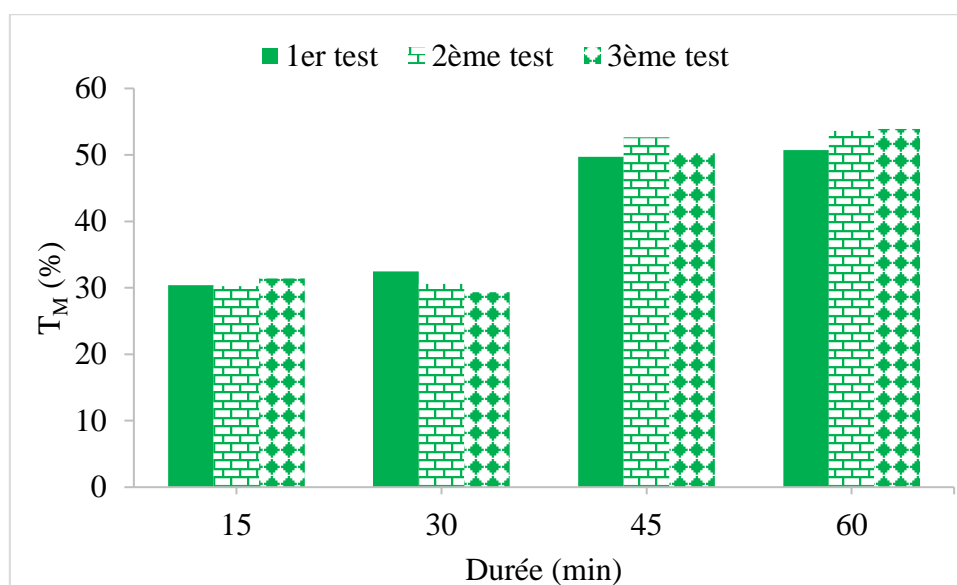


Figure III. 15 : Taux de minéralisation des tests de stabilité des catalyseurs en fonction du temps de traitement de paracétamol par plasma-catalyse ($U = \pm 5,9 \text{ kV}$, $f = 500 \text{ Hz}$, $d_{\text{électrodes-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100 \text{ sccm}$, $[\text{Paracétamol}]_0 = 25 \text{ mg.L}^{-1}$, $V = 40 \text{ mL}$, $m_{\text{catalyseur}} = 1 \text{ g}$)

III.4.5. Stabilité & réutilisation du catalyseur

Les sites actifs du catalyseur hétérogène, qui dépendent à leur tour de la quantité de catalyseur, sont principalement responsables de la génération de radicaux $\cdot\text{OH}$ à partir de

l'oxydant H₂O₂. Il a été observé qu'après exposition du catalyseur à la décharge plasma, certains sites actifs sont dégradés. Nous avons donc observé notre catalyseur avant et après traitement avec le microscope optique numérique et les images sont présentées dans la figure III. 16. Les observations ont montré que les sites actifs exposés dans le catalyseur fer(III)/FV sont réduits parce que le catalyseur ne possède pas une bonne adhésion sur le support de fibre de verre, cependant, ce phénomène n'empêche pas que nous avons obtenu une bonne stabilité des taux de minéralisation en raison de la présence d'une quantité de fer suffisante pour une meilleure efficacité de traitement (figure III. 15).

Afin de vérifier le potentiel de réutilisation des catalyseurs dans le procédé de couplage « plasma-catalyse », une étude de la stabilité du catalyseur dans les traitements a été réalisée. A cette fin, et pour chaque durée de traitement, nous avons choisi de faire trois tests successifs avec le même catalyseur. Le réacteur PNT de configuration multipointes-plan a été utilisé pour cette étude. Pour chaque test, le catalyseur a été immergé dans une nouvelle solution de paracétamol, de concentration initiale de 25 mg.L⁻¹ dans l'eau ultrapure, en présence de la décharge plasma d'air. Les conditions opératoires (HT, fréquence, etc.) appliquées pour cette étude sont répertoriées dans le tableau III. 2.

Un suivi du carbone organique total, en phase aqueuse, à la fin des traitements a été réalisé. Les taux de minéralisation du paracétamol ont été déterminés et présentés dans la figure III. 15.

Il a été remarqué que pour toutes les durées de traitement données, les taux de minéralisation ont été quasiment maintenus stables après trois essais consécutifs, ce qui démontre la bonne stabilité et la réutilisabilité appropriée du catalyseur dans des expériences consécutives. Il a été également observé qu'un taux de minéralisation maximal de 54 % a été atteint après 60 min de traitement. Dans l'ensemble des tests, une diminution des taux de minéralisation inférieure à 3 % seulement a été observée.

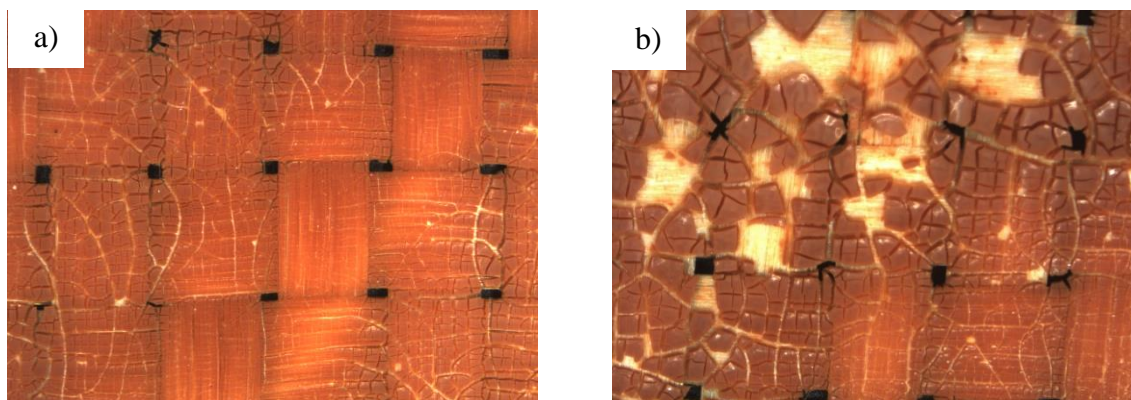


Figure III. 16 : Observations par microscope optique numérique du catalyseur a) avant et b) après 60 min d'utilisation dans le traitement par couplage plasma-catalyse

III.4.6. Evolution des produits de dégradation

La figure III. 17, présente des chromatogrammes HPLC du paracétamol et des sous-produits obtenus après 30 minutes de traitement par le couplage plasma-catalyse en comparaison avec le procédé plasma seul. Cette figure montre que la dégradation du paracétamol par plasma seul conduit à la génération de plusieurs intermédiaires. Nous avons remarqué qu'avec le couplage plasma-catalyse, les aires ainsi que le nombre des pics diminuent ce qui correspond à l'augmentation des taux de minéralisation de paracétamol.

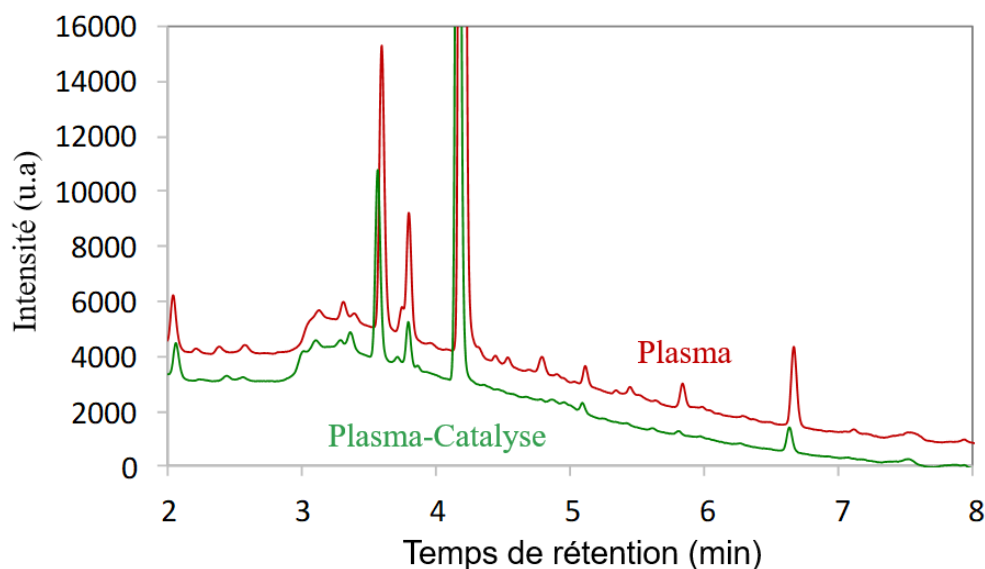


Figure III. 17 : Chromatogrammes HPLC du paracétamol et les sous-produits de dégradation ($U = \pm 5,9 \text{ kV}$, $f = 500 \text{ Hz}$, $d_{\text{électrodes-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100 \text{ sccm}$, $[\text{Paracétamol}]_0 = 25 \text{ mg.L}^{-1}$, $V = 40 \text{ mL}$, $m_{\text{catalyseur}} = 1 \text{ g}$)

Nous nous sommes intéressés aux pics les plus intenses pour tenter de les identifier. L'identification de ces molécules a été réalisée grâce à la comparaison des temps de rétention et des spectres d'absorption avec ceux des produits connus. Uniquement deux molécules ont été identifiées, l'hydroquinone et 1,4 benzoquinone. La figure 18.a et c, montre l'évolution des aires de l'hydroquinone et 1,4 benzoquinone, respectivement, en fonction de la durée de traitement par plasma-catalyse, en comparaison avec le procédé plasma seul. Les spectres d'absorption UV/Visible de ces deux molécules sont également présentés.

Les aires de l'hydroquinone à un $t_R = 3,4$ minutes sont plus grandes en présence du catalyseur que celles du traitement par plasma seul, cependant une diminution plus prononcée de l'aire est constatée en présence du catalyseur à partir de 15 minutes. En ce qui concerne la molécule de 1,4-benzoquinone, une formation croissante est obtenue avec le traitement par plasma seul qui tend à chuter au bout de 30 minutes contrairement en présence du catalyseur où la concentration est très faible durant les premières 45 minutes de traitement pour commence à augmenter par la suite.

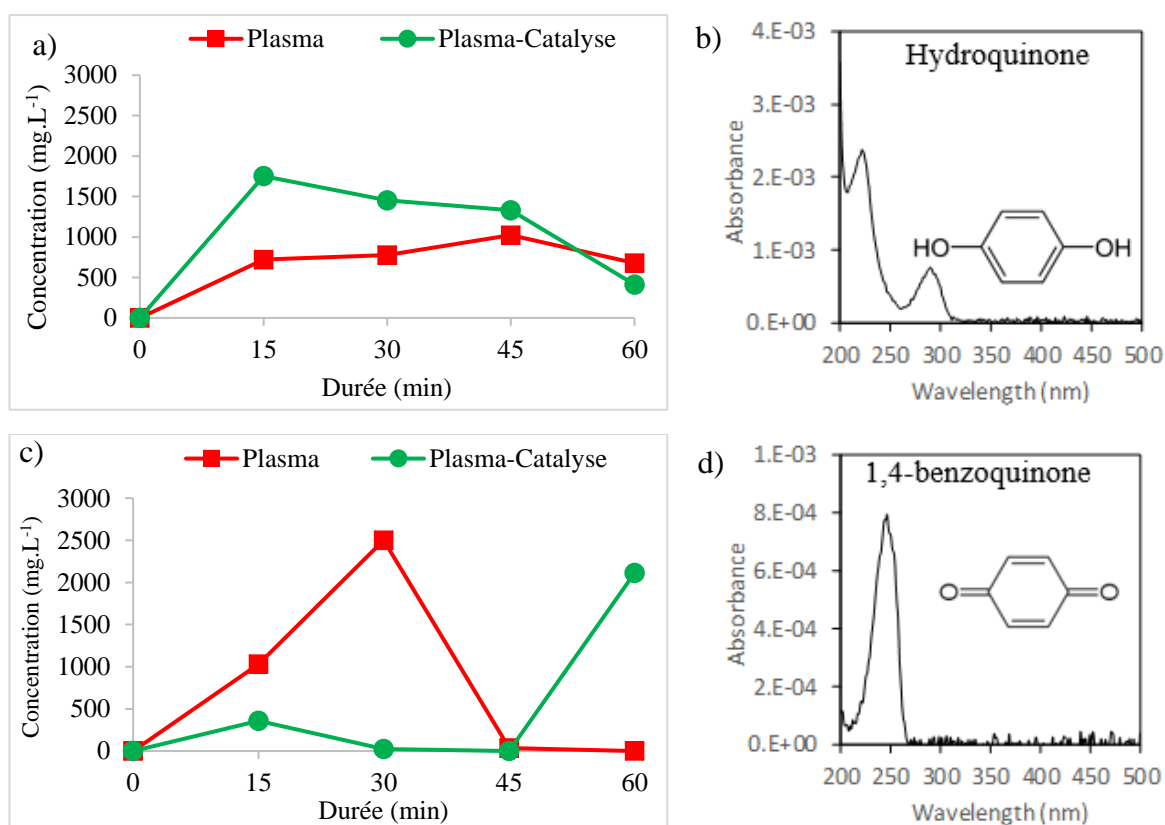


Figure III. 18 : Evolution des aires (valeurs moyennes de 3 essais pour chaque temps de traitement) des deux principales molécules identifiées par HPLC a) Hydroquinone (3,4 min) ; b) Spectre d'absorption de l'hydroquinone; c) 1,4-benzoquinone (4,8 min) et d) Spectre d'absorption du 1,4-benzoquinone

L'hydroxylation des cycles benzéniques est due à leurs réactions avec les radicaux ($\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$, etc.) et d'autres espèces générées en présence de la décharge plasma (O_3 , H_2O_2 , etc.) (Yan et al., 2005). La dégradation de la molécule de paracétamol se fait initialement par l'attaque de la liaison C–N par le radical $\cdot\text{OH}$ conduisant à la formation de l'hydroquinone. Ensuite, l'oxydation de la molécule de l'hydroquinone permet la génération du 1,4-benzoquinone (Arredondo Valdez et al., 2012; Garrido et al., 2007). Ces acides sont également produits par le couplage plasma-catalyse mais avec des aires de pics plus petites que celles du traitement par plasma seul ce qui peut se traduire par l'augmentation de la minéralisation.

III.4.7. Evolution du pH & de la conductivité des solutions

La figure III. 19, présente l'évolution du pH et de la conductivité des solutions en fonction du temps de traitement au couplage plasma-catalyse. Les résultats ont été comparés avec ceux du traitement avec plasma seul. Nous remarquons que la présence du catalyseur entraîne moins d'acidification des échantillons et donc moins de conductivité par rapport au traitement par plasma seul. Dans le cas du traitement par plasma seul, le pH de la solution de paracétamol passe de 6,1 à 3,7 contrairement à la conductivité qui augmente de $2,6 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ jusqu'à $122 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour se stabiliser après 45 minutes de traitement. Les changements de ces deux paramètres peuvent être expliqués, d'une part, par la production d'acides carboxyliques dans les solutions, comme cela a été montré dans l'étude de Baloul et al. (Baloul et al., 2017a), et d'autre part, par la formation des acides nitrique/nitreux en solution aqueuse comme cela a été démontré précédemment.

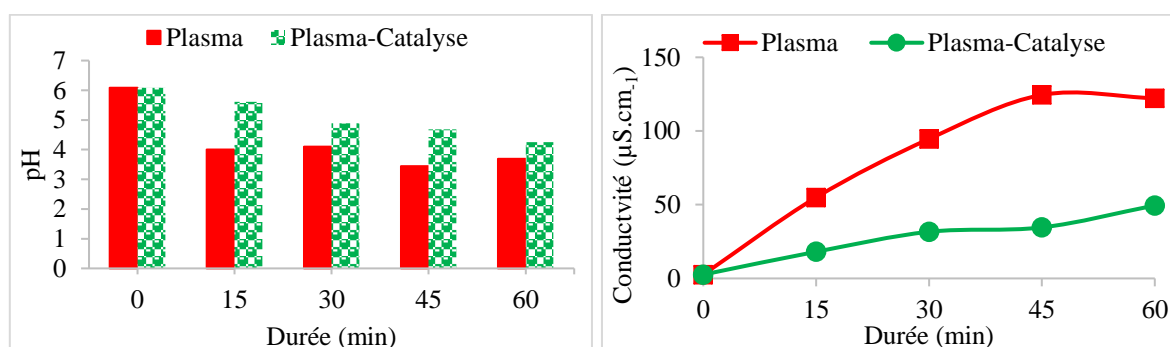


Figure III. 19 : Evolution du pH et de la conductivité en fonction du temps (valeurs moyennes de 3 essais pour chaque temps de traitement) de paracétamol par Plasma/FentonLike ($U = \pm 5,9 \text{ kV}$, $f = 500 \text{ Hz}$, $d_{\text{électrodes-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100 \text{ sccm}$, $[\text{Paracétamol}]_0 = 25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $V = 40 \text{ mL}$, $m_{\text{catalyseur}} = 1 \text{ g}$, $\text{pH}_0 = 6,1$, $\sigma_0 = 2,61 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)

III.4.8. Evolution de la concentration des nitrates/nitrites

L'évolution des concentrations des nitrites/nitrates, en présence et en absence du catalyseur, est présentée dans la figure III. 20. Comme montré précédemment, une augmentation rapide de la concentration des nitrates a été observée au début du traitement (atteinte d'un maximum de 21 mg.L⁻¹ après 45 min de traitement par plasma) avec la formation de faible quantité en nitrites.

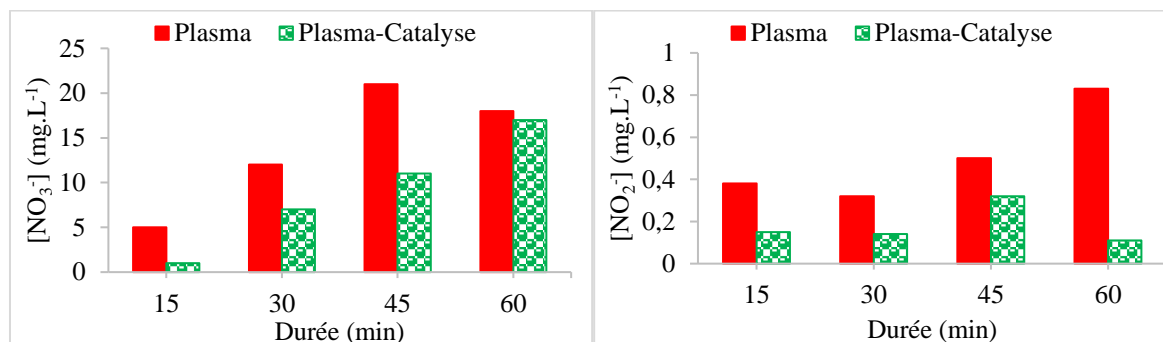


Figure III. 20 : Evolution de la concentration des nitrites et des nitrates en fonction du temps (valeurs moyennes de 3 essais pour chaque temps de traitement) de paracétamol par Plasma/FentonLike ($U = \pm 5,9$ kV, $f = 500$ Hz, $d_{\text{électrodes-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 100$ sccm, $[\text{Paracétamol}]_0 = 25$ mg.L⁻¹, $V = 40$ mL, $m_{\text{catalyseur}} = 1$ g)

III.4.9. Evolution de la concentration de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène et l'ozone ont également été détectés dans les solutions traitées comme montré sur la figure III. 21. Il a été démontré que l'ozonation permet d'obtenir une minéralisation très limitée des composés organiques en raison de la solubilité et de la stabilité relativement faible de l'ozone dans l'eau et de la teneur de la réaction avec certains composés organiques ce qui explique la très faible minéralisation du paracétamol avec notre procédé plasma. Cependant, des recherches se sont concentrées sur les procédés d'ozonation catalytiques et les procédés hybrides. La décomposition *in situ* de l'ozone sur un catalyseur peut faciliter la formation d'oxygène atomique, et par conséquent, améliorer la production de $\cdot\text{OH}$.

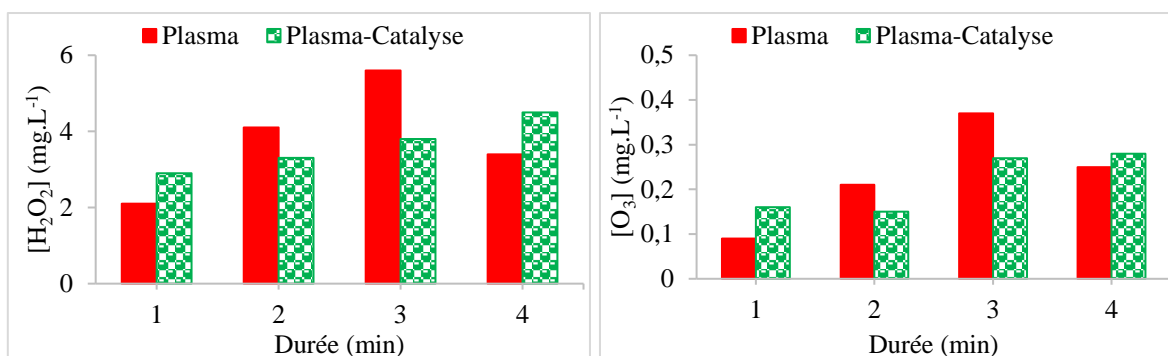


Figure III. 21 : Evolution de la concentration du peroxyde d'hydrogène et de l'ozone en fonction du temps (valeurs moyennes de 3 essais pour chaque temps de traitement) de paracétamol par plasma-catalyse ($U = \pm 5,9$ kV, $f = 500$ Hz, $d_{\text{électrodes-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 100$ sccm, $[\text{Paracétamol}]_0 = 25$ mg.L⁻¹, $V = 40$ mL, $m_{\text{catalyseur}} = 1$ g)

III.4.10. Mécanisme réactionnel de l'oxydation du paracétamol

Il est généralement considéré que l'oxydation favorisée par les POA implique principalement des radicaux $\cdot\text{OH}$. Cependant, dans notre cas d'étude, un tel procédé de couplage plasma-catalyse, peut être plus complexe, en raison de plusieurs voies d'oxydation simultanées, par exemple l'implication de radicaux $\text{HO}_2\cdot$, etc. Le mécanisme d'oxydation du paracétamol par les radicaux oxydants ($\cdot\text{OH}$, etc.) est montré dans le schéma réactionnel de la figure III. 22. Dans notre cas d'étude, ce mécanisme réactionnel a été principalement basé sur les intermédiaires identifiés dans le présent travail (à savoir l'hydroquinone et le 1,4-benzoquinone) ainsi que les travaux de Vogna *et al.*, et Baloul *et al.*, (Baloul et al., 2017a; Vogna et al., 2002). Il a été indiqué dans la littérature que l'oxydation avancée du paracétamol est effectuée selon plusieurs voies parallèles par l'addition du radical $\cdot\text{OH}$ sur le cycle benzénique pouvant se faire soit : i) sur le carbone portant le groupe acétamide (addition en para par rapport au groupe $-\text{OH}$), ii) soit en ortho ou méta par rapport au groupe $-\text{OH}$. On obtient dans le premier cas l'hydroquinone puis le benzoquinone puis les acides carboxyliques comme dans le schéma d'oxydation avancée du phénol (Vogna et al., 2002). Tandis que dans le deuxième cas, le groupe acétamide peut demeurer attaché aux intermédiaires formés successivement. Nous supposons donc que le mécanisme de minéralisation de la molécule du paracétamol se fait selon ces différentes voies d'oxydation avancée qui sont représentées dans la figure III. 22.

