



HAL
open science

Décharges électriques impulsionnelles dans l'eau : mécanismes, effets physiques, et application à l'extraction de polyphénols à partir de pépins de raisin

Pierre Adda

► **To cite this version:**

Pierre Adda. Décharges électriques impulsionnelles dans l'eau : mécanismes, effets physiques, et application à l'extraction de polyphénols à partir de pépins de raisin. Génie des procédés. Université de Technologie de Compiègne, 2018. Français. NNT : 2018COMP2409 . tel-04720958

HAL Id: tel-04720958

<https://theses.hal.science/tel-04720958v1>

Submitted on 4 Oct 2024

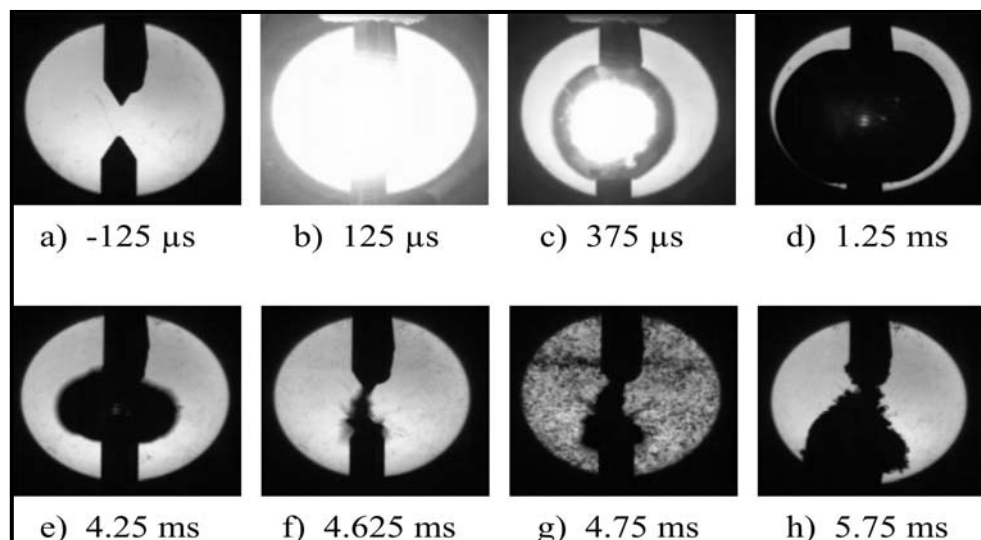
HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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.

Par **Pierre ADDA**

*Décharges électriques impulsionnelles dans l'eau :
mécanismes, effets physiques, et application à
l'extraction de polyphénols à partir de pépins de raisin*

Thèse présentée
pour l'obtention du grade
de Docteur de l'UTC



Soutenue le 5 février 2018

Spécialité : Génie des Procédés : Transformations intégrées de
la matière renouvelable (EA-4297)

D2409



UNIVERSITÉ TECHNOLOGIQUE DE COMPIÈGNE

THÈSE DE DOCTORAT

Spécialité : Génie des Procédés

Décharges Électriques Impulsionnelles dans l'Eau Mécanismes, Effets Physiques, et Application à l'Extraction de Polyphénols à partir de Pépins de Raisin.

Soutenue le 5 février 2018 par

Pierre ADDA

Directeur de thèse : M Olivier LESAIN DR (Université Grenoble Alpes, CNRS)
Co-directeur de thèse : M^{me} Nadia BOUSSETTA MCF, Université de Technologie de Compiègne

Composition du jury

Président du jury : M Eugène VOROBIEV PR, Université de Technologie de Compiègne
Rapporteurs : M. Hubert ROMAT PR, Université de Poitiers
Rapporteurs : M. Farid CHEMAT PR, Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse
Examineur : M. Krasimir DIMITROV PR, Université de Lille

Thèse préparée au Lab. de Transformation Intégrée de la Matière Renouvelable
Université de Technologie de Compiègne, EA 4297

Remerciements.

Je tiens à adresser en premier lieu mes remerciements les plus sincères à mes deux directeurs de thèse, **Nadia Boussetta** et **Olivier Lesaint**. Je remercie Nadia d'avoir su, dans l'encadrement de mon travail quotidien à l'UTC, me laisser à la fois une grande liberté dans la façon d'orienter et de mener les expériences, et également m'inculquer une méthode et une rigueur de travail qui me font bien souvent défaut. Ses qualités d'écoute, ses conseils et sa grande patience m'ont été absolument nécessaires pour mener à bien cette thèse. Je ne saurais trop remercier Olivier d'avoir donné de sa personne avec autant de générosité, pour mettre en place les (ingénieuses) expériences imaginées par lui, et ainsi nous permettre de tirer le maximum de mes trop courts passages à Grenoble.

Je remercie le professeur **Eugène Vorobiev** de m'avoir chaleureusement accueilli au sein de son laboratoire, et d'avoir accepté de présider au jury de ma thèse. Je remercie également **Farid Chemat**, professeur à l'Université d'Avignon et **Hubert Romat**, professeur à l'Université de Lille, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse, le professeur **Krasimir Dimitrov**, d'avoir participé au jury de thèse. Je les remercie de m'avoir fait l'honneur de lire ma thèse, et pour les discussions qui ont suivi ma soutenance.

Il me faut remercier la région "Hauts de France" et le FEDER pour avoir financé cette thèse.

Je remercie nos partenaires dans le cadre du projet DEHT, la société Basis qui a fabriqué le générateur d'impulsions de haute tension utilisé à l'UTC, et la plateforme Innoval'tech de Saint Quentin pour la conception des différentes cellules de traitement utilisées. Je remercie particulièrement **Matthieu Morel** pour les nombreux et intéressants échanges, et pour son intérêt sur le sujet du claquage électrique en milieu aqueux.

Je remercie **Rachelle Hanna** d'une part de son aide indispensable avec le logiciel Comsol, mais aussi et surtout pour sa bonne humeur et ses encouragements. Je remercie **Jean-Luc Palenzuela** pour son aide dans la réalisation des expériences. Je remercie également Nelly, Olivier, Sebastien, Frédéric, Raphaël, Joko, Laure, et toute l'équipe du laboratoire des matériaux diélectriques du G2Elab pour avoir rendu chacun de mes séjours à Grenoble aussi

agréables.

Je remercie **Nabil Grimi**, qui a été pendant ces trois ans d'un grand secours, ayant la capacité de toujours trouver des solutions à n'importe quel problème. Je tiens également à remercier **Jérémy Terrien**, qui m'a fait confiance et m'a si souvent laissé utiliser son atelier d'électronique. Je remercie aussi le Professeur **Nikolai Lebovka** qui par ses nombreux projets et idées et par son enthousiasme a certainement égayé le laboratoire à chacun de ses passages. Je dois bien sûr remercier mes stagiaires **Wael Koubaa**, **Camille Piebac** et **Maria Martinez**, à qui je souhaite toute la réussite qu'ils peuvent espérer. J'ai également une pensée émue pour mes collègues de l'équipe TAI, Maksym, Mohamed, Jessica, Laurine, Sally, Mathieu, Lucie, Fouad, Morad, Marwa, (et tout les autres bien sûr) car on a quand même passé de bons moments ensemble. Je termine cette liste par mon camarade et ami **Oleksii Parniakov**, que je remercie d'avoir été là et de m'avoir montré les traditions ukrainiennes.

Pour finir, j'adresse mes ultimes remerciements à ma famille qui sont certainement ce que j'ai de plus précieux, à mes parents sans qui rien n'aurait été possible, en tout cas en ce qui me concerne, à mon frère et à ma sœur que j'adore.

*Cette thèse est dédiée à mon grand père **Yves Adda**,
dont le souvenir ne me quitte jamais.*

Résumé

Ce travail de thèse concerne l'utilisation des décharges électriques de haute tension (DEHT) en milieu aqueux comme méthode d'extraction des polyphénols à partir de pépins de raisin.

Les arcs électriques produits en milieu aqueux provoquent une succession de phénomènes (ondes de choc, bulles de cavitation) qui ont pour effet de fragmenter toute matière première située à proximité de l'arc électrique. L'objectif de cette thèse est d'étudier ces phénomènes afin d'améliorer la compréhension et l'efficacité des DEHT en tant que méthode d'extraction.

Dans un premier temps, une étude des conditions d'apparition de l'arc électrique dans l'eau a permis de montrer que l'arc apparaît initialement dans des bulles de vapeur générées à la surface de l'électrode à cause de l'échauffement du liquide par effet Joule. Des mesures électriques, des prises de vues à haute vitesse, ainsi qu'une simulation numérique du problème ont permis de vérifier cette hypothèse.

Une étude paramétrique des phénomènes générés par l'arc électrique (onde de choc et bulle de cavitation) a été menée. Grâce à des mesures de la pression des ondes de choc, des mesures de la taille des bulles de cavitation, et grâce des mesures électriques précises (notamment de la résistance électrique de l'arc), il apparaît que l'amplitude des phénomènes dépendent essentiellement de l'énergie dépensée dans l'arc. Cette énergie doit être distinguée de l'énergie totale d'une impulsion électrique, dont une partie est dépensée avant le claquage, mais égale-

ment de l'énergie disponible au moment du claquage, dont une partie importante est dépensée dans le circuit électrique. La partition de cette énergie entre l'arc et le circuit électrique dépend du rapport entre la résistance du circuit et la résistance de l'arc. Ainsi une méthode pour augmenter significativement l'amplitude des phénomènes étudiés, et donc l'efficacité du procédé est d'améliorer le rapport entre ces résistances. Il a par exemple été observé qu'en augmentant la longueur de l'arc électrique de 2.5 mm à 2 cm, la résistance de l'arc augmente de $40 \text{ m}\Omega$ à 0.55Ω , et l'amplitude de l'onde de choc augmente de 135%.

Pour finir, une étude paramétrique sur l'efficacité des DEHT comme procédé d'extraction des polyphénols des pépins de raisin a été menée. Entre autres, les effets sur l'extraction de la conductivité du liquide, du rapport liquide-solide, du nombre d'impulsion, de l'énergie par impulsion, de la distance inter-électrode ont été étudiés. Ces études ont mis en évidence l'importance de la répartition de l'énergie totale d'une impulsion en énergie dépensée avant le claquage, énergie dépensée au claquage dans le circuit électrique et énergie dépensée dans l'arc électrique. Ces études ont montré comment cette répartition est influencée par ces différents paramètres, et comment cela influence l'efficacité d'extraction. L'influence de la distance inter-électrode, et donc de la longueur de l'arc, a été particulièrement mise en évidence par les résultats d'extraction.

Mots-clefs : décharge électrique, claquage électrique dans l'eau, extraction, polyphénols, pépins de raisin onde de choc, bulle de cavitation, étude paramétrique

Abstract

Title : Pulsed Electrical Discharge in Water : Mecanisms, Effects and Application to Polyphenol Extraction from Grape Seeds

This thesis work focuses on the use of high voltage electrical discharges (HVED) in aqueous media as a method for extracting polyphenols from grape seeds. Electric arcs generated in an aqueous environment cause a succession of phenomena (shock waves, cavitation bubbles) that have the effect of fragmenting any raw material located near the electric arc. The objective of this thesis is to study these phenomena in order to improve the understanding and effectiveness of HVED as an extraction method.

First, a study of the conditions under which the electric arc appears in water showed that the arc initially appears in vapour bubbles generated on the electrode surface due to the heating of the liquid due to Joule effect. Electrical measurements, high-speed photography and a numerical simulation of the problem have allowed this hypothesis to be verified.

A parametric study of the phenomena generated by the electric arc (shock wave and cavitation bubble) was carried out. Through measurements of shock wave pressure, of cavitation bubble size, and precise electrical measurements (including the electrical resistance of the arc), it appears that the amplitude of the phenomena depends essentially on the energy consumed in the arc. This energy must be distinguished from the total energy of an electrical pulse, part of which is spent

before the breakdown. The energy spent in the electric arc must also be distinguished from the energy available at electrical breakdown, as a significant part of breakdown energy is spent in the electrical circuit. The partition of breakdown energy between the arc and the electrical circuit depends on the ratio between the resistance of the circuit and that of the arc. Thus a method to significantly increase the amplitude of the studied phenomena (and therefore the efficiency of the process), is to improve the ratio between these resistances. For example, it has been observed that by increasing the length of the electric arc from 2.5 mm to 2 cm, the resistance of the arc increases from 40 m Ω to 0.55 Ω , and the amplitude of the shock wave increases by 135%.

Finally, a parametric study on the efficiency of DEHT as a process for extracting polyphenols from grape seeds was carried out. Among other things, the effects on the extraction of liquid conductivity, liquid-solid ratio, number of pulses, energy per pulse, and distance between electrodes were studied. These studies highlighted the importance of the distribution of the total pulse energy into energy spent before the breakdown, energy spent after breakdown in the electrical circuit and energy spent in the arc. These studies have shown how this distribution is influenced by these different parameters, and how it influences extraction efficiency. The influence of the inter-electrode distance, and therefore the length of the arc, was particularly highlighted by the extraction results.

Keywords : electric al discharge, electrical breakdown in water, extraction, polyphenols, grape seeds, shockwave, cavitation bubble, parametric study

Table des matières

| | |
|---|----------|
| Introduction générale | 1 |
| 1 Étude Bibliographique | 5 |
| 1.1 Extraction des polyphénols à partir de pépins de raisin | 7 |
| 1.1.1 Le pépin de raisin | 7 |
| 1.1.1.1 Production et transformation du raisin | 7 |
| 1.1.1.2 Morphologie du pépin de raisin | 10 |
| 1.1.1.3 Composition biochimique d'un pépin de raisin | 11 |
| 1.1.1.4 Composés phénoliques dans les pépins de raisins | 12 |
| 1.1.1.5 Propriétés biologiques des polyphénols | 15 |
| 1.1.2 Procédés d'extraction des polyphénols | 17 |
| 1.1.2.1 Procédés d'extraction conventionnels | 17 |
| 1.1.2.2 Procédés d'extraction non-conventionnels | 22 |
| 1.1.2.3 Extraction par DEHT | 30 |
| 1.2 L'arc électrique en milieu aqueux. | 35 |
| 1.2.1 Bases de la physique des décharges électriques. | 35 |
| 1.2.1.1 L'arc électrique | 35 |
| 1.2.1.2 L'arc électrique en milieu aqueux. | 36 |
| 1.2.1.3 Mécanismes fondamentaux à l'origine des décharges électriques. | 40 |
| 1.2.2 Décharges électriques en milieu aqueux. | 43 |
| 1.2.2.1 La phase de préclaquage. | 44 |

TABLE DES MATIÈRES

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1.2.2.2 | Phase de claquage. | 53 |
| 1.2.3 | Conclusion | 69 |
| 2 | Étude des phases de pré-claquage et de claquage dans le contexte du procédé DEHT | 73 |
| 2.1 | Phase de Préclaquage | 77 |
| 2.1.1 | Matériel et méthodes | 77 |
| 2.1.1.1 | Cellule d'essais | 77 |
| 2.1.1.2 | Générateur d'impulsions haute tension | 78 |
| 2.1.1.3 | Mesures électriques | 80 |
| 2.1.1.4 | Visualisation et mesures optiques | 81 |
| 2.1.2 | Article : Observation and Modelling of Vapor Bubble and Streamer initiation in Water under Long Duration Impulses | 82 |
| 2.1.3 | Résultats complémentaires | 93 |
| 2.1.3.1 | Apparition de la décharge | 93 |
| 2.1.3.2 | Simulation et échauffement du liquide | 96 |
| 2.1.3.3 | Croissance des bulles de vapeur et mouvements EHD | 99 |
| 2.1.4 | Conclusion et perspectives | 102 |
| 2.2 | Phase de Claquage | 105 |
| 2.2.1 | Méthodes expérimentales | 106 |
| 2.2.1.1 | Cellule d'essai | 106 |
| 2.2.1.2 | Générateur d'impulsions de haute tension et circuit électrique | 108 |
| 2.2.1.3 | Mesures électriques | 109 |
| 2.2.1.4 | Visualisation et mesure de la dynamique des bulles de post-claquage | 111 |
| 2.2.1.5 | Mesure des ondes de pression | 112 |
| 2.2.2 | Résultats obtenus | 115 |
| 2.2.2.1 | Visualisation et dynamique des bulles de vapeur . | 115 |

TABLE DES MATIÈRES

| | | |
|----------|--|------------|
| 2.2.2.2 | Analyse du circuit électrique : méthodes de calcul de résistance, d'inductance, et d'énergie | 118 |
| 2.2.2.3 | Résultats obtenus : influence de la distance inter-électrode | 125 |
| 2.2.2.4 | Discussion sur le rôle de la résistance | 131 |
| 2.2.2.5 | Influence de la tension/énergie de claquage | 132 |
| 2.2.2.6 | Influence de l'inductance du circuit | 135 |
| 2.2.2.7 | Bilan et comparaison avec les études précédentes | 140 |
| 2.2.3 | Conclusions et perspectives | 150 |
| 3 | Application des décharges électriques de haute tensions pour l'extraction de polyphénols à partir de pépins de raisin | 155 |
| 3.1 | Matériel et méthodes | 158 |
| 3.1.1 | Matière première | 159 |
| 3.1.2 | Extraction des polyphénols par décharge électrique de haute tension | 159 |
| 3.1.2.1 | Générateur d'impulsions de haute tension | 159 |
| 3.1.2.2 | Chambres de traitement | 163 |
| 3.1.2.3 | Étude paramétrique | 167 |
| 3.1.3 | Analyses physico-chimiques | 168 |
| 3.1.3.1 | Mesures électriques. | 168 |
| 3.1.3.2 | Consommation énergétique du traitement électrique | 169 |
| 3.1.3.3 | Quantification des polyphénols | 173 |
| 3.1.3.4 | Mesures du peroxyde d'hydrogène généré | 176 |
| 3.1.3.5 | Mesures de la conductivité électrique | 177 |
| 3.1.3.6 | Calcul de l'indice de perméabilisation Z | 179 |
| 3.1.3.7 | Calcul de l'indice d'extraction des polyphénols | 179 |
| 3.1.4 | Simulation numérique | 181 |
| 3.1.5 | Analyse statistiques | 182 |

TABLE DES MATIÈRES

| | | |
|---------|---|------------|
| 3.2 | Optimisation de l'extraction des polyphénols par DEHT : étude des paramètres liés au produit. | 183 |
| 3.2.1 | Résumé de l'article | 184 |
| 3.2.2 | Article : A parametric study of high voltage electrical discharges in water for polyphenol extraction from grape seeds: impact of treatment duration, liquid media conductivity and liquid to solid ratio | 187 |
| 3.2.3 | Résultats complémentaires | 198 |
| 3.2.3.1 | Discussion sur l'influence de la conductivité sur la phase de préclaquage | 198 |
| 3.2.3.2 | Production de peroxyde d'hydrogène et dégradation de la catéchine | 200 |
| 3.2.4 | Conclusions et perspectives | 204 |
| 3.3 | Optimisation de l'extraction des polyphénols par DEHT : étude des paramètres liés au dispositif expérimental | 207 |
| 3.3.1 | Résumé de l'article | 207 |
| 3.3.2 | Article : Extraction of Polyphenols from Grape seeds using High Voltage Electrical Discharges : Energy Efficiency and Correlation with Shock Waves and Bubbles Induced by Pulsed Discharge | 212 |
| 3.3.3 | Résultats complémentaires | 224 |
| 3.3.3.1 | Impact de l'inductance sur l'efficacité d'extraction et discussion sur le rôle de l'onde de choc | 224 |
| 3.3.3.2 | Impact de la géométrie de la chambre de traitement | 229 |
| 3.4 | Conclusions et perspectives | 232 |
| | Conclusion générale | 237 |
| | Bibliographie | 248 |

Introduction générale

La culture du raisin est une des premières cultures fruitières du monde, que ce soit en termes de production ou de surface d'exploitation. En 2014, la production mondiale s'élevait à 75 millions de tonnes (FAOSTAT, 2014). Celle-ci a connu une importante progression ces 20 dernières années, notamment grâce à l'ouverture du marché chinois à la production et à la consommation de vin.

La première destination du raisin est la fabrication de vin, aussi appelée vinification. La vinification a pour particularité de générer, après le pressurage des raisins, une grande quantité de résidus solides appelés « marcs de raisin » (environ 25% de la masse totale). Les marcs de raisin sont composés en particulier de pépins de raisin riches en composés à haute valeur ajoutée. Ainsi, avec l'essor de la production vinicole mondiale, la question de la valorisation des marcs de raisin devient un véritable enjeu économique. En outre, la réglementation de l'Union Européenne incite les viticulteurs à recycler leurs sous-produits, en les livrant à des distilleries, ou à des centres de méthanisation, plutôt que de les utiliser comme compost ou pour nourrir le bétail.

Une piste pour le recyclage et la valorisation des sous-produits de la vinification est la production de polyphénols pour l'industrie pharmaceutique et cosmétique. Les polyphénols constituent une famille de molécules bien connues pour leurs propriétés anti-oxydantes. Les polyphénols peuvent par exemple être utilisés contre le vieillissement des cellules ou pour le traitement des cancers de la peau. Les recherches sur les effets bénéfiques des polyphénols pour la santé

permettent de découvrir régulièrement de nouvelles applications médicales. Les marcs de raisins ont une teneur en polyphénols exceptionnellement élevée. La masse d'un pépin de raisin peut ainsi contenir plus de 10% de polyphénols. Les différentes méthodes d'extraction des polyphénols suscitent ainsi un grand intérêt, et font l'objet de nombreuses recherches.

Habituellement, les polyphénols sont extraits par diffusion liquide-solide. Ce type d'extraction peut être réalisé avec différents solvants organiques, généralement des alcools (éthanol, méthanol, mélanges alcool-eau), mais également de l'acétone, de l'acétate d'éthyle ou encore des mélanges eau – dioxyde de soufre. Ce type d'extraction est bien maîtrisé, et facile à mettre en œuvre. Néanmoins, il comporte des inconvénients majeurs. À l'exception de l'éthanol, tous les solvants utilisés sont toxiques pour l'homme à haute dose. D'un point de vue industriel, l'utilisation massive de solvants organiques est problématique, d'une part parce que cela représente un coût non négligeable, mais aussi parce que les traces de solvant dans les polyphénols les rendent impropres à la consommation. À cela s'ajoute le fait que les temps de diffusion pour l'extraction des polyphénols sont longs (jusqu'à 20h). C'est pourquoi des études sont conduites pour réduire les proportions de solvants organiques, et pour accélérer les cinétiques d'extraction.

Pour atteindre de tels objectifs, des recherches s'orientent vers l'utilisation de procédés dits « non-conventionnels » en tant que prétraitement pour intensifier l'extraction par diffusion liquide-solide. Il existe de nombreux procédés non conventionnels, comme les prétraitements par ultrasons, micro-ondes, l'homogénéisation à haute pression, extraction par fluide supercritique ou subcritique, etc.

Les électrotechnologies regroupent les techniques de prétraitement électriques. Parmi celles-ci, les champs électriques pulsés (CEP) sont une des techniques les plus couramment étudiées. Cette technique consiste à appliquer une impulsion électrique aux bornes de deux électrodes entre lesquelles se trouve le produit à traiter, en général mélangé à une solution aqueuse. Le champ électrique provoque

un certain nombre de réactions qui conduisent à la modification des propriétés mécaniques du produit à l'échelle cellulaire, ce qui facilite l'extraction du produit. Les décharges électriques de haute-tension (DEHT) constituent une autre technique de traitement de la matière première, qui s'apparente aux CEP sur sa mise en œuvre en utilisant le même type de matériel, mais dont le mode d'action diffère totalement. En effet, dans un traitement par DEHT, une impulsion électrique est appliquée aux bornes d'électrodes entre lesquelles se trouve la matière première mélangée à une solution aqueuse. Cependant l'intensité de cette impulsion est augmentée jusqu'à ce qu'un arc électrique se forme entre les électrodes. À son apparition, l'arc génère une puissante onde de choc, ainsi que la croissance puis l'effondrement d'une bulle de vapeur qui provoque de violentes turbulences dans le milieu liquide. L'application d'un certain nombre d'arcs électriques dans un milieu aqueux dans lequel se situe la matière première provoque sa fragmentation, et permet d'accélérer les cinétiques d'extraction.

Des travaux récents ([Boussetta, 2010](#)) ont montré que les DEHT sont particulièrement efficaces pour le traitement des pépins de raisin, en permettant d'accélérer significativement les rendements d'extraction de polyphénols. Le « projet DEHT » dans le cadre duquel se situe cette thèse, a pour objectif le passage à l'échelle « semi-pilote » du procédé DEHT étudié en laboratoire. Cependant, ce passage à l'échelle semi-pilote est rendu complexe par le fait que le procédé DEHT est encore mal compris et maîtrisé. En effet, la manière dont les DEHT fragmentent la matière première n'est pas bien définie. De plus, la physique elle-même des DEHT en milieu aqueux est encore insuffisamment comprise. Pour une bonne maîtrise du procédé et en perspective de son industrialisation, une meilleure connaissance du phénomène physique de DEHT est nécessaire. Cette thèse se donne donc pour objectif de faire avancer la compréhension des mécanismes mis en jeu dans les DEHT en milieu aqueux, afin d'améliorer la maîtrise du procédé.

Cet objectif étant défini, deux principaux axes de recherches peuvent être distin-

gués. Le premier axe porte sur la compréhension du phénomène de décharge électrique dans l'eau, indépendamment de son application à l'extraction. Le second axe de recherche porte sur la mise en évidence et la compréhension du rôle des différents paramètres dans le procédé d'extraction par DEHT, avec pour objectif l'optimisation de ces paramètres pour améliorer les performances d'extraction des polyphénols à partir des pépins de raisin. Ceci sera réalisé à l'échelle du laboratoire, afin de pouvoir, au final, mieux appréhender un passage à l'échelle semi-pilote.

- Le 1 présentera l'état de l'art sur les pépins de raisin, sur les polyphénols, les différents procédés appliqués à l'extraction des polyphénols, en particulier les travaux déjà effectués sur les DEHT. Il présentera dans une seconde partie les bases connues de la physique des DEHT en milieu aqueux. Ceci conduira à élaborer la démarche expérimentale développée dans cette thèse.
- Le 2 portera sur l'étude des décharges électriques en milieu aqueux. Le premier aspect étudié concernera les conditions d'apparition des phénomènes précurseurs de l'arc en milieu aqueux, ainsi que la description et la modélisation simplifiée de ces phénomènes. Le second aspect concernera les phénomènes physiques générés par l'arc électrique : onde de choc et bulle de vapeur dite de « post-claquage ». L'influence de différents paramètres expérimentaux sur ces phénomènes y sera étudiée.
- Le 3 présentera les résultats obtenus concernant l'application des DEHT comme procédé d'extraction des polyphénols à partir de pépins de raisin à l'échelle laboratoire. L'influence de différents paramètres, comme la conductivité, la distance inter-électrode, l'énergie par impulsion, le volume traité, sera étudiée pour optimiser le rendement d'extraction. Les résultats du chapitre 2 seront mis à contribution pour comprendre le rôle et l'influence de ces paramètres.

Chapitre 1

Etude-bibliographique

Sommaire

| | | |
|---------|--|----|
| 1.1 | Extraction des polyphénols à partir de pépins de raisin | 7 |
| 1.1.1 | Le pépin de raisin | 7 |
| 1.1.1.1 | Production et transformation du raisin | 7 |
| 1.1.1.2 | Morphologie du pépin de raisin | 10 |
| 1.1.1.3 | Composition biochimique d'un pépin de raisin | 11 |
| 1.1.1.4 | Composés phénoliques dans les pépins de raisins | 12 |
| 1.1.1.5 | Propriétés biologiques des polyphénols | 15 |
| 1.1.2 | Procédés d'extraction des polyphénols | 17 |
| 1.1.2.1 | Procédés d'extraction conventionnels | 17 |
| 1.1.2.2 | Procédés d'extraction non-conventionnels | 22 |
| 1.1.2.3 | Extraction par DEHT | 30 |
| 1.2 | L'arc électrique en milieu aqueux. | 35 |
| 1.2.1 | Bases de la physique des décharges électriques. | 35 |
| 1.2.1.1 | L'arc électrique | 35 |
| 1.2.1.2 | L'arc électrique en milieu aqueux. | 36 |
| 1.2.1.3 | Mécanismes fondamentaux à l'origine des décharges électriques. | 40 |
| 1.2.2 | Décharges électriques en milieu aqueux. | 43 |
| 1.2.2.1 | La phase de préclaquage. | 44 |
| 1.2.2.2 | Phase de claquage. | 53 |
| 1.2.3 | Conclusion | 69 |

Dans ce premier chapitre, une étude de la bibliographie relative aux décharges électriques de haute-tension (DEHT) en milieu aqueux sera présentée. Ce chapitre sera séparé en deux parties.

La première partie traite des sujets liés aux DEHT en tant que procédé d'extraction, en particulier pour l'extraction des polyphénols à partir de pépins de raisin, avec une présentation de la matière première, des polyphénols, de différents procédés d'extraction et finalement des résultats obtenus avec les DEHT en tant que procédé d'extraction.

La seconde partie traite plus particulièrement des décharges électriques en milieu aqueux. Les bases de la physique de la décharge électrique sont brièvement abordées, puis l'état des connaissances concernant les différentes phases des DEHT en milieu aqueux est présenté.

1.1 Extraction des polyphénols à partir de pépins de raisin

1.1.1 Le pépin de raisin

1.1.1.1 Production et transformation du raisin

La culture du raisin, ou viticulture, est une des cultures fruitières les plus répandues dans le monde. Sa production a atteint 74,5 millions de tonnes en 2014 d'après la base de données statistiques de l'Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture (FAOSTAT, 2014). À titre de comparaison, la production mondiale d'orange est de 72 Mt et la production mondiale de pomme est de 84 Mt. La production du raisin est en pleine progression, notamment avec l'augmentation de la consommation de vin partout dans le monde, et particulièrement en Chine. En 2000, la production chinoise de raisin était de 3 Mt, soit 5% de la production mondiale. En 2014, la Chine devient le deuxième producteur de

raisin mondial (derrière l'Espagne) avec une récolte de 12,6 Mt, ce qui représente environ 13% de la production mondiale. Environ 20% du raisin produit est destiné à être consommé directement en tant que raisin de table. Les 80% restant servent à la fabrication du vin. Le raisin utilisé pour faire du vin est pressé, puis le moût (partie liquide issue du pressage) fermente et se transforme en vin. Un exemple de procédé de vinification champenoise (pour la production de champagne) est présenté Figure 1.1.

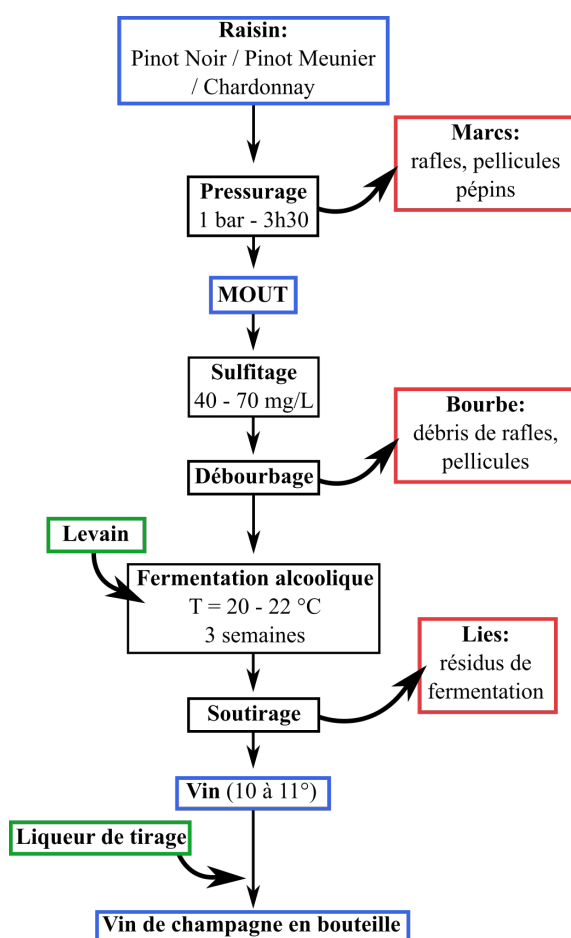


FIGURE 1.1 – Schéma simplifié des différentes étapes de la vinification du vin de champagne, avec la production de sous produits.

Les principaux sous-produits issus de ce procédé sont les marcs de raisins, les bourbes et les lies de fermentation. Les marcs de raisin sont composés environ

de 3% de rafles, de 70 à 80% de peaux et de 10 à 20% de pépins de raisin. Ils représentent environ 20% du poids des raisins utilisés pour la vinification ce qui équivaut à plus de 5 millions de tonne par an en Europe (Torres et Bobet, 2001) . En Champagne, 60 000 à 80 000 tonnes de marcs sont produites par an. La composition des marcs varie considérablement en fonction de la variété des raisins et du procédé de vinification employé.

La réglementation de l'union européenne encadre l'utilisation des sous produits de la vinification (Règlement CE n° 555/2008 de la Commission du 27 juin 2008). Elle interdit par exemple le surpressurage des raisins, ainsi que l'obtention de vin à partir des marcs et lies de vin. Elle oblige également le détenteur des sous produits à les éliminer dans le respect de l'environnement, ce qui réduit l'utilisation de ces sous produits directement comme compost. Les marcs peuvent être utilisés pour nourrir le bétail, mais leur forte concentration en tanin rend difficile leur digestion et n'en font pas une alimentation de premier choix. Les viticulteurs sont ainsi incités à livrer leurs sous-produits à des distilleries. Ces distilleries ont pour fonction de valoriser ces sous-produits. Elles peuvent par exemple se servir des pépins, qui contiennent des acides linoléiques, pour en extraire l'huile de pépins de raisin. Un séchage intense des pépins est toutefois nécessaire à l'extraction de cette huile. Les marcs de raisin peuvent également être utilisés comme une source économiquement intéressante de bioéthanol.

Récemment une attention particulière est portée sur les caractérisations quantitatives et qualitatives des polyphénols contenus dans ces sous-produits. En effet, le pépin de raisin est exceptionnellement riche en composés phénoliques, ou polyphénols, qui sont des antioxydants naturels. Ces polyphénols présentent une large variété d'activité biologique; ils ont démontré leur pouvoir antioxydant et peuvent être utilisés à des fins thérapeutiques et/ou cosmétiques. Les pépins de raisin sont donc une source d'antioxydants naturels abondante et peu coûteuse pour l'industrie pharmaceutique et cosmétique. Dans ce cadre, l'extraction des

polyphénols de ces pépins de raisin est devenue un enjeu économique important, qui a ainsi été largement étudié.

1.1.1.2 Morphologie du pépin de raisin

Une vue en coupe d'un pépin de raisin avec sa structure interne est présentée Figure 1.2. Au centre de cette structure se trouvent l'embryon et le cotylédon entouré par l'endosperme (ou albumen). L'endosperme est lui-même recouvert par le tégument qui constitue la coque rigide du pépin. Le tégument peut être divisé en trois couches, le tégument interne, médian et externe. Finalement, une fine cuticule (l'épiderme) recouvre cette coque.

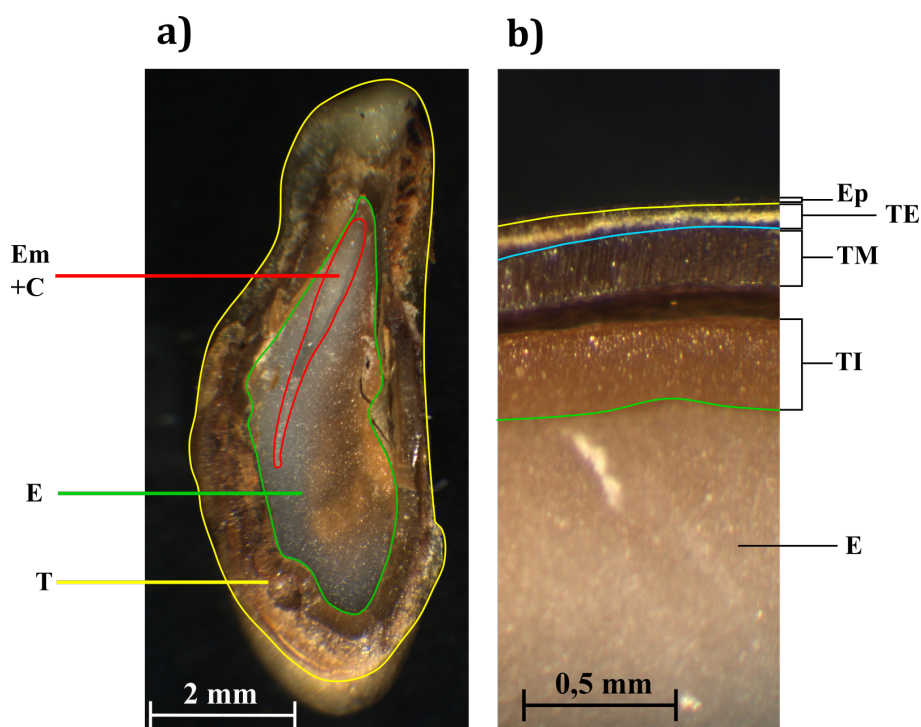


FIGURE 1.2 – a) Vue en coupe d'un pépin de raisin : *Em* embryon, *C* cotylédon, *E* endosperme, *T* tégument. b) Détail du tégument d'un pépin de raisin : *Ep* épiderme, *TE* tégument externe, *TM* tégument médian, *TI* tégument interne.

L'endosperme, dont le rôle est de fournir des nutriments à l'embryon, est riche en protéines et en lipides, mais assez pauvre en polyphénols. Les lipides contenus dans l'endosperme sont principalement des acides linoléiques (60 - 75%) et oléiques (13-24%) (Lutterodt *et al.*, 2011). Ces lipides sont extraits des pépins de raisin pour produire l'huile de pépin de raisin.

Le rôle du tégument est d'assurer la protection, à la fois mécanique et chimique, de l'embryon et de l'endosperme. La protection mécanique est assurée par la présence de lignine dans le tégument médian (Cadot *et al.*, 2006). La lignine est un polymère qui constitue 15 à 30% du bois (angiosperme et gymnosperme). Cette macromolécule étant hydrophobe, elle s'accumule dans les parois cellulaires du tégument, conférant une grande rigidité à ces cellules et donc à la structure du pépin. La lignine a aussi pour fonction de protéger l'endosperme de l'oxydation, et de rendre le pépin imperméable.

D'autres composés phénoliques, comme les tanins et les flavan-3-ols, sont eux principalement situés dans les téguments internes et externes. Leurs rôles sont de protéger le pépin contre les champignons et les insectes, ainsi que d'empêcher les échanges gazeux avec le milieu extérieur.

1.1.1.3 Composition biochimique d'un pépin de raisin

La composition biochimique d'un pépin de raisin, provenant d'un grain de raisin mûr avant pressage, est donnée dans le Tableau 1.1 . La croissance des pépins a un effet sur la taille et la composition des grains de raisin. Le poids, la teneur en sucres, et la composition en acides sont liés au nombre de pépins présents dans le grain.

À l'exception des polysaccharides, les différents composés biochimiques qui constituent le pépin de raisin ont des emplacements spécifiques au sein du pépin. Par exemple, les protéines et lipides ne se trouvent que dans l'endosperme, alors que les polyphénols ne se trouvent presque que dans le tégument.

| | |
|-----------------|---------|
| Eau | 25 - 45 |
| Glucides | 34 - 36 |
| Lipides | 13 - 20 |
| Tannins | 4 - 10 |
| Composés azotés | 4 - 6.5 |
| Minéraux | 2 - 4 |

TABLEAU 1.1 – Composition d'un pépin de raisin en % de la masse d'un pépin frais

1.1.1.4 Composés phénoliques dans les pépins de raisins

Les composés phénoliques sont des métabolites secondaires que l'on retrouve dans tous les végétaux. L'élément structurel de base des polyphénols est un noyau benzénique avec un ou plusieurs groupements hydroxyles, libres ou engagés avec un substituant (groupement alkyl, ester, sucre) La nature, la quantité et la répartition des composés phénoliques change significativement en fonction de la plante et du stade de maturation de cette plante. Il est donc difficile de comparer qualitativement et quantitativement les composés phénoliques de deux différents types de pépins de raisin, car cela va dépendre de l'année de récolte, de l'emplacement du vignoble et du cépage. D'après *Xu et al. (2009)*, en fonction du cépage, les composés phénoliques varient entre 1 et 10% de la masse d'un pépin sec.

Les différents types de composés phénoliques pouvant être trouvés dans un pépin de raisin sont illustrés dans la Figure 1.3 (*Guendez et al., 2005*).

Acides phénoliques

Les acides phénoliques sont la forme la plus simple des composés phénoliques. Deux catégories d'acides phénoliques peuvent être distinguées : ceux dérivés d'acide hydrobenzoïque et ceux dérivés d'acide coumarique.