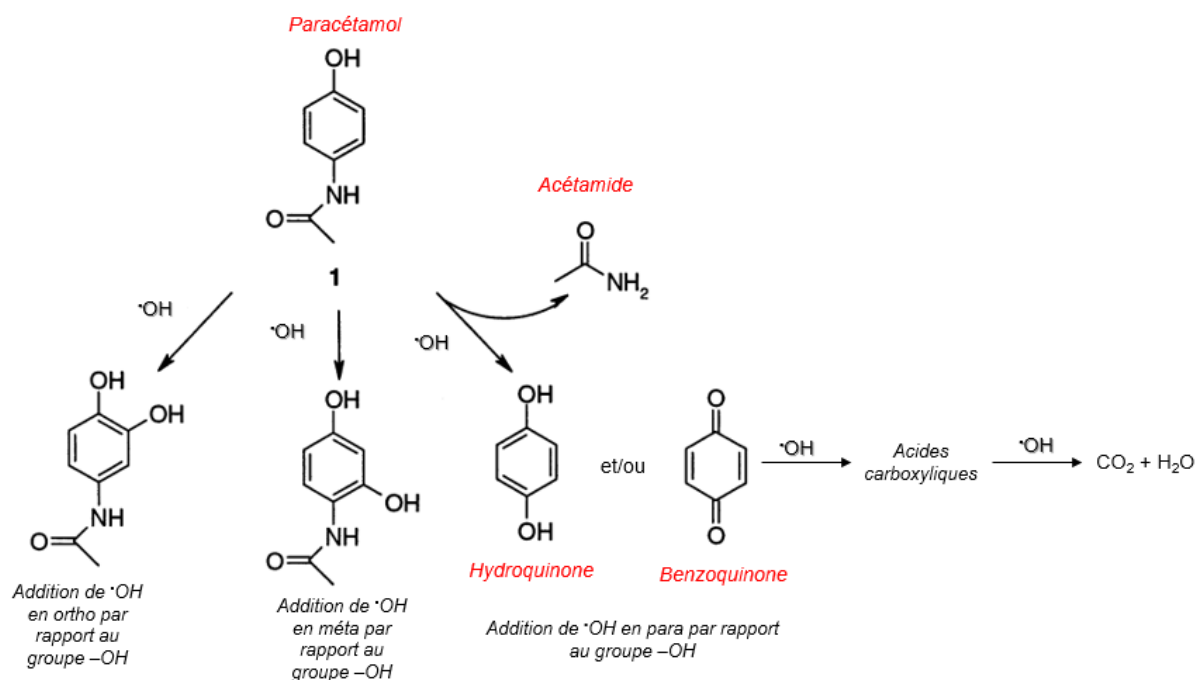


Figure III. 22 : Schéma réactionnel proposé sur la base des sous-produits identifiés par HPLC pour l'oxydation du paracétamol. Photo tirée de (Vogna et al., 2002)

CONCLUSION DU CHAPITRE III

Afin de répondre à la problématique de la faible minéralisation du paracétamol par le procédé plasma seul, un couplage de ce procédé avec la catalyse hétérogène de type Fenton-like a été réalisé. Afin d'identifier la synergie du procédé plasma-catalyse, l'efficacité du procédé PNT a été comparée avec et sans couplage plasma-catalyse. Pour le traitement de 25 mg/L de paracétamol dans l'eau ultrapure, le catalyseur à base de fer (III) supporté sur des fibres de verre, synthétisé au laboratoire, a été immergé dans le liquide à traiter, au sein du réacteur plasma DBD de configuration multipointes-plan. Pour les deux procédés étudiés, la décharge plasma a été générée au-dessus du liquide en injectant de l'air comme gaz de travail, une fréquence de 500 Hz et une haute tension de $\pm 5,9$ kV ont été appliquées. Des analyses physico-chimiques ont été effectuées pour évaluer l'élimination du paracétamol et pour détecter les sous-produits de dégradation. Des mesures électriques ont permis d'évaluer la puissance injectée et de déterminer le rendement énergétique (RE). Le pH, la conductivité et les concentrations des espèces réactives en phase liquide (à savoir H_2O_2 , O_3 , NO_3^- et NO_2^-) ont été également mesurés. Les effets synergiques du procédé de couplage plasma-catalyse ont conduit à une élimination totale du paracétamol avec l'obtention d'un taux de minéralisation de 54% pour une durée de traitement de 60 min. Dans les mêmes conditions avec le plasma seul, aucune

minéralisation n'a été obtenue malgré une dégradation très élevée (97 %). Concernant le rendement énergétique, le couplage plasma-catalyse conduit à une augmentation de celui-ci (multiplié par deux) comparé à celui obtenu avec un traitement par plasma seul. Nous avons pu suivre la production des sous-produits de dégradation après traitement grâce au HPLC. Ainsi, 21 pics chromatographiques, correspondant à 21 espèces dont le paracétamol, ont été détectés avec HPLC après traitement par plasma. Globalement, ces composés ont des concentrations plus faibles en présence de catalyseurs, ce qui correspond à la diminution du carbone organique présent en solution (traduite par l'augmentation du taux de minéralisation). Parmi ces espèces, seuls l'hydroquinone et le 1,4-benzoquinone ont pu être identifiés grâce à la comparaison de leurs temps de rétention et de leurs spectres d'absorbance avec ceux des standards connus. Les résultats de ce chapitre montrent clairement le bénéfice de coupler le catalyseur au plasma pour améliorer l'efficacité du traitement.

Chapitre IV :

**Traitement avec le procédé couplé utilisant
le réacteur plasma DBD tubulaire**

VI.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons présenter le traitement de paracétamol par le couplage plasma-catalyse (catalyse de type Fenton-like) en utilisant le réacteur PNT-DBD de configuration cylindrique avec circulation permanente de liquide à traiter. Ce réacteur permet de traiter plus de volume de la solution de paracétamol que celui utilisé dans les études présentées au chapitre III. Par ailleurs, l'écoulement continu de la solution favorise le contact entre la molécule à traiter et les espèces réactives générées par la décharge plasma permettant ainsi de réduire le temps des traitements en fonction des paramètres opératoires appliqués. Notre objectif serait de vérifier l'effet de certains paramètres sur l'efficacité des traitements plus que faire une étude d'optimisation.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'efficacité du catalyseur, élaboré au laboratoire GREMI selon les procédures décrites dans le chapitre II, en absence et en présence de la décharge plasma. Une étude d'adsorption d'une solution de paracétamol avec le catalyseur en absence de la décharge électrique a été réalisée. Ensuite, les effets de l'emplacement du catalyseur dans le réacteur, du dosage du précurseur (l'oxyde de fer), de la stabilité et de l'efficacité du matériau ont été également étudiés.

Nous nous sommes ensuite focalisés sur l'étude des paramètres influençant les traitements comme :

- i. Effet de la décharge électrique : l'amplitude et la fréquence de la haute tension appliquée qui est de forme carrée
- ii. Effet du gaz : la nature de gaz et son débit massique
- iii. Effet de la solution initiale : la matrice de l'eau, la concentration initiale du paracétamol, le pH initial de la solution et le débit d'écoulement

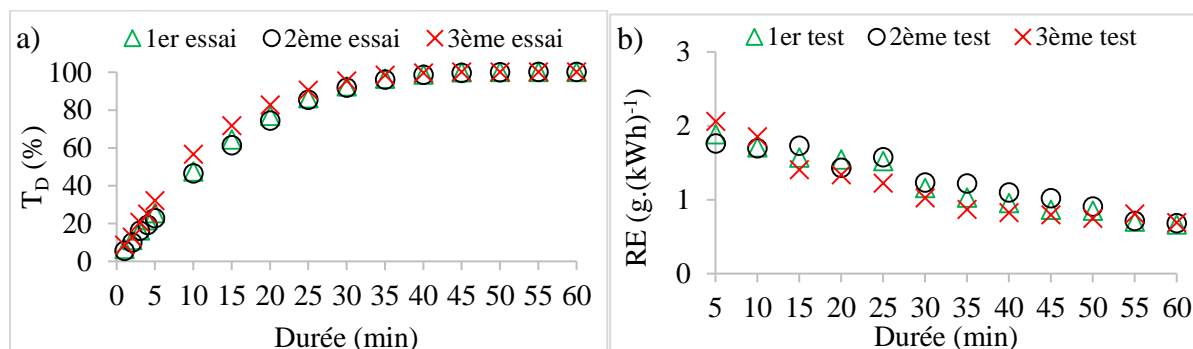
IV.2. PROCEDE PLASMA

Avant de vérifier la synergie de traitement du paracétamol avec le couplage plasma-catalyse, des tests avec le procédé plasma seul ont été réalisés. Pour vérifier la répétabilité du procédé, nous avons effectués trois tests consécutifs avec les mêmes conditions opératoires indiquées dans le Tableau IV.1.

Tableau IV. 1 : Conditions opératoires du traitement du paracétamol par plasma

| Paramètres | Valeurs utilisées |
|---|-------------------|
| [Paracétamol] ₀ dans l'eau ultrapure (mg.L ⁻¹) | 25 |
| Volume de la solution à traiter (mL) | 250 |
| Débit du liquide (mL.min ⁻¹) | 100 |
| Durée de traitement (min) | 60 |
| Fréquence (Hz) | 500 |
| Haute tension appliquée (kV) | ±15 |
| Composition/débit du gaz injecté (sccm) | Air/100 |

Les résultats de traitement de paracétamol en matière de taux de dégradation et de rendements énergétiques sont présentés dans la figure IV.1, a et b, respectivement. Nous avons remarqué que le procédé plasma seul présente une bonne dégradation du paracétamol en fonction du temps de traitement et aussi une bonne répétabilité des traitements. Pour une puissance stable de 11 W injectée dans le système, une élimination quasiment totale de polluant a été obtenue au bout de 45 minutes de traitement. Il a été aussi remarqué dans la figure IV. 1.b, que le rendement énergétique diminue en fonction du temps de traitement en raison de la disparition du paracétamol. Un RE élevée de 2,1 g.(kWh)⁻¹ a été obtenu en début du traitement (5 min). Avec le procédé plasma seul utilisant le réacteur coaxial tubulaire, aucune minéralisation n'a été obtenue.



IV.3. ROLE DU CATALYSEUR

IV.3.1. Etude de l'adsorption

Avant d'étudier l'effet des différents paramètres influençant le traitement du paracétamol par le couplage plasma-catalyse, un test de contrôle a été réalisé pour évaluer la

potentialité de l'élimination de la molécule de paracétamol avec le catalyseur en absence de la décharge plasma (adsorption seule). Pour cela, une solution de paracétamol d'un volume de 250 mL en circulation a été injectée à un débit de 100 mL.min⁻¹ pendant 60 minutes. Le catalyseur étant placé en position PC2 (cf. Figure II.4.2.a, Chapitre II) dans le réacteur PNT tubulaire comme indiqué sur la Figure IV. 2.

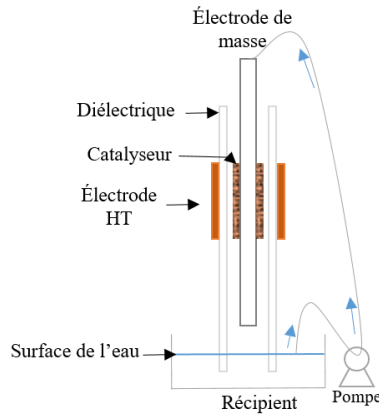


Figure IV. 2 : Position du catalyseur dans le réacteur PNT-DBD cylindrique pour le test d'adsorption

Le test d'adsorption a été réalisé dans les mêmes conditions opératoires citées dans le tableau IV. 1, mais en absence de la décharge plasma. Une dose de catalyseur de 2 g, supporté sur des fibres de verre a été utilisée. Au bout de 60 minutes, des analyses HPLC et du COT ont été réalisées. Les résultats obtenus ont montré qu'après 60 min de contact liquide-catalyseur, aucune adsorption ni minéralisation n'ont été obtenues. Nous pouvons en conclure que le catalyseur seul n'est pas efficace et ne possède pas des propriétés d'adsorption ou de minéralisation.

IV.3.2. Positionnement du catalyseur

Il est possible que dans les procédés couplés, la position du catalyseur par rapport à la décharge puisse avoir un effet sur l'efficacité du traitement. Aussi, afin d'étudier l'effet de la position du catalyseur dans les tests de couplage plasma-catalyse, trois différentes positions du catalyseur ont été testées en présence de la décharge plasma (cf. chapitre II, section II.4.4, schéma des différentes positions dans le réacteur PNT-DBD tubulaire). Les positions testées sont :

- Position Catalyseur (PC1) : Catalyseur immergé dans la solution du paracétamol en post-décharge

- Position Catalyseur (PC2) : Catalyseur dans le réacteur plasma tubulaire dans la zone de la décharge électrique
- Position Catalyseur (PC3) : Catalyseur dans le réacteur plasma tubulaire en post-décharge

Pour chaque position étudiée, nous avons réalisé trois essais de traitement, avec le même catalyseur, des solutions de paracétamol en présence avec décharge plasma. Pour chaque essai, une solution de paracétamol non traitée a été utilisée. Pour les traitements avec couplage plasma-catalyse, nous avons travaillé dans les mêmes conditions que celles indiquées dans le tableau IV. 1, mais pour une durée de 30 min que nous avons jugé suffisante pour vérifier l'efficacité des traitements.

i. Evolution de la dégradation de paracétamol

Le tableau IV. 2, montre les résultats de traitement du paracétamol avec couplage « plasma-catalyse » en fonction de la position du catalyseur. Les résultats sont évalués en termes de taux de dégradation, de taux de minéralisation, de rendement énergétique, de puissances dissipées et en termes de concentration de peroxyde d'hydrogène. Pour chaque position, la moyenne des taux de dégradation de trois essais successifs après 30 min de traitement est présentée. Après 30 min de traitement, les taux de dégradation sont identiques de plus de 98 % ont été obtenus pour les trois différentes positions du catalyseur. En revanche, dans les mêmes conditions opératoires, la présence du catalyseur n'a pas fortement amélioré le taux de dégradation en comparaison avec le traitement par plasma seul qui était de supérieur à 93 %. Les bons taux de dégradation obtenus avec la configuration du réacteur plasma tubulaire peuvent s'expliquer par le meilleur contact entre le polluant et les espèces réactives de la décharge plasma. Des quantités de peroxyde d'hydrogène ont été détectées dans les solutions aqueuses à des concentrations variables de 17 à $\approx 25 \text{ mg.L}^{-1}$ permettant de promouvoir la production des radicaux $\cdot\text{OH}$ via la réaction de Fenton d'où la bonne dégradation obtenue en comparaison avec le procédé plasma seul.

Tableau IV. 2 : Résultats des traitements de paracétamol avec couplage plasma-catalyse avec le réacteur PNT tubulaire

| | PC1 | PC2 | PC3 |
|---|------|------|------|
| Taux de dégradation (%) | 98 | 99 | 99 |
| Taux de minéralisation (%) | 11 | 25 | 22 |
| Rendement énergétique g.(kWh)⁻¹ | 1,7 | 2,2 | 1,9 |
| Puissance (W) | 8 | 6 | 7 |
| Concentration H₂O₂ (mg.L⁻¹) | 24,9 | 18,7 | 22,6 |

ii. Suivi de la minéralisation de paracétamol

Le tableau IV. 2, présente les taux de minéralisation du paracétamol en fonction de la position du catalyseur après 30 minutes de traitement. Les taux de minéralisation pour cette configuration du réacteur varient entre 11 et 25 %. Cette variation des taux de minéralisation indique la diminution des concentrations en carbone organique total et donc l'efficacité du traitement de couplage. La position du catalyseur dans la décharge plasma (PC2) donne le meilleur taux de minéralisation de l'ordre de 25 % après 30 minutes de traitement. Nous supposons que ce meilleur résultat obtenu avec la PC2 est dû à la présence plus de quantité d'espèces réactives, de courte et longue durée de vie, dans la zone de la décharge plasma en comparaison avec les deux autres emplacements du catalyseur. Par conséquent, nous pourrions conclure que plus le catalyseur est proche de la zone de décharge plasma plus l'efficacité de minéralisation des polluants augmente. Dans une autre partie, la faible minéralisation peut être due à la formation d'intermédiaires plus persistants.

Dans ces conditions de travail, le plasma seul génère 23 mg.L⁻¹ de H₂O₂ après 30 min de traitement mais il ne conduit à aucune minéralisation. Ces H₂O₂ générés par la décharge plasma vont stimuler la production *in situ* des radicaux hydroxyles en présence du catalyseur, par l'oxydation des ions ferriques, et qui vont conduire à la minéralisation des solutions traitées en comparaison avec le traitement par plasma seul.

iii. Rendement énergétique avec le réacteur PNT cylindrique

Dans le tableau IV. 2, les rendements énergétiques sont également présentés pour les différentes positions des catalyseurs. Pour chaque position du catalyseur, les puissances ont été stables tout au long de la durée de traitement par couplage, et étaient de l'ordre moyen de 6 à

8 W en fonction de l'emplacement du catalyseur. Ces valeurs sont fortement supérieures à celles obtenues par la configuration du réacteur multipointes-plan (0,2 W). Une plus faible puissance est obtenue avec la position de catalyseur (PC2) contrairement aux PC1 et PC3. Ceci pourrait être expliqué par le fait que la présence d'un matériau en contact direct avec la décharge plasma peut influencer la nature de la décharge et donc la puissance dissipée dans le procédé. Les rendements énergétiques pour le couplage ne dépassent pas les $2,2 \text{ g.}(\text{kWh})^{-1}$ alors qu'avec le plasma seul, le RE a atteint $2,1 \text{ g.}(\text{kWh})^{-1}$. Pour la configuration du réacteur cylindrique, les rendements énergétiques ont été du même ordre que ceux de la configuration du réacteur multipointes-plan.

Cette partie de l'étude de l'effet de la position du catalyseur nous a permis de bien identifier la meilleure position du catalyseur dans le couplage plasma-catalyse pour les prochaines études paramétriques. Vu que les différentes positions ont donné des taux de dégradation identiques, la minéralisation et le rendement énergétique ont été considérés déterminer PC2 (catalyseur dans la zone de la décharge plasma) comme étant la meilleure position de catalyseur dans le système plasma-catalyse.

Dans les sections suivantes, nous allons étudier les paramètres qui peuvent influencer le procédé plasma-catalyse tels que la concentration de H_2O_2 , la dose du catalyseur et l'effet du pH.

IV.3.3. Effet de la dose du H_2O_2

Il a été indiqué dans la littérature, qu'il est intéressant d'observer comment l'ajout de peroxyde d'hydrogène peut améliorer les performances du procédé PNT (Golkowski et al., 2012). Il est possible que l'ajout de H_2O_2 réagisse avec le catalyseur d'oxyde de fer (III), des UV ou les électrons dans la décharge plasma pour produire des radicaux hydroxyles (Alshamsi et al., 2007; Locke et al., 2006; Slamani et al., 2018). Simultanément, le H_2O_2 lui-même peut participer en tant qu'oxydant à la minéralisation du paracétamol et des sous-produits de dégradation. La détermination de la concentration optimale de H_2O_2 est importante pour (i) réduire le coût des réactifs utilisés, (ii) obtenir une meilleure minéralisation et (iii) éviter la formation de réactions parasites pouvant consommer les radicaux oxydants. Une étude sur l'effet de la concentration de H_2O_2 sur l'efficacité de traitement a été donc réalisée.

Le tableau IV. 3, présente les conditions opératoires appliquées pour les tests de l'effet de la dose du H_2O_2 sur la minéralisation de paracétamol. Des concentrations de 67 et 235 mg.L^{-1} ont été ajoutées à la solution de paracétamol lors du couplage plasma-catalyse. Les traitements ont été réalisés avec une dose de 2 g de catalyseur (en PC2) pour une durée de 60 min. Les résultats

des taux de minéralisation du paracétamol sont présentés sur la figure IV. 3, et ils ont été comparés avec la dose générée par la décharge plasma qui est de 50 mg.L⁻¹.

Tableau IV. 3 : Conditions opératoires du traitement du paracétamol par plasma-catalyse

| Paramètre | Valeur |
|---|---------|
| Composition de gaz | Air sec |
| Débit du gaz (sccm) | 100 |
| Haute tension alternative (kV) / signal carré | ±15 |
| Fréquence (Hz) | 1000 |
| [Paracétamol] ₀ dans l'eau ultrapure (mg.L ⁻¹) | 25 |
| Volume de la solution à traiter (mL) | 250 |
| Débit du liquide (mL.min ⁻¹) | 150 |
| Durée de traitement (min) | 60 |
| Masse catalyseur (g) « le catalyseur est mis en PC2 dans la décharge électrique » | 2 |

Sachant que la décharge plasma permet de générer une concentration moyenne de H₂O₂ de 50 mg.L⁻¹, il a été remarqué que l'ajout supplémentaire de cette espèce fait diminuer la minéralisation de la solution traitée. Le meilleur taux de minéralisation obtenu a été de 54 % sans ajout de H₂O₂ supplémentaire. La présence d'un excès de H₂O₂ dans le milieu peut donner lieu au déclenchement de réactions secondaires ralentissant la cinétique de minéralisation du paracétamol à cause de l'effet de piégeage de radicaux $\cdot\text{OH}$ ($\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \cdot\text{OOH}$). Le radical $\cdot\text{OOH}$ qui sera généré par cette réaction a un potentiel d'oxydation inférieur à celui du radical hydroxyle conduisant ainsi à une minéralisation plus faible. D'après ces résultats, la poursuite de nos études sera réalisée sans ajout de H₂O₂ supplémentaire.

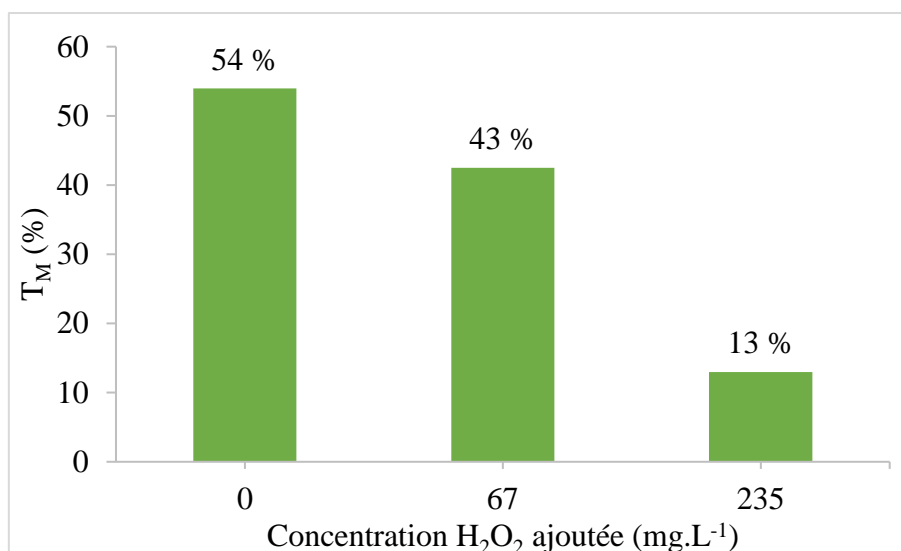


Figure IV. 3 : Effet de la dose du H₂O₂ sur les taux de minéralisation de paracétamol dans le couplage plasma-catalyse

IV.3.4. Effet de la dose du fer

La dégradation et la minéralisation des composés cibles peuvent être modifiées en fonction de la dose de fer imprégnée sur les fibres de verre. L'étude de l'effet de la dose de l'oxyde de fer (III) dans le système du procédé Fenton-like est très important afin d'optimiser le rapport Fe³⁺/H₂O₂, nécessaire pour la production d'un maximum de radicaux hydroxyyles. Pour cela, cinq doses d'oxyde de fer (0,3, 0,6, 1, 2 et 4 g) ont été testées. La méthode d'imprégnation chimique par voie humide de l'oxyde de fer sur les fibres de verre a été précédemment détaillée dans le chapitre II (cf. II.6.2). Les tests ont été réalisés avec les paramètres expérimentaux cités dans le tableau IV. 3.

La figure IV. 4, présente l'effet des différentes doses d'oxyde de fer sur le traitement de paracétamol sur le taux de dégradation, le taux de minéralisation et sur la concentration finale du H₂O₂ dans la solution après traitement. Nous avons remarqué que pour les quatre différentes concentrations d'oxyde de fer, la dégradation du paracétamol augmente au cours du traitement. Il a été également observé que les quatre doses de fer présentent des taux de dégradation proches. Cependant, la minéralisation augmente légèrement avec l'augmentation de la concentration de l'oxyde de fer. La concentration du peroxyde d'hydrogène quant à elle, présente une tendance variable.

Après seulement 5 min de traitement, des taux de dégradation de 39, 49, 31, 49 et 31 % ont été obtenus pour les doses de fer de 0,3, 0,6, 1, 2 et 4 g, respectivement. Tandis que pour la minéralisation, des taux de 38, 49, 52, 54 et 60 % ont été obtenus après 60 min de traitement,

correspondant aux doses d'oxyde de fer de 0,3, 0,6, 1, 2 et 4 g. La minéralisation a tendance de se stabiliser à partir d'une dose de fer de 2 g (cf. Figure IV. 4.b), ce qui peut être expliqué par la formation de réactions limitantes de piégeage de radicaux hydroxyles.

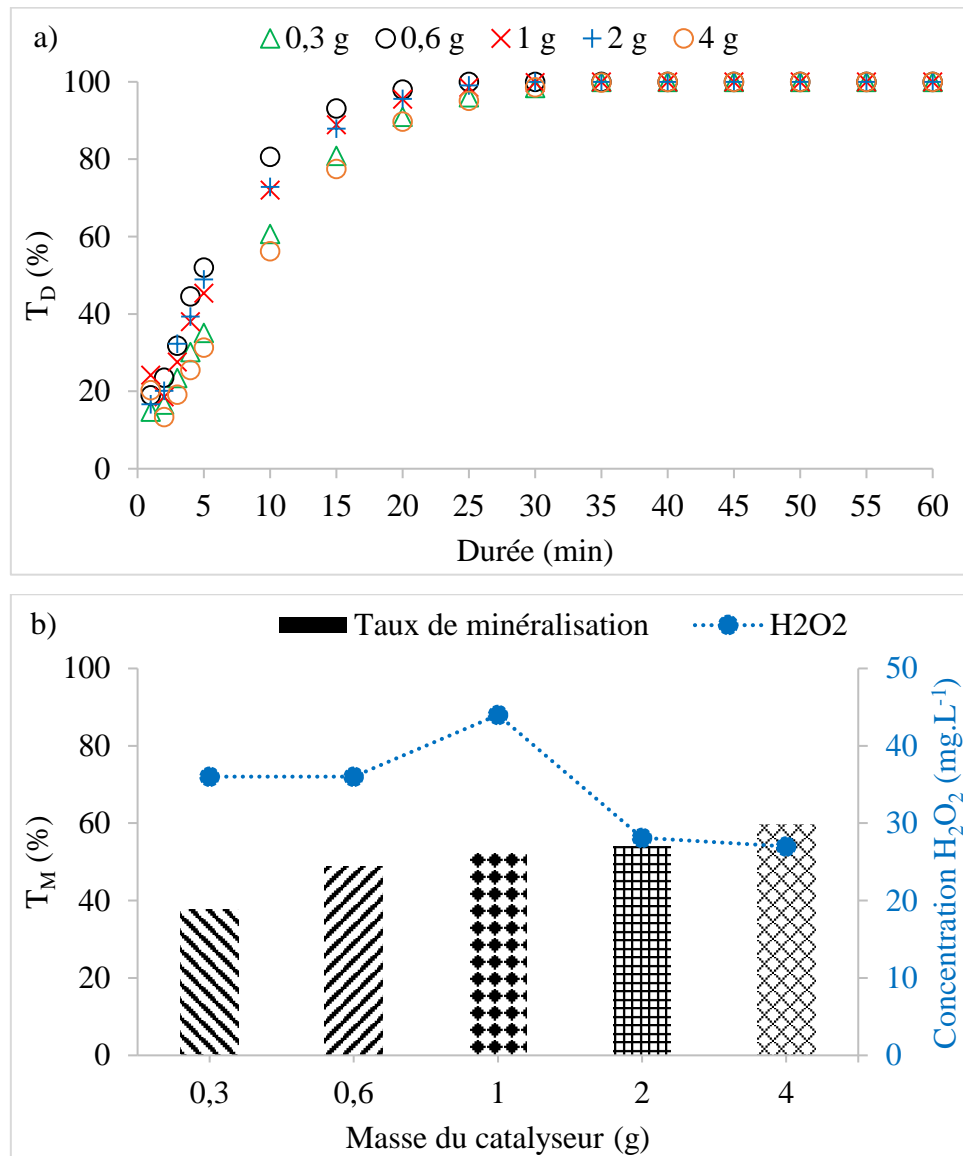


Figure IV. 4 : Effet de la dose du fer sur le traitement de paracétamol a) Taux de dégradation et b) Taux de minéralisation et évolution de la concentration du H_2O_2

IV.3.5. Stabilité & recyclabilité du catalyseur

Pour évaluer la stabilité du catalyseur dans le procédé de couplage au PNT, l'efficacité de la minéralisation du paracétamol a été étudiée. A cette fin, quatre essais, de traitement du paracétamol dans le réacteur PNT-DBD tubulaire, ont été réalisés avec l'utilisation du même catalyseur de 4 g de fer. Les conditions opératoires de traitement du polluant par couplage

« plasma-catalyse » sont rapportées dans le tableau IV. 3. Pour chaque essai, une nouvelle solution de paracétamol a été utilisée.