1.1. EXTRACTION DES POLYPHÉNOLS À PARTIR DE PÉPINS DE RAISIN

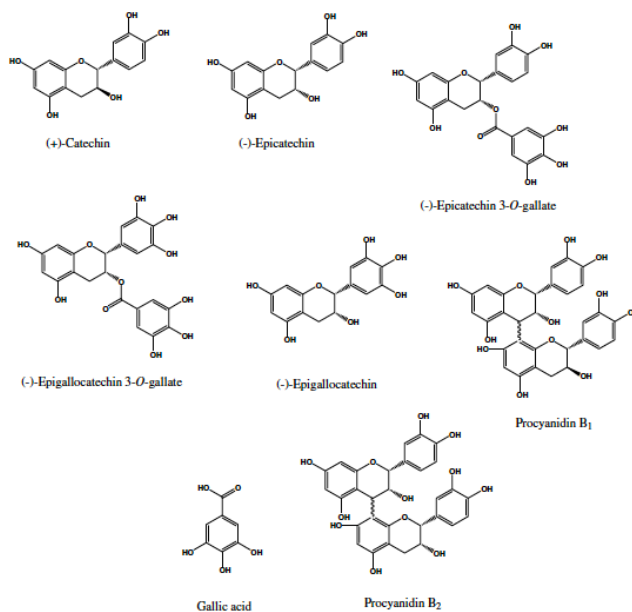


FIGURE 1.3 – Nom et structure chimique des composés phénoliques habituellement présents dans les pépins de raisin. Figure extraite de [Guen-dez *et al.* \(2005\)](#).

Les acides hydrobenzoïques sont des monomères dérivés d'acide benzoïque, avec une structure carbonée en C6-C1. Les acides coumariques sont dérivés de l'acide cinnamique avec une structure carbonée en C6-C3. Les acides coumariques sont rarement présents dans la nature en tant que simples monomères, et sont plus souvent présents en tant qu'esters ou que glucosides. Les acides phénoliques les plus abondants dans le pépin de raisin sont l'acide gallique (un acide hydrobenzoïque) et l'acide para-coumarique. Les stilbènes sont des dérivés d'acide coumarique, dont la structure est composée de deux cycles benzènes liés par un pont éthylène. Les trans-resveratrols sont un type de stylbène qui sont générés par le pépin uniquement lorsque le raisin est soumis à un stress, par exemple lorsqu'il est attaqué par des parasites.

Flavonoïdes

Les flavonoïdes ont une structure générale en C₁₅ (C₆ - C₃ - C₆). Cette catégorie de métabolites comprend des milliers de molécules différentes et est classifiée en dizaines de sous-catégories. Chacune de ces sous-catégories comprend une grande variété de molécules, qui diffèrent les unes des autres par le degré d'hydroxylation des cycles benzènes, le degré de méthylation (remplacement d'un groupe phénolique par un groupe O-CH₃), et par le degré de glycosylation (connexion entre la structure de base du flavonoïde et un ou plusieurs glucides). La majorité des flavonoïdes présents dans le pépin de raisin sont des catéchines, épicatechines, gallocatéchines et épi-gallocatéchines. Ces molécules sont de la sous-catégorie de flavan-3-ols. La quercétine et d'autres molécules de la sous-catégorie des flavanols sont également présentes en plus petites quantités.

Polyphénols condensés

Les polyphénols condensés sont des dimères ou des polymères de composés phénoliques plus simples, comme par exemple des flavonoïdes. Les pépins de raisin sont riches en procyanidines B1 et B2 qui sont des polymères de flavan-3-ols. Ces molécules sont souvent appelées « tanins condensés ». Dans les pépins de raisin, les procyanidines sont en général sous forme dimérique ou trimérique, mais rarement à de plus hauts degrés de polymérisation.

La lignine est encore un autre type de polyphénol condensé très présent dans les pépins de raisin. Cette molécule est générée par la polymérisation en trois dimensions de trois différents groupes phénoliques de base dérivés d'acide coumarique, para-coumarique, d'acide férulique et d'acide synapique. Les lignines sont des molécules fortement polymérisées, dont la fonction première est de conférer la rigidité au pépin.

1.1.1.5 Propriétés biologiques des polyphénols

Le principal intérêt des polyphénols est leur activité antioxydante, qui opère selon différents mécanismes. Le premier mécanisme est l'inhibition de l'activité d'enzymes oxydants comme l'oxydoréductase ou la lipoxygénase. Le second mécanisme est le piégeage de radicaux libres. Les radicaux libres sont à l'origine de réactions en chaîne destructives qui sont supposément à l'origine du vieillissement. La capture des radicaux libres par un composé phénolique est illustrée Figure 1.4 (Choe et Min, 2006). Finalement, certains polyphénols peuvent chélater les ions métalliques qui catalysent les réactions d'oxydation.

Les effets des polyphénols sur la santé ont fait et font toujours l'objet de nombreuses recherches. L'intérêt pour les polyphénols contenus dans le vin, et donc indirectement pour ceux des marcs de raisin, a commencé au début des années 90 avec la popularisation du concept de « paradoxe français ». Dans le sud de la France, le régime alimentaire est très riche en graisses saturées, et malgré cela le taux de maladies cardio-vasculaires est particulièrement bas. Cela a été attribué à la consommation de vin rouge dans ces régions (Renaud et de Lorgeril, 1992). Par la suite, pour expliquer ce paradoxe, des recherches ont avancé que certains composés phénoliques (les resvératrols) contenus dans le vin rouge inhibent l'oxydation des lipoprotéines de basse densité, molécules responsables du transport du cholestérol dans les vaisseaux sanguins (Pokorny *et al.*, 2001). Depuis, de nombreux autres effets bénéfiques des polyphénols sur la santé ont été observés.

Il a été observé que les proanthocyanidines ont pour effet de réduire la carcinogénèse des cellules du sein, et donc d'aider à prévenir le développement d'un cancer du sein (Song *et al.*, 2010).

Il a également été observé que des proanthocyanidines extraits de pépins de raisin, et contenant des resvératrols, appliqués sur une plaie superficielle, accélèrent l'angiogénèse (croissance des vaisseaux sanguins) la fermeture et la cicatri-

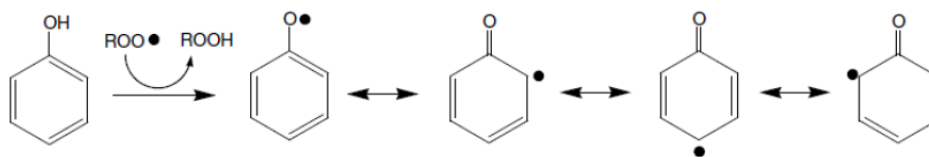


FIGURE 1.4 – capture et stabilisation d'un radical par résonance. Figure extraite de (Choe et Min, 2006).

sation de cette plaie (Khanna *et al.*, 2002).

Il a été observé que la prise régulière de polyphénols permettait de réduire significativement la pression sanguine systolique (pression maximum, au moment de la contraction du cœur), sans réduire la pression diastolique (pression minimale) (Li *et al.*, 2015). Ainsi, la consommation de polyphénols serait bénéfique pour les personnes souffrant d'hypertension artérielle.

Il a été montré *in vitro* et sur des animaux que les polyphénols agissent sur l'homéostasie du glucose, c'est à dire la régulation du sucre dans le sang, et donc agissent contre les diabètes de type 2. Toutefois, les essais cliniques chez l'humain sont assez rares et certains résultats sont contradictoires (Kim *et al.*, 2016).

Les ultra-violets, en générant des radicaux libres, provoquent un stress oxydatif sur les cellules de la peau. Ainsi, l'application cutanée de crèmes contenant des polyphénols, en plus d'avoir un effet anti-inflammatoire, pourrait permettre d'enrayer le vieillissement des cellules dus à ces radicaux libres. Cela explique l'intérêt de l'industrie cosmétique pour les polyphénols (Nichols et Katiyar, 2010).

Bien d'autres effets des polyphénols ont été observés ou sont soupçonnés, comme par exemple sur la prévention de la maladie d'Alzheimer (Pasinetti, 2010), des maladies du foie (i.e. néphropathies diabétiques) (Li *et al.*, 2009).

Ainsi, au vu des nombreuses études sur ce sujet, l'intérêt potentiel que peut représenter les polyphénols pour la santé laisse penser que l'intérêt pour les pépins de raisins comme source naturelle et économique de polyphénols va encore prendre de l'ampleur.

1.1.2 Procédés d'extraction des polyphénols

1.1.2.1 Procédés d'extraction conventionnels

Le procédé classique d'extraction des polyphénols à partir des pépins de raisin est le plus souvent une extraction dite « solide-liquide ». Le principe de ce procédé est simplement de mettre la matière première en contact avec un solvant. Ce solvant, qui est en général un mélange d'eau et de solvant organique (éthanol, méthanol, acétone, acétate d'éthyle etc.), dissout le soluté contenu dans la phase solide. Après la phase d'extraction, le solvant contenant le soluté est séparé de la phase solide, purifié des éventuelles impuretés, et concentré sous vide. L'extrait purifié et concentré ainsi obtenu est finalement séché afin d'obtenir une poudre de la molécule souhaitée.

L'extraction liquide-solide a fait l'objet d'études approfondies dans le but de maximiser les rendements. On peut distinguer fondamentalement trois aspects gouvernant les rendements d'extraction pour ce type de procédé :

1. la solubilisation du soluté, qui dépend de l'affinité entre le solvant et le soluté et de l'étendue de la surface de contact.
2. Le coefficient de diffusion à l'intérieur du solide dans la phase liquide.
3. Le gradient de concentration du soluté à la couche limite de la phase liquide en contact avec la phase solide.

Bien qu'il soit difficile de comparer deux études différentes, les contenus phénoliques différant grandement d'une matière première à l'autre, des tendances claires ont toutefois été observées quant à l'effet de certains paramètres importants.

Nature du solvant

La nature du solvant est un paramètre primordial dans le procédé d'extraction

liquide-solide. Les solvants organiques sont souvent utilisés pour l'extraction des composés phénoliques. Ces solvants présentent entre autres l'avantage d'interagir avec les tissus membranaires, réduisant l'intégrité de ces dernières (Sikkema *et al.*, 1995). L'utilisation de solvants organiques a donc pour effet d'augmenter le coefficient de diffusion à l'intérieur du pépin. De plus, en fonction du solvant utilisé, l'extraction peut être plus ou moins sélective. Les objectifs de l'extraction sont à la fois d'obtenir le rendement le plus élevé possible du soluté désiré, mais également d'obtenir l'extrait le plus pur possible à la fin du processus, et de la manière la moins coûteuse possible. Le produit obtenu à la fin d'une extraction contient habituellement de nombreuses molécules non désirées, et une phase de purification est nécessaire. Une extraction plus sélective permet de simplifier cette phase de purification et ainsi de réduire le coût global du procédé.

Il a été montré que l'acétate d'éthyle permet d'extraire sélectivement les flavan-3-ols et les proanthocyanidines, qui sont des polymères des flavan-3-ols (Pekić *et al.*, 1998). Cependant, les pépins sont imperméables à ce solvant. Il est montré Figure 1.5A que l'addition d'eau à l'acétate d'éthyle permet d'améliorer les rendements d'extraction significativement, l'eau aidant l'acétate d'éthyle à imprégner le pépin. En revanche, une addition de plus de 10% d'eau à l'acétate d'éthyle conduit à l'extraction importante de solutés non-désirés. Cet exemple illustre le compromis entre sélectivité et rendement.

L'utilisation d'éthanol et de méthanol comme solvant pour l'extraction de polyphénols a également été étudiée. L'éthanol est moins sélectif que le méthanol, et les rendements sont également meilleurs avec le méthanol. Cependant, l'éthanol est plus souvent utilisé, notamment pour les applications liées à l'industrie agro-alimentaire, car c'est un alcool non toxique.

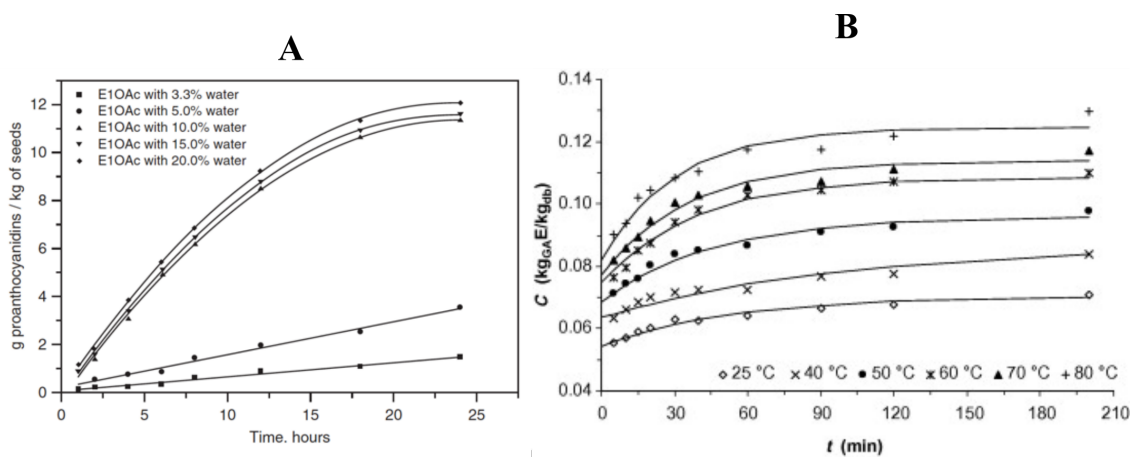


FIGURE 1.5 – **A**) Dépendance entre les rendements en proanthocyanidines en fonction du temps et du pourcentage d'eau dans la solution d'acétate d'éthyle. Extraction à partir de pépins de raisin. Figure extraite de (Pekić *et al.*, 1998). **B**) Rendements d'extraction des polyphénols de grains de raisins en fonction du temps et de la température. Extraction solide - liquide (0,5 g – 20 mL) dans une solution éthanol – eau (1 : 1). Les grains ont été séchés au soleil puis broyés. Figure tirée de (Bucić-Kojić *et al.*, 2013)

Effet des autres paramètres opératoires

La température a un effet important sur l'extraction. Une température élevée a pour effet d'affaiblir les membranes cellulaires, d'augmenter le coefficient de diffusion à la fois en phase liquide et en phase solide, et d'augmenter la solubilité des différents solutés. Il existe néanmoins une température au delà de laquelle les composés phénoliques deviennent instables et finissent par se dégrader. Lafka *et al.* (2007) ont observé une diminution significative des rendements en polyphénols lorsque le séchage des pépins de raisin a été effectué à plus de 60 °C (-10% à 80°C et -16% à 100°C). Ross *et al.* (2011) ont analysé quantitativement différents types de polyphénols contenus dans de la poudre de pépins de raisin chauffée

de 120 °C à 240 °C de 10 min à 90 min. Ils ont observé qu'après une exposition de 90 minutes à 120°C, il n'y a pas de diminution significative ni de la catéchine, ni de l'épigallocatechine, ni même du taux total des composés phénoliques. En revanche, à 150 °C, les polyphénols se dégradent très nettement. [Bucić-Kojić et al. \(2013\)](#) ont obtenu leurs meilleurs rendements d'extraction en effectuant une extraction solide liquide avec des pépins concassés et une solution éthanol eau (1 : 1) à 80°C (cf. Figure 1.5B). Ils observent que les rendements augmentent avec la température du solvant.

Le concassage ou la fragmentation des pépins a un effet très important sur la dynamique d'extraction. La surface d'échange d'un pépin concassé avec la phase liquide est bien plus importante que celle d'un pépin intact, ce qui accélère énormément l'extraction [Pastrana-Bonilla et al. \(2003\)](#). En revanche, le concassage conduit à l'extraction de nombreuses molécules non-désirées, comme par exemple les lipides et les protéines de l'endosperme.

Le pH est un paramètre d'une grande importance. En effet, il affecte les cinétiques d'extraction, en agissant sur l'intégrité des parois cellulaires, et sur la solubilité des polyphénols. Mais il peut aussi dégrader ou conserver leurs propriétés antioxydantes. [M. Librán et al. \(2013\)](#) ont étudié l'effet du pH sur l'extraction des polyphénols à partir de marcs de raisins broyés. Ils ont effectué une extraction liquide solide dans plusieurs solutions d'éthanol de différentes concentrations. Ils ont observé que l'effet du pH sur l'extraction dépend de la proportion d'éthanol dans la solution. En effet, si l'on regarde le rendement total en polyphénols (Figure 1.6A), à 0% d'éthanol l'extraction est beaucoup plus importante à un pH très basique (pH=12) mais dans une solution à 75% d'éthanol, c'est le pH le plus acide (pH=2) qui donne les meilleurs rendements. En revanche, les résultats sont tout autres si l'on regarde l'activité antioxydante de polyphénols extraits (Figure 1.6B).

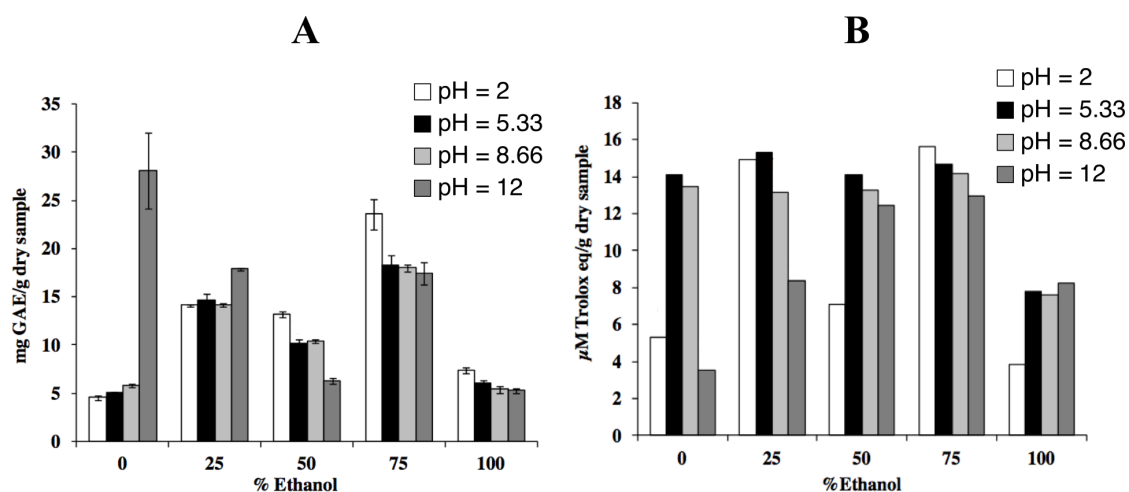


FIGURE 1.6 – Rendements d'extraction en polyphénols totaux (A) et de l'activité antioxydante (B) de marcs de raisin en fonction du pH et de la proportion d'éthanol dans la solution. Extraction solide – liquide (Ratio : 1/25) pendant 2h dans un solution éthanol eau. Les marcs ont été séchés à 25°C et broyés. (M. Librán *et al.*, 2013)

En effet, à 0% avec une solution à 0% d'éthanol, cette fois le pH=12 donne l'activité antioxydante la plus faible. On peut en déduire qu'un pH suffisamment basique dégrade les propriétés antioxydantes des polyphénols. Amendola *et al.* (2010) a étudié l'effet du pH sur la stabilité des polyphénols pendant leur stockage. Ils ont observé que les pH faibles (pH = 3 et 5) permettent de conserver l'activité des polyphénols sur une longue durée. En revanche ils observent que pour les pH = 7 et pH = 9, il y a une dégradation des polyphénols. Après 400 jours à pH = 7, l'activité antioxydante des polyphénols a diminué de 30%, tandis qu'à pH = 9, cette activité a diminué de 50% après seulement 100 jours et reste stable par la suite. On peut en déduire qu'un milieu au pH acide permet de conserver les polyphénols, à l'inverse d'un pH neutre, et qu'un pH basique va dégrader les polyphénols et réduire leur activité antioxydante.

La durée d'extraction est un sujet problématique. En effet, différentes études arrivent à des conclusions très différentes. Certains auteurs optent pour des temps d'extraction assez courts, allant de 10 à 30 minutes, tandis que d'autres optent pour des temps beaucoup plus longs, allant de 1 à 24h. Cela s'explique par l'existence de deux phases de diffusion qui impliquent deux vitesses de diffusion différentes. Durant la première phase, la diffusion est rapide mais ne concerne qu'un certain pourcentage des polyphénols contenus dans le pépin. Cette phase dure entre 10 et 30 minutes. La seconde phase concerne les polyphénols restants après la première phase, et la diffusion est beaucoup plus lente, durant donc de 1 à 24h.

1.1.2.2 Procédés d'extraction non-conventionnels

Les procédés d'extraction dits « non-conventionnels » sont utilisés en amont (en tant que prétraitement) du procédé classique afin d'intensifier la libération des polyphénols dans le solvant d'extraction. Par définition, il existe un grand nombre de procédés d'extraction non conventionnels. Dans cette partie, trois procédés non conventionnels sont présentés en particuliers : l'extraction par ultrasons, par fluide sub et supercritique et enfin les champs électriques pulsés. Ces procédés ont été testés dans différents articles pour l'intensification de l'extraction des polyphénols à partir des pépins de raisin.

Extraction assistée par ultrasons

L'extraction assistée par ultrason est un procédé d'extraction non conventionnel assez largement étudié. Ce procédé a pour objectif d'accélérer les transferts de masse de la matière première vers le solvant, et ainsi d'accélérer les cinétiques d'extraction. Il consiste à faire parcourir des ondes sonores ultrasoniques à travers le mélange solvant – matière première. Ces ondes sonores sont habituellement de l'ordre de la dizaine de kHz, mais peuvent atteindre plusieurs centaines de kHz

selon les applications.

Le mode d'action des ultrasons est multiple et peut être décrit ainsi (Chemat *et al.*, 2017) : Si l'on se place à un point fixe dans l'espace, une onde sonore ultrasonique se présente comme une succession rapide de hautes et de basses pressions. Le mélange solvant - matière première contient une certaine quantité de gaz dissous et de bulles de gaz microscopique. Sous l'effet des ultrasons, les bulles vont se mettre à osciller : leur rayon va grandir pendant les phases de basse pression, et rétrécir pendant les phases de hautes pressions. Ces mouvements dits de « cavitation » des bulles sont à l'origine d'un certain nombre de phénomènes qui vont agir sur les cinétiques d'extraction.

Le mouvement de bulles impose un mouvement convectif au liquide, à la fois microscopique (micro-mixing) et macroscopique sous la forme de macroturbulences. Cet effet justifie en outre l'utilisation des ultrasons pour créer des émulsions. Ces mouvements du liquide provoquent également des contraintes mécaniques de cisaillement sur la matière première, ce qui peut provoquer la fragmentation du produit, quand ce dernier est peu résistant (e.g. des feuilles d'épinards). Lorsque les bulles de cavitation implosent, pendant une phase de haute pression de l'onde sonore, il se produit un phénomène dit de microjet, où de l'eau est projeté à haute vitesse contre la paroi du solide. Ce phénomène, illustré Figure 1.7 A, provoque l'érosion de la surface du solide. Les DEHT génèrent également ce type de phénomènes. Finalement, les ultrasons provoquent également le phénomène dit de sonocapillarité. Ce phénomène, dont les mécanismes d'action sont encore assez mal connus, a pour effet d'augmenter la vitesse et la profondeur de pénétration des solvants dans les pores et canaux présents dans le solide.

Tous ces phénomènes ont pour effet d'accélérer l'extraction de particules solides. La Figure 1.7 B présente les résultats d'une extraction liquide solide assistée par ultrasons de 10g de pépins broyés dans 100 ml de méthanol (Da Porto *et al.*, 2013). On peut voir que le maximum d'extraction est atteint en 15 minutes seule-

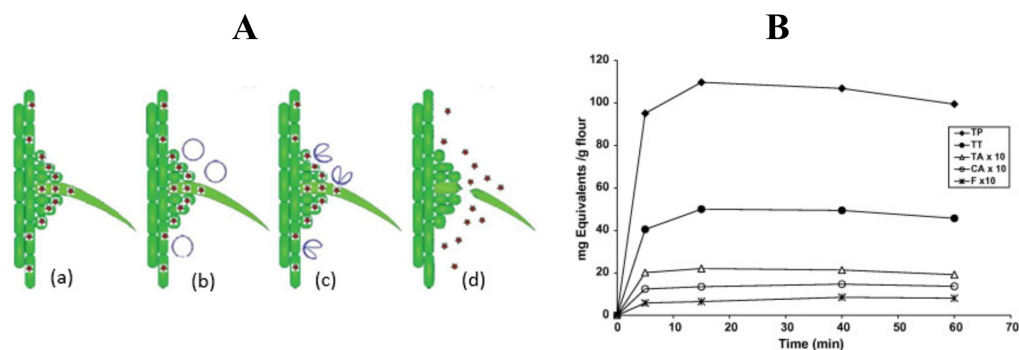


FIGURE 1.7 – **A**) principe d'action des microjets induits par ultrasons en milieu liquide. a) vue en coupe d'un trichome à la surface d'une feuille. b) apparition de bulles de cavitation sous l'effet d'ultrasons. c) implosion des bulles de cavitation : formation de microjets dirigés vers la surface. d) érosion de la surface de la feuille, rupture du trichome, libération du milieu intra-cellulaire. (Chemat *et al.*, 2017) **B**) Rendements d'extraction des polyphénols de pépins de raisin en fonction du temps d'exposition aux ultrasons. Mélange poudre de raisin – méthanol (10g – 100ml). TP : polyphénols; TT : tanins; TA : anthocyanes; CA : acides cinnamiques; F : flavonols. (Da Porto *et al.*, 2013)

ment, quand une simple macération nécessite plusieurs heures (Figure 1.5 A).

Extraction par un fluide supercritique

Les procédés d'extraction par fluides supercritiques exploitent les propriétés de certains gaz ou liquides dans des conditions particulières de température et de pression. Les fluides atteignent l'état supercritique lorsque la température et la pression dépassent une valeur critique (cf. Figure 1.8 A). La densité d'un fluide supercritique est semblable à celle d'un liquide, mais sa viscosité est celle d'un gaz, et sa diffusivité a une valeur intermédiaire entre celle d'un gaz et d'un liquide. Cet état a souvent été décrit comme étant celui d'un liquide compressible, c'est à dire qui se comporterait comme un gaz. Cet état comporte de nombreux

1.1. EXTRACTION DES POLYPHÉNOLS À PARTIR DE PÉPINS DE RAISIN

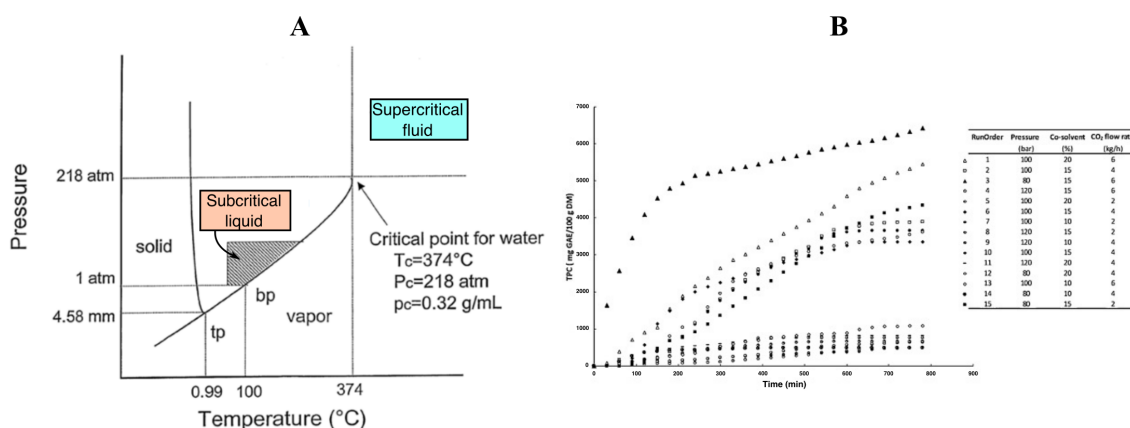


FIGURE 1.8 – **A**) diagramme de phase de l'eau, où sont indiqués l'état subcritique et supercritique. **B**) Rendements d'extraction de polyphénols de pépins de raisin par CO₂ supercritique en fonction du temps, pour différentes conditions de pression (80 – 120 bar), de débit de CO₂ (2 – 6 kg/h) et de pourcentage de co-solvant (10 – 20% éthanol-eau). (Da Porto et Natolino, 2017)

avantages pour l'extraction. Sa faible viscosité et sa forte diffusivité permettent à ce fluide d'imprégner et de se diffuser très facilement dans la matière première, ce qui permet des extractions plus rapides que dans une diffusion liquide – solide. De plus, ce type d'extraction permet d'utiliser des solvants qui ne sont pas toxiques pour l'homme (eau et/ou CO₂). Enfin, il est possible de coupler directement un système d'extraction par fluide supercritique avec des systèmes de caractérisation du produit extrait, comme par exemple de la chromatographie gazeuse. Un système d'extraction peut être assez simple, ou d'un très grande complexité, en fonction de son degré d'automatisation et des systèmes de caractérisation des échantillons qui y sont attachés (Herrero *et al.*, 2006).

Le CO₂ est très souvent utilisé dans ce genre d'application car l'état supercritique du CO₂ est particulièrement facile à atteindre. En effet, sa température critique est de 31 °C et sa pression critique est de 74 bar. De plus, le CO₂ étant un gaz à température et pression ambiante, une extraction par CO₂ supercritique ne laisse pas

de trace de solvant une fois l'extraction terminée. Le CO₂ est une molécule apolaire. Ainsi, les composés polaires comme les polyphénols ne sont pas solubles dans le CO₂. Pour extraire des composés polaires, il est nécessaire d'ajouter une petite proportion de co-solvant polaire au CO₂. L'extraction sera plus ou moins efficace en fonction de la proportion de co-solvant contenu dans le CO₂. [Da Porto et Natolino \(2017\)](#) ont extrait les polyphénols de pépins de raisin broyés avec du CO₂ supercritique. Cette extraction a été effectuée en 2 temps :

- Dans un premier temps, les pépins ont été dégraissés en faisant une extraction avec du CO₂ sans co-solvant. De cette manière, seules les molécules apolaires, comme les lipides sont extraites. [Fiori et al. \(2009\)](#) ont observés qu'une extraction au CO₂ supercritique sans co-solvant ne diminuait pas la teneur en polyphénols des pépins.
- Dans un second temps, un mélange eau-éthanol a été ajouté au CO₂ supercritique pour extraire les polyphénols sans extraire de produits indésirables. La Figure 1.8 B montre que les cinétiques d'extractions dépendent significativement de la proportion de co-solvant contenu dans le CO₂.

Ce type d'extraction permet une bien meilleure sélectivité, ce qui facilite considérablement la phase de purification qui, dans un cadre industriel, suit nécessairement la phase d'extraction.

Extraction assistée par champs électriques pulsés

Dans cette sous-partie, on s'attardera sur l'extraction par champs électriques pulsés, du fait de la parenté entre cette technologie et les DEHT.

Le principe des CEP est de soumettre un produit à un champ électrique. Le produit est placé entre deux électrodes, parfois tel quel, parfois dans une solution aqueuse, et un certain nombre d'impulsions de tension est appliquée aux bornes des électrodes. La tension peut aller de quelques volts à quelques kilovolts. Dans

tous les cas, les caractéristiques de l'impulsion doivent permettre d'éviter tout risque de claquage électrique. Les conditions de claquage dans l'eau ne sont pas bien établies. En effet contrairement au claquage dans l'air à pression atmosphérique, le champ électrique n'est pas le seul paramètre important. Nous aborderons ce sujet plus en détail dans les parties suivantes.

Le principal effet des CEP est d'augmenter les transferts de masse à l'intérieur même du produit de manière non-invasive, grâce à un phénomène appelé « électroporation ». L'électroporation, comme son nom l'indique, désigne la formation de pores dans les parois cellulaires sous l'influence d'un champ électrique. Le mécanisme de l'électroporation est illustré Figure 1.9. Une membrane cellulaire peut être vue comme un condensateur, qui se charge lorsqu'elle est soumise à un champ électrique extérieur. Si le potentiel transmembranaire est suffisamment élevé, la membrane est compressée par les ions intra et extracellulaires jusqu'à être perforée. Ce mécanisme peut être réversible ou irréversible. Un traitement par CEP permet ainsi de libérer le milieu intracellulaire et augmente la diffusion au sein du produit traité. Le matériel utilisé pour les CEP est comparable à celui utilisé pour les traitements par décharges électriques de hautes tensions (DEHT), mais il comporte certaines différences notables. Les champs électriques sont appliqués par deux électrodes qui sont soit en contact directement avec le produit, soit, dans le cas d'une matière première mélangée à un solvant, toutes deux immergées dans le solvant. L'objectif est qu'un courant électrique circule d'une électrode à l'autre. Pour éviter tout risque de claquage, les électrodes ont toujours une géométrie plan-plan et ne doivent pas présenter d'aspérités, qui pourraient provoquer l'apparition de décharges par effet de pointe. La forme des électrodes elle-même dépend de la forme de la chambre de traitement, du volume traité, si le traitement est en continu ou non, etc.

Les générateurs de hautes tensions sont conçus pour délivrer des trains d'impulsions dont les paramètres sont en général contrôlables, pour changer les caractéristiques

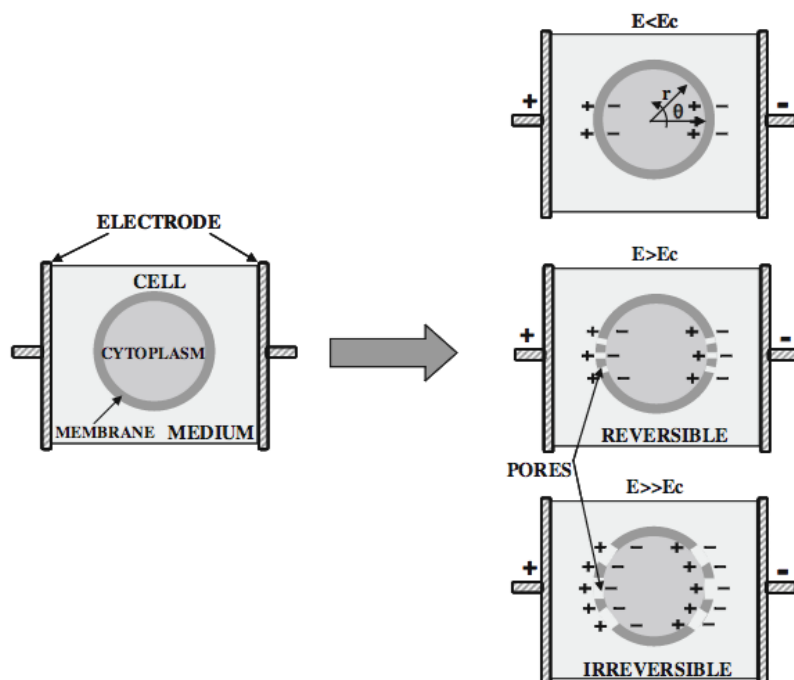


FIGURE 1.9 – Cellule soumise à un champ électrique extérieur. Les « + » et « - » représentent des ions positifs et négatifs. Les parties pointillées des cercles représentant les parois cellulaires symbolisent l'électroporation de ces parois. « E_c » est le champ électrique critique. Figure extraite de [Donsi *et al.* \(2010\)](#).

téristiques de l'extraction. Ces paramètres sont la durée de chaque impulsion, la durée entre chaque impulsion, la tension initiale et le nombre d'impulsions par trains d'impulsions. Ces générateurs sont donc assez différents de ceux utilisés pour les DEHT, où la durée de l'impulsion ne peut pas être contrôlé par le générateur. Il est néanmoins possible de faire un traitement CEP avec un générateur de DEHT.

Quelques études ont été dédiées spécifiquement à l'application de CEP sur les pépins de raisin. [Corrales *et al.* \(2008\)](#) ont comparé les rendements en composés phénoliques en appliquant différents types de traitement non conventionnels : traitement par CEP, par ultrason (US), par hautes pression hydrostatiques (HHP) et

finalement une diffusion liquide-solide de contrôle (Figure 1.10 A). Dans chaque cas, le même solvant utilisé a été une solution de 50% d'eau et 50% d'éthanol. L'étude a montré que chacun de ces traitements a un effet positif sur l'extraction de composés phénoliques en comparaison de l'extraction de contrôle. Il a aussi été montré que, bien que les différences d'extraction de composés phénoliques soient faibles entre US, HHP et CEP, l'activité antioxydante est significativement plus grande avec un traitement par CEP. *Boussetta et al. (2012)* ont également étudié l'effet des CEP et de la proportion d'éthanol et d'eau dans le solvant. Il a été montré dans cette étude qu'en appliquant des CEP avec un solvant éthanol-eau, les temps de diffusion sont $3,7 \pm 0,4$ fois plus courts qu'avec une simple extraction solide-liquide avec le même solvant et dans les mêmes conditions de température (Figure 1.10 B).

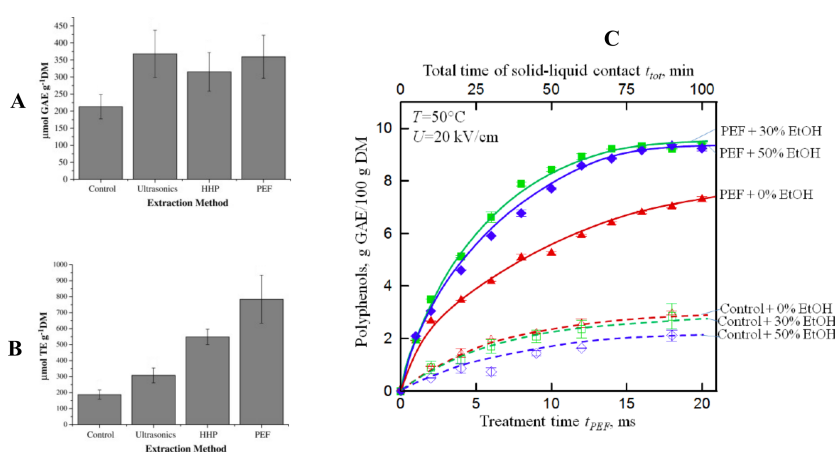


FIGURE 1.10 – **A)** Teneur totale en polyphénols, et **B)** capacité antioxydante résultant de l'extraction de pépins de raisin pour une extraction liquide solide simple et pour différents prétraitements dans une solution ethanol eau (1 :1). Prétraitements : Ultrasons, homogénéisation à haute pression et CEP. (*Corrales et al., 2008*) **C)** Rendements en polyphénols pendant une extraction de contrôle et une extraction assistée par CEP dans des solutions à différentes teneurs en éthanol (*Boussetta et al., 2012*).

1.1.2.3 Extraction par DEHT

Les DEHT ont donné des résultats très intéressants pour l'extraction de polyphénols à partir des pépins de raisin. En effet, quand les DEHT sont réalisées dans un milieu aqueux contenant la matière première, elles génèrent une série de phénomènes qui conduisent à l'extraction rapide des biomolécules contenues dans cette matière première. Les effets conduisant à l'extraction par DEHT sont très différents de ceux créés par CEP. En effet, l'effet principal des DEHT sur la matière première traitée est sa fragmentation, comme le montre Figure 1.11 A. Les phénomènes qui provoquent cette fragmentation sont complexes, et la façon dont ils mènent à la fragmentation du produit n'est pas encore bien comprise. Cela sera discuté dans la sous-partie dédiée à la physique des DEHT. Une chambre de traitement par DEHT doit pouvoir supporter des différences de pressions considérables sur des temps courts. Pour cette raison, elles se présentent généralement sous la forme de cylindres fermés avec des parois en plastique de plusieurs cm d'épaisseurs. Une photo de la cellule de traitement utilisée dans le cadre de cette thèse est présentée dans la partie « matériel et méthodes » du chapitre 3. Les électrodes ont en général une géométrie permettant de faciliter la génération de décharges électriques, donc autre qu'une géométrie plan-plan qui est celle utilisée pour les CEP. En général, il s'agit de géométries d'électrodes pointe-plan, ou tige-plan. Plus le rayon de courbure de l'électrode pointe ou tige est petit, plus cela facilite la génération de décharges, mais plus l'usure de l'électrode est rapide. Un compromis doit donc être trouvé entre les deux. Dans le cadre de cette thèse, l'électrode tige fait 1 cm de diamètre, ce qui rend l'usure de l'électrode négligeable tout au long d'une campagne d'essais.