Les résultats de la stabilité et de la recyclabilité du catalyseur dans la minéralisation du paracétamol sont présentés dans la figure IV. 5. Nous remarquons que pour les quatre tests successifs étudiés, l'activité du catalyseur dans la minéralisation du paracétamol était relativement stable. Pour les deux premiers essais, la minéralisation a été stable avec un taux de minéralisation de polluant de 60 %, tandis que pour le 3^{ème} et 4^{ème} essai, la minéralisation a été diminuée de 6 et 8 %, respectivement. Il a été rapporté que la passivation de la surface du catalyseur par les espèces réactives oxydantes (telle que, H₂O₂) peut entraîner une diminution des performances du catalyseur (Oh et al., 2019), ce qui peut expliquer la diminution de la minéralisation dans notre cas d'étude. Néanmoins, de manière générale, les résultats obtenus démontrent que notre catalyseur imprégné sur des fibres de verre possède une bonne stabilité lors des traitements.

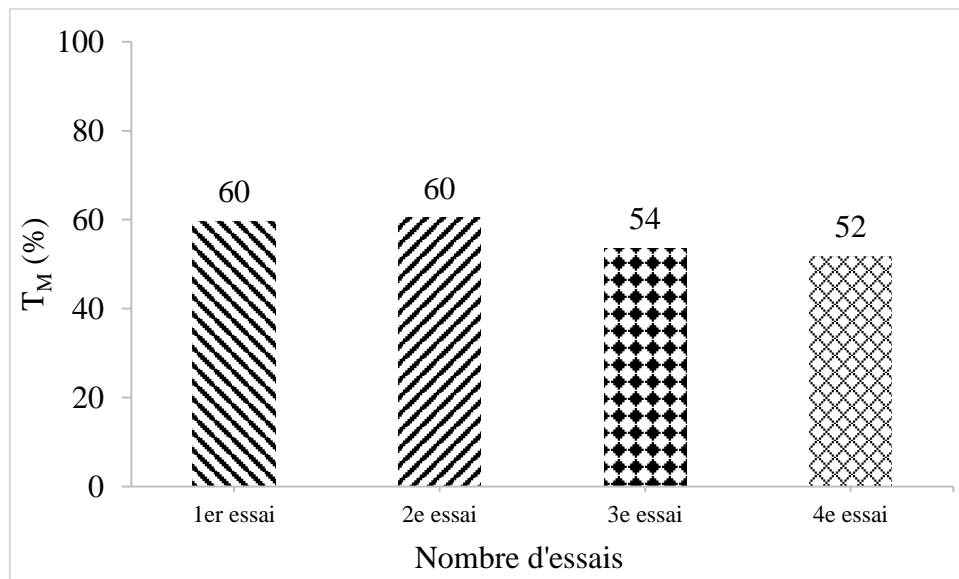


Figure IV. 5 : Taux de minéralisation de 4 tests successifs utilisant le même catalyseur dans le traitement

IV.3.6. Effet du pH initial

Le pH d'une solution se traduit par la présence d'espèces/ions, et par conséquent, ceci peut affecter les traitements. Au cours de la présente étude, les effets du pH initial sur l'élimination du paracétamol ont été examinés. Trois valeurs de pH initial ont été étudiées (à savoir, pH = 2,8 - 6,1 ou 10). Le pH initial de la solution du paracétamol a été ajusté à l'aide d'acide ou de base. Une solution de soude, préparée à 1 M dans l'eau ultrapure, a été utilisée

pour augmenter le pH de la solution initiale, tandis qu'une solution d'acide sulfurique, préparée à 1 M dans l'eau ultrapure, a été utilisée pour acidifier les solutions. Les tests ont été réalisés pour une durée de 60 min avec 2 g de catalyseur, sous les conditions opératoires présentées dans le Tableau IV. 3. L'effet du pH initial sur l'efficacité de traitement de paracétamol par couplage « plasma-catalyse » a été évalué en termes de taux de dégradation et de minéralisation. Les résultats sont présentés dans la Figure IV. 6.

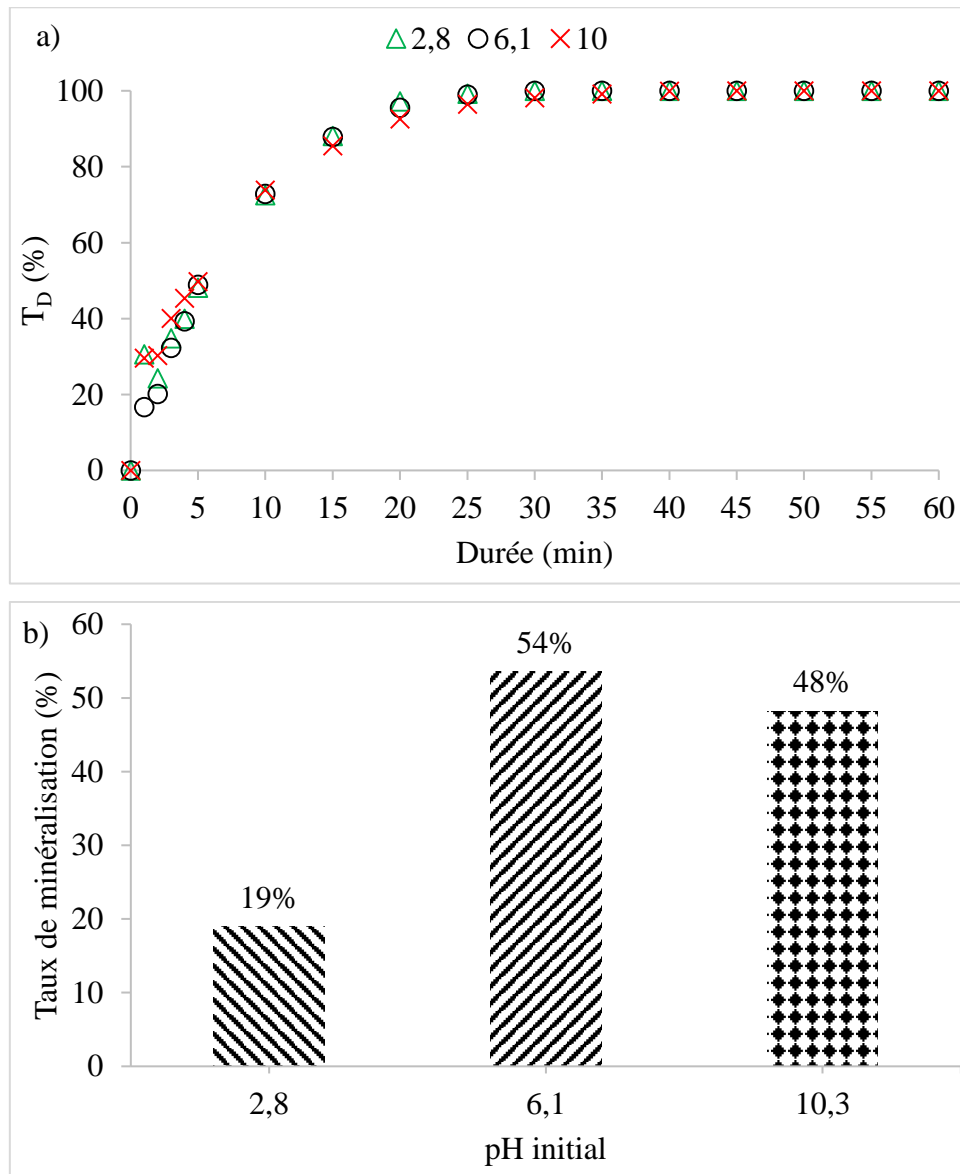


Figure IV. 6 : Effet du pH initial de la solution du paracétamol sur l'efficacité de traitement par le couplage « plasma-catalyse »

Nous avons remarqué que pour les trois valeurs étudiées de pH initial, la dégradation de polluant augmente de façon similaire en fonction du temps de traitement. Par contre, en fonction du pH initial, une différence significative de la minéralisation a été constatée. Il a été observé que le

pH initial de la solution n'influence pas la dégradation et qu'au bout de 5 min de traitement seulement, des taux de dégradation similaires de 48, 49 et 50 % ont été obtenus pour les pH initiaux de 2,8, 6,1 et 10, respectivement. En outre, le suivi de la concentration de COT a été effectué après 60 min de traitement et les taux de minéralisation étaient de l'ordre de 19, 54 et 48 % pour les pH initiaux de 2,8, 6,1 et 10.

La meilleure performance du système plasma-catalyse pour la minéralisation de paracétamol dans des conditions initiales alcalines pourrait être attribuée, entre autre, à l'oxydation directe par l'ozone qui est généralement considérée comme le mécanisme le plus important pour la dégradation des matières organiques dans des conditions acides (Silva et al., 2010).

Des mesures de pH et de la conductivité, des oxydes azotés (nitrites/nitrates) et de l'ozone, après 60 min de traitement, ont été réalisées. Les résultats de pH et de la conductivité sont présentés dans la Figure IV. 7, tandis que les valeurs des nitrites/nitrates et de l'ozone sont rapportées dans le Tableau IV. 4. Nous avons remarqué que pour les différents pH initiaux étudiés, le pH final des solutions a diminué à des valeurs inférieures à 3, après 60 min de traitement par plasma-catalyse, tandis que la conductivité des solutions a augmentée de manière très significative de $4 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à plus de $800 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. La chute des pH après traitement peut être expliquée par la formation des acides carboxyliques (Baloul et al., 2017a), mais également des acides inorganiques (acides nitriques/nitreux) par la dissociation des molécules d'azote excitées en phase gazeuse (Chandana et al., 2015b, Aggelopoulos et al., 2020; Dojčinović et al., 2011; Quyen et al., 2017). Nous avons confirmé la présence de ces acides inorganiques par les mesures des nitrites et des nitrates en solution aqueuse. Nous remarquons que les nitrates sont générés. La faible concentration des nitrites peut être expliquée par sa consommation pour la formation des nitrates. Des mesures de l'ozone en phase aqueuse ont été également effectuées. Vu que le couplage « plasma-catalyse » conduit à une acidification des milieux, nous pouvons donc supposer que le traitement du paracétamol peut également s'effectuer par l'oxydation directe par l'ozone dans des conditions acides.

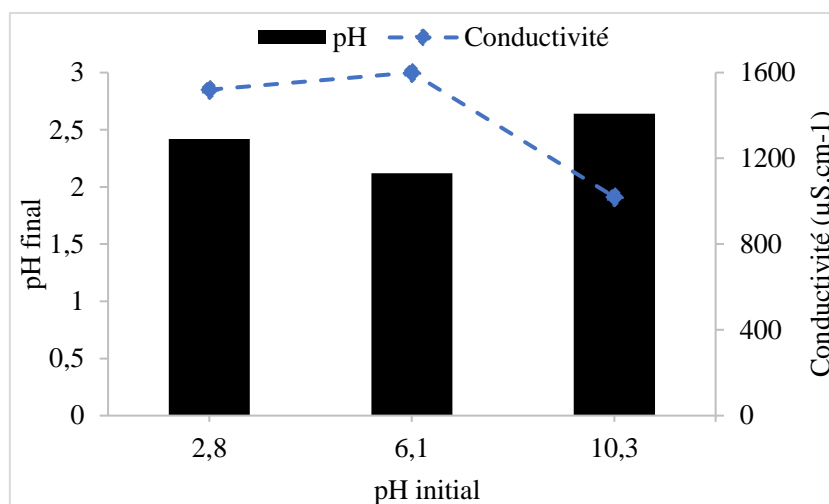


Figure IV. 7 : Evolution du pH et de la conductivité des solutions de paracétamol après traitement par plasma-catalyse

Tableau IV. 4 : Effet du pH initial sur la formation des espèces réactives en phase liquide

| pH initial | Concentration ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | | |
|------------|---|-----------------|--------------|
| | NO_2^- | NO_3^- | O_3 |
| 2,8 | 0,04 | 208 | 1,54 |
| 6,1 | < 0,03 | 305 | 2,3 |
| 10,3 | < 0,03 | 250 | 2,1 |

IV.4. EFFET DES PARAMETRES DE LA DECHARGE

IV.4.1. Effet de l'amplitude de la haute tension appliquée

La haute tension (HT) appliquée est un paramètre de fonctionnement important dans le système de la décharge plasma car elle peut contrôler le taux de génération et la quantité d'électrons, qui sont liés à la formation d'espèces oxydantes réactives, y compris l'ozone, les radicaux d'oxygène et les radicaux d'azote réactifs. En outre, il est bien connu qu'une tension d'entrée plus élevée peut conduire à une plus grande intensité de la lumière UV et améliorer l'efficacité de la photo-dégradation (T. Wang et al., 2016; Xue et al., 2008). Pour ce faire, les effets de la haute tension appliquée sur le traitement du paracétamol dans le système de couplage ont été évalués dans la gamme d'amplitude crête à crête de ± 11 , ± 13 , ± 15 et ± 18 kV à une fréquence fixe de 500 Hz et pour une durée de 60 min. Le reste des paramètres opératoires mentionnées dans le tableau IV. 3, ont été maintenus constants. Les résultats de la dégradation,

de rendement énergétique et de minéralisation sont présentés dans la figure IV. 8.a, b et c, respectivement. Nous avons remarqué que pour les quatre hautes tensions étudiées, la dégradation augmente en fonction du temps de traitement, et, les taux de dégradation présentent des allures très identiques. Pour les quatre hautes tensions étudiées, une élimination quasi totale du paracétamol a été constatée après 60 min de traitement. Nous constatons que la puissance dissipée dans le système augmente en fonction de la haute tension appliquée. Des valeurs de puissances moyennes de 6, 10, 13 et 17 W, ont été enregistrées pour les hautes tensions de ± 11 , ± 13 , ± 15 et ± 18 kV, respectivement. En outre, pour 50 % d'élimination de paracétamol, des rendements énergétiques de 2,9, 1,3, 1,1 et 0,9 g.(kWh)⁻¹ ont été atteints, pour les hautes tensions de ± 11 , ± 13 , ± 15 et ± 18 kV, respectivement.

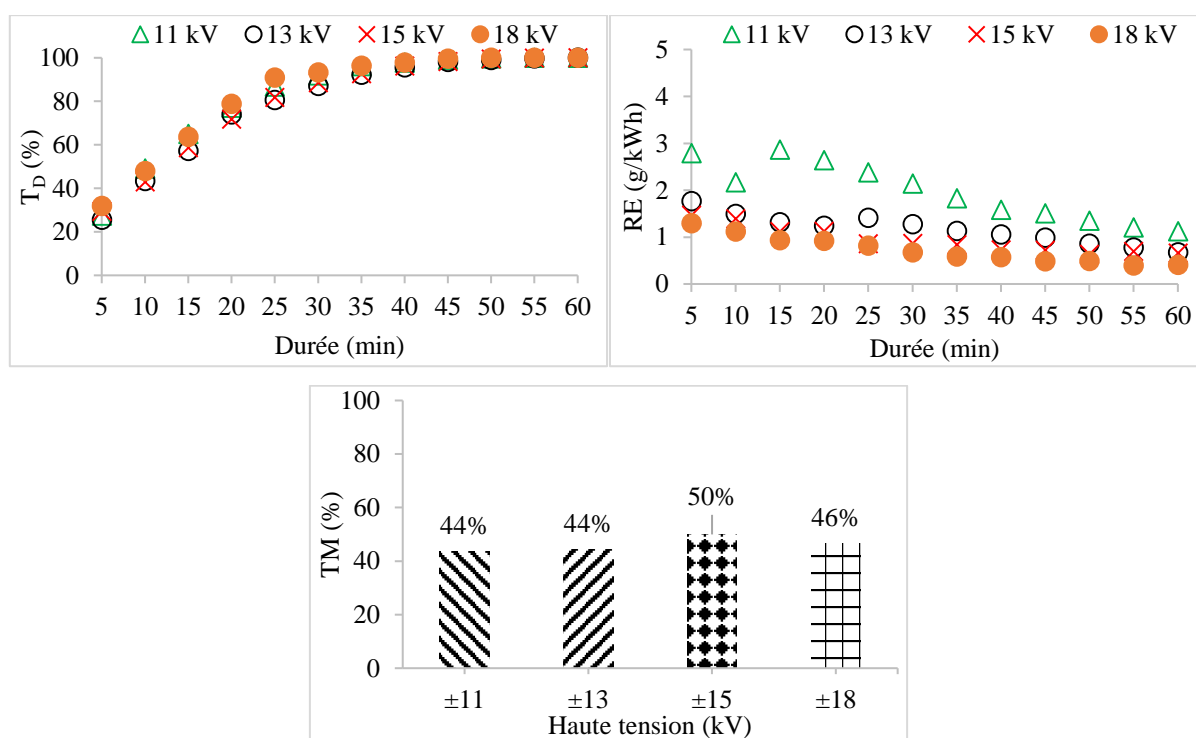


Figure IV. 8 : Effet de la haute tension sur le traitement de paracétamol par plasma-catalyse a) Les taux de dégradation, b) Les rendements énergétiques et c) Les taux de minéralisation après 60 min

Un taux de minéralisation de 44 % a été obtenu pour les HT de ± 11 et ± 13 kV, tandis que, le T_M augmente à 50 % pour une HT de ± 15 kV. Il a été rapporté qu'un champ électrique fort lié à une tension appliquée élevée peut générer un plus grand nombre d'espèces actives telles que les ions, les espèces moléculaires et les radicaux réactifs (Reddy et al., 2013), et par conséquent une meilleure efficacité de traitement. Nous avons donc choisi de poursuivre nos études en travaillant avec une HT ± 15 kV.

IV.4.2. Effet de fréquence

Afin d'examiner l'effet de la fréquence sur le traitement de paracétamol, des expériences de couplage « plasma-catalyse » ont été étudiées à cinq fréquences différentes (à savoir, 100, 500, 1000, 1500 et 2000 Hz). Les résultats des taux de dégradation, du rendement énergétique et des taux de minéralisation de paracétamol, en fonction du temps de traitement, sont illustrés dans la figure IV. 9.a, b et c, respectivement.

Nous avons remarqué sur la figure IV. 9, a, que l'efficacité de dégradation du paracétamol augmente en fonction du temps de traitement et ceci avec l'augmentation de la fréquence appliquée contrairement aux rendements énergétiques qui eux diminuent avec l'augmentation de la fréquence (figure IV. 9, b). Il a été possible de noter que pour les fréquences de 1500 et 2000 Hz, 30 minutes de traitement ont été suffisantes pour éliminer complètement le paracétamol alors que pour la même durée de traitement, des taux de dégradation de 78, 87 et 98%, ont été obtenus avec les fréquences de 100, 500 et 1000 Hz, respectivement. Une élimination totale du paracétamol a été constatée pour les fréquences de 100 et 500 Hz qu'après 60 minutes de traitement tandis qu'au bout de 40 minutes, une dégradation totale a été obtenue avec 1000 Hz.

D'une part, les rendements énergétiques diminuent en fonction du temps de traitement à cause de la disparition du polluant. D'autre part, plus la fréquence augmente, plus la puissance injectée dans le plasma augmente comme illustrée par la figure IV. 10éner, et par conséquent, le rendement énergétique diminue. Pour 50 % de dégradation de paracétamol, les rendements énergétiques étaient de 2,6, 1,1, 1,5, 1,1 et 0,8 g.(kWh)⁻¹ pour les fréquences 100, 500, 1000, 1500 et 2000 Hz, respectivement.

La figure IV. 9, c, présente l'évolution des taux de minéralisation en fonction de la durée de traitement du paracétamol avec plasma-catalyse. Après 60 minutes de traitement, 44 % de taux de minéralisation a été obtenu pour une fréquence appliquée de 100 Hz alors qu'en augmentant la fréquence, la minéralisation augmente très faiblement.

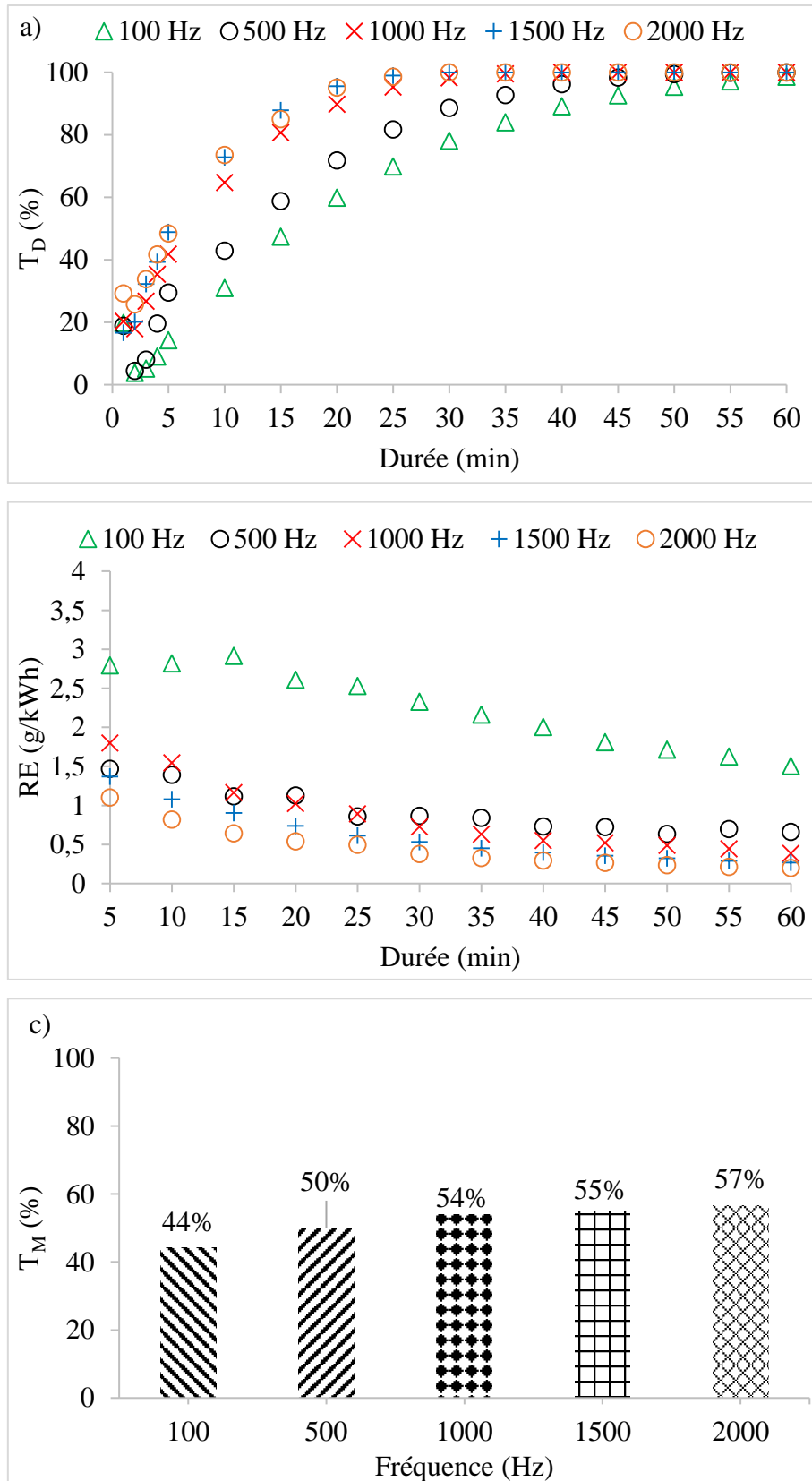


Figure IV. 9 : : Effet de la fréquence sur le traitement de paracétamol par plasma-catalyse a) Les taux de dégradation, b) Les rendements énergétiques et c) Les taux de minéralisation

Nous avons tracé l'évolution de la puissance dissipée en fonction de la fréquence appliquée à l'instant de 60 minutes (Figure IV. 10). Il a été remarqué sur cette figure que la puissance évolue de manière croissante avec l'augmentation de la fréquence.