Les générateurs d'impulsions de haute tension utilisés dans le cadre d'extractions assistées par DEHT sont des générateurs à décharge capacitive. Le fonctionnement de ce type de générateur est aussi dans la partie « matériel et méthodes » du chapitre 3. En résumé, un condensateur de puissance est chargé avec une ali-

1.1. EXTRACTION DES POLYPHÉNOLS À PARTIR DE PÉPINS DE RAISIN

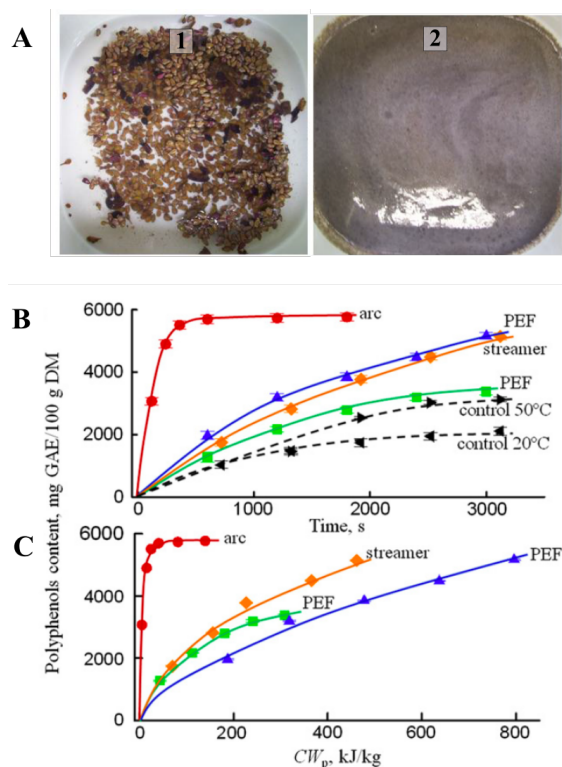


FIGURE 1.11 – A) Illustration de l'effet des DEHT sur une mixture d'eau et de pépins de raisin. 1 : pépins non traités, 2 : 100 g de pépins après un traitement de 100 impulsions de DEHT de 160 J B) Rendements en polyphénol pour un extraction liquide-solide de contrôle, assistée par CEP, par streamer et par DEHT en fonction du temps, C) en fonction de l'énergie dépensée CWP, en kJ/kg. D'après [Boussetta et al. \(2013\)](#).

mentation haute tension. Quand le condensateur est chargé, un commutateur (en l'occurrence, un éclateur) se ferme, et l'impulsion de haute tension est délivrée à la chambre de traitement. Dans cette chambre de traitement, si les conditions le permettent, une décharge est alors générée. Pour résumer les contraintes liées à ce type de générateur, les courant très importants générés par les DEHT, qui sont de l'ordre du kA, empêchent le contrôle de la durée de l'impulsion. Ainsi, à partir du moment où une décharge se produit, l'impulsion s'arrête quand toute l'énergie est dépensée.

Boussetta *et al.* (2013) ont étudié l'utilisation des DEHT comme procédé pour extraire le polyphénol des pépins de raisin. Dans ces études, de l'eau et des pépins de raisin sont mélangés à l'intérieur d'une chambre de traitement fermée. Les électrodes sont immergées dans ce mélange pépin-eau. Une série d'impulsions électriques est appliquée aux bornes de ces électrodes, ce qui génère des arcs électriques dans le mélange pépin-eau. L'effet des DEHT sur l'extraction des polyphénols a été comparé à celui des CEP et à celui d'une extraction liquide solide (sans addition de solvant organique). Les résultats sont présentés Figure 1.11 B et C. On peut observer que le traitement par DEHT augmente drastiquement à la fois la vitesse d'extraction et l'efficacité énergétique. Les DEHT, CEP et le broyage mécanique avec un moulin à café ont également été comparés, en tant que prétraitement préalable à une diffusion liquide-solide dans une solution eau-éthanol, avec l'éthanol ajouté avant et après le traitement (Boussetta *et al.*, 2012). Lorsque l'éthanol est ajouté après le prétraitement, le broyage mécanique est le prétraitement le plus efficace, suivi de près par les DEHT. Lorsque l'éthanol est ajouté avant le prétraitement, cette fois les DEHT et le concassage mécanique ont la même efficacité. Dans une autre étude, le nombre d'impulsions constitutives d'une extraction par DEHT a été étudié (Boussetta *et al.*, 2011). Il a été régulièrement observé que l'extraction passe par un maximum lorsqu'on augmente le nombre d'impulsions. Au delà de ce nombre d'impulsions optimum, les rendements diminuent légèrement (voir Figure 1.1 - 12 a). Ce phénomène a été observé dans d'autres études (Liu *et al.*, 2011). Il semblerait que les décharges électriques peuvent dégrader les composés phénoliques. Dans la même étude de Boussetta *et al.* (2011), des solutions de catéchine de différents pH ont été traitées par DEHT (voir Figure 1.1 - 12 b). La dégradation de la catéchine par les DEHT est confirmée. Il a également été observé qu'un pH faible ralentit la dégradation de la catéchine, et que si la solution a un pH=2, la catéchine est presque entièrement préservée de toute dégradation.

1.1. EXTRACTION DES POLYPHÉNOLS À PARTIR DE PÉPINS DE RAISIN

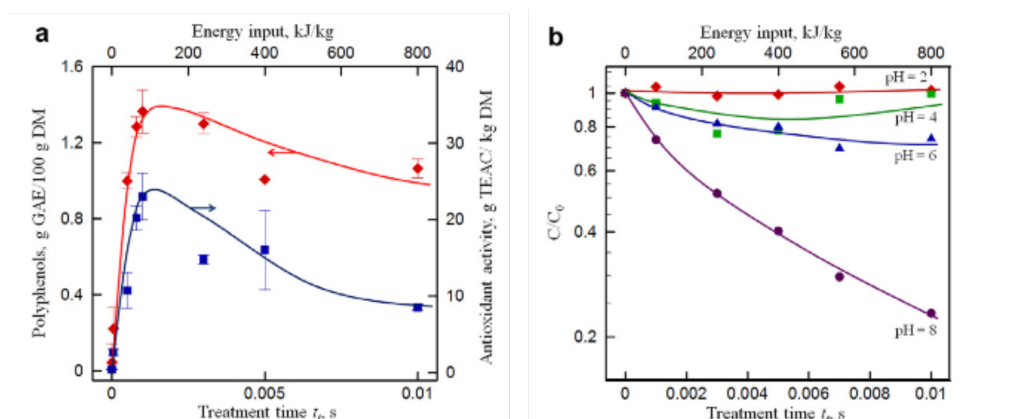


FIGURE 1.12 – Effet de l'énergie totale dépensée dans le traitement par DEHT sur : a) le rendement en polyphénols et sur l'activité antioxydante de ces polyphénols et b) la concentration de catéchine dans une solution modèle de catéchine de différents pH ($C_0 = 10$ mg/L dans une solution de phosphate/citrate ; $T=20$ °C). Figure extraite de [Boussetta *et al.* \(2011\)](#).

Pour finir, [Boussetta \(2010\)](#) explore la possibilité de réaliser un transfert du procédé DEHT dans un premier temps à l'échelle semi pilote. Pour cela, deux extractions ont été réalisées, l'une à l'échelle laboratoire avec une cellule de 50 mm de rayon intérieur, un rapport liquide/solide de 5 et 300g de masse totale traitée (marcs de raisin + eau) et 160J par impulsion, l'autre à l'échelle semi pilote avec une cellule de 175 mm de rayon intérieur, toujours un rapport liquide/solide de 5 pour 7,5 kg de masse totale traitée, et 4000 J par impulsions. On a ainsi un rapport de 25 fois la masse traitée et d'énergie injectée par impulsions entre l'échelle laboratoire et semi-pilote. La distance inter-électrodes est dans les deux cas égale à 5 mm. Le résultat de cette étude est que pour un même nombre d'impulsions, et donc une même énergie de traitement (53 kJ/kg), le rendement est 4 fois plus faible à l'échelle semi-pilote. En augmentant l'énergie de traitement, on constate que l'optimum d'extraction, qui est obtenu à 100 - 160 kJ/kg à l'échelle laboratoire, l'est à 400 kJ/kg à l'échelle semi-pilote. On peut ainsi constater qu'il n'est

pas possible de simplement augmenter de manière symétrique le volume traité et l'énergie injectée sans avoir une perte importante de l'efficacité énergétique.

1.2 L'arc électrique en milieu aqueux.

La formation d'un arc électrique en milieu aqueux, et de manière générale en milieu liquide, n'est pas aussi bien comprise ni aussi bien maîtrisée que dans les gaz. Pourtant, un passage à l'échelle industrielle de cette technologie nécessite une compréhension et un contrôle du phénomène physique. Une partie importante des travaux présentés ici se concentrent sur l'étude du phénomène de DEHT dans l'eau.

Le but de ce sous-chapitre est dans un premier temps de permettre au lecteur de comprendre les phénomènes de base accompagnant et conduisant à la formation d'un arc électrique, quelque soit le milieu dans lequel il se produit. Dans un deuxième temps sera présenté un état de l'art sur deux aspects des DEHT qui ont spécifiquement été étudiés dans cette thèse : d'une part la formation du streamer dans l'eau, ce qui permet de comprendre quelles sont les conditions nécessaires à la génération du claquage ; d'autre part le claquage dans l'eau, et comment différents paramètres influent sur les phénomènes physiques générés par l'arc.

1.2.1 Bases de la physique des décharges électriques.

1.2.1.1 L'arc électrique

Un arc électrique est créé lorsqu'on applique une tension suffisamment haute entre deux électrodes séparées par un milieu diélectrique, comme l'air. Si le champ électrique atteint ou dépasse une valeur seuil, un canal de plasma se propage d'une électrode à l'autre. Pendant sa propagation, ce canal est souvent appelé « streamer », ou dans certaines conditions « leader ». Par usage, nous appellerons « streamer » le canal de plasma en propagation (bien que dans l'eau il s'agisse en réalité plutôt d'un mécanisme de leader tel qu'il a été défini dans les gaz). Le mécanisme de propagation du streamer est un sujet complexe qui sera traité dans une autre sous-partie.

Le plasma est un gaz partiellement ionisé fait de molécules neutres, d'ions positifs, d'ions négatifs et d'électrons libres. Le plasma est donc un milieu électriquement conducteur. Quand le streamer finit par connecter les deux électrodes, il se comporte comme une résistance de très faible valeur, ce qui provoque un court-circuit entre les deux électrodes. Toute l'énergie électrique disponible dans le circuit extérieur va pouvoir ainsi être dissipée dans l'arc.

De très forts courants électriques ($> 10^3$ A) peuvent circuler dans l'arc. La conséquence est une très rapide augmentation de la température du plasma de l'arc (quelques milliers de K en quelques dizaines de ns). Ce changement rapide de température produit deux phénomènes : une émission lumineuse intense (pic d'émission dans le V-UV, $\lambda=100-200$ nm), et une très forte augmentation de pression due à l'augmentation de température. Cette augmentation de pression très rapide génère une onde acoustique qui se propage dans le milieu environnant.

1.2.1.2 L'arc électrique en milieu aqueux.

Quand il se produit en milieu liquide, l'arc électrique s'accompagne d'un certain nombre de phénomènes thermo/mécaniques qui peuvent être à l'origine de la fragmentation de la matière dans le procédé DEHT. Il est possible de distinguer quatre de ces phénomènes, qui seront décrits ici dans l'ordre chronologique.

Le premier de ces phénomènes se produit au tout début du claquage, quand le streamer relie les deux électrodes l'une à l'autre. La température dans le canal d'arc peut atteindre une dizaine de millier de K en quelques dizaines de nano-secondes, et la pression quelques centaines de MPa à l'intérieur du canal. À la différence d'un gaz, l'eau est dans une large mesure incompressible. Ainsi, le claquage génère une puissante onde de choc qui peut atteindre des centaines de MPa près de l'interface streamer-liquide. Cette onde de choc est souvent considérée comme étant à l'origine de la fragmentation des matières premières. Par exemple, [Oda *et al.* \(2008\)](#) et [Higa *et al.* \(2012\)](#) proposent une description du phé-

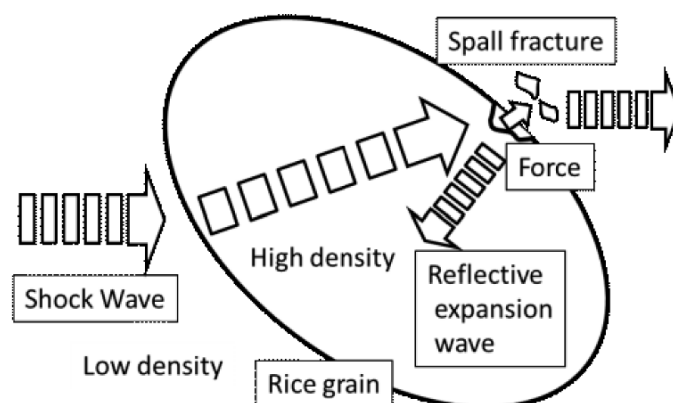


FIGURE 1.13 – Description du mécanisme de la fragmentation d'un grain de riz par une onde de choc, d'après Oda *et al.* (2008)

nomène de fragmentation des grains de riz sous l'action d'une onde de choc (voir Figure 1.13). Toutefois, cette description ne repose pas sur des résultats expérimentaux, et comme nous le verrons plus loin, d'autres phénomènes peuvent être à l'origine de la fragmentation.

Le second phénomène, généré par l'arc dans l'eau, est l'apparition de très petites bulles de microcavitation, d'un diamètre de l'ordre de la centaine de μm . Ces bulles apparaissent dans l'onde de raréfaction qui suit l'onde de choc. La Figure 1.14 (Boussetta *et al.*, 2013) montre des images d'une DEHT dans l'eau à différentes étapes de la décharge. Ces images ont été obtenues à l'aide d'une caméra intensifiée obturable avec un temps d'ouverture de l'ordre de la μs . Chaque image correspond à une décharge différente. Les bulles de microcavitation sont bien visibles sur la seconde et la troisième image de la Figure 1.14. Dans l'onde de raréfaction, la pression tombe en dessous de la pression de vapeur saturante, ce qui provoque l'apparition de nombreuses petites bulles réparties dans le liquide. Une fois l'onde de raréfaction passée, la pression redevient normale, bien supérieure à la pression à l'intérieur des bulles. Les bulles s'effondrent donc sur elles-mêmes, créant ainsi des ondes de chocs intenses et localisées.

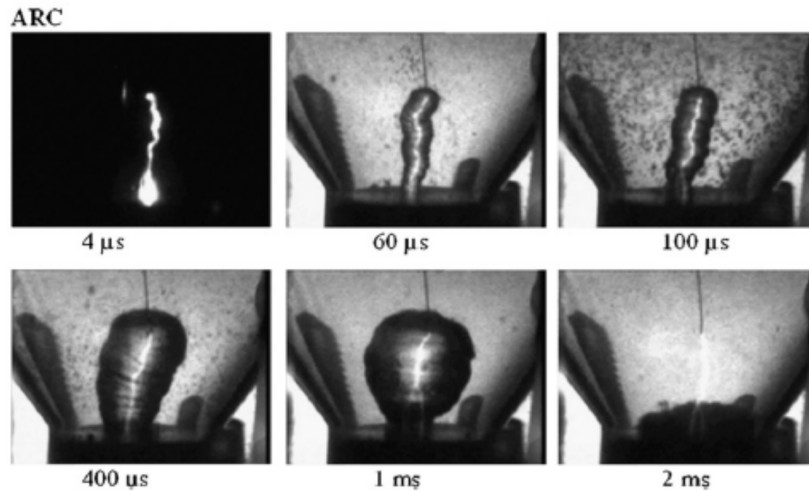


FIGURE 1.14 – Photographies de décharges électriques dans l’eau prises à différents temps après la montée en tension (tension : 22kV ; énergie 1,6 J ; distance inter-électrodes : 10 mm). Figure extraite de [Boussetta et al. \(2013\)](#).

Près d’une interface liquide/solide, l’effondrement d’une bulle est décrit par le mécanisme appelé « water-jet » décrit Figure 1.15. Aux derniers instants de l’effondrement de la bulle, la forme hémisphérique de la bulle devient instable, et tend à adopter une forme semblable à celle de la Figure 1.15 c. Sur les images c et d, on voit qu’un « jet d’eau » vient frapper à très haute vitesse la paroi solide, ce qui provoque une onde de choc très localisée. Ce mécanisme est bien connu pour causer de sérieux dégâts sur les machines fonctionnant à haute vitesse en

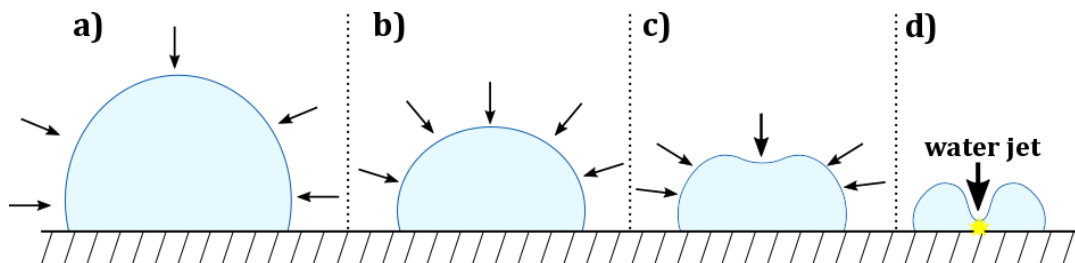


FIGURE 1.15 – Illustration de l’effondrement d’une bulle de cavitation sur une surface solide.

milieu aqueux, comme les hélices de bateau ou les pompes hydrauliques. Ainsi, il est possible que l'effondrement des microbulles de cavitation à la surface des pépins de raisin puisse être également à l'origine de leur fragmentation.

Le troisième phénomène, qui opère sur une échelle de temps plus longue, est l'expansion de la bulle post-décharge. Après le claquage, le canal de plasma et la vapeur l'entourant ont une très haute température et pression. Ce volume de plasma et de vapeur va donc se dilater jusqu'à atteindre l'équilibre de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la bulle. La croissance de cette bulle est illustrée sur la Figure 1.14, de la seconde à la cinquième image. Dans cette expérience menée par [Boussetta et al. \(2013\)](#), l'impulsion de 22 kV et de 1,6 J génère une bulle qui atteint un rayon maximum de 12 mm en 1 ms. Des bulles plus grandes peuvent être générées en augmentant l'énergie de l'arc. L'expansion de la bulle génère des mouvements violents du liquide, qui peuvent aussi être à l'origine du broyage de la matière première.

Le dernier phénomène est l'effondrement de la bulle, qui génère lui aussi une puissante onde de choc. Le mécanisme est comparable à celui décrit Figure 1.15 pour la microcavitation. La différence est que l'onde de choc est beaucoup plus puissante, le volume de la bulle étant plus grand de plusieurs ordres de grandeur. Cette onde de choc peut également contribuer à la fragmentation, de la même façon que celle générée par le claquage, mais peu d'études ont été consacrées à mesurer ses effets ([Buogo et Cannelli, 2002](#)).

Il faut enfin mentionner la génération d'espèces chimiques par l'arc électrique, bien que ce phénomène ne contribue pas a priori à la fragmentation de la matière solide. C'est un sujet qui a fait l'objet de nombreuses études, car ce phénomène peut être utilisé pour la dépollution des eaux contaminées ([Locke et al., 2006](#)). Grâce à l'intense rayonnement V-UV ($\lambda = 100 - 200$ nm) généré par l'arc électrique, aux hautes températures atteintes au sein de l'arc, et aux collisions entre les électrons accélérés et les molécules présentes dans l'eau, un certain nombre de sous-

produits réactifs sont générés. On peut citer le peroxyde d'hydrogène, l'oxygène et l'hydrogène moléculaire, les radicaux hydroxyle, l'hydropéroxyde, l'hydrogène et d'autres espèces en plus petites quantités. Si de l'air ou de l'oxygène est injecté entre les électrodes, l'arc génère également de l'ozone.

Les principales espèces chimiques générées par les DEHT dans l'eau sont des agents oxydants extrêmement réactifs (H_2O_2 , $OH\bullet$), qui en toute logique peuvent réagir avec les polyphénols que l'on souhaite extraire.

1.2.1.3 Mécanismes fondamentaux à l'origine des décharges électriques.

L'avalanche électronique

L'avalanche électronique est le principal mécanisme initiateur des arcs électriques. Elle est à l'origine de l'ionisation des plasmas d'arcs en milieu gazeux. Pour comprendre les différences qui existent entre la génération d'un arc en milieu gazeux et en milieu liquide, il est nécessaire d'aborder ce phénomène. La Figure 1.16 montre une représentation schématique du mécanisme d'avalanche électronique.