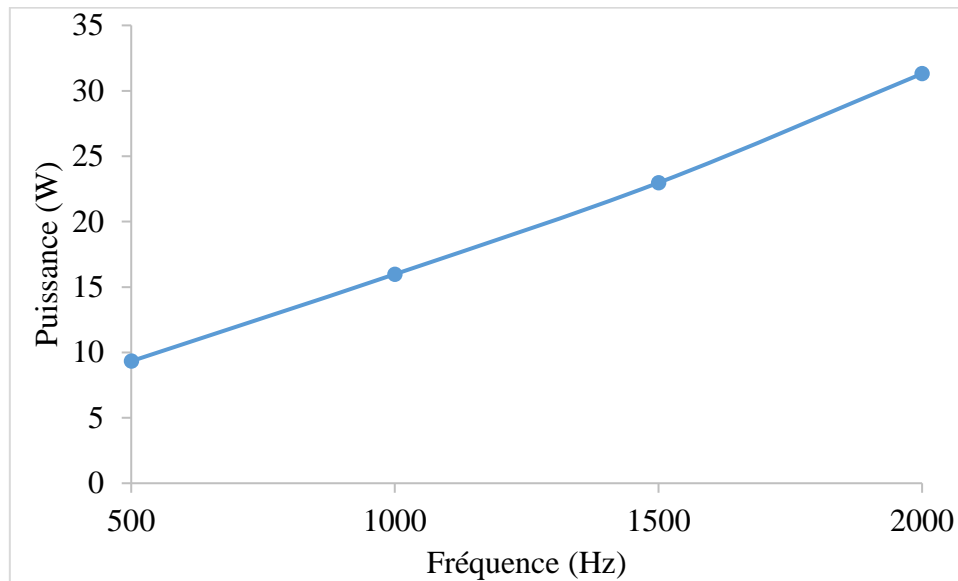


Figure IV. 10 : Evolution de la puissance en fonction de la fréquence pour 60 min de traitement par plasma-catalyse

IV.4.3. Effet débit de gaz

Le débit de gaz peut influencer la formation des espèces réactives et, par conséquent, influencer l'efficacité de la dégradation des polluants (Czapka, 2017). Pour cette raison, l'effet du débit d'air a été étudié pour le procédé de couplage. En particulier, quatre débits différents ont été étudiés : 25, 50, 75 et 100 sccm, avec une tension appliquée égale à ± 15 kV. Le Tableau IV. 3, présente les différents paramètres opératoires utilisés pour ce test.

L'efficacité de traitement du paracétamol en fonction du temps de traitement pour différents débits d'air est rapportée en termes de taux de dégradation, de taux de minéralisation et de rendement énergétique.

Il a été observé que meilleur traitement du paracétamol en termes de dégradation et de minéralisation a été obtenu pour un débit d'air de 100 sccm avec une élimination totale de polluant a été obtenue après 60 min de traitement. De plus, pour la même durée, un meilleur taux de minéralisation de 54 % a été atteint.

L'augmentation de la dégradation du paracétamol avec une augmentation des débits de gaz peut être liée à un apport accru d'espèces moléculaires d'oxygène et d'azote, responsables de la formation des espèces réactives du plasma, et à une meilleure pénétration des espèces réactives

dans la solution facilitant leur réaction avec les contaminants (Aggelopoulos et al., 2016; R. Li et al., 2016). Lorsque le débit d'air dépasse la valeur optimale, la dégradation du polluant est réduite car le temps de séjour des espèces actives notamment l'ozone est raccourci car elles sont évacuées plus rapidement du réacteur, ce qui limite le temps de réaction nécessaire à la décomposition de l'ozone en espèces réactives oxygénées puis à la dégradation du polluant (Choi et al., 2002; T. C. Wang et al., 2014).

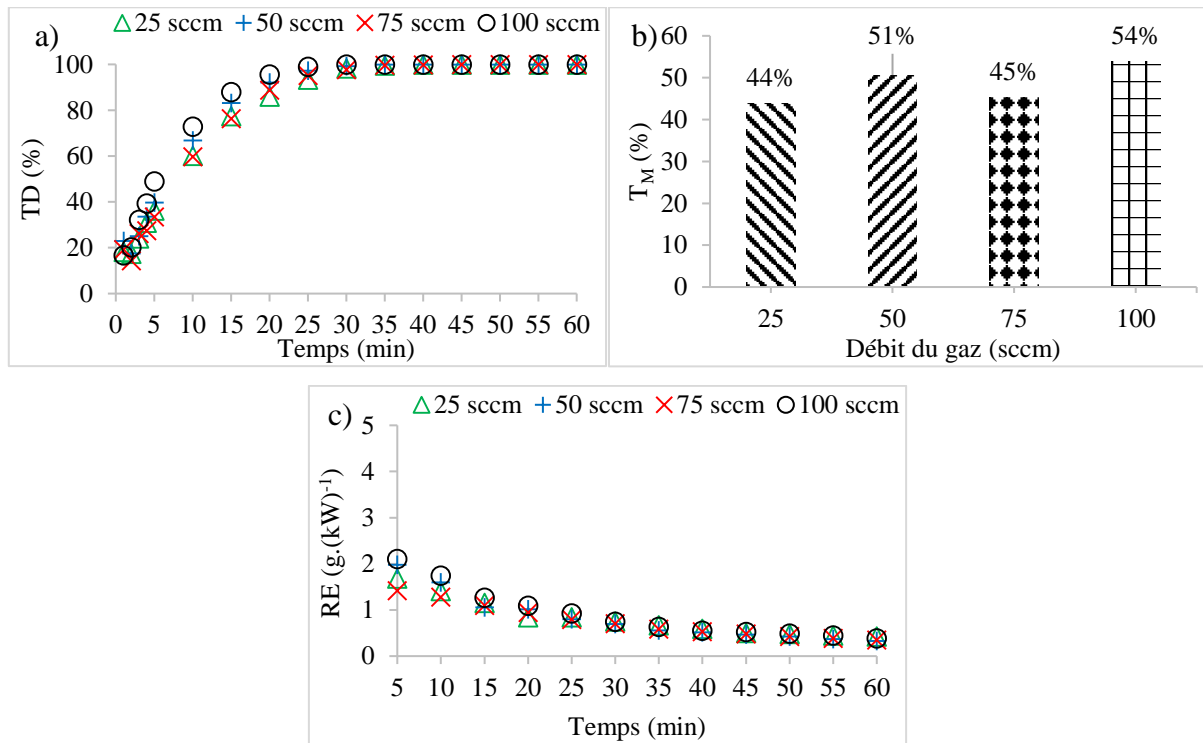


Figure IV. 11 : Effet du débit de l'air sur le traitement de paracétamol par plasma-catalyse a) Les taux de dégradation ; b) Les taux de minéralisation et c) Les rendements énergétiques

IV.4.4. Effet de la composition de gaz

Le gaz d'alimentation pourrait affecter la quantité des espèces réactives formées par la décharge électrique (Liu et al., 2014), et par conséquent, affecter l'élimination des contaminants dans les réacteurs plasma. En particulier, la quantité des espèces réactives oxydantes dépend fortement de la concentration d'oxygène utilisée pendant le traitement. Afin d'évaluer les meilleures conditions de fonctionnement du PNT pour le couplage avec la catalyse, l'effet de la concentration d'oxygène dans le gaz de travail a été étudié. Les expériences ont été réalisées avec un débit total de gaz de 100 sccm et pour une fréquence de 1 kHz. Ainsi, les compositions de gaz étudiées (pour un débit total de 100 sccm) étaient: Air sec (100), O₂/N₂ (50/50), O₂/N₂

(80/20). Les résultats des taux de dégradation et de minéralisation sont rapportés dans les figures IV. 12.

Nous avons remarqué dans cette étude qu'avec la variation de la composition de gaz, généralement, le rendement énergétique diminue en fonction de la durée de traitement avec l'augmentation de l'efficacité de la dégradation. Ceci a été également remarqué dans des études de dégradation de substances organiques en solutions aqueuses par le procédé PNT (Baloul et al., 2017; Czapka, 2017; Wang et al., 2017). La valeur du RE la plus élevée obtenue était de $(3,8 \text{ g.}(\text{kWh})^{-1})$ correspondante à 91 % de dégradation de paracétamol après seulement 5 min de réaction par plasma-catalyse sous un flux de (O_2/N_2 : 80/20). Comme il est possible de l'observer, si le traitement est effectué en présence de plus de concentration d'oxygène, la dégradation du paracétamol augmente significativement. En particulier, après seulement 5 min de traitement, la dégradation de paracétamol était égale à 49, 69 et 91 % en présence de l'air, O_2/N_2 (50/50) et O_2/N_2 (80/20), respectivement. Pour les mêmes tests, les concentrations des COT ont été mesurés à la fin de de traitement (60 min), et les taux de minéralisation ont été déterminés. Les résultats obtenus avaient les mêmes tendances que la dégradation. Des taux de minéralisation de 54, 67 et 86 % ont été obtenus avec de l'air, O_2/N_2 (50/50) et O_2/N_2 (80/20), respectivement. Comme il a été possible de l'observer, la plus grande dégradation de paracétamol a été obtenue en utilisant 80 % de O_2 . Il a été rapporté que le changement significatif d'efficacité obtenu entre les plasmas d'air et de O_2 suggère que différentes espèces chimiques pourraient être produites en diverses quantités sous des atmosphères d'air et de O_2 (Lukes et al., 2005).

Dans le présent travail de thèse, il s'agit d'une étude paramétrique et non pas une étude d'optimisation. Pour ces raisons, nous avons choisi de poursuivre nos études avec de l'air comme gaz vecteur.

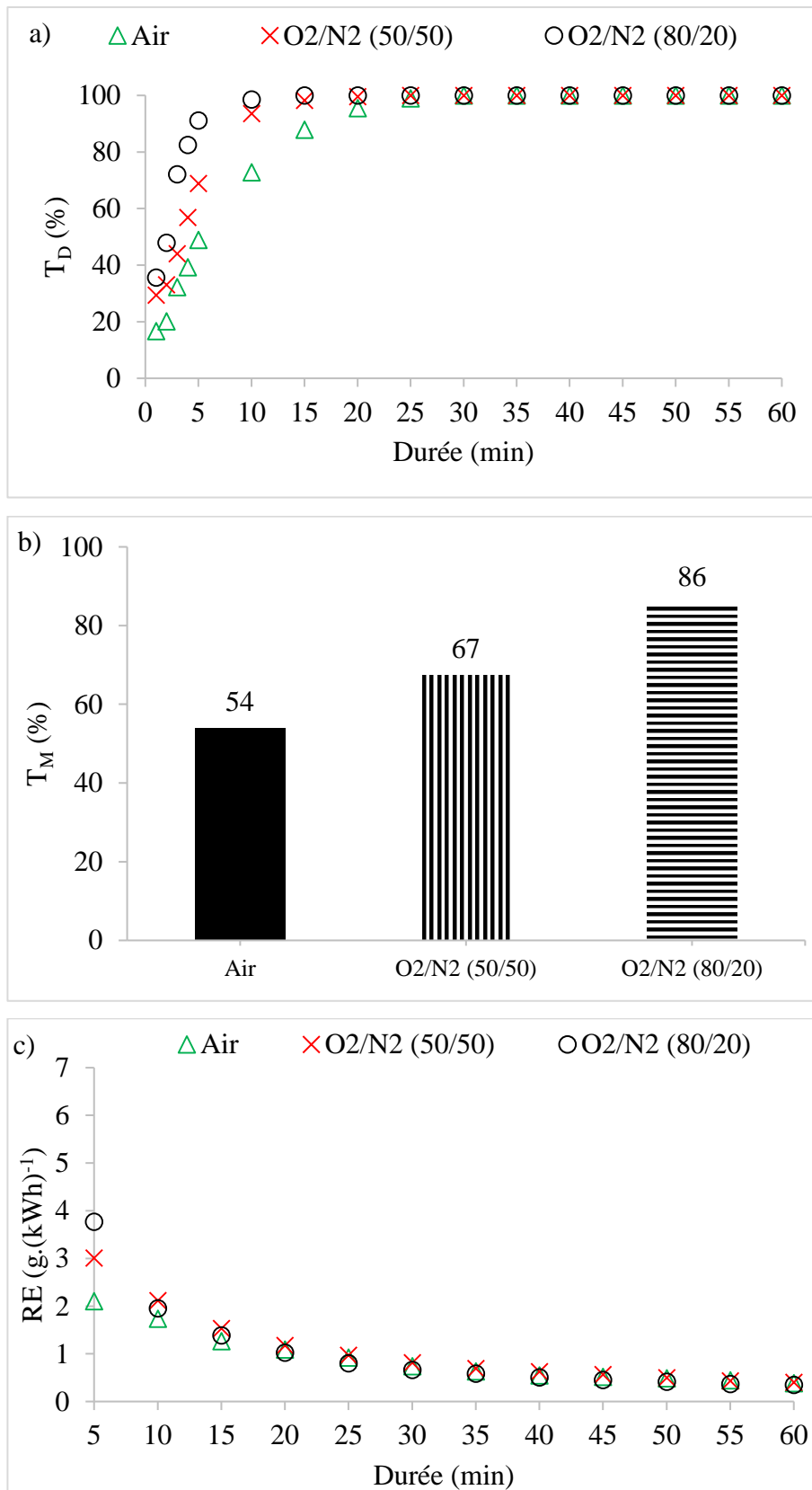


Figure IV. 12 : Effet de la composition du gaz sur le traitement du paracétamol par plasma-catalyse
 a) Taux de dégradation ; b) Taux de minéralisation ; c) Rendement énergétique

IV.4.5. Cinétique de minéralisation

Les cinétiques de minéralisations ont été réalisées avec les conditions opératoires indiquées dans le Tableau IV. 3 avec deux compositions de gaz : air (100 sccm) et O₂/N₂ (80/20 sccm). Une durée de 90 min a été choisie pour cette étude afin de vérifier si nous obtenons plus de minéralisation après 60 min, qui était la durée habituelle de nos études. Des prélèvements des échantillons chaque 15 minutes ont été effectués afin de suivre l'abatement du COT. La Figure IV. 13, présente la cinétique de minéralisation du paracétamol en fonction du temps de traitement par couplage « plasma-catalyse ». Une forte réduction du COT est observée en terme d'augmentation des taux de minéralisation après seulement 15 min de traitement, et qui va augmenter de plus en plus en fonction du temps. L'augmentation du taux de minéralisation commence à ralentir par la suite après 45 min de traitement probablement en raison de la plus faible vitesse d'oxydation des acides organiques. La présence de plus de quantité d'oxygène dans le flux de gaz injecté permet d'oxyder efficacement les molécules organiques et ainsi l'obtention de plus de minéralisation en comparaison avec de le traitement sous air sec.

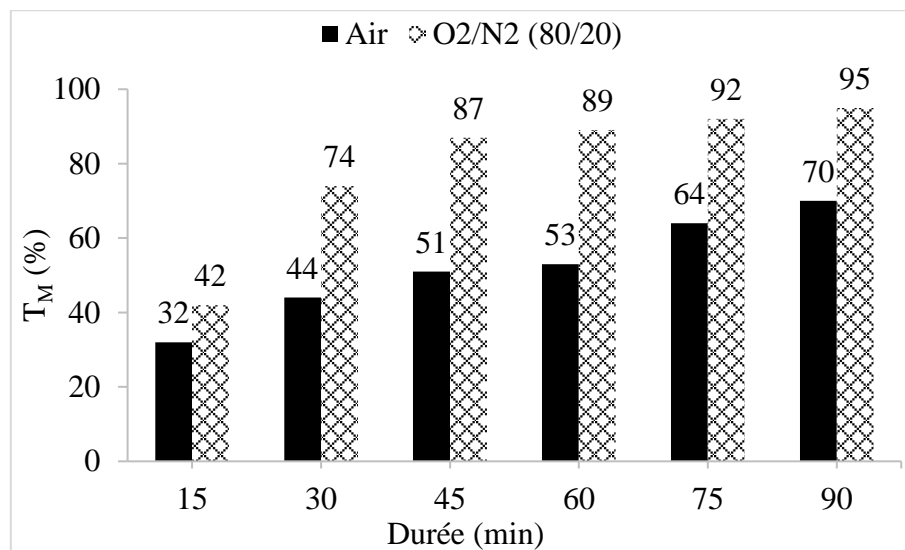


Figure IV. 13 : Cinétique de minéralisation de paracétamol après 90 min de traitement par plasma-catalyse, sous air (100 sccm) et O₂/N₂ (80/20 sccm)

IV.5. INFLUENCE DE LA SOLUTION INITIALE SUR LE TRAITEMENT

Les paramètres qui ont été étudiés sont : (i) la concentration initiale du paracétamol ; (ii) l'effet du débit du liquide ; (iii) l'effet de la matrice du liquide et (iv) l'effet des pièges de radicaux. Le tableau IV. 3, expose les conditions expérimentales fixées pour cette étude.

IV.5.1. Effet de la concentration initiale de paracétamol

L'efficacité du procédé de couplage « plasma-catalyse » dans le traitement de différentes concentrations initiales de paracétamol (à savoir, 10, 25 et 50 mg.L⁻¹) a été évaluée. La dégradation et la minéralisation de paracétamol ont été suivies et sont présentées dans la figure IV. 14.a et b, respectivement.

Comme il est possible de l'observer, pour les trois concentrations étudiées, la dégradation du paracétamol augmente en fonction de la durée de traitement. Lors des premières 5 min de traitement, la dégradation du paracétamol augmente plus rapidement pour les concentrations initiales de 10 et 25 mg.L⁻¹ pour atteindre 36 %, tandis que pour une concentration initiale de 50 mg.L⁻¹, seulement 22 % a été obtenu. Un comportement similaire a été trouvé dans l'étude de la dégradation de paracétamol par photocatalyse au TiO₂ (L. Yang et al., 2008; X. Zhang et al., 2008). Nous supposons que les espèces réactives jouent un rôle important à la fois dans l'oxydation du composé initial et de ses produits de dégradation. Lorsque les molécules de paracétamol sont décomposées, les produits de dégradation générés agissent comme des réactifs initiaux. Par conséquent, les espèces réactives sont consommées non seulement dans les réactions avec le paracétamol, mais aussi dans les réactions avec les produits de dégradation. L'évaluation des rendements énergétiques, au cours du traitement, en fonction de la concentration initiale du paracétamol a été effectuée (figure IV. 14. b). Il est possible d'observer que les rendements énergétiques augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale du paracétamol. Au bout de 5 min de traitement, des valeurs de RE de 0,69, 2,24 et 2,59 g.(kWh)⁻¹ ont été obtenues pour les concentrations 10, 25 et 50 mg.L⁻¹, respectivement. Ce phénomène est en accord avec la littérature concernant l'application du PNT pour la dégradation de polluants organiques en solution aqueuse (Piroi et al., 2009; J. Wang et al., 2017b). Avec ces résultats, il a été possible de confirmer qu'en présence d'une forte concentration initiale de paracétamol, le rendement énergétique est plus important.

De plus, un suivi de la minéralisation du paracétamol a été effectué à la fin des traitements par couplage « plasma-catalyse » (après 60 min). Il a été observé qu'une forte réduction du COT, traduite par l'augmentation des taux de minéralisation, a été obtenue pour les trois différentes concentrations initiales du paracétamol. Des taux de minéralisation de 37, 45 et 41 %, ont été obtenus pour les concentrations initiales de 10, 25 et 50 mg.L⁻¹, respectivement. Des taux de dégradation supérieurs à 99 % ont été obtenus à la fin de traitement (après 60 min) pour les trois différentes concentrations initiales de paracétamol.

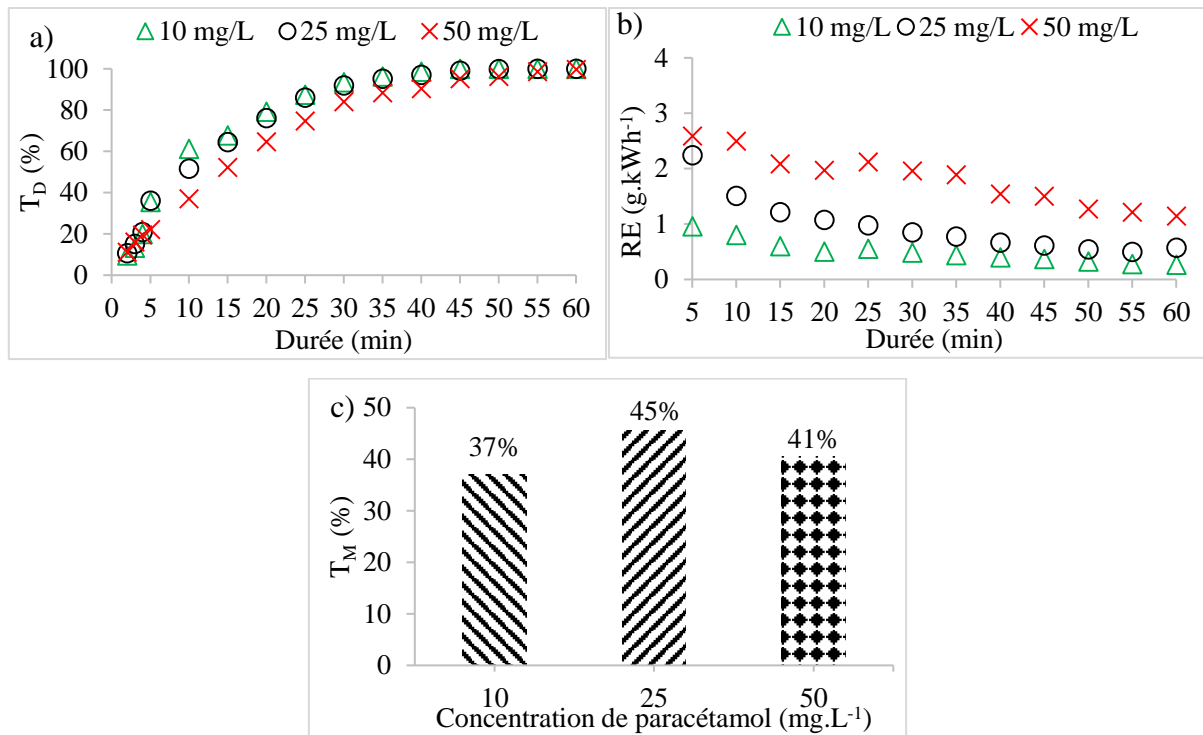


Figure IV. 14 : Effet de la concentration initiale du paracétamol sur l'efficacité de traitement par le procédé couplé a) Le taux de dégradation, b) Le rendement énergétique et c) Le taux de minéralisation à 60 min

IV.5.2. Effet du débit du liquide

A la suite du test précédent de l'étude de l'effet de la concentration initiale du paracétamol sur l'efficacité des traitement par couplage « plasma-catalyse », nous avons choisi de poursuivre nos études avec la concentration initiale de 25 mg.L⁻¹ qui a donné le meilleur taux de minéralisation de 45 %. Dans cette partie, nous allons étudier l'effet du débit d'écoulement de la solution de paracétamol sur l'efficacité de traitement. Pour ce faire, quatre débits d'écoulement de 50, 100, 150 et 200 mL.min⁻¹, ont été étudiés. Cette étude a été réalisée avec mêmes conditions opératoires indiqués dans le tableau IV. 1. Les effets du débit d'écoulement sur l'efficacité de traitement ont été évalués en termes de taux de dégradation, de taux de minéralisation et de rendement énergétique, et les résultats sont présentés dans la figure IV. 15.a, b et c, respectivement. D'après la figure IV. 15.a, il a été remarqué que pour les quatre différents débit d'écoulement du liquide, les taux de dégradation augmente en fonction du temps de traitement. Le faible débit d'écoulement de 50 mL.min⁻¹ conduit à une dégradation moindre en comparaison avec les trois autres débits étudiés.

Le COT a été mesuré après 60 min de traitement et les taux de minéralisation ont été déterminés et présentés dans la figure IV. 15.b. Nous avons constaté que pour les quatre débits étudiés, une minéralisation de paracétamol a été obtenue. Des taux de minéralisation de 29, 45, 50 et 48 %, ont été obtenus pour les débits d'écoulement de 50, 100, 150 et 200 mL.min⁻¹, respectivement. En termes de rendements énergétiques, une tendance identique a été constatée pour les quatre différents étudiés (figure IV. 15.c).

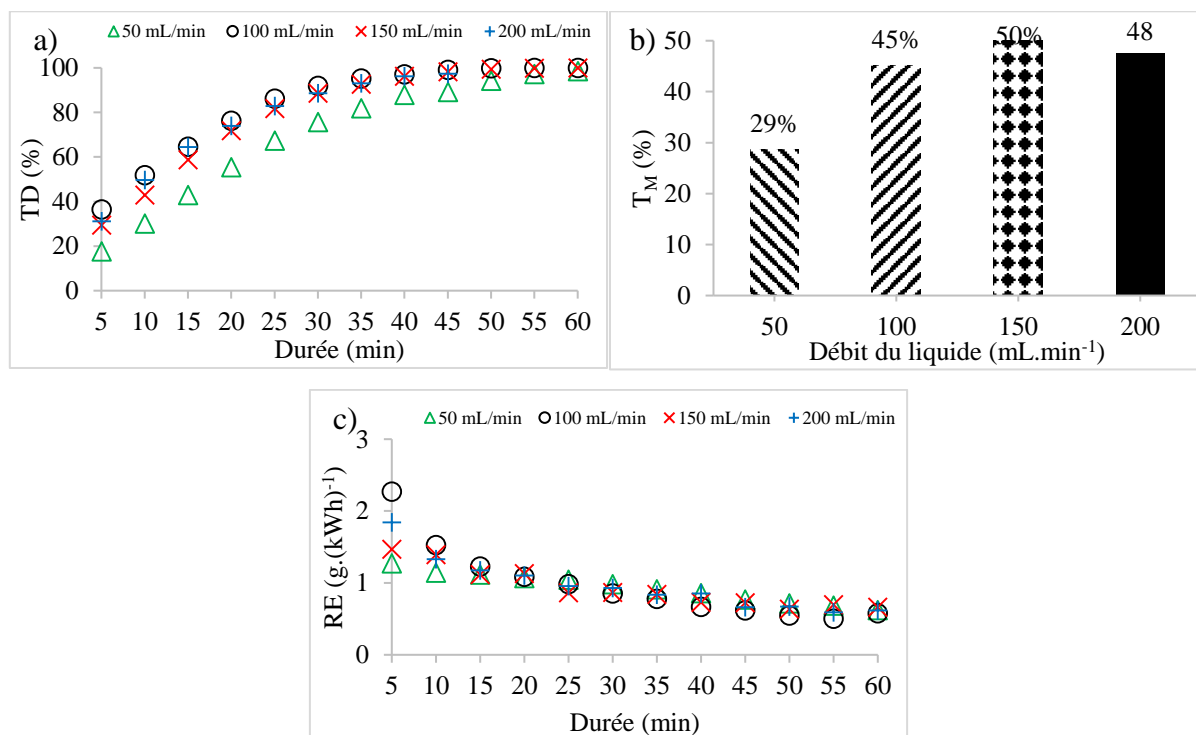


Figure IV. 15 : Effet du débit d'écoulement sur le traitement de paracétamol a) Le taux de dégradation, b) Le taux de minéralisation à 60 min et c) Le rendement énergétique

IV.5.3. Effet de la matrice du liquide

L'effet de la matrice d'eau sur la cinétique d'élimination du paracétamol a été évaluée. Les matrices d'eau étudiées sont l'eau ultrapure et l'eau de robinet. L'eau de robinet a été utilisée dans le présent travail afin de représenter les conditions réelles des produits pharmaceutiques dans les eaux usées. Pour cette étude, nous avons réalisé les tests pour une durée de 60 min avec les conditions expérimentales suivantes (concentration initiale de 25 mg.L⁻¹, débit du liquide de 150 mL.min⁻¹, haute tension appliquée de ±15 kV, fréquence de 1 kHz et 100 sccm de débit d'air. La comparaison des performances du procédé plasma-catalyse, avec la matrice de l'eau de robinet et de l'eau ultrapure, a été évaluée en termes de taux de

dégradation, de taux minéralisation et de rendement énergétique. Les résultats sont présentés dans la figures IV. 16.