On considère un électron libre dans un milieu diélectrique, constitués de molécules neutres. Si un champ électrique est appliqué à ce milieu, l'électron est accéléré dans la direction du champ jusqu'à entrer en collision avec une molécule neutre. Si l'électron a acquis une vitesse suffisante avant l'impact, son énergie cinétique permet d'arracher un électron à la molécule neutre. Le résultat est l'apparition d'un ion positif ainsi que deux électrons (l'électron initial et l'électron arraché à la molécule). Le même processus se répète avec les deux électrons ainsi créés, ce qui génère donc deux ions positifs et quatre électrons libres. Le mécanisme se répète jusqu'à ce que les électrons arrivent à l'anode. Pendant une avalanche électronique, le nombre de molécules ionisées augmente donc exponentiellement. Dans un gaz, le streamer constitué de multiples avalanches ionise le milieu dans lequel

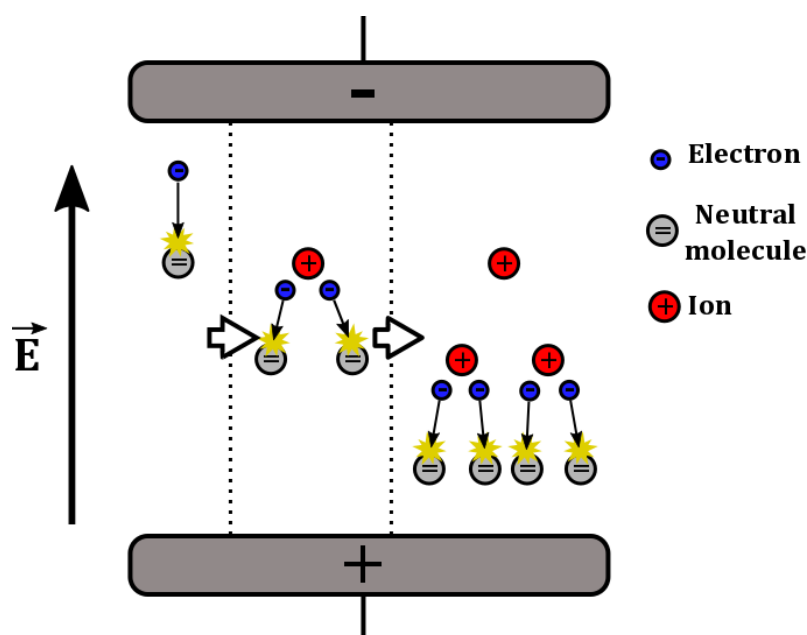


FIGURE 1.16 – Illustration schématisée des premières étapes d'une avalanche électronique.

il se propage, et le transforme en plasma.

Pour qu'une avalanche électronique se produise, il faut qu'entre deux collisions l'électron accumule suffisamment d'énergie cinétique pour atteindre l'énergie d'ionisation. Cela dépend de deux paramètres : l'intensité du champ électrique et la distance moyenne qu'un électron peut parcourir sans entrer en collision avec une molécule neutre (« libre parcours moyen », lpm).

Le lpm dépend logiquement de l'inverse de la densité : plus un milieu est dense, moins l'électron a de chances d'atteindre l'énergie d'ionisation. La densité de l'air sec à pression atmosphérique est de $42 \mu\text{mol}/\text{cm}^3$, tandis que celle de l'eau est plus de 1000 fois plus importante ($55,5 \text{ mmol}/\text{cm}^3$). Il est donc à priori impossible de créer une avalanche électronique directement dans l'eau, sauf si on applique un champ électrique extrêmement fort ($\gg 1\text{MV}/\text{cm}$). Ceci explique pourquoi l'apparition d'un streamer dans un liquide est nécessairement accompagnée par un changement de phase, permettant l'existence de processus d'avalanches élec-

troniques et de transport de charge. Ainsi, la génération d'un arc en milieu liquide nécessite des tensions beaucoup plus élevées que dans un milieu gazeux.

Courbe de Paschen de la vapeur d'eau

Les streamers dans les liquides impliquent des décharges en milieu gazeux. La loi de Paschen décrit l'évolution de la tension de claquage dans un gaz, en fonction du produit de la pression P et de la distance d entre les électrodes. La tension de claquage diminue lorsque le produit $P*d$ diminue, jusqu'à passer par un minimum, que l'on appelle minimum de Paschen. En deçà de ce minimum, la tension de claquage augmente.

A distance d constante, plus la pression est élevée, plus le libre parcours moyen d'un électron est petit, et donc plus grande doit être la tension pour pouvoir générer une avalanche électronique. Si la pression descend en dessous qu'une certaine valeur, il ne reste plus suffisamment de molécule neutres pour générer l'avalanche (le libre parcours moyen d'un électron devient alors trop grand par rapport à la distance inter-électrodes), et il faut donc augmenter la tension pour augmenter la probabilité de collisions ionisantes et ainsi générer une avalanche.

A champ faible, les streamers dans l'eau mettent en jeu des décharges dans de la vapeur d'eau. La Figure 1.17 A, tirée de Rain (2010) regroupe trois courbes expérimentales de Paschen pour la vapeur obtenues par Prasad et Craggs (1960), Hackam (1971) et Marić *et al.* (2009). Ces courbes sont comparées à la courbe de Paschen dans l'air sec. On remarque que Hackam (1971) trouve le minimum de Paschen autour de 0,4 bar*mm pour 2 kV, alors que Marić *et al.* (2009) le trouvent autour de 0,01 bar*mm pour 500 V. La courbe de Prasad et Craggs (1960) ne couvre pas des valeurs descendant jusqu'à 0,01 bar*mm et est compatible avec celle de Marić *et al.* (2009). Elles le sont également avec celle de Hackam (1971) unique-

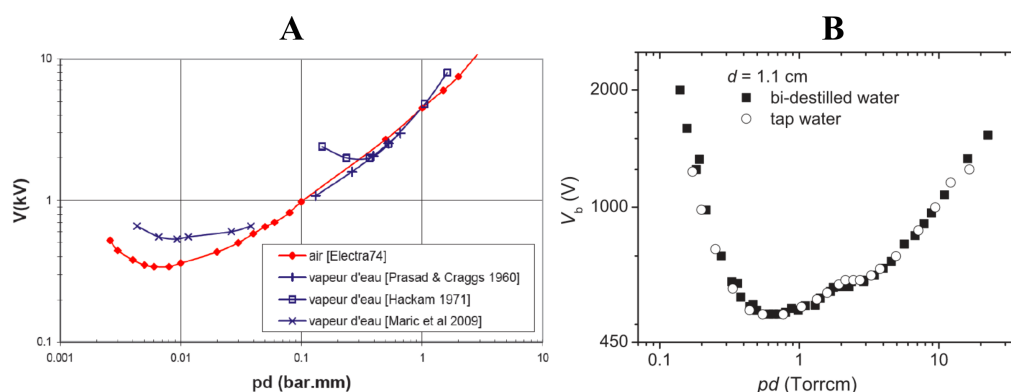


FIGURE 1.17 – **A)** Tension de claquage en fonction du produit pression*distance (courbe de Paschen) dans l'air sec et dans la vapeur d'eau. Figure extraite de [Rain \(2010\)](#). **B)** Tension de claquage en fonction du produit pression*distance (courbe de Paschen) dans la vapeur d'eau distillée (carrés noirs) et d'eau du robinet (ronds blancs). Figure extraite de [Škoro et al. \(2011\)](#)

ment au-dessus de 0,4 bar*mm. Il y a donc dans la littérature deux valeurs contradictoires du minimum de Paschen. La Figure 1.17 présente les courbes de Paschen de vapeur d'eau distillée et d'eau du robinet obtenues récemment par [Škoro et al. \(2011\)](#). Leur minimum de Paschen est à 0,7 Torr*cm = 0,009 bar*mm pour environs 500 V. Il est donc raisonnable de retenir les courbes de [Škoro et al. \(2011\)](#), [Marić et al. \(2009\)](#) et de [Prasad et Craggs \(1960\)](#) pour décrire les conditions de claquage dans la vapeur d'eau.

1.2.2 Décharges électriques en milieu aqueux.

Le phénomène de DEHT dans l'eau peut être divisé en deux phases distincte : une phase de préclaquage et une phase de claquage. La phase de pré-claquage correspond à l'intervalle entre l'application de la haute tension et l'apparition de l'arc électrique (claquage). Lorsqu'on mesure la tension et le courant d'une DEHT, le claquage se caractérise par une rapide chute de tension et une très forte augmentation du courant. Ces deux phases ont chacune fait l'objet d'un certain nombre

d'études que nous allons résumer ici.

1.2.2.1 La phase de préclaquage.

Durant la phase de préclaquage se produit un certain nombre de phénomènes qui conduisent au claquage. Ces phénomènes peuvent être considérés en deux groupes : ceux liés à l'initiation du streamer et ceux liés à la propagation du streamer.

Le fait que le milieu initial soit liquide et que les différents phénomènes liés aux streamers s'accompagnent d'un changement de phase compliquent le problème. Les mécanismes d'initiation et de propagation des streamers dans les gaz ne sont donc pas simplement extrapolables aux décharges en milieu liquide. Il faut également faire une distinction entre les liquides polaires et les liquides apolaires. Les liquides apolaires (huiles, esters, hydrocarbures, etc.) ont la particularité d'avoir une faible permittivité relative (ϵ_r entre 2 et 3), de ne pas contenir d'ions et donc d'être de bons isolants électriques. Le claquage dans les liquides apolaires a fait l'objet de beaucoup plus de recherches que le claquage dans l'eau, parce qu'ils sont utilisés comme isolants dans de nombreuses installations hautes tensions. Là encore, il n'est pas possible de généraliser à tous les liquides les résultats obtenus pour les liquides apolaires. En effet, la très grande permittivité de l'eau ($\epsilon_r = 80$) et la présence d'ions changent fondamentalement le problème, en donnant notamment des courants de conduction beaucoup plus élevés, et par conséquent un échauffement par effet Joule important qui n'existe pas dans les liquides non-polaires.

Tension de claquage dans l'eau

La durée de la phase de préclaquage dépend de la tension. Plus la tension est basse, et plus cette phase est longue. Cela a été étudié en particulier par [Hogg](#)

et al. (2012). Il a été établi que dans une configuration d'électrode plan-plan, la durée de la phase de préclaquage t_{br} est reliée au champ électrique moyen entre les électrodes E_{br} par une relation du type :

$$E_{br} = C * t_{br}^{-n} \quad (1.1)$$

Avec $E_{br} = U_b/d$ où U_b est la tension au moment du claquage, d est la distance entre les électrodes et C est un facteur. En regroupant les données de plusieurs autres études dans l'eau, ils ont pu établir que le facteur n varie entre 0,2 et 0,3 dans une configuration plan-plan (Tarasov *et al.* (1972), Ushakov *et al.* (2007), Joshi *et al.* (2002)) et s'approche plus de 1,1 en configuration pointe plan avec la pointe en polarité positive (Lee *et al.* (2010), Hogg *et al.* (2012)). Les résultats en configuration plan-plan sont présentés dans la Figure 1.18. Le facteur C , lui, dépend de différents paramètres comme l'état de surface et l'aire des électrodes.

Une partie des études sur la phase de préclaquage s'intéresse aux conditions de claquage, sans aller dans le détail des mécanismes mis en jeu. C'est le cas du paramètre dit U_{50} , qui correspond à la valeur de la tension impulsionnelle pour laquelle il y a 50% de probabilité de claquage. Cette valeur dépend de la nature du liquide, de la configuration des électrodes, et également de la forme de l'impulsion. En effet, la durée de la phase de préclaquage dépend de la tension appliquée. Quand la tension diminue, la durée de préclaquage augmente suivant la formule 1.1. L'énergie fournie par le générateur d'impulsion (généralement à décharge capacitive) étant limitée, la tension diminue au fur et à mesure que l'énergie est dissipée pendant la phase de préclaquage. Le paramètre U_{50} dépend donc de l'énergie délivrée par le générateur. C'est donc un paramètre utile pour caractériser une configuration donnée, mais qui n'est pas transposable à d'autres configurations.

L'évolution de U_{50} en fonction de certains paramètres a été étudiée en particulier par Touya (2003) et par Martin (2013). Parmi ces paramètres, on peut citer la pression, la polarité de la tension, la température, et la conductivité.

Augmenter la **température** a pour effet de diminuer U_{50} (Figure 1.19 a). Cela in-

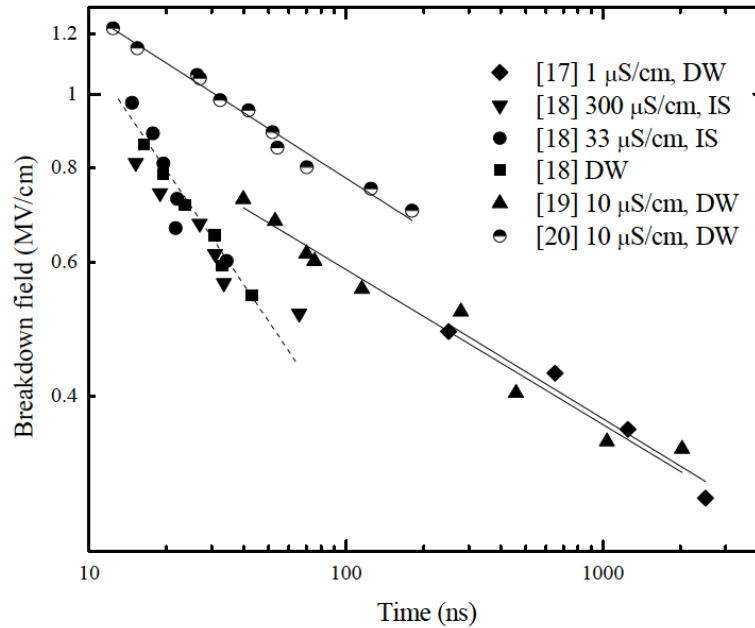


FIGURE 1.18 – Durée de préclaquage en fonction du champ électrique moyen dans différentes études et dans différentes configurations. DW= eau distillée; IS= solution ionique d'eau. Figure tirée de [Hogg et al. \(2012\)](#)

dique que des processus thermiques jouent un rôle dans l'initiation et/ou la propagation d'un streamer. Il a également été montré que la valeur de U_{50} augmente lorsque la **pression** augmente, comme on peut le voir Figure 1.19 b. Cela est cohérent avec le fait qu'une phase gazeuse (bulle de vapeur), est impliquée pendant la phase de préclaquage.

Dans une géométrie d'électrodes pointe-plan, U_{50} diminue avec le **rayon de courbure** de l'électrode pointe, et augmente avec la **distance inter-électrodes** (Figure 1.19 c). Ce résultat s'explique simplement car le champ électrique augmente localement quand le rayon de courbure et quand la distance inter-électrodes diminue. L'évolution de U_{50} en fonction de la **conductivité** du liquide a été étudiée par [Ceccato \(2009\)](#) et par J. Bac dans un rapport de DEA cité par [Martin \(2013\)](#). Tout deux trouvent un courbe du U_{50} en fonction de la conductivité en forme de « U » :

1.2. L'ARC ÉLECTRIQUE EN MILIEU AQUEUX.

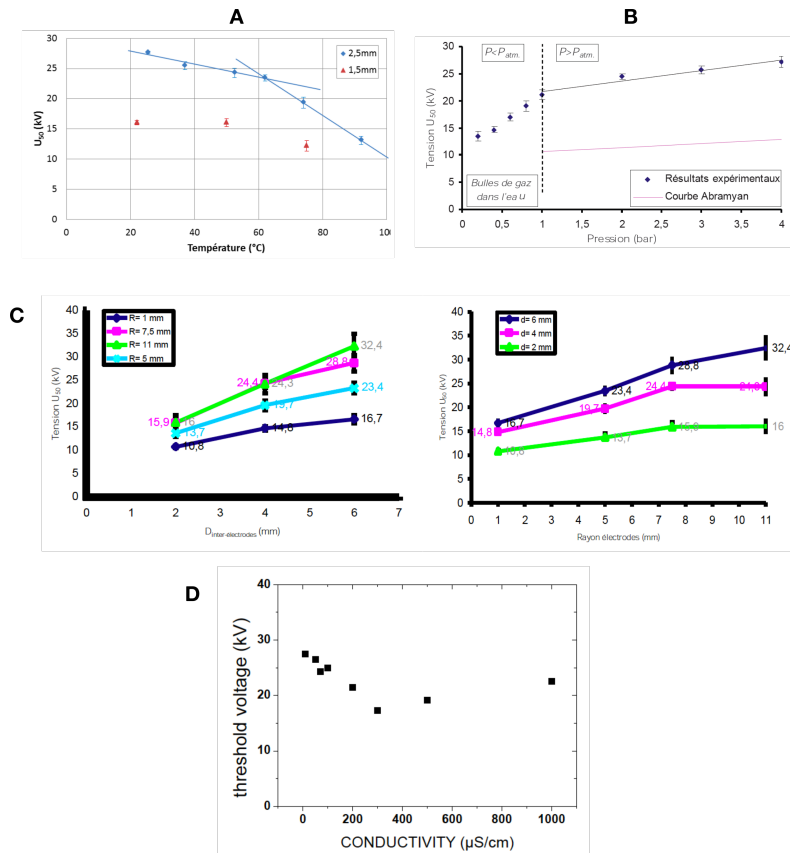


FIGURE 1.19 – **a**) évolution de U_{50} en fonction de la température de l'eau ($\sigma = 40 \mu\text{S/cm}$; $r_c = 2,5 \text{ mm}$; $C = 600 \text{ nF}$) (Martin, 2013). **b**) évolution de U_{50} en fonction de la pression hydrostatique de l'eau (mêmes conditions que précédemment) (Martin, 2013). **c**) évolution de U_{50} en fonction du rayon de courbure des électrodes r_c et de la distance inter-électrodes ($\sigma = 220 \text{ S/cm}$) (Touya, 2003). **d**) évolution de U_{50} en fonction de la conductivité du liquide (Ceccato, 2009).

U_{50} diminue jusqu'à une certaine valeur de puis augmente ensuite (Figure 1.19 d). Cela s'explique par le fait que la tension de l'impulsion diminue au fur et à mesure que l'énergie est dépensée dans le système. Plus est élevé, plus l'énergie du générateur est dépensée rapidement, et plus vite la tension diminue. Augmenter la conductivité diminue U_{50} , comme a pu l'observer Zastawny (2005), mais au-delà d'une certaine valeur de σ , la chute de tension devient trop rapide et il faut

augmenter la tension appliquée pour compenser cette chute.

L'effet de la **polarité** de la tension sur le claquage a été étudié. Il est généralement observé que la polarité positive est très favorable à l'apparition de l'arc électrique. Par exemple, [Hogg et al. \(2012\)](#) ont appliqué une impulsion de 100kV de polarité positive (PP) et négative (PN) à de l'eau distillée et de l'eau du robinet dans une configuration pointe plan (rayon de courbure non communiqué). L'impulsion de tension possède un temps de montée de 414 ns et est suivie par une pente descendante qui correspond à la décharge des condensateurs. Ils ont mesuré la durée de la phase de préclaquage ainsi que la tension au moment du claquage pour différentes distances inter-électrodes. Les résultats sont présentés Figure 1.20. En PP, le claquage a lieu pendant les 500 premières nanosecondes (pendant la montée en tension) pour les trois distances inter-électrodes, tandis qu'en PN le claquage se produit beaucoup plus tard pendant la chute de tension. Ainsi, la phase de préclaquage est plus longue en PN qu'en PP.

Modes de propagation des streamers

Il existe plusieurs types ou « modes » de streamers, dont l'existence dépend surtout de la tension et du rayon de courbure des électrodes. Ces modes se distinguent par leur vitesse de propagation, leur luminosité, leur forme, le courant électrique qu'ils engendrent etc. Ces différences supposent l'existence de mécanismes de propagation différents, que ce soit des mécanismes de thermalisation, de changement de phase, d'injection de charge, d'ionisation, etc.

4 modes différents ont été répertoriés par [Lesaint \(2016\)](#) dans une grande variété de liquides polaires et non-polaires, en fonction de la vitesse de propagation des streamers et de son évolution en fonction de la tension (Figure 1.21). Il faut préciser

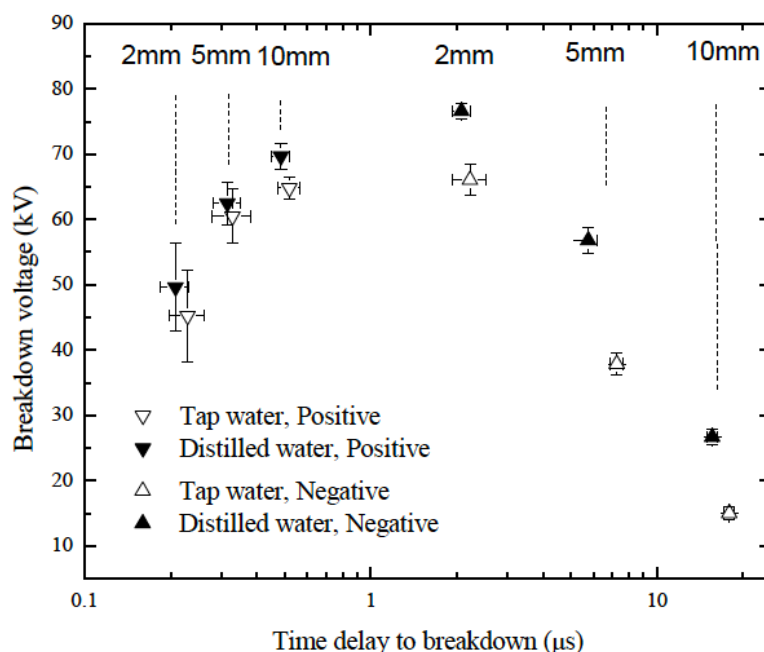


FIGURE 1.20 – Temps et tension de claquage dans de l’eau distillée et du robinet, en polarité positive (PP) et négative (PN), pour une même onde de tension ($U_{MAX} = \pm 100$ kV), en configuration pointe-plan et pour différentes distances inter-électrodes. Figure tirée de [Hogg et al. \(2012\)](#)

que dans certaines publications, seuls 2 modes sont distingués. Le mode subsonique (ou en « buisson ») qui correspond au 1^{er} mode, et le mode supersonique (ou « filamentaire ») qui correspond aux 2^{cd}, 3^e et 4^e modes.

Le 1^{er} mode, de vitesse subsonique (< 1 km/s), apparaît à faible tension. Il se caractérise par la propagation « lente » d’une cavité de vapeur, ce qui lui donne une forme de buisson. Sa vitesse de propagation varie de quelques dizaines de m/s, jusqu’à 10^3 m/s.

La Figure 1.22 montre la propagation d’un streamer supersonique ([Li et al., 2017](#)). Comme nous le verrons dans le chapitre 2, à faible champ (environ 10 kV/mm) la durée entre l’application de la haute tension et l’initiation du streamer peut atteindre plusieurs centaines de μ s, et cette initiation est précédée par l’apparition d’une bulle de vapeur dans laquelle interviennent les processus d’ionisation.

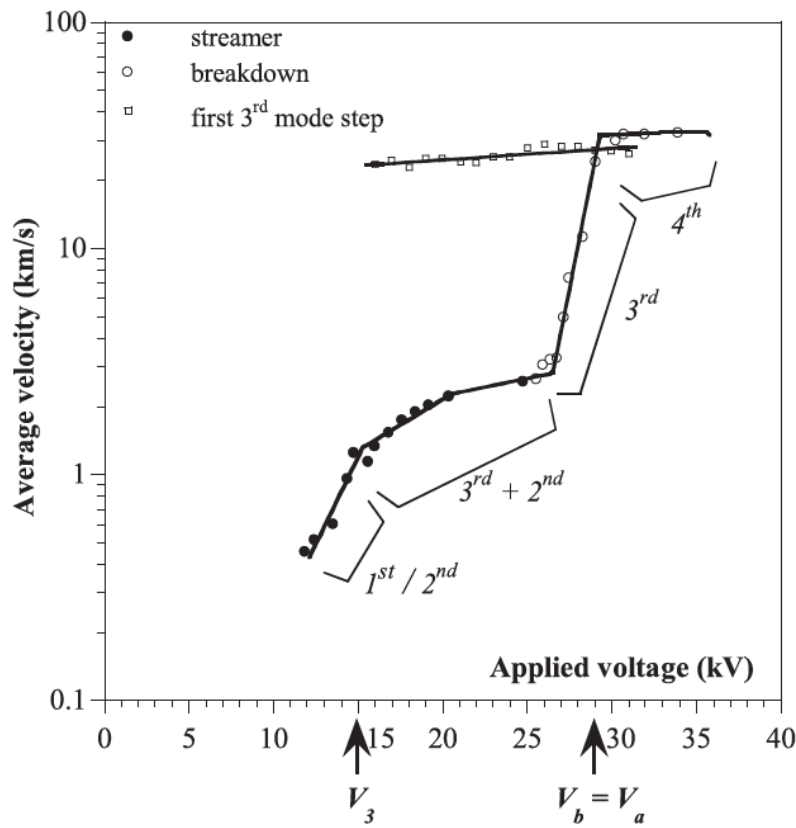


FIGURE 1.21 – Vitesse moyenne de propagation d’un streamer dans l’eau en fonction de la tension en polarité positive (rayon de courbure de l’anode : $1\mu\text{m}$; distance inter-électrode : 3cm). Figure tirée de Lesaint (2016).

Le déclenchement du streamer avec un retard important conduit à consommer beaucoup d’énergie pendant la phase de préclaquage. Afin de faciliter le déclenchement du streamer, certains auteurs ont injecté de l’air dans l’espace inter-électrode. Touya (2003) et Sun *et al.* (2016) ont utilisé de l’air sous pression injecté à travers l’électrode connectée à la terre. L’injection d’air a permis à Sun *et al.* (2016) de déclencher le claquage pour des distances inter-électrode plus importantes que sans injection d’air. Touya a utilisé des pressions d’air élevées (entre 1 et 6 bars), injectant ainsi de grandes quantités de gaz entre les deux électrodes. D’après ses résultats, l’injection d’air permet de réduire significativement la valeur de U_{50} (voir

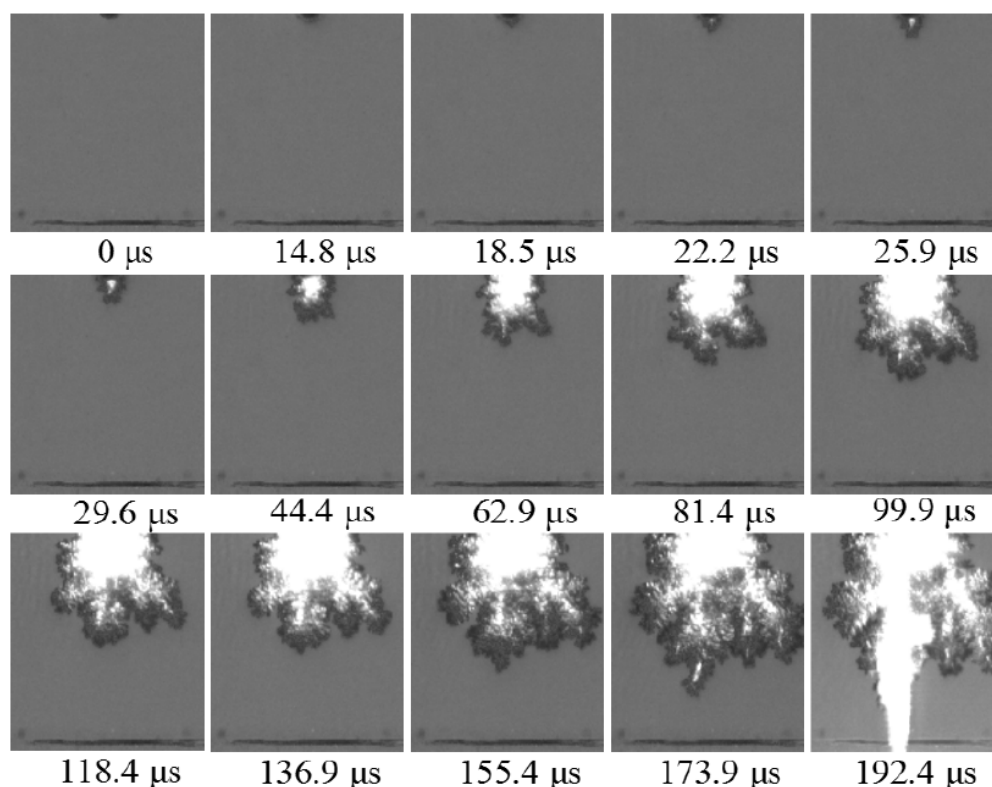


FIGURE 1.22 – Initiation et propagation d'un streamer en mode subsonique dans l'eau (Li *et al.*, 2017).

Figure 1.23 a).

Ceccato (2009) a visualisé l'apparition et la propagation d'un streamer déclenché par une bulle injectée par l'anode. Il a observé qu'une décharge se déclenche instantanément à l'intérieur de la bulle, mais y reste confinée, se propageant à l'interface liquide-gaz (voir Figure 1.23 b).

Ce que l'on appelle habituellement « mode supersonique » est un amalgame entre les 2^{cd}, 3^e et 4^e modes de la Figure 1.21. Ce mode est caractérisé par une vitesse de propagation beaucoup plus grande (jusqu'à 30 km/s), une forte émission de lumière, ainsi que par une forme filamentaire.

En géométrie pointe-plan avec un champ local élevé (> 100kV/mm), le streamer supersonique est généré instantanément. A champ plus faible, l'initiation de ce

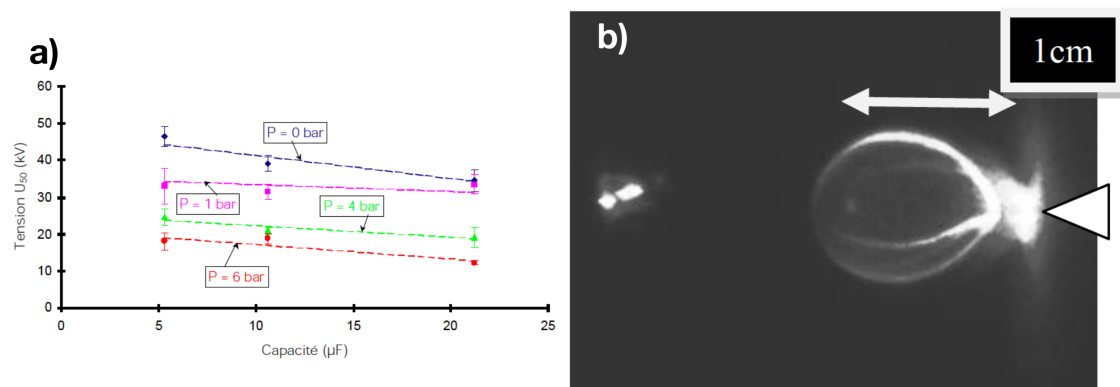


FIGURE 1.23 – **a)** évolution de U_{50} en fonction de C pour différentes pressions d’injection de l’air entre les deux électrodes (Touya, 2003). **b)** image d’une décharge se propageant à l’intérieur d’une bulle d’air injectée par la pointe de l’anode (Ceccato, 2009).

mode commence sur la base d’un streamer subsonique. On peut voir la transition entre mode subsonique et mode supersonique Figure 1.24. An *et al.* (2007) ont également observé que plus la tension est élevée, plus le streamer subsonique est petit au moment de l’apparition du streamer supersonique.

Excepté à haute tension (4^{ème} mode sur la Figure 1.21), le streamer supersonique (2^{ème} et 3^{ème} modes) se propage par « sauts ». Pendant un saut, le streamer avance à une vitesse supersonique, puis s’arrête jusqu’à l’apparition du saut suivant. Il a été rapporté à de nombreuses reprises que la vitesse du saut est toujours proche de 30 km/s, indépendamment de la tension (Lesaint (2016), Ceccato (2009), Touya (2003)), de la conductivité du milieu, de l’ajout d’éthanol, et de la distance inter-électrodes (Ceccato, 2009). Cette vitesse est donc un point de référence commun à tous les streamers supersoniques dans l’eau. Dans certains cas, la propagation d’un streamer supersonique (3^{ème} mode) peut s’arrêter, pour donner place à un streamer plus lent de 2^{ème} mode.

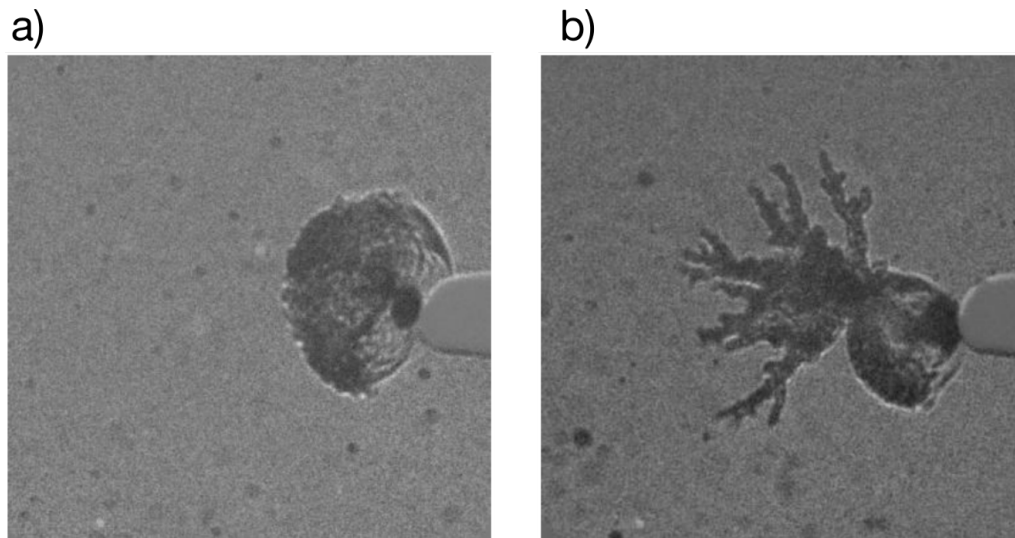


FIGURE 1.24 – Visualisation par ombroscopie de **a)** la propagation d'un streamer subsonique et **b)** l'apparition d'un streamer supersonique à l'extrémité d'un streamer subsonique. Figure tirée de [Ceccato \(2009\)](#).

1.2.2.2 Phase de claquage.

La phase de claquage (arc électrique) commence au moment où le streamer relie les deux électrodes. À partir de ce moment, le courant électrique augmente considérablement et devient limité essentiellement par le circuit extérieur. L'énergie dépensée dans l'arc électrique va contribuer à augmenter considérablement la température et la pression du plasma d'arc. Cette augmentation de pression et de température est à l'origine d'un certain nombre de phénomènes physiques qui peuvent contribuer à la fragmentation des matières premières.

Nous allons passer en revue différentes descriptions analytiques de l'arc électrique, puis les études de l'onde de choc, et finalement celles de la bulle post-décharge.

La Figure 1.25 montre un enregistrement de courant et de tension typique d'un claquage électrique dans l'eau. Sur cette figure est indiqué le début du claquage, qui correspond au moment où la tension commence à chuter et le courant com-

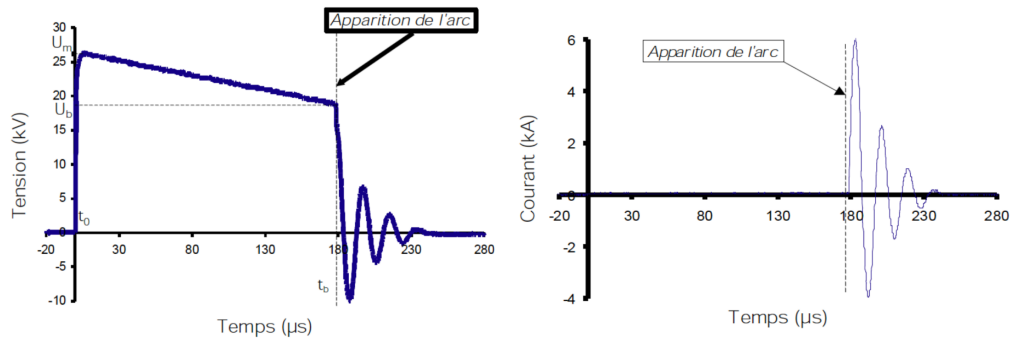


FIGURE 1.25 – Enregistrement typique du courant et de la tension d’une décharge électrique en milieu aqueux. Sont indiqués sur ces enregistrements l’apparition de l’arc, la tension maximum U^m et la tension de claquage U_b . Figure extraite de Touya (2003).

mence à augmenter. La tension au moment du claquage est appelée tension de claquage et notée U_b . Cette tension permet de calculer l’énergie électrique disponible au moment du claquage E_b grâce à la formule $E_b = (C * U_b^2)/2$. Les courbes de courant et de tension forment des oscillations amorties. Ces oscillations sont caractéristiques de la décharge d’un condensateur dans un circuit composé de résistances et d’inductances en série. Le circuit peut être considéré comme une résistance $R = R_{circuit} + R_{arc}$ en série avec une inductance $L = L_{circuit} + L_{arc}$. Si on considère en première approximation que la résistance et l’inductance de l’arc sont indépendantes du temps, il est possible de mettre le courant en équation en fonction des paramètres du circuit (Sun *et al.*, 2016) :

$$I(t) = I_0 e^{(-t/\alpha)} \sin(\omega t) \tag{1.2}$$

$$I_0 = U_b C \left(\frac{1}{\alpha^2 \omega} + \omega \right) \qquad \omega = \sqrt{\frac{1}{LC} - \frac{1}{\alpha^2}} \qquad \alpha = \frac{2L}{R}$$

Cette équation peut être simplifiée compte tenu des ordres de grandeurs des valeurs de résistance, inductance et capacité habituellement présentes dans ce type de problème ($R \sim 10^{-1} - 10^0 \Omega$; $L \sim 10^{-7} - 10^{-6} \text{ H}$; $C \sim 10^{-7} - 10^{-5} \text{ F}$). On obtient

donc la formule suivante (Martin, 2013) :

$$i(t) = U_b \sqrt{\frac{C}{L}} * e^{-\frac{R}{2L}t} \sin(\omega t) \quad (1.3)$$

$$\omega = \frac{1}{\sqrt{L*C}}$$

Où C est la valeur des condensateurs du générateur, qui est connue. La résistance et l'inductance ont une composante due au circuit (connections, condensateur, éclateur d'amorçage), et une autre due à l'arc électrique. Une technique utilisée pour trouver la résistance et l'inductance propres au circuit consiste à mettre les électrodes en court-circuit, et ainsi de supprimer les composantes dues à l'arc (Touryan *et al.* (1989), Sun *et al.* (2016)). Les enregistrements du courant permettent de trouver $L_{circuit}$ grâce à la période des oscillations, et $R_{circuit}$ grâce à l'amortissement des oscillations.

Toutefois, ni la résistance de l'arc R_{arc} , ni son inductance L_{arc} ne sont constantes au cours du temps, et en particulier au tout début du claquage. La résistance initiale de l'arc (quelques nanosecondes après le début du claquage) vaut de plusieurs dizaines à plusieurs centaines d'ohms, en fonction de sa longueur. À la fin de la première moitié de la première oscillation de courant, cette résistance atteint une valeur presque stable, de l'ordre du dixième d'Ohm. Par simplification, la résistance d'arc est souvent considérée comme constante au cours du temps, égale à $R_{arc} = R - R_{circuit}$, où la résistance totale R est mesurée à partir de l'amortissement des oscillations. Les comparaisons entre résultats expérimentaux et modèles électriques utilisant une résistance d'arc constante montrent que cette hypothèse est acceptable (Martin (2013), Touryan *et al.* (1989), Sun *et al.* (2016)). Toutefois, il est également souhaitable de connaître $R_{arc}(t)$ aux temps très courts, afin de pouvoir décrire l'évolution de l'arc et modéliser l'onde de choc créée aux premiers instants du claquage. La résistance de l'arc dépend de la longueur de l'arc d_{gap} , de son rayon a et de sa conductivité σ :

$$R_{arc}(t) \propto \frac{d_{gap}}{\alpha(t) * \sigma(t)} \quad (1.4)$$

Il existe différents modèles pour calculer cette résistance. On peut par exemple citer un modèle utilisé par [Andres *et al.* \(2001\)](#), basé sur le modèle de [Rompe *et al.* \(1944\)](#) pour modéliser la résistance à partir du courant électrique :

$$R_{arc}(t) = A_s \frac{l}{\sqrt{\int i^2(t) dt}} \quad (1.5)$$

Avec A_s une constante qui dépend des conditions expérimentales.

Pour ce qui est de l'inductance d'arc L_{arc} , différents modèles donnent des valeurs de l'ordre de 10 nH, négligeables devant l'inductance du circuit (de l'ordre du μH).