Les résultats montrent que les taux de dégradation de paracétamol augmentent au cours du traitement pour les deux matrice d'eau étudiées. Cependant, la dégradation du paracétamol a eu lieu un peu plus lentement la matrice d'eau de robinet. Un taux de minéralisation de 54 % a été obtenu après 60 min de traitement avec la matrice d'eau ultrapure, alors qu'aucune minéralisation n'a été observée avec l'eau de robinet. De plus, les rendements énergétiques sont quasi similaires, avec une diminution au cours du temps de traitement. Néanmoins, les RE obtenus avec la matrice d'eau de robinet étaient moins faibles que ceux obtenus avec l'eau ultrapure.

En effet, la faible cinétique de dégradation et la non minéralisation du paracétamol obtenues avec la matrice d'eau de robinet est probablement dû à la présence des sels de bicarbonate, des nitrates et chlorures qui agissent comme des piègeurs de radicaux hydroxyles (Iervolino et al., 2014; Vaiano et al., 2018), et par conséquent la diminution de l'efficacité de traitement (Almansba et al., 2021; Marotta et al., 2012; Merouani et al., 2015; Zeghioud et al., 2020). Il est bien connu que les radicaux $\cdot\text{OH}$ sont impliqués dans l'oxydation de la molécule organique par le plasma non thermique, mais leur réaction de piégeage avec les bicarbonates devrait avoir un impact défavorable sur la vitesse de dégradation de paracétamol selon la réaction suivante ($\text{HCO}_3^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{CO}_3^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}$). Néanmoins, l'anion de bicarbonate radicalaire $\text{CO}_3^{\cdot-}$ produit présente un potentiel oxydant moins efficace que le radical $\cdot\text{OH}$ pour oxyder les molécules organiques (Canonica et al., 2005; Marotta et al., 2012).

Afin de vérifier notre hypothèse, des mesures des concentrations des nitrates et des chlorures ont été réalisées après 60 min de traitement. Le tableau IV. 5, regroupe les valeurs des nitrates, des chlorures et d'autres espèces réactives responsables de la génération des radicaux.

Nous avons également détecté les chlorures dans la matrice d'eau de robinet, ce qui confirme également notre hypothèse du piégeage des radicaux hydroxyles par les chlorures selon les réactions ci-dessous ce qui justifie les faibles taux de dégradation et de minéralisation obtenus selon les réactions ci-dessous.

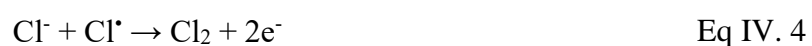


Tableau IV. 5 : Effet de la matrice d'eau sur la concentration des espèces réactives générées en phase liquide après traitement par plasma-catalyse

| Concentration des espèces (mg.L ⁻¹) | NO ₂ ⁻ | H ₂ O ₂ | O ₃ | NO ₃ ⁻ | Cl ⁻ |
|---|------------------------------|-------------------------------|----------------|------------------------------|-----------------|
| Eau ultrapure | 0,04 | 23 | 3,08 | 305 | / |
| Eau de robinet | 5,8 | 1,2 | 1,3 | 370 | 1,1 |

La présence d'espèces réactives en phase aqueuse implique des changements du pH de la solution et ainsi la conductivité. Nous avons donc effectué des analyses de pH et de conductivité après 60 min de traitement. Avec la matrice de l'eau ultrapure, des variations importantes des valeurs de pH et de conductivité ont été enregistrées. Le pH a fortement baissé de 6,2 à 2,2 avec une forte augmentation de la conductivité de 1,9 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 1600 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Pour l'eau de robinet, les valeurs de pH et de conductivité avant et après traitement ont légèrement changées. Le pH a passé de 7,2 à 6,8 et la conductivité de 427,3 à 483,8 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Dans le cas de l'eau de robinet, les sels inorganiques jouent un rôle de tampon pour le changement de pH et neutralisent les acides organiques et nitriques produits lors de la décomposition des molécules organiques. Il a été reporté par Tichonovas et al. que l'eau de robinet en Lituanie extraite généralement des puits souterrains contiennent de faibles quantités de sels inorganiques, tels que Ca, Mg, Na, ainsi que des chlorures, nitrates, sulfates et hydrocarbonates, avec un pH entre 7 et 8. D'autres part, des valeurs de pH d'environ 7-8 peuvent améliorer la formation des radicaux HO₂[•] et O₂^{•-} en raison de la réaction de O₃ avec l'ion OH⁻ dans les solutions alcalines d'où les meilleurs taux de dégradation obtenus (Tichonovas et al., 2013).



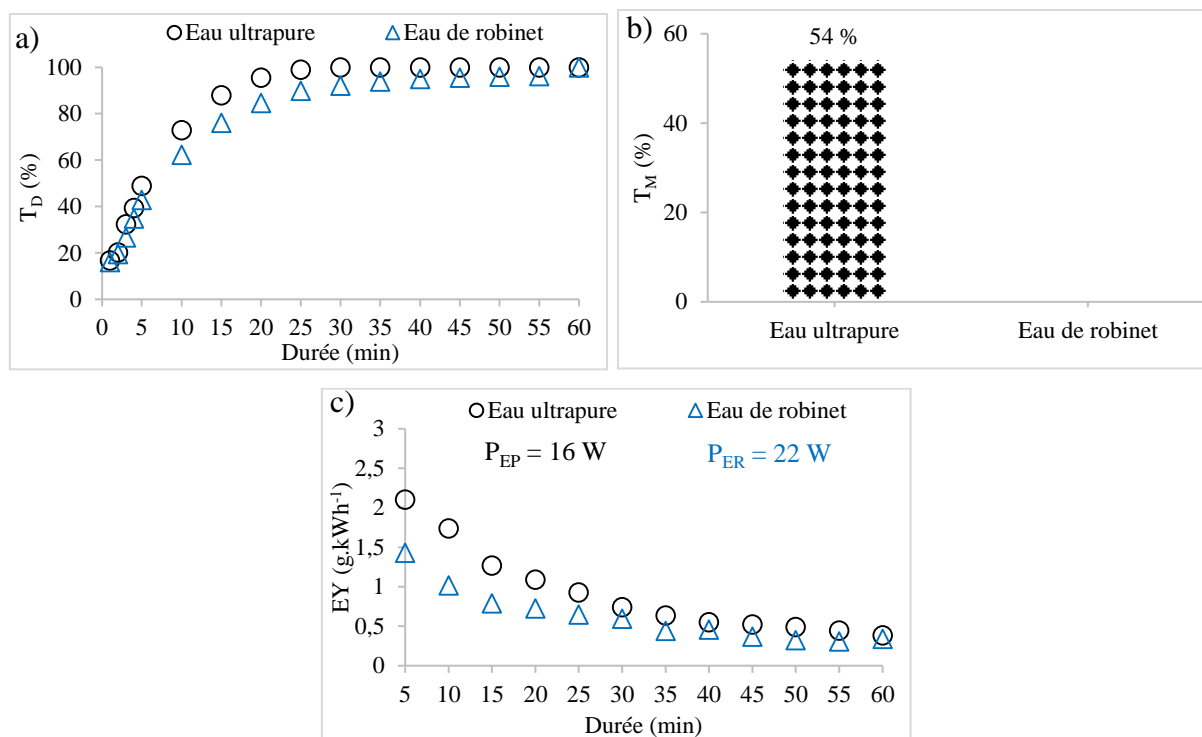


Figure IV. 16 : Effet de la matrice de l'eau sur le traitement de paracétamol par couplage a) Taux de dégradation, b) Taux de minéralisation et c) Rendement énergétique

IV.5.4. EFFET DES PIEGEURS DES RADICAUX

Nous avons évoqué précédemment que la présence des espèces oxygénées en phase aqueuse peut contribuer à la formation des radicaux oxydants tels que $\cdot\text{OH}$, $\text{O}^{\cdot-}$, HO_2^{\cdot} , $\text{O}_2^{\cdot-}$ et H^{\cdot} . Afin d'évaluer le rôle de ces radicaux dans l'efficacité de traitement du paracétamol avec le couplage « plasma-catalyse », l'effet des piègeurs de ces radicaux sur la dégradation et la minéralisation du paracétamol a été étudié.

Il a été rapporté que l'éthanol (EtOH) est considéré comme un bon piègeur des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) et d'oxygène ($\text{O}^{\cdot-}$) avec des constantes de vitesse de ($k_{\text{EtOH}, \cdot\text{OH}} = 1,9 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) et ($k_{\text{EtOH}, \text{O}^{\cdot-}} = 1,2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), respectivement, (Buxton et al., 1988b; Coulibaly et al., 2020). En outre, le 1,4-benzoquinone (BQ) est un piègeur efficace pour éviter la formation du couple de radicaux (radical hydroperoxyde, HO_2^{\cdot} / anion radicalaire superoxyde, $\text{O}_2^{\cdot-}$) avec une constante de vitesse de ($k_{\text{BQ}, \text{HO}_2^{\cdot}/\text{O}_2^{\cdot-}} = 9,6 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), (An et al., 2010; Kamagate et al., 2018; Monteagudo et al., 2011). De plus, Bruyton et al., ont rapporté que l'EtOH et le BQ sont aussi considérés comme des piègeurs des radicaux H^{\cdot} avec une constante de vitesse de ($k_{\text{EtOH}, \text{H}^{\cdot}} = 1,7 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) et ($k_{\text{BQ}, \text{H}^{\cdot}} = 6,7 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), respectivement, (Buxton et al., 1988b).

Pour réaliser cette étude, l'éthanol (EtOH) et la 1,4-Benzoquinone (BQ) ont été ajoutés séparément à la solution de paracétamol à des concentrations de 200 mM et 10 mM, respectivement. Les traitements de couplage ont été réalisés avec les conditions opératoires citées dans le tableau IV. 3. Les résultats des effets de ces deux piègeurs de radicaux libres sur la dégradation du paracétamol sont illustrés dans la figure IV. 17. Les taux de dégradation en présence de EtOH et BQ ont été comparés avec ceux en absence de ces deux espèces (contrôle). Nous remarquons qu'en présence de EtOH ou du BQ, la dégradation du paracétamol diminue. Ces observations confirment que les radicaux $\cdot\text{OH}$, $\text{O}^{\cdot-}$, HO_2^{\cdot} , $\text{O}_2^{\cdot-}$ et H^{\cdot} jouent un rôle dans le mécanisme de dégradation du paracétamol. En revanche, la présence de piègeur (EtOH) inhibe fortement le taux de dégradation contrairement au piègeur (BQ) qui avait un effet d'inhibition moins important.

En comparaison avec le test contrôle, le taux de dégradation a chuté de 88 % à 36 % (en présence de l'EtOH) pour une durée de 15 min de traitement, soit une diminution de 54 %. Pour la même durée de traitement (15 min), le taux de dégradation de paracétamol est passé de 88 % (contrôle) à 72 % (en présence du BQ), soit une baisse de 17 %. Nous pouvons donc conclure que les radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\text{O}^{\cdot-}$ jouent un rôle plus important dans le mécanisme de dégradation du paracétamol que les radicaux HO_2^{\cdot} , $\text{O}_2^{\cdot-}$ et H^{\cdot} . Dans notre étude sur l'effet des piègeurs de radicaux (EtOH et BQ) pour le traitement des solutions de paracétamol par couplage « plasma-catalyse », aucune minéralisation n'a été observée en présence des inhibiteurs de radicaux. Ceci pourrait être expliqué par le fait de la présence des réactions compétitives au cours du traitement empêchant les radicaux de réagir avec intermédiaires de dégradation et de les minéraliser. Le même phénomène de la diminution de l'efficacité de traitement a été rapporté dans d'autres études sur la dégradation de la lévofloxacine par plasma non thermique (Gong et al., 2020), la dégradation oxydative des fluoroquinolones (J. Kim et al., 2020) et l'élimination électro-Fenton du clopyralide (Carboneras Contreras et al., 2019).

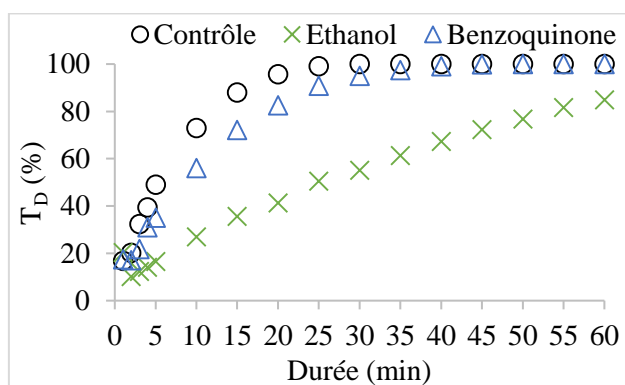


Figure IV. 17 : Effet des molécules piègeurs des radicaux hydroxyles sur le traitement de paracétamol

Une illustration de l'oxydation paracétamol avec plasma-catalyse par les radicaux oxydants a été suggérée et illustrée sur la figure IV. 18.

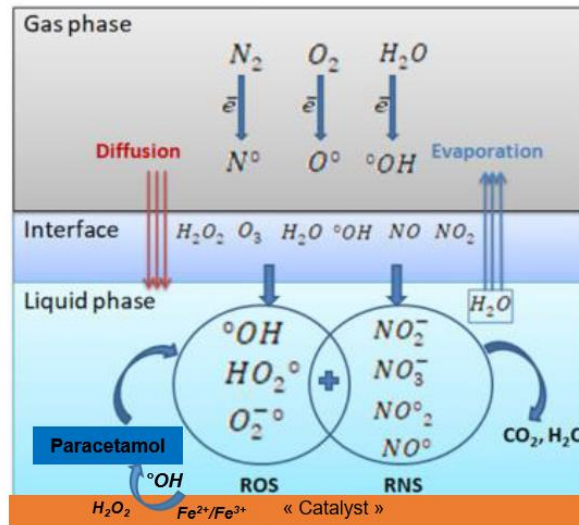


Figure IV. 18 : Illustration de l'oxydation du paracétamol en présence des espèces oxydantes ; photo tirée de (Karoui et al., 2022) et adaptée selon notre procédé de couplage plasma-catalyse

IV.6. CONCLUSION DU CHAPITRE IV

Dans ce chapitre, un réacteur plasma DBD tubulaire a été utilisé pour le traitement de paracétamol dans l'eau. L'influence de plusieurs paramètres opérationnels clés tels que la concentration initiale de paracétamol, le débit d'air et la fréquence sur les performances de traitement par couplage plasma-catalyse en termes d'efficacité de dégradation et de minéralisation de paracétamol a été étudiée. L'efficacité de dégradation et de minéralisation du paracétamol a augmenté avec l'augmentation des débits de gaz et a atteint une meilleure minéralisation à un débit d'air de 100 sccm. En résumé, le paracétamol dans l'eau ultrapure peut être efficacement éliminé par plasma-catalyse. Afin de se rapprocher des conditions réelles, des expériences de couplage plasma-catalyse ont également été menées avec la matrice d'eau de robinet. Une inhibition significative de la minéralisation du paracétamol a été observée après 60 min de traitement à cause de la présence de molécules inorganiques diminuant l'efficacité de traitement de polluant. En outre, les mécanismes de dégradation du paracétamol ont été discutés en étudiant l'effet des piègeurs de radicaux sur l'efficacité de traitement. Les résultats indiquent que les radicaux hydroxyles ($^{\circ}\text{OH}$) jouent un rôle plus important que le couple ($\text{HO}_2^{\circ}/\text{O}_2^{\circ-}$) dans la dégradation et la minéralisation du paracétamol. En conclusion, il a été démontré que le couplage plasma-catalyse est une méthode prometteuse pour l'élimination des résidus médicamenteux dans l'eau.

CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES

Le présent travail de thèse porte sur le développement d'un procédé de couplage du Plasma Non Thermique (PNT) avec catalyseur pour le traitement d'un produit pharmaceutique cible, le paracétamol, dans l'eau. La catalyse en phase hétérogène de type Fenton-like a été choisie pour ces couplages au PNT. L'effet synergétique de la décharge électrique en présence du catalyseur a été étudié afin d'améliorer la faible minéralisation du paracétamol par le procédé plasma seul.

Dans un premier temps, la vérification de l'efficacité et la répétabilité du traitement par plasma seul en utilisant le réacteur PNT de configuration multipointes-plan a été testée. Dans un second temps, une étude approfondie du traitement du paracétamol dans l'eau par plasma seul a été réalisée. L'efficacité des traitements a été évaluée en termes de taux de dégradation, de taux de minéralisation, de rendement énergétique et de quantité d'espèces réactives en phase aqueuse. Des tests de couplage du procédé plasma à la catalyse hétérogène (de type Fenton-like) ont été également étudiés. L'objectif du couplage plasma-catalyse était d'améliorer l'efficacité de traitement du paracétamol, surtout en termes de taux de minéralisation. Des catalyseurs à base de fer (III) supportés sur des fibres de verre ont été synthétisés et utilisés pour cette étude. Ensuite, une série d'expériences avec 60 min de traitement de paracétamol par couplage par plasma-catalyse a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires du traitement par plasma seul. Les résultats de couplage ont été comparés avec ceux effectués pour le traitement par plasma seul. Un volume de 40 mL d'une solution de paracétamol, préparée à 25 mg.L⁻¹ dans l'eau ultrapure a été utilisé. Le catalyseur a été immergé dans le liquide à traiter. Le liquide est mis au contact direct avec la décharge électrique qui est produite dans le réacteur plasma DBD de configuration multipointes-plan. Le traitement au plasma-catalyse a permis d'améliorer la cinétique de dégradation du paracétamol et d'atteindre un taux de minéralisation de 54 % après 60 minutes alors qu'avec le plasma seul, aucune minéralisation n'a été observée. Cette amélioration importante est due à l'effet synergétique du procédé Fenton-like en présence de la décharge électrique. Les effets synergétiques du couplage plasma-catalyse ont également amélioré le rendement énergétique du procédé d'un facteur de deux en comparaison avec le plasma seul.

Grâce aux analyses HPLC, 21 sous-produits de dégradation ont été détectés à différentes intensités de pics chromatographiques en fonction du type de traitement (plasma seul ou plasma-catalyse). Seulement deux produits ont été identifiés, à savoir l'hydroquinone et le 1,4-

benzoquinone. En se basant sur la présence de ces deux molécules, un mécanisme réactionnel de dégradation du paracétamol a pu être proposé. Les traitements par le procédé de PNT avec ou sans couplage au catalyseur, ont été également comparés en termes d'acidité, de conductivité et de concentrations en nitrates, nitrites, peroxyde d'hydrogène et d'ozone. Généralement, les traitements conduisent à une acidification des milieux avec une augmentation de la conductivité ainsi qu'une production des espèces réactives oxygénées.

La deuxième partie de l'étude a consisté au traitement de la solution de paracétamol par un réacteur plasma DBD tubulaire permettant le traitement d'un plus grand volume de liquide avec circulation de ce dernier. Dans un premier temps, des tests préliminaires ont été réalisés afin de déterminer le meilleur emplacement du catalyseur dans le réacteur plasma tubulaire, au contact direct avec la décharge électrique ou en post-décharge, en termes d'efficacité de traitement. La position du catalyseur au contact direct avec la décharge électrique a été sélectionnée. L'influence de plusieurs paramètres opératoires clés sur l'efficacité de traitement par plasma-catalyse a été également étudiée. Parmi ces paramètres étudiés : l'amplitude de la haute tension appliquée, sa fréquence, la composition et le débit de gaz de travail, la concentration initiale en polluant, le débit du liquide, la matrice de l'eau et le pH initial.

Les résultats ont montré que cette configuration améliore efficacement le traitement de paracétamol par couplage plasma-catalyse en comparaison avec le plasma seul. Une élimination complète du polluant a été obtenue au bout de 10 minutes seulement dans des conditions favorisant la présence de plus d'oxygène dans la composition de gaz. De plus, l'efficacité de traitement augmente avec l'augmentation des puissances injectées dans le système et donc avec l'augmentation de la fréquence et de la HT appliquée. Un taux de minéralisation de paracétamol de 70 % a été obtenu après 90 min de traitement au couplage sous air alors que 95 % a été atteint sous O₂/N₂ (80/20 sccm). En outre, un test de la stabilité et de la réutilisation du catalyseur a été effectué. Il a été montré qu'après quatre essais, dans les mêmes conditions opératoires, le catalyseur a une bonne stabilité de minéralisation. Le mécanisme de dégradation du paracétamol a été discuté en étudiant l'effet des piègeurs de radicaux, la contribution des espèces réactives et l'effet de différentes matrices d'eau sur l'efficacité de traitement de paracétamol. Les résultats indiquent que les radicaux $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$ et $\text{O}_2\cdot^-$ jouent un rôle important dans la dégradation et la minéralisation du paracétamol. Afin de se rapprocher des conditions réelles, des expériences de couplage plasma-catalyse ont également été menées dans d'autres matrices d'eau de robinet. Une inhibition significative de la minéralisation du paracétamol a été observée sous air sec par rapport à la minéralisation du paracétamol dans l'eau ultrapure après

60 min de traitement. Cela a montré que la présence de molécules organiques et inorganiques dans l'eau de robinet diminue l'efficacité de traitement de polluant.

Bien que les tests réalisés avec le réacteur plasma DBD tubulaire donnent des résultats prometteurs en termes de taux de dégradation et de minéralisation de paracétamol, des possibilités de développement des traitements avec cette configuration de réacteur, avec ou sans couplage au catalyseur, et des perspectives futures pourraient être envisagées :

- Réaliser des tests de traitement avec ou sans couplage en utilisant l'alimentation en régime impulsionnel afin d'améliorer davantage les rendements énergétiques
- Une étude approfondie qui pourrait être consacrée sur d'autres méthodes de synthèse et de caractérisation des catalyseurs afin de comprendre plus les mécanismes réactionnels impliqués et ainsi la synergie du couplage plasma au catalyseur
- Réalisation des traitements d'autres molécules plus complexes ou d'un mélange de plusieurs molécules pharmaceutiques voir d'autres types de polluants organiques afin de vérifier l'efficacité d'appliquer ce procédé à grande échelle
- La mise en place d'un banc expérimental à l'échelle pilote afin de traiter efficacement un plus grand volume de solutions synthétiques, voire d'effluents réels.

Le travail réalisé au cours de cette thèse a permis d'obtenir des résultats promoteurs en termes d'efficacité de traitement d'une molécule pharmaceutique par le procédé PNT et de vérifier l'effet synergétique de couplage au catalyseur.

ANNEXE (A)

Les produits chimiques utilisés dans ce travail sont énumérés dans le Tableau A.1. Il s'agit principalement du composé polluant modèle, de réactifs pour diverses applications, d'acide et de base pour ajuster le pH des solutions. Ces réactifs sont tous de qualité analytique et ils ont été utilisés directement sans purification préalable. Le paracétamol est la molécule cible étudiée dans le présent travail. L'oxyde d'aluminium et l'acide nitrique ont été utilisés pour la préparation de la solution de washcoat (couche liante entre le catalyseur et le support). D'autre part, les nitrates de fer nonahydraté servant de précurseur ont été utilisés dans la préparation des catalyseurs déposés sur les fibres de verre. L'hydroxyde de sodium et l'acide sulfurique ont été utilisés comme réactifs pour ajuster le pH des solutions. En outre, le phosphate de sodium monobasique monohydraté, l'acide orthophosphorique, l'acétonitrile, et le méthanol ont été utilisés pour la préparation des phases mobiles pour les analyses chromatographiques HPLC. Les molécules mentionnées (bicarbonates de sodium jusqu'au l'acétamide) ont été utilisées dans l'identification des sous-produits de dégradation du paracétamol par HPLC. Finalement, le peroxyde d'hydrogène a été utilisé dans les tests du procédé Fenton-like comme source de radicaux $\cdot\text{OH}$.

Tableau A. 1 : produits chimiques utilisés dans ce travail de thèse

| Produit/Référence | Formule chimique | Pureté (%) | Fournisseur | Référence |
|---|--|------------|----------------|--------------------|
| Acétaminophène (paracétamol) | C ₈ H ₉ NO ₂ | ≥ 99 | Sigma Aldrich® | A7085-100G |
| Nano-poudre d'oxyde d'aluminium (13 nm de granulométrie primaire) | Al ₂ O ₃ | 99,8 | | 718475-100G |
| Nitrate de fer nonahydraté | Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O | ≥ 99,95 | | 254223-50G |
| Phosphate de sodium monobasique monohydrate | H ₂ NaO ₄ P | ≥ 98 | | S9638-500G |
| Acide orthophosphorique | H ₃ PO ₄ | 85 | | 201140010 |
| Bicarbonate de sodium | CHNaO ₃ | ≥ 99,7 | | 31437-500G |
| Carbonate de sodium | CNa ₂ O ₃ | ≥ 99,8 | | |
| Hydroquinone | C ₆ H ₄ (OH) ₂ | ≥ 99 | | |
| Acide maléique | C ₄ H ₄ O ₄ | | | |
| Acide oxalique anhydre | C ₂ H ₂ O ₄ | | | |
| 1,4 benzoquinone | C ₆ H ₄ O ₂ | - | | |
| 4-nitrophenol | C ₆ H ₅ NO ₃ | | | |
| Acétamide | C ₂ H ₅ NO | | | |
| Acide nitrique | HNO ₃ | 70 | | Fisher Scientific® |
| Méthanol (LC/MS gradient) | CH ₄ O | | M/4062/17 | |
| Acétonitrile (LC/MS gradient) | C ₂ H ₃ N | - | A955-212 | |
| Hydroxyde de sodium | NaOH | ≥ 97 | S/4880/50 | |
| Acide sulfurique | H ₂ SO ₄ | - | | |
| Peroxyde d'hydrogène | H ₂ O ₂ | 30 w/w | Chem-Lab® | |

ANNEXE (B)

B. CHOIX DU SUPPORT DE CATALYSEUR

L'objectif de cette étude est de choisir le support approprié pour le dépôt de notre catalyseur de fer (III) afin de réaliser des tests de couplage plasma-catalyse. Pour ce faire, trois différents supports ont été testés à savoir (les carbones activés granulés, les tissus des fibres de carbone activé et les tissus de fibre de verre). Les résultats des tests obtenus avec les trois supports seront discutés dans les sections suivantes.

B.1. Carbones actifs granulaires (CAG)

Les premiers essais ont été réalisés au couplage plasma avec des carbones actifs granulaires (CAG). Il s'agit des CAG commerciaux provenant de chez Pica[®]. Les CAG ont été imprégnés, à l'oxyde de fer, et caractérisés au laboratoire ICMN (CNRS/ Université d'Orléans). Dans cette étude, les CAG imprégnés au fer ont été appelés « Fe-L27 ». La porosité des CAG a été déterminée par adsorption/désorption de N₂. L'évaluation de la surface spécifique (quantité des mésopores/macropores) a été réalisée par porosimétrie au mercure. Les résultats de la porosité et des surfaces spécifiques sont présentés dans le tableau B. 1. La quantification des groupements acides-basiques-carboxyliques-phénoliques-lactone en surface a été effectuée par titration de Boehm. Finalement le pH_{pzc} a été déterminé par la méthode de Sontheimer (Boehm, 1966; de Oliveira et al., 2011; Ferro-García et al., 1998). Ces résultats sont présentés dans le tableau B. 2. Le CAG imprégné au fer (Fe-L27) présente de grande surface spécifique (1127 m².g⁻¹) et une grande porosité lui permettant d'être utile pour des tests de couplage au plasma pour le traitement de paracétamol dans l'eau.

Tableau B. 1 : Propriétés texturales de CAG dopé ou non au fer, déterminées par la méthode d'adsorption-désorption du N₂

| | Volume des micropores (cm ³ .g ⁻¹) | Longueur des pores (Å) | Surface extérieure (m ² .g ⁻¹) | Surface des micropores (m ² .g ⁻¹) | Surface totale (m ² .g ⁻¹) |
|----------------------------------|---|------------------------|---|---|---|
| Avant imprégnation au fer | | | | | |
| L27 | 0,57 | 18,5 | 444 | 616 | 1060 |
| Après imprégnation au fer | | | | | |
| Fe-L27 | 0,50 | 26,4 | 748 | 379 | 1127 |

Tableau B. 2 : Propriétés chimiques du CAG non imprégné au fer

| | Groupes carboxyliques (meq.g ⁻¹) | Groupes phénoliques (meq.g ⁻¹) | Groupes Lactone (meq.g ⁻¹) | Groupes acides total | Groupes basiques total | pH _{pzc} |
|------------|--|--|--|----------------------|------------------------|-------------------|
| L27 | 0,81 | 0,30 | 0,46 | 1,57 | 0,18 | 3,0 |

Ainsi, le Fe-L27 a été utilisé pour faire des premiers essais de couplage plasma-CAG. Dans un premier temps, un test d'adsorption a été effectué afin d'évaluer la capacité d'adsorption de CAG de paracétamol en absence de la décharge plasma. Pour ce faire, 40 mg de CAG a été immergé dans 40 mL de solution de paracétamol (préparée à 25 mg.L⁻¹ dans l'eau ultrapure) pendant 60 minutes. La figure B. 1, montre que le CAG, Fe-L27, ne contribue à aucune élimination du polluant après 60 minutes de contact. Une modification d'allure du spectre de la solution de paracétamol en contact avec Fe-L27 à la longueur d'onde (215 nm), ceci peut être expliqué par le relargage des groupes fonctionnels du CAG (tableau III. 3) traduite par une baisse du pH de la solution de paracétamol de 6,5 à 4,9. A la fin de traitement, des analyses de la teneur en carbone organique total ont été également réalisées grâce au COT-mètre TOC-LCSH/CSN Shimadzu[®], les résultats obtenus montrent qu'aucune minéralisation n'a été remarqué.

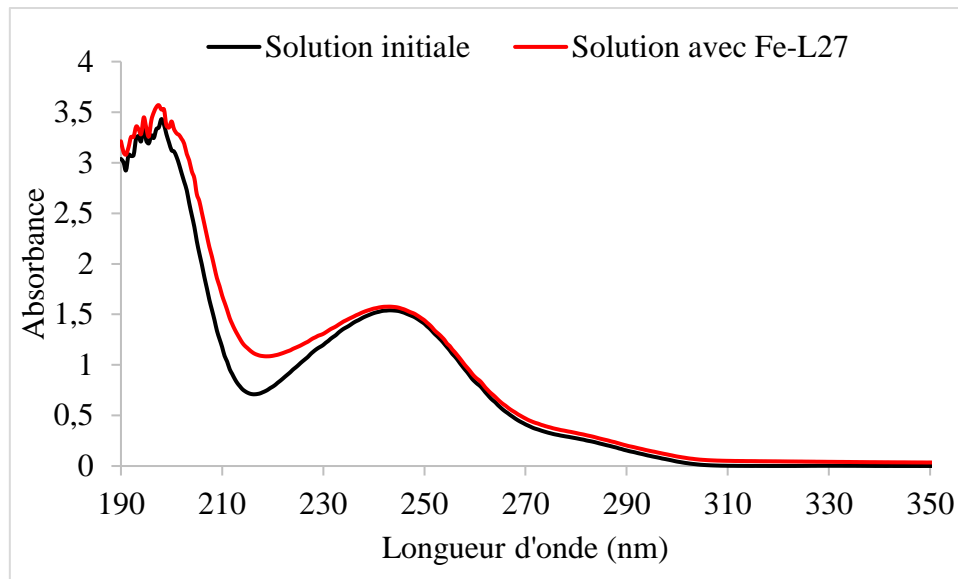


Figure B. 1 : Spectres d'absorption de la solution de paracétamol avant et après contact avec le CAG Fe-L27 ($[Paracétamol]_0 = 25 \text{ mg.L}^{-1}$, $V = 40 \text{ mL}$, $m_{CAG} = 40 \text{ mg}$; $t = 60 \text{ min}$)

Dans un second temps, des tests de couplage de plasma avec CAG (Fe-L27). Le tableau B. 3, présente les conditions opératoires des traitements de couplage comparés au traitement par plasma seul dans les mêmes conditions. Dans cette partie, nous avons choisi de présenter seulement les résultats de traitement sous Argon/O₂ car avec cette composition de gaz, nous avons une stabilité de la décharge électrique tout au long de la durée de traitement (60 min) contrairement au tests sous air sec.

Tableau B. 3 : Paramètres expérimentaux du traitement par plasma/CAG

| 1) Couplage | 2) Plasma |
|--|-----------------------|
| Réacteur multipointes-plan (mode statique) | |
| Alimentation alternative (Trek 20/20) | |
| Masse (FeL27) = 40 mg | / |
| Volume du liquide traité = 40 mL | |
| Temps du traitement = 15, 30, 45 & 60 min | |
| d_{électrodes-liquide} = 5 mm | |
| Composition & débit du gaz : Argon/O₂ = 90/10 sccm | |
| HT = ± 4,20 kV | HT = ± 4,50 kV |
| Fréquence= 500 Hz | |

D'après les résultats obtenus lors du traitement avec le couplage (plasma-CAG), il a été constaté que le Fe-L27 utilisé n'a pas beaucoup d'avantage en terme de puissances dissipées dans le procédé de couplage en comparaison avec le procédé plasma seul (tableau B.4). Le plus grand effet observé porte sur le taux de minéralisation qui passe de 1,65 % à 29,31 et de 10,03 % à 41,14 % après 30 et 60 minutes, avec plasma seul et plasma-CAG, respectivement (tableau III.6). Nous pouvons expliquer cette amélioration de taux de minéralisation par la consommation du peroxyde d'hydrogène en présence du CAG dans le procédé Fenton-like, générant ainsi plus de radicaux hydroxyles responsables à la dégradation de paracétamol et à la minéralisation des sous-produits formés. Il est à noter que les concentrations en polluant mesurées par spectrophotométrie UV/Visible peuvent être surestimées à cause de différentes espèces absorbant à des longueurs d'ondes proches de celle du paracétamol et donc la présentation des résultats des taux de dégradation ou de rendements énergétiques ne sera pas précises.

Tableau B.4 : Valeurs des puissances temporelles lors des traitements de couplage comparées au procédé de plasma seul

| | 1) Couplage | | | | | 2) Plasma | | | | |
|----------------------------|-------------|------|------|-----|------|-----------|------|------|------|------|
| Temps (min) | 0 | 15 | 30 | 45 | 60 | 0 | 15 | 30 | 45 | 60 |
| Taux de minéralisation (%) | / | / | 29,3 | / | 41,1 | / | / | 1,7 | / | 10 |
| Taux de conversion (%) | / | 56,5 | 80,5 | 96 | 96,7 | / | 48,4 | 66,3 | 94,7 | 99,8 |
| RE (g.kWh ⁻¹) | / | 3,2 | 2,3 | 1,8 | 1,4 | / | 2,7 | 1,8 | 1,7 | 1,4 |

B.2. Tissus de carbones actifs

Afin de résoudre le problème de la perturbation de la décharge plasma sous air sec en présence du CAG (Fe-L27), nous avons privilégié un autre type de support catalytique. Il s'agit de carbone actif en tissu (TCA). Pour cela, deux types de carbones actifs en tissu (MRV1000 et KIP1200) de chez DACARB® ont été utilisés. Le tissu de carbone activé (MRV1000) est un matériau hydrophile, fabriqué à base de viscose à haute température et en présence de vapeur d'eau. D'autre part, le KIP1200 est un tissu de carbone activé hydrophobe, fabriqué à base de résine phénolique à haute température et en présence de vapeur d'eau. Les deux types de TCA

présentent différentes surfaces spécifiques, volume poreux et volume mésoporeux comme indiqué sur le tableau B. 5.

Tableau B. 5 : Propriétés texturales des TCA de chez DACARB®

| | MRV1000 | KIP1200 |
|---|-----------------------------|-----------------------------|
| Epaisseur (mm) | 0,5 – 0,6 | 0,5 – 0,6 |
| Grammage (g.m²) | 120 | 90 |
| Surface spécifique (cm².g⁻¹) | 1000 minimum | 1200 minimum |
| Volume poreux (cm³.g⁻¹) | 0,6 | 0,8 |
| Volume microporeux (%) | 90 % du volume poreux total | 30 % du volume poreux total |

Avant tout traitement, les TCA ont été découpés en forme circulaire de 110 mm de diamètre puis lavés avec de l'eau distillée jusqu'à élimination totale du carbone organique total et finalement séchés à l'étuve à 120 °C pendant 12 h. Le suivi de la concentration en carbone organique total a été réalisé grâce au COT-mètre TOC-L_{CSH}/CSN de chez Shimadzu®. Cette étape de prétraitement des tissus de de carbone activé était nécessaire car en contact avec la solution de paracétamol, les résultats du COT peuvent être interféré à cause du relargage du carbone par ces matériaux. Des tests d'adsorption du paracétamol par les deux types de TCA, en absence de la décharge plasma, ont été effectués afin de vérifier si les matériaux possèdent des propriétés d'adsorption. Chaque tissu de carbone activé a été immergé dans 40 mL de solution de paracétamol, préparée à 25 mg.L⁻¹ dans l'eau ultrapure, pendant 30 minutes. Les analyses par spectrophotométrie UV/Visible ont montré une élimination complète du paracétamol avec les deux types de TCA (MRV1000 et KIP1200) après seulement 30 minutes de contact (figure B. 2). Les deux matériaux possèdent donc de fortes capacité d'adsorption en raison de leur grande surface spécifique et de leur grand volume poreux.

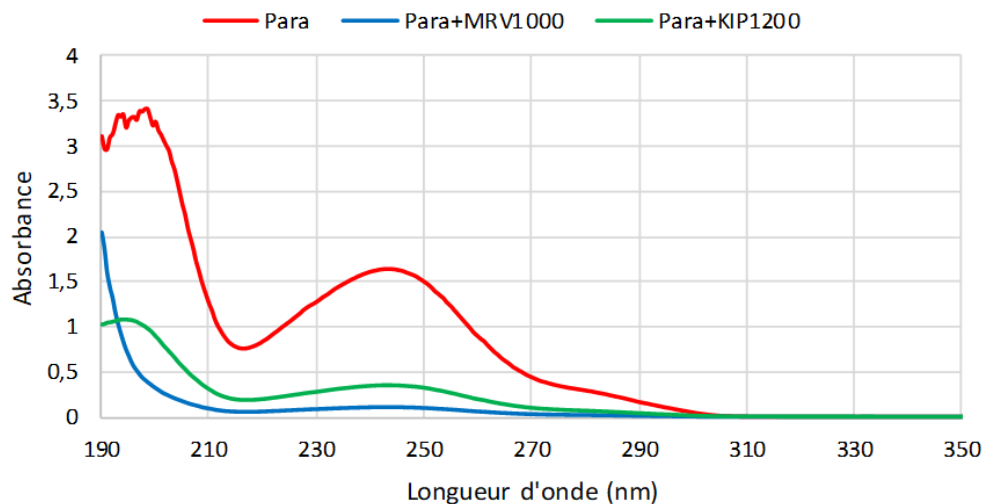


Figure B. 2 : Spectres d'absorption de paracétamol avant et après adsorption avec les deux tissus de carbone activé (MRV1000 et KIP1200)

Le tableau B.6, présente les valeurs des taux de minéralisation des tests d'adsorption pour les matériaux MRV1000 et KIP1200. Ces deux types de TCA présente une grande capacité d'adsorption dépassant les 73 %. Le MRV1000, quant à lui, présente un taux d'adsorption de 90,93 % grâce à son volume mésoporeux présentant 90 % du volume total du matériau et aussi parce que c'est un matériau hydrophile. Cependant, il n'y a pas d'intérêt d'utiliser ces deux matériaux, comme support de catalyseur pour les tests de couplage plasma-catalyse, car l'objectif de notre étude est la dégradation et la minéralisation du polluant à la place de son transfert de la matrice liquide vers la matrice solide.

Tableau B. 6 : Taux de minéralisation des tests d'adsorption

| | TC (mg.L ⁻¹) | IC (mg.L ⁻¹) | TOC (mg.L ⁻¹) | Taux de minéralisation (%) |
|--------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|----------------------------------|
| Paracétamol | 15,78 | 0,23 | 15,55 | / |
| MRV1000 | 2,26 | 0,85 | 1,41 | 90,93 |
| KIP1200 | 5,22 | 1,11 | 4,11 | 73,56 |

ANNEXE (C)

Après avoir vérifié l'efficacité de traitement du paracétamol sous air et avec une composition de gaz riche en oxygène, des tests ont été étudiés avec une composition de gaz contenant de l'argon, à différentes proportions, dans les conditions expérimentales suivantes : (25 mg.L⁻¹ de concentration, HT de ±15 kV, fréquence de 1 kHz, débit du gaz (O₂/Argon : 80/20 et O₂/Argon : 20/80), débit du liquide de 150 mL.min⁻¹ et une durée de traitement de 60 min). La comparaison des performances du procédé plasma-catalyse obtenues avec la matrice de l'eau de robinet et de l'eau ultrapure en termes de taux de dégradation, de minéralisation et de rendements énergétiques sont présentés dans la figure C1. a, b et c, respectivement. Le traitement avec le gaz O₂/Argon (80/20) a fortement amélioré le taux de minéralisation jusqu'à 78 %, en raison de présence de plus d'oxygène, avec une élimination totale du paracétamol au bout de 15 min de traitement par plasma-

catalyse. Un meilleur RE de 3,7 g/kWh a été obtenu sous O₂/Argon (80/20) en début de traitement du paracétamol par le procédé de couplage plasma-catalyse.

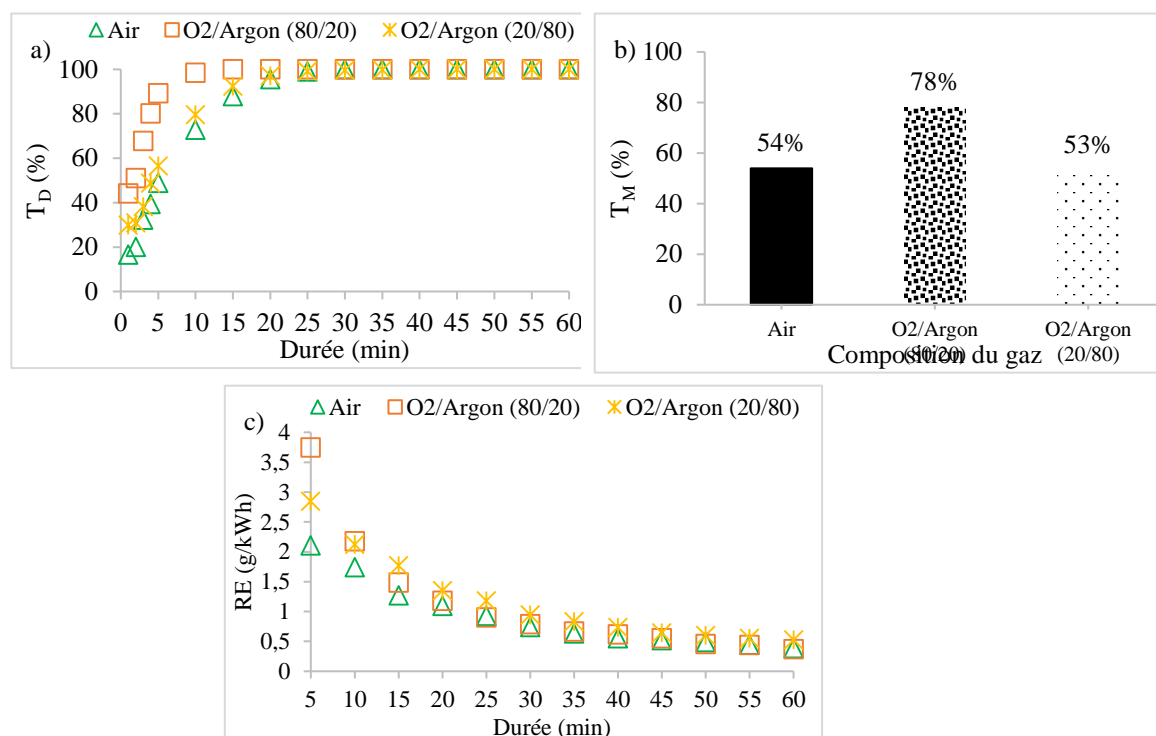


Figure C. 1 : Effet de la composition du gaz sur le traitement du paracétamol par plasma-catalyse sur le a) taux de dégradation et b) taux de minéralisation et c) rendement énergétique

ANNEXE (D)

L'efficacité du traitement du paracétamol avec différentes matrices d'eau (l'eau ultrapure et l'eau de robinet) a été réalisée dans les conditions expérimentales suivantes : (25 mg.L⁻¹ de concentration, HT de ± 15 kV, fréquence de 1 kHz, débit du gaz (O₂/N₂ : 80/20), débit du liquide de 150 mL.min⁻¹ et une durée de traitement de 60 min). La comparaison des performances du procédé plasma-catalyse obtenues avec la matrice de l'eau de robinet et de l'eau ultrapure en termes de taux de dégradation, de minéralisation et de rendements énergétiques sont présentés dans la figure D1. a, b et c, respectivement. Le traitement avec le gaz O₂/N₂ (80/20) a fortement amélioré le taux de minéralisation avec l'eau de robinet jusqu'à 54%. Une meilleure minéralisation de 86% a été obtenue sous air sec. Les taux de dégradation du paracétamol et les rendements énergétiques ont été identiques pour les deux matrices du liquide.

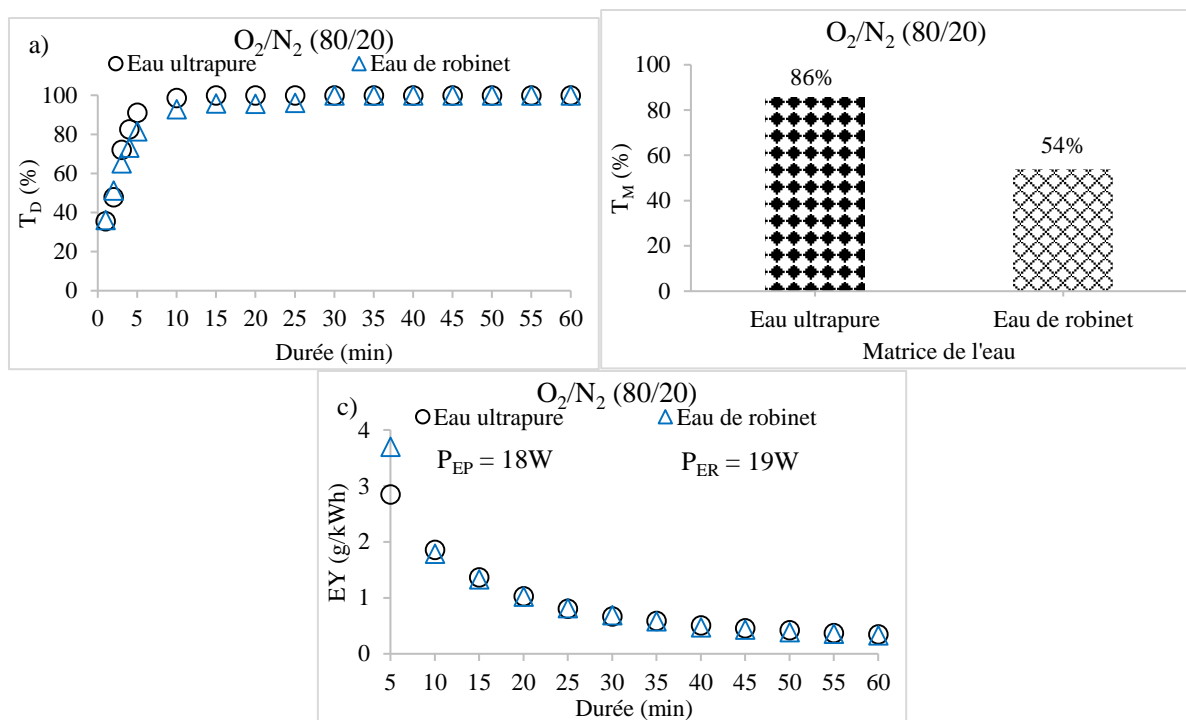


Figure D. 1 : Effet de la matrice de l'eau sur le traitement de paracétamol par couplage sous O_2/N_2 (80/20) a) taux de dégradation, b) taux de minéralisation et c) rendement énergétique

ANNEXE (E)

Afin de comprendre l'effet de la présence des piègeurs de radicaux sur l'efficacité de traitement, des mesures de H_2O_2 , O_3 , des nitrites et des nitrates en phase aqueuse ont été réalisées. La figure IV. 19.a, présente l'évolution des concentrations de O_3 et H_2O_2 en phase liquide en présence de l'EtOH et du BQ. Il a été remarqué que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène sont formés à des quantités plus importantes en présence de l'EtOH qu'en présence du benzoquinone. Ce phénomène est dû à la recombinaison des radicaux $\cdot OH$ pour former H_2O_2 . Les faibles concentrations de O_3 et H_2O_2 en présence du benzoquinone s'expliquent par le fait de la décomposition de H_2O_2 pour produire des radicaux $\cdot OH$ d'une part, et d'autre part, les réactions entre O_3 et H_2O_2 pour produire des radicaux $HO_2\cdot$ et $O_2\cdot^-$.

La figure C, présente les concentrations des nitrates en présence des piègeurs de radicaux. Il est à noter que les mesures des nitrites en phase aqueuse ont été inférieures au seuil de détection ($< 0,03 \text{ mg.L}^{-1}$). Les faibles concentrations des nitrites peuvent être expliquées par la consommation des O_3 et H_2O_2 pour produire des nitrates d'où la faible concentration de ces deux espèces en présence du benzoquinone et la détection des nitrates à des fortes concentrations.

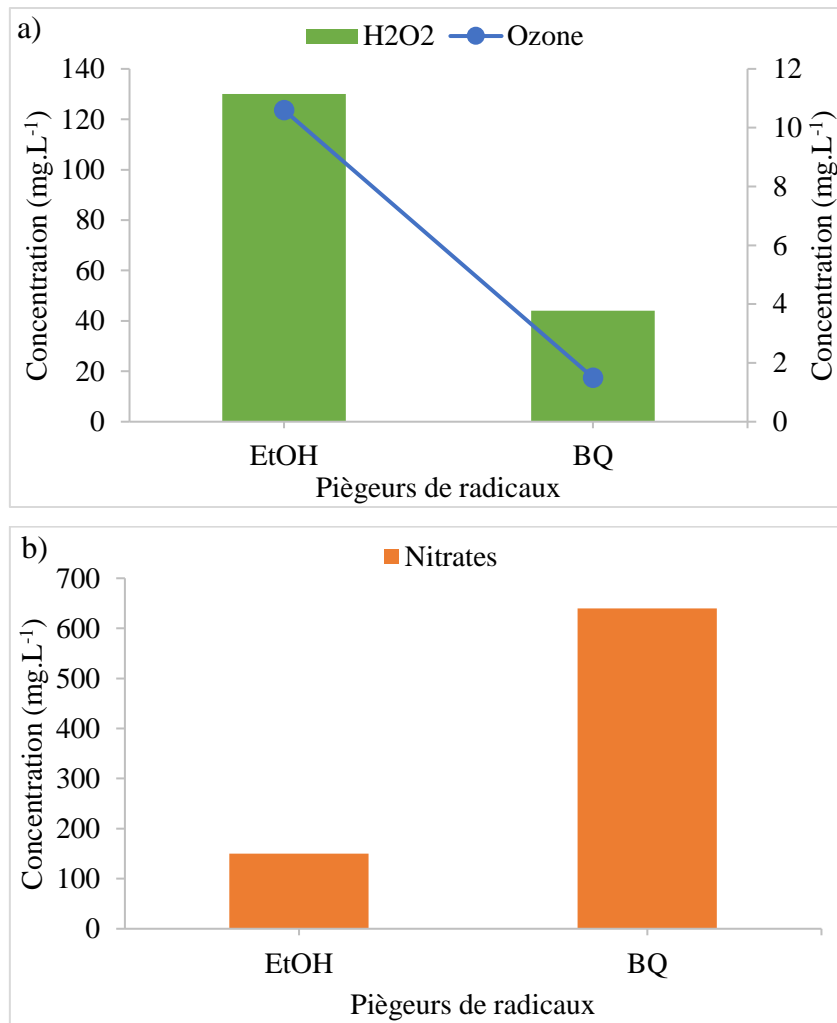


Figure E. 1 : a) Concentration du peroxyde d'hydrogène et de l'ozone ; b) Concentrations des nitrates en présence des piègers de radicaux

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Adewuyi, Y. G. (2005). Sonochemistry in Environmental Remediation. 1. Combinative and Hybrid Sonophotocatalytic Oxidation Processes for the Treatment of Pollutants in Water. *Environmental Science & Technology*, 39(10), 3409-3420. <https://doi.org/10.1021/es049138y>
2. Aggelopoulos, C. A., Gkelios, A., Klapa, M. I., Kaltsonoudis, C., Svarnas, P., & Tsakiroglou, C. D. (2016). Parametric analysis of the operation of a non-thermal plasma reactor for the remediation of NAPL-polluted soils. *Chemical Engineering Journal*, 301, 353-361. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.017>
3. Akhter, S., Basirun, W. J., Alias, Y., Johan, M. R., Bagheri, S., Shalauddin, Md., Ladan, M., & Anuar, N. S. (2018). Enhanced amperometric detection of paracetamol by immobilized cobalt ion on functionalized MWCNTs—Chitosan thin film. *Analytical Biochemistry*, 551, 29-36. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2018.05.004>
4. Akmehmet Balcioglu, I., & Ötker, M. (2003). Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes. *Chemosphere*, 50(1), 85-95. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00534-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00534-9)
5. Aldashkurova, G. B., Mironenko, A. V., Mansurov, Z. A., Shikina, N. V., Yashnik, S. A., Kuznetsov, V. V., & Ismagilov, Z. R. (2013). Synthesis gas production on glass cloth catalysts modified by Ni and Co oxides. *Journal of Energy Chemistry*, 22(5), 811-818. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(13\)60108-4](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(13)60108-4)
6. Almansba, A., Kane, A., Nasrallah, N., Maachi, R., Lamaa, L., Peruchon, L., Brochier, C., Béchohra, I., Amrane, A., & Assadi, A. A. (2021). Innovative photocatalytic luminous textiles optimized towards water treatment: Performance evaluation of photoreactors. *Chemical Engineering Journal*, 416, 129195. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129195>
7. Almeida, L. C., Garcia-Segura, S., Bocchi, N., & Brillas, E. (2011). Solar photoelectro-Fenton degradation of paracetamol using a flow plant with a Pt/air-diffusion cell coupled with a compound parabolic collector: Process optimization by response surface methodology. *Applied Catalysis B: Environmental*, 103(1-2), 21-30. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.01.003>
8. Alshamsi, F. A., Albadwawi, A. S., Alnuaimi, M. M., Rauf, M. A., & Ashraf, S. S. (2007). Comparative efficiencies of the degradation of Crystal Violet using UV/hydrogen peroxide and Fenton's reagent. *Dyes and Pigments*, 74(2), 283-287. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.02.016>
9. An, T., Yang, H., Song, W., Li, G., Luo, H., & Cooper, W. J. (2010). Mechanistic Considerations for the Advanced Oxidation Treatment of Fluoroquinolone Pharmaceutical Compounds using TiO₂ Heterogeneous Catalysis. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(7), 2569-2575. <https://doi.org/10.1021/jp911349y>
10. Andreozzi, R., Caprio, Insola, & Marotta. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53(1), 51-59. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00102-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00102-9)
11. Andreozzi, R., Caprio, V., Marotta, R., & Vogna, D. (2003). Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system. *Water Research*, 37(5), 993-1004. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00460-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00460-8)
12. Arredondo Valdez, H. C., García Jiménez, G., Gutiérrez Granados, S., & Ponce de León, C. (2012). Degradation of paracetamol by advanced oxidation processes using modified reticulated vitreous carbon electrodes with TiO₂ and CuO/TiO₂/Al₂O₃. *Chemosphere*, 89(10), 1195-1201. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.07.020>
13. Augusto, T. de M., Chagas, P., Sangiorgio, D. L., Mac Leod, T. C. de O., Oliveira, L. C. A., & Castro, C. S. de. (2018). Iron ore tailings as catalysts for oxidation of the drug paracetamol and dyes by heterogeneous Fenton. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(5), 6545-6553. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.09.052>
14. Baig, S., & Mouchet, P. (2010). *Oxydation et réduction appliquées au traitement de l'eau*. Techniques de l'Ingénieur. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/environnement-securite-th5/procedes-de-traitement-des-eaux-potables->

industrielles-et-urbaines-42318210/oxydation-et-reduction-appliquees-au-traitement-de-l-eau-w2702/

15. Baloul, Y., Aubry, O., Rabat, H., Colas, C., Maunit, B., & Hong, D. (2017a). Paracetamol degradation in aqueous solution by non-thermal plasma. *The European Physical Journal Applied Physics*, 79(3), 30802. <https://doi.org/10.1051/epjap/2017160472>
16. Balzhinimaev, B. S., Paukshtis, E. A., Vanag, S. V., Suknev, A. P., & Zagoruiko, A. N. (2010). Glass-fiber catalysts: Novel oxidation catalysts, catalytic technologies for environmental protection. *Catalysis Today*, 151(1-2), 195-199. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.01.011>
17. Banaschik, R., Jablonowski, H., Bednarski, P. J., & Kolb, J. F. (2018a). Degradation and intermediates of diclofenac as instructive example for decomposition of recalcitrant pharmaceuticals by hydroxyl radicals generated with pulsed corona plasma in water. *Journal of Hazardous Materials*, 342, 651-660. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.08.058>
18. Basavaraju, M., Mahamood, S., Vittal, H., & Shrihari, S. (2011). *A novel catalytic route to degrade paracetamol by Fenton process. I*(1).
19. Ben, Y., Hu, M., Zhang, X., Wu, S., Wong, M. H., Wang, M., Andrews, C. B., & Zheng, C. (2020). Efficient detection and assessment of human exposure to trace antibiotic residues in drinking water. *Water Research*, 175, 115699. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115699>
20. Benssassi, M. E., Mammeri, L., Talbi, K., Lekikot, B., Sehili, T., Santaballa, J. A., & Canle, M. (2021a). Removal of paracetamol in the presence of iron(III) complexes of glutamic and lactic acid in aqueous solution under NUV irradiation. *Separation and Purification Technology*, 261, 118195. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118195>
21. Boehm, H. P. (1966). Chemical Identification of Surface Groups. In *Advances in Catalysis* (Vol. 16, p. 179-274). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60354-5](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60354-5)
22. Bogaerts, A., Neyts, E., Gijbels, R., & van der Mullen, J. (2002). Gas discharge plasmas and their applications. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57(4), 609-658. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00406-2](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00406-2)
23. Braun, D., Kuchler, U., & Pietsch, G. (1991). Microdischarges in air-fed ozonizers. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 24(4), 564-572. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/24/4/007>
24. Brillas, E. (2022). Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and their combined treatments for the removal of insecticides from waters and soils. A review. *Separation and Purification Technology*, 284, 120290. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120290>
25. Brillas, E., & Garcia-Segura, S. (2020). Benchmarking recent advances and innovative technology approaches of Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and related processes: A review on the relevance of phenol as model molecule. *Separation and Purification Technology*, 237, 116337. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116337>
26. Brillas, E., Sirés, I., Arias, C., Cabot, P. L., Centellas, F., Rodríguez, R. M., & Garrido, J. A. (2005). Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. *Chemosphere*, 58(4), 399-406. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.09.028>
27. Brisset, J.-L., Moussa, D., Doubla, A., Hnatiuc, E., Hnatiuc, B., Kamgang Youbi, G., Herry, J.-M., Naïtali, M., & Bellon-Fontaine, M.-N. (2008). Chemical Reactivity of Discharges and Temporal Post-Discharges in Plasma Treatment of Aqueous Media: Examples of Gliding Discharge Treated Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(16), 5761-5781. <https://doi.org/10.1021/ie701759y>
28. Bruggeman, P. J., Kushner, M. J., Locke, B. R., Gardeniers, J. G. E., Graham, W. G., Graves, D. B., Hofman-Caris, R. C. H. M., Maric, D., Reid, J. P., Ceriani, E., Fernandez Rivas, D., Foster, J. E., Garrick, S. C., Gorbanev, Y., Hamaguchi, S., Iza, F., Jablonowski, H., Klimova, E., Kolb, J., ... Zvereva, G. (2016). Plasma-liquid interactions: A review and roadmap. *Plasma Sources Science and Technology*, 25(5), 053002. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/25/5/053002>
29. Bruggeman, P., RIBEŽL, E., Maslani, A., Degroote, J., Malešević, A., Rego, R., Vierendeels, J., & Leys, C. (2008). Characteristics of atmospheric pressure air discharges with a liquid cathode and a metal anode. *Plasma Sources Science and Technology*, 17(2), 025012. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/17/2/025012>

30. Bundschuh, M., & Schulz, R. (2011). Ozonation of secondary treated wastewater reduces ecotoxicity to *Gammarus fossarum* (Crustacea; Amphipoda): Are loads of (micro)pollutants responsible? *Water Research*, 45(13), 3999-4007. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.05.007>
31. Burlica, R., Kirkpatrick, M. J., & Locke, B. R. (2006). Formation of reactive species in gliding arc discharges with liquid water. *Journal of Electrostatics*, 64(1), 35-43. <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2004.12.007>
32. Burlica, R., Shih, K.-Y., & Locke, B. R. (2010). *Formation of H₂ and H₂O₂ in a Water-Spray Gliding Arc Nonthermal Plasma Reactor*.
33. Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., & Ross, A. B. (1988a). Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ in Aqueous Solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17(2), 513-886. <https://doi.org/10.1063/1.555805>
34. Canonica, S., Kohn, T., Mac, M., Real, F. J., Wirz, J., & von Gunten, U. (2005). Photosensitizer Method to Determine Rate Constants for the Reaction of Carbonate Radical with Organic Compounds. *Environmental Science & Technology*, 39(23), 9182-9188. <https://doi.org/10.1021/es051236b>
35. Carboneras Contreras, M. B., Fourcade, F., Assadi, A., Amrane, A., & Fernandez-Morales, F. J. (2019). Electro Fenton removal of clopyralid in soil washing effluents. *Chemosphere*, 237, 124447. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124447>
36. Carrasco-Díaz, M. R., Castillejos-López, E., Cerpa-Naranjo, A., & Rojas-Cervantes, M. L. (2017). On the textural and crystalline properties of Fe-carbon xerogels. Application as Fenton-like catalysts in the oxidation of paracetamol by H₂O₂. *Microporous and Mesoporous Materials*, 237, 282-293. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.09.035>
37. Chen, G., Zhou, M., Chen, S., & Chen, W. (2009). The different effects of oxygen and air DBD plasma byproducts on the degradation of methyl violet 5BN. *Journal of Hazardous Materials*, 172(2-3), 786-791. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.067>
38. Choi, H., Lim, H.-N., Kim, J., Hwang, T.-M., & Kang, J.-W. (2002). Transport characteristics of gas phase ozone in unsaturated porous media for in-situ chemical oxidation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 57(1-2), 81-98. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(01\)00219-4](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(01)00219-4)
39. Coulibaly, G. N., Rtimi, S., Assadi, A. A., & Hanna, K. (2020). Nano-sized iron oxides supported on polyester textile to remove fluoroquinolones in hospital wastewater. *Environmental Science: Nano*, 7(7), 2156-2165. <https://doi.org/10.1039/D0EN00261E>
40. Czapka, T. (2017). Decolorization of methylene blue in aqueous medium using dielectric barrier discharge plasma reactor. *PRZEGLĄD ELEKTROTECHNICZNY*, 1(8), 190-193. <https://doi.org/10.15199/48.2017.08.48>
41. Dai, G., Wang, B., Huang, J., Dong, R., Deng, S., & Yu, G. (2015). Occurrence and source apportionment of pharmaceuticals and personal care products in the Beiyun River of Beijing, China. *Chemosphere*, 119, 1033-1039. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.08.056>
42. De Baat, M. L., Van der Oost, R., Van der Lee, G. H., Wieringa, N., Hamers, T., Verdonschot, P. F. M., De Voogt, P., & Kraak, M. H. S. (2020). Advancements in effect-based surface water quality assessment. *Water Research*, 183, 116017. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116017>
43. de Luna, M. D. G., Veciana, M. L., Su, C.-C., & Lu, M.-C. (2012). Acetaminophen degradation by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using a double cathode electrochemical cell. *Journal of Hazardous Materials*, 217-218, 200-207. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.03.018>
44. de Oliveira, T. F., Chedeville, O., Fauduet, H., & Cagnon, B. (2011). Use of ozone/activated carbon coupling to remove diethyl phthalate from water: Influence of activated carbon textural and chemical properties. *Desalination*, 276(1-3), 359-365. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.084>
45. Do, Q. C., Kim, D.-G., & Ko, S.-O. (2019). Controlled formation of magnetic yolk-shell structures with enhanced catalytic activity for removal of acetaminophen in a heterogeneous fenton-like system. *Environmental Research*, 171, 92-100. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.01.019>

46. Dobrin, D., Bradu, C., Magureanu, M., Mandache, N. B., & Parvulescu, V. I. (2013a). Degradation of diclofenac in water using a pulsed corona discharge. *Chemical Engineering Journal*, 234, 389-396. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.114>
47. dos Santos, A. J., Fajardo, A. S., Kronka, M. S., Garcia-Segura, S., & Lanza, M. R. V. (2021). Effect of electrochemically-driven technologies on the treatment of endocrine disruptors in synthetic and real urban wastewater. *Electrochimica Acta*, 376, 138034. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138034>
48. Duarte, F., Maldonado-Hódar, F. J., Pérez-Cadenas, A. F., & Madeira, L. M. (2009). Fenton-like degradation of azo-dye Orange II catalyzed by transition metals on carbon aerogels. *Applied Catalysis B: Environmental*, 85(3-4), 139-147. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.07.006>
49. Fekadu, S., Alemayehu, E., Dewil, R., & Van der Bruggen, B. (2019). Pharmaceuticals in freshwater aquatic environments: A comparison of the African and European challenge. *Science of The Total Environment*, 654, 324-337. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.072>
50. Feng, L., Cheng, Y., Zhang, Y., Li, Z., Yu, Y., Feng, L., Zhang, S., & Xu, L. (2020). Distribution and human health risk assessment of antibiotic residues in large-scale drinking water sources in Chongqing area of the Yangtze River. *Environmental Research*, 185, 109386. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109386>
51. Ferro-García, M. A., Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., & Moreno-Castilla, C. (1998). Adsorption of Humic Substances on Activated Carbon from Aqueous Solutions and Their Effect on the Removal of Cr(III) Ions. *Langmuir*, 14(7), 1880-1886. <https://doi.org/10.1021/la970565h>
52. Fridman, A. (2008). *Plasma Chemistry*. Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511546075>
53. Fu, F., Dionysiou, D. D., & Liu, H. (2014). The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 267, 194-205. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.062>
54. Ganiyu, S. O., Zhou, M., & Martínez-Huitle, C. A. (2018). Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: A critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 235, 103-129. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.044>
55. Garric, J., & Ferrari, B. (2005). Les substances pharmaceutiques dans les milieux aquatiques. Niveaux d'exposition et effet biologique: Que savons nous? *Rev. Sci. Eau*, 25.
56. Garrido, J. A., Brillas, E., Cabot, P. L., Centellas, F., Arias, C., & Rodríguez, R. M. (2007). Mineralization of Drugs in Aqueous Medium by Advanced Oxidation Processes: *Portugaliae Electrochimica Acta*, 25(1), 19-41. <https://doi.org/10.4152/pea.200701019>
57. Garrido-Ramírez, E. G., Theng, B. K. G., & Mora, M. L. (2010). Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions—A review. *Applied Clay Science*, 47(3-4), 182-192. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.044>
58. Golkowski, M., Golkowski, C., Leszczynski, J., Plimpton, S. R., Maslowski, P., Foltynowicz, A., Ye, J., & McCollister, B. (2012). Hydrogen-Peroxide-Enhanced Nonthermal Plasma Effluent for Biomedical Applications. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 40(8), 1984-1991. <https://doi.org/10.1109/TPS.2012.2200910>
59. Gong, S., Sun, Y., Zheng, K., Jiang, G., Li, L., & Feng, J. (2020). Degradation of levofloxacin in aqueous solution by non-thermal plasma combined with Ag₃PO₄/activated carbon fibers: Mechanism and degradation pathways. *Separation and Purification Technology*, 250, 117264. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117264>
60. Halling-Sørensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, P. F., Ingerslev, F., Holten Lützhøft, H. C., & Jørgensen, S. E. (1998). Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review. *Chemosphere*, 36(2), 357-393. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00354-8](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00354-8)
61. Hama Aziz, K. H., Miessner, H., Mueller, S., Kalass, D., Moeller, D., Khorshid, I., & Rashid, M. A. M. (2017). Degradation of pharmaceutical diclofenac and ibuprofen in aqueous solution, a direct comparison of ozonation, photocatalysis, and non-thermal plasma. *Chemical Engineering Journal*, 313, 1033-1041. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.137>

62. Hama Aziz, K. H., Miessner, H., Mueller, S., Mahyar, A., Kalass, D., Moeller, D., Khorshid, I., & Rashid, M. A. M. (2018). Comparative study on 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 2,4-dichlorophenol removal from aqueous solutions via ozonation, photocatalysis and non-thermal plasma using a planar falling film reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 343, 107-115. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.025>
63. Hamza, R. A., Iorhemen, O. T., & Tay, J. H. (2016). Occurrence, impacts and removal of emerging substances of concern from wastewater. *Environmental Technology & Innovation*, 5, 161-175. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2016.02.003>
64. Hassan, H., & Hameed, B. H. (2011). Fe-clay as effective heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of Reactive Blue 4. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 912-918. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.04.040>
65. Henschel, K.-P., Wenzel, A., Diedrich, M., & Fliedner, A. (1997). Environmental Hazard Assessment of Pharmaceuticals. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 25(3), 220-225. <https://doi.org/10.1006/rtp.1997.1102>
66. Hong, A., Zappi, M. E., Kuo, C. H., & Hill, D. (1996). Modeling Kinetics of Illuminated and Dark Advanced Oxidation Processes. *Journal of Environmental Engineering*, 122(1), 58-62. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1996\)122:1\(58\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1996)122:1(58))
67. Iervolino, G. (2019). Enhanced removal of water pollutants by dielectric barrier discharge non-thermal plasma reactor. *Separation and Purification Technology*, 8.
68. Iervolino, G., Vaiano, V., & Palma, V. (2019b). Enhanced removal of water pollutants by dielectric barrier discharge non-thermal plasma reactor. *Separation and Purification Technology*, 215, 155-162. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.01.007>
69. Iervolino, G., Vaiano, V., Rizzo, L., Sarno, G., Farina, A., & Sannino, D. (2014). Removal of arsenic from drinking water by photo-catalytic oxidation on MoO_x/TiO₂ and adsorption on γ -Al₂O₃: Removal of arsenic from drinking water. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 91(1), 88-95. <https://doi.org/10.1002/jctb.4581>
70. Jiang, B., Zheng, J., Qiu, S., Wu, M., Zhang, Q., Yan, Z., & Xue, Q. (2014). Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation. *Chemical Engineering Journal*, 236, 348-368. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.090>
71. Joshi, A. A., Locke, B. R., Arce, P., & Finney, W. C. (1995). Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 41(1), 3-30. [https://doi.org/10.1016/0304-3894\(94\)00099-3](https://doi.org/10.1016/0304-3894(94)00099-3)
72. Kamagate, M., Amin Assadi, A., Kone, T., Coulibaly, L., & Hanna, K. (2018). Activation of persulfate by irradiated laterite for removal of fluoroquinolones in multi-component systems. *Journal of Hazardous Materials*, 346, 159-166. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.12.011>
73. Karoui, S., Saoud, W. A., Ghorbal, A., Fourcade, F., Amrane, A., & Assadi, A. A. (2022). Intensification of non-thermal plasma for aqueous Ciprofloxacin degradation: Optimization study, mechanisms, and combined plasma with photocatalysis. *Journal of Water Process Engineering*, 50, 103207. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103207>
74. Karuppiyah, J., Karvembu, R., & Subrahmanyam, Ch. (2012). The catalytic effect of MnOx and CoOx on the decomposition of nitrobenzene in a non-thermal plasma reactor. *Chemical Engineering Journal*, 180, 39-45. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.096>
75. Kästner, M., Nowak, K. M., Miltner, A., Trapp, S., & Schäffer, A. (2014). Classification and Modelling of Nonextractable Residue (NER) Formation of Xenobiotics in Soil – A Synthesis. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(19), 2107-2171. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.828270>
76. Khankhasaeva, S. Ts., Dambueva, D. V., Dashinamzhilova, E. Ts., Gil, A., Vicente, M. A., & Timofeeva, M. N. (2015). Fenton degradation of sulfanilamide in the presence of Al,Fe-pillared clay: Catalytic behavior and identification of the intermediates. *Journal of Hazardous Materials*, 293, 21-29. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.03.038>
77. Kim, H.-H., Teramoto, Y., Negishi, N., & Ogata, A. (2015). A multidisciplinary approach to understand the interactions of nonthermal plasma and catalyst: A review. *Catalysis Today*, 256, 13-22. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.04.009>

78. Kim, J., Coulibaly, G. N., Yoon, S., Assadi, A. A., Hanna, K., & Bae, S. (2020). Red mud-activated peroxymonosulfate process for the removal of fluoroquinolones in hospital wastewater. *Water Research*, *184*, 116171. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116171>
79. Kiwi-Minsker, L., Yuranov, I., Siebenhaar, B., & Renken, A. (1999). Glass fiber catalysts for total oxidation of CO and hydrocarbons in waste gases. *Catalysis Today*, *54*(1), 39-46. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00165-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00165-0)
80. Kogelschatz, U., Eliasson, B., & Egli, W. (1999). From ozone generators to flat television screens: History and future potential of dielectric-barrier discharges. *Pure and Applied Chemistry*, *71*(10), 1819-1828. <https://doi.org/10.1351/pac199971101819>
81. Kuznetsova, E. V., Savinov, E. N., Vostrikova, L. A., & Parmon, V. N. (2004). Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system FeZSM-5/H₂O₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, *51*(3), 165-170. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.03.002>
82. Lee, W. J., Goh, P. S., Lau, W. J., & Ismail, A. F. (2020a). Removal of Pharmaceutical Contaminants from Aqueous Medium: A State-of-the-Art Review Based on Paracetamol. *Arabian Journal for Science and Engineering*, *45*(9), 7109-7135. <https://doi.org/10.1007/s13369-020-04446-1>
83. Li, R., Liu, Y., Cheng, W., Zhang, W., Xue, G., & Ognier, S. (2016). Study on remediation of phenanthrene contaminated soil by pulsed dielectric barrier discharge plasma: The role of active species. *Chemical Engineering Journal*, *296*, 132-140. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.054>
84. Li, Y., Ding, J., Zhang, L., Liu, X., & Wang, G. (2019). Occurrence and ranking of pharmaceuticals in the major rivers of China. *Science of The Total Environment*, *696*, 133991. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133991>
85. Lieberman, M. A., & Lichtenberg, A. J. (2005). Basic Plasma Equations and Equilibrium. In *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (p. 23-42). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/0471724254.ch2>
86. Lietz, A. M., & Kushner, M. J. (2016). Air plasma treatment of liquid covered tissue: Long timescale chemistry. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *49*(42), 425204. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/42/425204>
87. Lin, T., Yu, S., & Chen, W. (2016). Occurrence, removal and risk assessment of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in an advanced drinking water treatment plant (ADWTP) around Taihu Lake in China. *Chemosphere*, *152*, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.109>
88. Liu, Y., Mei, S., Iya-Sou, D., Cavadias, S., & Ognier, S. (2012). Carbamazepine removal from water by dielectric barrier discharge: Comparison of ex situ and in situ discharge on water. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, *56*, 10-18. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2012.03.003>
89. Liu, Y., Xu, H., Zhu, S., Zhou, M., & Miao, J. (2014). Enhanced Degradation of Acid Orange 7 Solution by Non-thermal Plasma Discharge with TiO₂. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, *34*(6), 1403-1413. <https://doi.org/10.1007/s11090-014-9582-9>
90. Locke, B. R., Sato, M., Sunka, P., Hoffmann, M. R., & Chang, J.-S. (2006). Electrohydraulic Discharge and Nonthermal Plasma for Water Treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *45*(3), 882-905. <https://doi.org/10.1021/ie050981u>
91. Lopatin, S. A., Tsyru'nikov, P. G., Kotolevich, Y. S., Mikenin, P. E., Pisarev, D. A., & Zagoruiko, A. N. (2015). Structured woven glass-fiber IC-12-S111 catalyst for the deep oxidation of organic compounds. *Catalysis in Industry*, *7*(4), 329-334. <https://doi.org/10.1134/S2070050415040121>
92. Loraine, G. A., & Pettigrove, M. E. (2006). Seasonal Variations in Concentrations of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Drinking Water and Reclaimed Wastewater in Southern California. *Environmental Science & Technology*, *40*(3), 687-695. <https://doi.org/10.1021/es051380x>
93. Lou, J., Lu, N., Li, J., Wang, T., & Wu, Y. (2012). Remediation of chloramphenicol-contaminated soil by atmospheric pressure dielectric barrier discharge. *Chemical Engineering Journal*, *180*, 99-105. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.013>

94. Lu, H., Zhu, Z., Zhang, H., Zhu, J., Qiu, Y., Zhu, L., & Küppers, S. (2016). Fenton-Like Catalysis and Oxidation/Adsorption Performances of Acetaminophen and Arsenic Pollutants in Water on a Multimetal Cu–Zn–Fe-LDH. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(38), 25343-25352. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b08933>
95. Lukes, P., Clupek, M., Babicky, V., Janda, V., & Sunka, P. (2005). Generation of ozone by pulsed corona discharge over water surface in hybrid gas–liquid electrical discharge reactor. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(3), 409-416. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/3/010>
96. Lukes, P., Dolezalova, E., Sisrova, I., & Clupek, M. (2014). Aqueous-phase chemistry and bactericidal effects from an air discharge plasma in contact with water: Evidence for the formation of peroxyxynitrite through a pseudo-second-order post-discharge reaction of H₂O₂ and HNO₂. *Plasma Sources Science and Technology*, 23(1), 015019. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/23/1/015019>
97. Lv, J., Zhang, L., Chen, Y., Ye, B., Han, J., & Jin, N. (2019). Occurrence and distribution of pharmaceuticals in raw, finished, and drinking water from seven large river basins in China. *Journal of Water and Health*, 17(3), 477-489. <https://doi.org/10.2166/wh.2019.250>
98. Madhavan, J., Grieser, F., & Ashokkumar, M. (2010). Combined advanced oxidation processes for the synergistic degradation of ibuprofen in aqueous environments. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1), 202-208. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.064>
99. Magureanu, M., Piroi, D., Mandache, N. B., David, V., Medvedovici, A., Bradu, C., & Parvulescu, V. I. (2011). Degradation of antibiotics in water by non-thermal plasma treatment. *Water Research*, 45(11), 3407-3416. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.03.057>
100. Manley, T. C. (1943). The Electric Characteristics of the Ozonator Discharge. *Transactions of The Electrochemical Society*, 84(1), 83. <https://doi.org/10.1149/1.3071556>
101. Marotta, E., Ceriani, E., Schiorlin, M., Ceretta, C., & Paradisi, C. (2012). Comparison of the rates of phenol advanced oxidation in deionized and tap water within a dielectric barrier discharge reactor. *Water Research*, 46(19), 6239-6246. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.08.022>
102. Marselli, B., Garcia-Gomez, J., Michaud, P.-A., Rodrigo, M. A., & Cominellis, Ch. (2003). Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(3), D79. <https://doi.org/10.1149/1.1553790>
103. Massines, F., Rabehi, A., Decomps, P., Gadri, R. B., Ségur, P., & Mayoux, C. (1998). Experimental and theoretical study of a glow discharge at atmospheric pressure controlled by dielectric barrier. *Journal of Applied Physics*, 83(6), 2950-2957. <https://doi.org/10.1063/1.367051>
104. Merouani, D. R., Abdelmalek, F., Taleb, F., Martel, M., Semmoud, A., & Addou, A. (2015). Plasma treatment by gliding arc discharge of dyes/dye mixtures in the presence of inorganic salts. *Arabian Journal of Chemistry*, 8(2), 155-163. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.01.034>
105. Mezzelani, M., Gorbi, S., & Regoli, F. (2018). Pharmaceuticals in the aquatic environments: Evidence of emerged threat and future challenges for marine organisms. *Marine Environmental Research*, 140, 41-60. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2018.05.001>
106. Miège, C., Choubert, J.-M., Ribeiro, L., Eusèbe, M., & Coquery, M. (2009). Le devenir des résidus pharmaceutiques dans les stations d'épuration d'eaux usées: Une synthèse de la littérature. *Techniques Sciences Méthodes*, 11, 75-94. <https://doi.org/10.1051/tsm/200911075>
107. Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E., & Hübner, U. (2018). Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Research*, 139, 118-131. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>
108. Mompelat, S., Le Bot, B., & Thomas, O. (2009). Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Environment International*, 35(5), 803-814. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.10.008>
109. Monteagudo, J. M., Durán, A., San Martín, I., & Carnicer, A. (2011). Roles of different intermediate active species in the mineralization reactions of phenolic pollutants under a UV-A/C photo-Fenton process. *Applied Catalysis B: Environmental*, S0926337311002530. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.05.034>

110. Nakada, N., Tanishima, T., Shinohara, H., Kiri, K., & Takada, H. (2006). Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment. *Water Research*, 40(17), 3297-3303. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.06.039>
111. Navalon, S., Alvaro, M., & Garcia, H. (2010). Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(1-2), 1-26. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.07.006>
112. Nidheesh, P. V. (2015a). Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: A review. *RSC Advances*, 5(51), 40552-40577. <https://doi.org/10.1039/C5RA02023A>
113. Nidheesh, P. V. (2015b). Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: A review. *RSC Advances*, 5(51), 40552-40577. <https://doi.org/10.1039/C5RA02023A>
114. Oh, J.-S., Szili, E. J., Ogawa, K., Short, R. D., Ito, M., Furuta, H., & Hatta, A. (2018). UV-vis spectroscopy study of plasma-activated water: Dependence of the chemical composition on plasma exposure time and treatment distance. *Japanese Journal of Applied Physics*, 57(1), 0102B9. <https://doi.org/10.7567/JJAP.57.0102B9>
115. Pan, X., & Qiao, X. (2019). Influences of nitrite on paracetamol degradation in dielectric barrier discharge reactor. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 180, 610-615. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.04.037>
116. Panorel, I., Preis, S., Kornev, I., Hatakka, H., & Louhi-Kultanen, M. (2013a). Oxidation of aqueous pharmaceuticals by pulsed corona discharge. *Environmental Technology*, 34(7), 923-930. <https://doi.org/10.1080/09593330.2012.722691>
117. Patel, M., Kumar, R., Kishor, K., Mlsna, T., Pittman, C. U., & Mohan, D. (2019). Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems : Chemistry, Occurrence, Effects, and Removal Methods. *Chemical Reviews*, 119(6), 3510-3673. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00299>
118. Peng, X., Ou, W., Wang, C., Wang, Z., Huang, Q., Jin, J., & Tan, J. (2014). Occurrence and ecological potential of pharmaceuticals and personal care products in groundwater and reservoirs in the vicinity of municipal landfills in China. *Science of The Total Environment*, 490, 889-898. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.068>
119. Pereira, M. C., Oliveira, L. C. A., & Murad, E. (2012). Iron oxide catalysts : Fenton and Fentonlike reactions – a review. *Clay Minerals*, 47(3), 285-302. <https://doi.org/10.1180/claymin.2012.047.3.01>
120. Petrie, B., Barden, R., & Kasprzyk-Hordern, B. (2015). A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment : Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water Research*, 72, 3-27. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.053>
121. Phong Vo, H. N., Le, G. K., Hong Nguyen, T. M., Bui, X.-T., Nguyen, K. H., Rene, E. R., Vo, T. D. H., Thanh Cao, N.-D., & Mohan, R. (2019). Acetaminophen micropollutant : Historical and current occurrences, toxicity, removal strategies and transformation pathways in different environments. *Chemosphere*, 236, 124391. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124391>
122. Piroi, D., Magureanu, M., Mandache, N. B., & Parvulescu, V. I. (2009). *Decomposition of organic dyes in water using non-thermal plasma*. 4.
123. Rahim Pouran, S., Abdul Raman, A. A., & Wan Daud, W. M. A. (2014). Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *Journal of Cleaner Production*, 64, 24-35. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.09.013>
124. Ramirez, J. H., Costa, C. A., Madeira, L. M., Mata, G., Vicente, M. A., Rojas-Cervantes, M. L., López-Peinado, A. J., & Martín-Aranda, R. M. (2007). Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay. *Applied Catalysis B: Environmental*, 71(1-2), 44-56. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.08.012>
125. Ramirez, J. H., Maldonado-Hódar, F. J., Pérez-Cadenas, A. F., Moreno-Castilla, C., Costa, C. A., & Madeira, L. M. (2007). Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous

- Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 75(3-4), 312-323. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.05.003>
126. Reichelt, E., Heddrich, M. P., Jahn, M., & Michaelis, A. (2014). Fiber based structured materials for catalytic applications. *Applied Catalysis A: General*, 476, 78-90. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.02.021>
 127. Silva, R. C. L., Carvalho, R. J., & Abreu Calfa, B. (2010). Kinetics and mass transfer of atrazine ozonation. *Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, 5(2), 9-20. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.132>
 128. Sirés, I., Garrido, J. A., Rodríguez, R. M., Centellas, F., Arias, C., & Brillas, E. (2006). Electrochemical Degradation of Paracetamol from Water by Catalytic Action of Fe²⁺, Cu²⁺, and UVA Light on Electrogenerated Hydrogen Peroxide. *Journal of The Electrochemical Society*, 9.
 129. Slamani, S., Abdelmalek, F., Ghezzar, M. R., & Addou, A. (2018). Initiation of Fenton process by plasma gliding arc discharge for the degradation of paracetamol in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 359, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.03.032>
 130. Smith, J. B., Adams, I., & Ji, H.-F. (2018). *Mechanism of Ampicillin Degradation by Non-Thermal Plasma Treatment with FE-DBD*. 11.
 131. Subrenat, A., Baléo, J. N., Le Cloirec, P., & Blanc, P. E. (2001). Electrical behaviour of activated carbon cloth heated by the joule effect: Desorption application. *Carbon*, 39(5), 707-716. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00177-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00177-9)
 132. Sun, L., Yao, Y., Wang, L., Mao, Y., Huang, Z., Yao, D., Lu, W., & Chen, W. (2014). Efficient removal of dyes using activated carbon fibers coupled with 8-hydroxyquinoline ferric as a reusable Fenton-like catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 240, 413-419. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.009>
 133. Tan, C., Sheng, T., Xu, Q., Xu, T., Sun, K., Deng, L., & Xu, W. (2021). Cobalt doped iron oxychloride as efficient heterogeneous Fenton catalyst for degradation of paracetamol and phenacetin. *Chemosphere*, 263, 127989. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127989>
 134. Tichonovas, M., Krugly, E., Racys, V., Hippler, R., Kauneliene, V., Stasiulaitiene, I., & Martuzevicius, D. (2013). Degradation of various textile dyes as wastewater pollutants under dielectric barrier discharge plasma treatment. *Chemical Engineering Journal*, 229, 9-19. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.095>
 135. Togola, A., & Budzinski, H. (2008). Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples. *Journal of Chromatography A*, 1177(1), 150-158. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.10.105>
 136. Torres, R. A., Torres, W., Peringer, P., & Pulgarin, C. (2003). Electrochemical degradation of p-substituted phenols of industrial interest on Pt electrodes. *Chemosphere*, 50(1), 97-104. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00487-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00487-3)
 137. Tran, N. H., Reinhard, M., & Gin, K. Y.-H. (2018). Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. *Water Research*, 133, 182-207. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.029>
 138. Vaiano, V., Matarangolo, M., Murcia, J. J., Rojas, H., Navío, J. A., & Hidalgo, M. C. (2018). Enhanced photocatalytic removal of phenol from aqueous solutions using ZnO modified with Ag. *Applied Catalysis B: Environmental*, 225, 197-206. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.075>
 139. Vajda, A. M., Barber, L. B., Gray, J. L., Lopez, E. M., Bolden, A. M., Schoenfuss, H. L., & Norris, D. O. (2011). Demasculinization of male fish by wastewater treatment plant effluent. *Aquatic Toxicology*, 103(3-4), 213-221. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2011.02.007>
 140. Velichkova, F., Julcour-Lebigue, C., Koumanova, B., & Delmas, H. (2013). Heterogeneous Fenton oxidation of paracetamol using iron oxide (nano)particles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 1214-1222. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.09.011>
 141. Villegas, L., Masset, F., & Guilhaume, N. (2007). Wet impregnation of alumina-washcoated monoliths: Effect of the drying procedure on Ni distribution and on autothermal

- reforming activity. *Applied Catalysis A: General*, 320, 43-55. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.12.011>
142. Villota, N., Lomas, J. M., & Camarero, L. M. (2016). Study of the paracetamol degradation pathway that generates color and turbidity in oxidized wastewaters by photo-Fenton technology. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 329, 113-119. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.06.024>
 143. Vogna, D., Marotta, R., Napolitano, A., & d'Ischia, M. (2002). Advanced Oxidation Chemistry of Paracetamol. UV/H₂O₂-Induced Hydroxylation/Degradation Pathways and ¹⁵N-Aided Inventory of Nitrogenous Breakdown Products. *The Journal of Organic Chemistry*, 67(17), 6143-6151. <https://doi.org/10.1021/jo025604v>
 144. Wang, J., Sun, Y., Jiang, H., & Feng, J. (2017a). Removal of caffeine from water by combining dielectric barrier discharge (DBD) plasma with goethite. *Journal of Saudi Chemical Society*, 21(5), 545-557. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2016.08.002>
 145. Wang, J., & Wang, S. (2016). Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater : A review. *Journal of Environmental Management*, 21.
 146. Wang, L., Yao, Y., Zhang, Z., Sun, L., Lu, W., Chen, W., & Chen, H. (2014). Activated carbon fibers as an excellent partner of Fenton catalyst for dyes decolorization by combination of adsorption and oxidation. *Chemical Engineering Journal*, 251, 348-354. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.088>
 147. Wang, T. C., Qu, G., Li, J., & Liang, D. (2014). Evaluation of the potential of soil remediation by direct multi-channel pulsed corona discharge in soil. *Journal of Hazardous Materials*, 264, 169-175. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.11.011>
 148. Wang, T., Qu, G., Ren, J., Sun, Q., Liang, D., & Hu, S. (2016). Organic acids enhanced decoloration of azo dye in gas phase surface discharge plasma system. *Journal of Hazardous Materials*, 302, 65-71. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.09.051>
 149. Wang, Y., Liu, Y., Lu, S., Liu, X., Meng, Y., Zhang, G., Zhang, Y., Wang, W., & Guo, X. (2019). Occurrence and ecological risk of pharmaceutical and personal care products in surface water of the Dongting Lake, China-during rainstorm period. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(28), 28796-28807. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06047-4>
 150. Xiong, J.-Q., Kim, S.-J., Kurade, M. B., Govindwar, S., Abou-Shanab, R. A. I., Kim, J.-R., Roh, H.-S., Khan, M. A., & Jeon, B.-H. (2019). Combined effects of sulfamethazine and sulfamethoxazole on a freshwater microalga, *Scenedesmus obliquus* : Toxicity, biodegradation, and metabolic fate. *Journal of Hazardous Materials*, 370, 138-146. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.049>
 151. Xu, L., & Wang, J. (2012). Magnetic Nanoscaled Fe₃O₄/CeO₂ Composite as an Efficient Fenton-Like Heterogeneous Catalyst for Degradation of 4-Chlorophenol. *Environmental Science & Technology*, 46(18), 10145-10153. <https://doi.org/10.1021/es300303f>
 152. Xue, J., Chen, L., & Wang, H. (2008). Degradation mechanism of Alizarin Red in hybrid gas-liquid phase dielectric barrier discharge plasmas : Experimental and theoretical examination. *Chemical Engineering Journal*, 138(1-3), 120-127. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.05.055>
 153. Yan, J., Du, C., Li, X., Sun, X., Ni, M., Cen, K., & Cheron, B. (2005). Plasma chemical degradation of phenol in solution by gas-liquid gliding arc discharge. *Plasma Sources Science and Technology*, 14(4), 637-644. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/14/4/001>
 154. Yang, L., He, J.-T., Su, S.-H., Cui, Y.-F., Huang, D.-L., & Wang, G.-C. (2017). Occurrence, distribution, and attenuation of pharmaceuticals and personal care products in the riverside groundwater of the Beiyun River of Beijing, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(18), 15838-15851. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8999-0>
 155. Yang, Y., Ok, Y. S., Kim, K.-H., Kwon, E. E., & Tsang, Y. F. (2017). Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants : A review. *Science of The Total Environment*, 596-597, 303-320. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.102>
 156. Yao, L., Wang, Y., Tong, L., Deng, Y., Li, Y., Gan, Y., Guo, W., Dong, C., Duan, Y., & Zhao, K. (2017). Occurrence and risk assessment of antibiotics in surface water and groundwater from different depths of aquifers : A case study at Jiangnan Plain, central China.

- Ecotoxicology and Environmental Safety*, 135, 236-242.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.10.006>
157. Yiruhan, Wang, Q.-J., Mo, C.-H., Li, Y.-W., Gao, P., Tai, Y.-P., Zhang, Y., Ruan, Z.-L., & Xu, J.-W. (2010). Determination of four fluoroquinolone antibiotics in tap water in Guangzhou and Macao. *Environmental Pollution*, 158(7), 2350-2358.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.03.019>
158. Zagoruiko, A., & Lopatin, S. (2019). *Structured Glass-Fiber Catalysts*. CRC Press.
<https://doi.org/10.1201/9780429317569>
159. Zagoruiko, A. N., Lopatin, S. A., Mikenin, P. E., Pisarev, D. A., Zazhigalov, S. V., & Baranov, D. V. (2017). Novel structured catalytic systems—Cartridges on the base of fibrous catalysts. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 122, 460-472.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.05.018>
160. Zeghioud, H., Nguyen-Tri, P., Khezami, L., Amrane, A., & Assadi, A. A. (2020). Review on discharge Plasma for water treatment: Mechanism, reactor geometries, active species and combined processes. *Journal of Water Process Engineering*, 38, 101664.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101664>
161. Zeldovich, Y. B. (1946). The Oxidation of Nitrogen in Combustion and Explosions. *J. Acta Physicochimica*, 577.
162. Zeng, J., Yang, B., Wang, X., Li, Z., Zhang, X., & Lei, L. (2015). Degradation of pharmaceutical contaminant ibuprofen in aqueous solution by cylindrical wetted-wall corona discharge. *Chemical Engineering Journal*, 267, 282-288.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.030>
163. Zhang, G., Sun, Y., Zhang, C., & Yu, Z. (2017). Decomposition of acetaminophen in water by a gas phase dielectric barrier discharge plasma combined with TiO₂-rGO nanocomposite: Mechanism and degradation pathway. *Journal of Hazardous Materials*, 323, 719-729. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.10.008>
164. Zhang, L., Yin, X., & Li, S. F. Y. (2015). Bio-electrochemical degradation of paracetamol in a microbial fuel cell-Fenton system. *Chemical Engineering Journal*, 276, 185-192. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.065>
165. Zhang, R., Zhang, R., Li, J., Cheng, Z., Luo, C., Wang, Y., Yu, K., & Zhang, G. (2017). Occurrence and distribution of antibiotics in multiple environmental media of the East River (Dongjiang) catchment, South China. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(10), 9690-9701. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8664-7>
166. Zhou, L.-J., Wu, Q. L., Zhang, B.-B., Zhao, Y.-G., & Zhao, B.-Y. (2016). Occurrence, spatiotemporal distribution, mass balance and ecological risks of antibiotics in subtropical shallow Lake Taihu, China. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 18(4), 500-513.
<https://doi.org/10.1039/C6EM00062B>

Epuration d'effluents pharmaceutiques par plasmas non thermiques couplés à des procédés catalytiques

Le travail de cette thèse vise à étudier un procédé hybride pour le traitement de molécules organiques dans l'eau. Il s'agit du procédé Plasma Non Thermique (NTP) couplé à la catalyse hétérogène de type (Fenton-like). Le paracétamol est utilisé comme la molécule modèle pour cette étude. Deux configurations différentes de réacteur plasma de type Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) ont été utilisées : (i) un réacteur multipointes-plan en mode statique ; (ii) un réacteur coaxial tubulaire avec écoulement de la solution à traiter. Afin d'évaluer la synergie entre les deux procédés (plasma et catalyse), les traitements ont été appliqués séparément puis couplés. Les effets synergiques du procédé couplé plasma-catalyse ont été démontré en termes de taux de dégradation, de rendement énergétique et également en termes de la minéralisation de polluant, correspondant à une diminution de la charge organique de la solution avec la conversion du carbone organique en carbone inorganique. La première partie du travail réalisée avec le réacteur multipointes-plan a permis d'établir le rôle efficace du couplage plasma-catalyse en comparaison avec le procédé de plasma seul. En effet, en couplage, une minéralisation de 54 % a été atteinte après traitement de 60 minutes et que le rendement énergétique est augmenté d'un facteur de deux, réduisant ainsi le coût du traitement. Les travaux réalisés sur le réacteur coaxial ont permis d'étudier l'effet de nombreux paramètres sur le couplage plasma-catalyse comme la composition du gaz injecté, du débit de gaz et de liquide, la position du catalyseur par rapport à la décharge plasma, etc. Nous avons ainsi pu montrer l'intérêt de travailler dans un gaz riche en oxygène sur les cinétiques de dégradation et de minéralisation ainsi que le rôle de la puissance électrique appliquée sur les mécanismes d'oxydation. Par exemple, il a été possible d'obtenir une minéralisation de 70 % après 90 min de traitement sous air alors que sous O₂/N₂ (80/20 sccm), la minéralisation atteignait 95 %. La stabilité du catalyseur a également été étudiée en termes de minéralisation après plusieurs réutilisations du catalyseur. Nous avons également démontré le rôle du radical hydroxyle ([•]OH) sur le traitement avec l'utilisation de piègeurs de radicaux. Effectivement, en présence du méthanol, consommateur des radicaux hydroxyles, une diminution de la dégradation de près de 50 % a été obtenue et aucune minéralisation n'a été observée.

Mots clés : Procédé d'Oxydation Avancée (POA), Plasma Non Thermique (PNT), Fenton-like, Micropolluants pharmaceutiques, Paracétamol, Minéralisation

Treatment of pharmaceutical effluents by non-thermal plasmas coupled with catalytic processes

The work of this PhD thesis aims at studying a hybrid process for the treatment of organic molecules in water. It consists of the Non Thermal Plasma (NTP) process coupled with heterogeneous catalysis (Fenton-like type). Paracetamol is used as the target molecule for this study. Two different configurations of Dielectric Barrier Discharge (DBD) plasma reactor were used: (i) a multi-needles-to-plane reactor in static mode; (ii) a coaxial tubular reactor with flow of the solution to be treated. In order to evaluate the synergy between the two processes (plasma and catalysis), the treatments were applied separately and then coupled. The synergistic effects of the coupled plasma-catalysis process were demonstrated in terms of degradation rate, energy yield, and also in terms of pollutant mineralization, corresponding to a decrease of the organic molecules load in the solution with the conversion of organic carbon into inorganic carbon. The first part of the work carried out with the multi-needles-to-plane reactor allowed to establish the effective role of the plasma-catalysis coupling in comparison with the plasma process alone. Indeed, in coupling, a mineralization of 54% was reached after the 60 minutes of treatment and the energy yield was increased by a factor of two, thus reducing the cost of treatment. The work carried out on the coaxial reactor allowed us to study the effect of many parameters on plasma-catalysis coupling efficiency such as the composition of the injected gas, the gas and liquid flow rate, the position of the catalyst in relation to the plasma discharge, etc. We were thus able to show the interest of working in an oxygen-rich gas on kinetics of degradation and mineralization as well as the role of applied electrical power on the oxidation mechanisms. As an example, it was possible to obtain a mineralization of 70 % after 90 minutes under air, whereas under O₂/N₂ (80/20 sccm), the mineralization reached 95 %. The stability of the catalyst was also studied in terms of mineralization after several reuses of the catalyst. We also demonstrated the role of the hydroxyl radical ([•]OH) on the treatment with the use of radical scavengers. Indeed, the presence of methanol, known as a scavenger of hydroxyl radicals, a decrease of the degradation of nearly 50% was obtained and no mineralization was observed.

Keywords: Advanced Oxidation Processes (AOP), Non Thermal Plasma (NTP), Fenton-like, Pharmaceutical micropollutants, Paracetamol, Mineralization