Il est donc d'usage de considérer que l'inductance totale est égale à l'inductance du circuit. Il existe des modèles de l'inductance d'arc qui considèrent l'arc comme un conducteur cylindrique ([Kushner *et al.* \(1985\)](#), [Maas \(1985\)](#)). Les formules sont généralement de cette forme :

$$L_{arc} \propto d_{gap} \ln \left(\frac{r_c}{a(t)} \right) \quad (1.6)$$

Où $a(t)$ est le rayon de l'arc, et r_c le rayon extérieur. L'effet de peau est ici totalement négligé. En effet, [Braginski \(1958\)](#) a calculé la pénétration du champ électromagnétique d'un arc dans l'air, et a trouvé qu'elle était 10^2 fois plus grande que le rayon de l'arc. En revanche l'effet de peau peut intervenir dans la résistance du circuit.

Mesure de l'onde de choc : capteurs et enregistrements typiques

L'onde de choc est créée par l'expansion du canal d'arc, due à l'augmentation brutale de la pression et de la température du plasma pendant les premiers instants du claquage. L'étude de l'onde de choc est particulièrement importante, car la plupart des utilisations des DEHT dans l'eau ont précisément pour but de créer des ondes de chocs puissantes, que ce soit pour fragmenter de la roche, détruire des calculs rénaux, broyer des matières végétales, etc. Il existe donc un certain nombre d'études qui ont eu pour but de comprendre l'influence des différents paramètres électriques sur cette onde de choc, et pour pouvoir modéliser le problème. La première étape de l'étude réside dans la mesure des ondes de choc. Cette mesure n'est pas triviale, car les fronts de montées en pression sont très courts (de l'ordre de 10^{-7} s) et les pressions peuvent être élevées (i.e. 100 bars à une dizaine de centimètres de l'arc). Il faut donc utiliser des instruments de mesure ayant une bande passante suffisante. Les seuls capteurs capables de mesurer de telles dynamiques sont basés sur l'utilisation de matériaux piézoélectriques (la luminosité de l'arc complique les mesures optiques). Ces matériaux génèrent une quantité de charge proportionnelle à leur déformation (compression ou distension). Leur temps de réponse dépend des caractéristiques mécaniques du matériau utilisé et permet de mesurer des ondes de pressions très courtes. Parmi les matériaux couramment utilisés, on peut citer les cristaux piézoélectriques et le fluorure de polyvinylidene (PVDF).

Un certain nombre d'études ayant utilisé des capteurs de pression de différents types permettent de comparer les différentes ondes de pressions obtenues. La Figure 1.26 regroupe des enregistrements de l'onde de choc générée par des DEHT dans différentes études.

Comme on peut le voir, pour chaque capteur l'allure de l'onde de choc est très

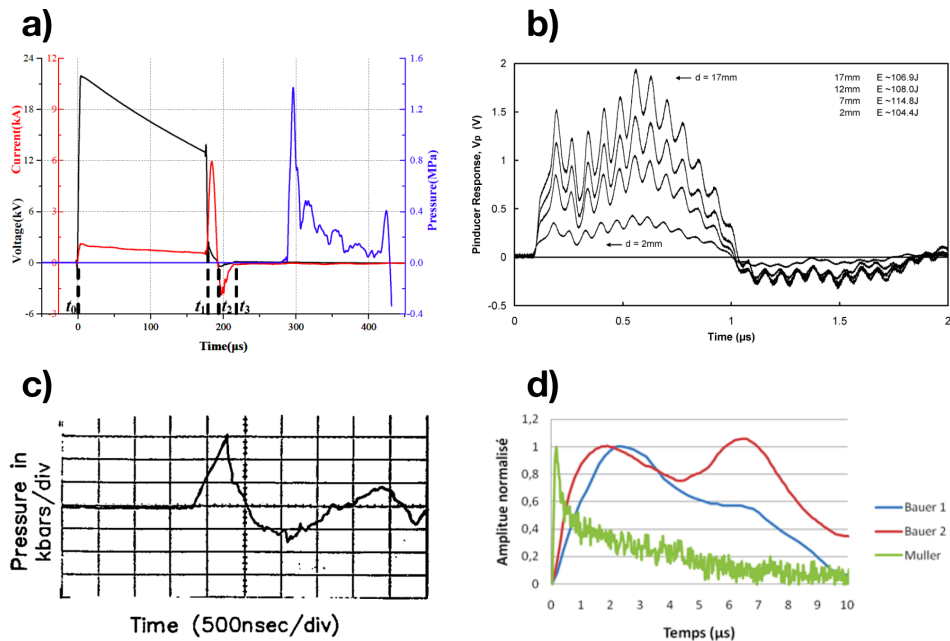


FIGURE 1.26 – Différentes mesures de l’onde de choc générée par l’arc électrique au moment du claquage. **a)** *Li et al. (2017)* Capteur PCB 138A01 (quartz). Bande passante 1 MHz. $C = 3\mu\text{F}$; $E_b = 250 \text{ J}$; $d_{gap} = 10 \text{ mm}$; d_{arc} non communiqué. **b)** *Mackersie et al. (2005)* Capteur VP1093 pinducer (quartz). Bande passante 10 MHz. $C = 191 \text{ nF}$; $E_b = 110 \text{ J}$; $d_{gap} = 2\text{-}17 \text{ mm}$; $d_{arc} = 500 \text{ mm}$. **c)** *Touryan et al. (1989)*, capteur : « nanosecond quartz gauge ». $U_b = 130 - 450 \text{ kV}$; $E_b = 12\text{-}18 \text{ kJ}$; d_{gap} et d_{arc} non communiqués. **d)** *Martin (2013)* Capteur « Muller » (PVDF). Bande passante 20 MHz. Capteurs Piezotech « Bauer » (PVDF). Bande passante non spécifiée (« nanoseconde »).

U_b : tension de claquage ; E_b : énergie disponible au moment du claquage ; d_{gap} : distance inter-électrode ; d_{arc} : distance entre l’arc et la sonde.

différente, avec des fronts de montées et des durées à mi-hauteur différents. Il est clair que ces différences viennent des capteurs eux-mêmes. L’onde de pression peut être réfléchiée à l’intérieur du capteur ou de son support, affectant le signal obtenu. Le capteur peut aussi avoir une fréquence propre et entrer en résonance,

ce qui est probablement le cas Figure 1.26 b.

Avantages et inconvénients des capteurs utilisés dans la Figure 1.26 :

- [Li et al. \(2017\)](#), capteur PCB Piezotronics : capteur calibré, mais bande passante limitée (1MHz). Ainsi, les phénomènes rapides d'une durée inférieure à $1\mu s$ sont atténués ;
- [Mackersie et al. \(2005\)](#) et [Sun et al. \(2016\)](#), capteur pinducer VP-1093 de la marque Valpey-Fisher. Bande passante jusqu'à 10MHz, non calibré. Ce capteur présente une fréquence de résonance autour de 14 MHz ;
- [Martin \(2013\)](#), capteur « Müller » : calibré en pression, avec une bande passante allant jusqu'à 11 MHz. A également utilisé le capteur « Bauer » utilisé dans notre étude. Le fonctionnement de ce capteur est expliqué en détail dans la partie 2.2.1.5. Bande passante supérieure à la dizaine de MHz et calibré.

Étude de l'onde de choc

On considère l'évolution dans l'espace de la pression crête de l'onde de choc P_{MAX} . Il a été rapporté dans plusieurs études que la pression diminue en fonction de la distance par rapport à l'arc d_{arc} , selon plusieurs régimes en fonction la valeur de d_{arc} . Il est rapporté dans [Gherendi et Mandache \(1995\)](#) que $P_{MAX} \propto (1/d_{arc}^{0.5})$ pour $d_{arc} < 10$ mm et $P_{MAX} \propto (1/d_{arc})$ pour $d_{arc} > 10$ mm. [Touryan et al. \(1989\)](#) rapportent plutôt trois régimes en fonction du rapport de la distance de l'arc et de l'espace inter-électrode d_{arc}/d_{gap} . L'évolution de P_{MAX} en fonction de d_{arc} d'après Touryan est présentée Figure 1.27. On remarque un régime en $1/d_{arc}^{0.5}$ près de l'arc, un autre en $1/d_{arc}^2$ et enfin un régime en $1/d_{arc}$.

[Timoshkin et al. \(2006\)](#) utilise une formule issue du modèle hydrodynamique de [Naugolnykh \(1974\)](#) pour calculer l'évolution temporelle de l'onde de choc $P(t)$ à une distance d_{arc} en fonction de l'évolution du rayon de l'arc $a(t)$:

$$P \left(t + \frac{d_{arc}}{c_0} \right) = P_0 + \rho_0 \left\{ \frac{1}{d_{arc}} \left(a(t)^2 \frac{d^2 a(t)}{dt^2} + 2a(t) \left(\frac{da(t)}{dt} \right)^2 \right) \frac{a(t)^4}{2d_{arc}^4} \left(\frac{da(t)}{dt} \right)^2 \right\}$$

Avec P_0 la pression de l'eau à l'équilibre, c_0 la vitesse du son dans l'eau, et ρ_0 la densité de l'eau à l'équilibre. On constate qu'en plus d'un terme en $1/d_{arc}$, il y a également un terme en $1/(2d_{arc}^4)$ qui devient assez vite négligeable quand d_{arc} devient grand devant $a(t)$.

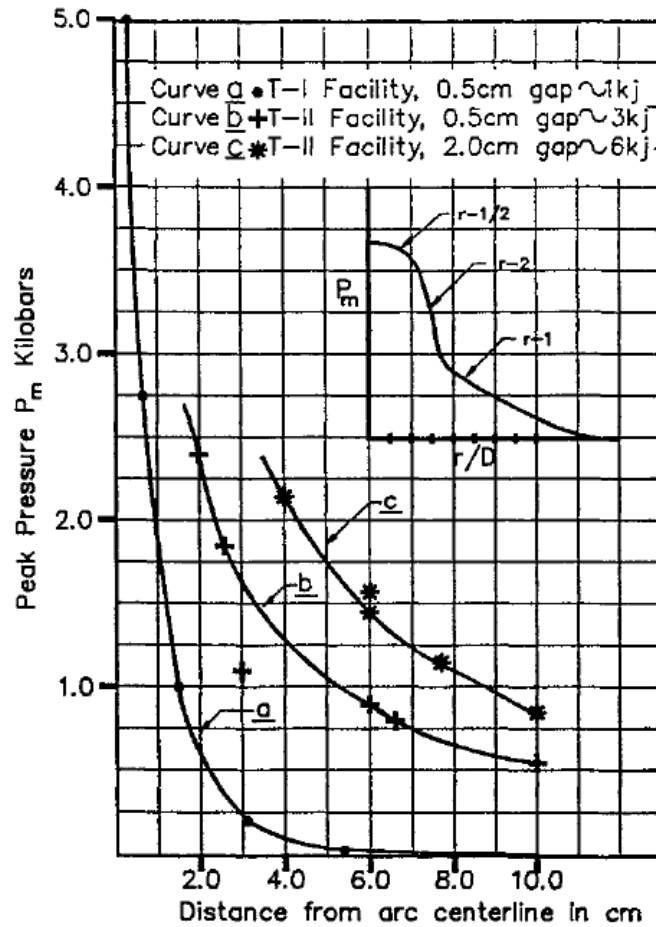


FIGURE 1.27 – Evolution de l'amplitude de l'onde de choc en fonction de la distance par rapport à l'arc pour trois configurations expérimentales différentes. L'insert représente l'évolution théorique de cette amplitude en fonction du rapport de la distance par rapport à l'arc r sur la taille de l'arc D . Figure tirée de [Touryan et al. \(1989\)](#).

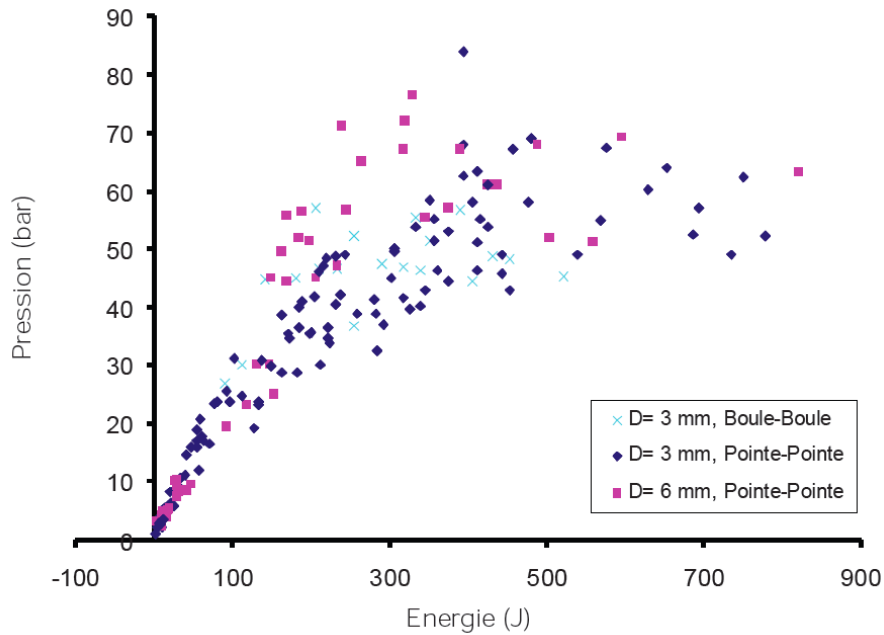


FIGURE 1.28 – Résultats expérimentaux de la pression crête de l’onde de choc en fonction de l’énergie de claquage pour différentes géométries d’électrodes. Électrode boule : $r_c = 11$ mm ; electrode pointe : $r_c = 1,5$ mm ; $C = 1,2\mu\text{F}$. Figure tirée de Touya (2003).

Touya (2003) a étudié l’évolution de la pression crête P_{MAX} en fonction de l’énergie au moment du claquage E_b . La Figure 1.28 montre les résultats de P_{MAX} en fonction de E_b pour une configuration où $C = 1,2 \mu\text{F}$, $= 250 \mu\text{S}/\text{cm}$ et une distance inter-électrodes $d_{gap} = 3 - 6$ mm. E_b varie entre 0 et 900 J en changeant la tension de claquage U_b . De ses résultats, il a tiré une formule empirique reliant P_{MAX} à E_b :

$$P_{MAX} = \frac{9000}{d_{arc}} E_b^\alpha \quad (1.7)$$

Avec α dépendant de la configuration inter-électrodes. Pour $d_{gap} = 10$ mm, $\alpha = 0,35$.

Sun *et al.* (2016) ont également étudié l’influence de E_b . Leurs résultats ont été comparés à une formule censée décrire les explosions sous-marines d’origine chimique, mais en remplaçant la masse de la charge par l’énergie dépensée dans l’arc

E_{arc} :

$$P_{MAX} = kE_{arc}^{\beta/3} \quad (1.8)$$

Avec k un coefficient de proportionnalité (leur capteur Pinducer n'étant pas calibré) et $\beta = 1,13$. E_{arc} a été calculé en connaissant U_b , R_{arc} et $R_{circuit}$. On retrouve dans les deux cas presque la même formule. Sun *et al.* (2016) ont mesuré P_{max} pour différentes valeurs de condensateur, pour différents d_{gap} et pour différentes tensions de claquage. Les résultats pour $C = 266$ nF sont présentés Figure 1.29 a. On remarque que les différentes mesures correspondent à la formule décrivant l'évolution de P_{max} en fonction de E_b avec une marge d'erreur de 5%.

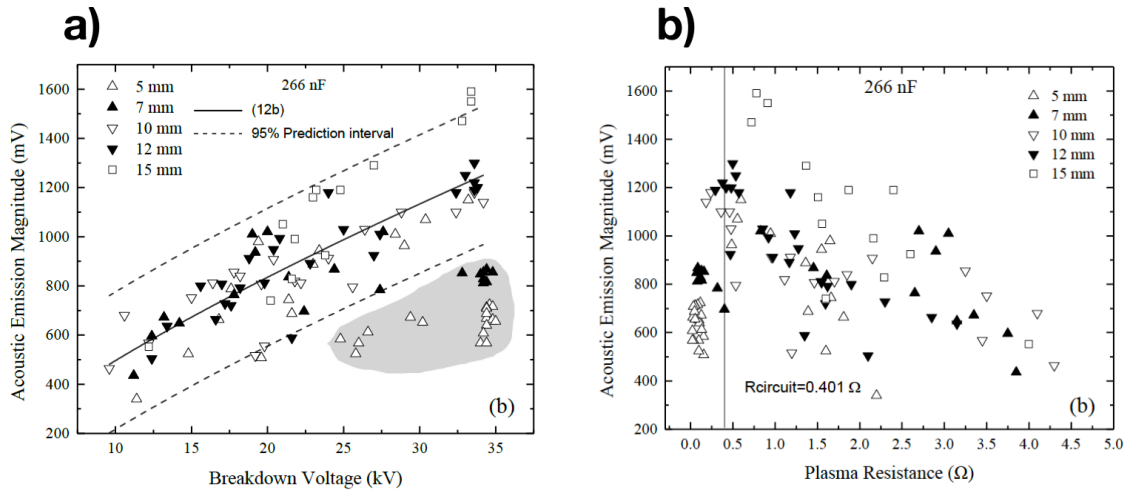


FIGURE 1.29 – a) P_{max} (en mV) en fonction de la tension de claquage pour différentes distances inter électrodes et pour $C = 266$ nF. Le trait plein représente la formule 1.8 et les traits pointillés l'intervalle de fluctuation de 95%. b) Mêmes valeurs de P_{max} que la figure a) mais en fonction de la résistance de l'arc R_{arc} . La barre verticale représente la résistance du circuit $R_{circuit}$. Figures tirées de Sun *et al.* (2016).

Ces deux formules donnent des résultats corrects dans des conditions fixes, c'est à dire avec des résistances et inductances de circuit, ainsi que des valeurs de C et de d_{gap} définies. Martin (2013) a relié P_{max} a la valeur crête du courant I_{max} quelles que soient les configuration. À partir de la formule 1.3, il obtient la formule

de I_{max} :

$$I_{max} = U_b \sqrt{\frac{C}{L_{circuit}}} e^{-\frac{R\pi}{4}} \sqrt{\frac{C}{L_{circuit}}} \quad (1.9)$$

La Figure 1.30a présente la variation de P_{max} en fonction de I_{max} pour différentes valeurs de capacité C , d'inductance du circuit L , et différentes énergies de claquage. La Figure 1.30b présente la variation de P_{max} , mais cette fois quand seule l'inductance augmente. Il ne détaille malheureusement pas la gamme d'inductances, comment l'inductance du circuit est modifiée, ni si cela peut affecter par exemple la résistance du circuit.

Il a également étudié l'impact de d_{gap} sur P_{max} en répétant la même expérience

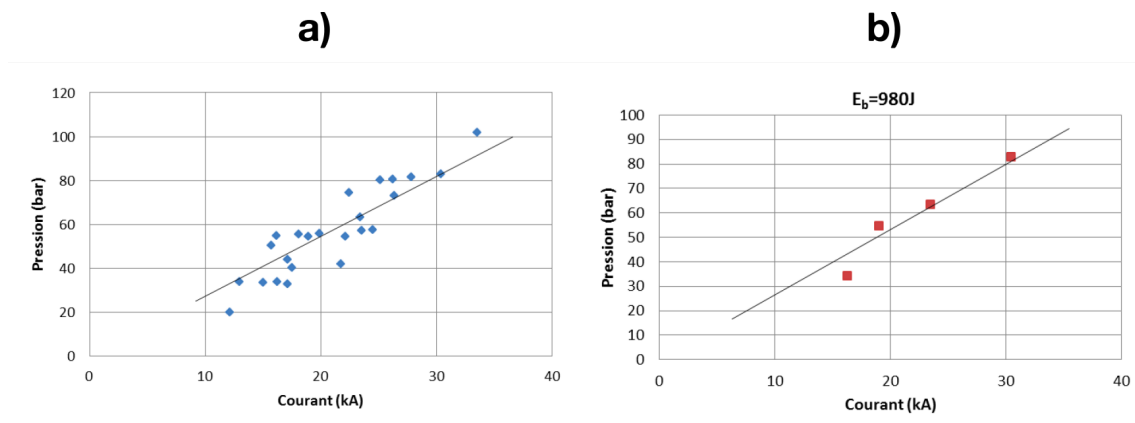


FIGURE 1.30 – Pression crête de l'onde de choc en fonction du maximum de courant. $d_{gap}=3\text{ mm}$; $d_{arc}=90\text{ mm}$; rayon de courbure des électrodes $r_c=2,5\text{ mm}$ a) résultats pour différentes valeurs de C , de U_b et de $L_{circuit}$. b) Mêmes résultats où C et E_b restent constants (980 J) et L_{max} varie. Figures tirées de [Martin \(2013\)](#).

que celle de la Figure 1.30 avec une distance inter-électrode $d_{gap} = 6\text{ mm}$. Il en déduit une formule empirique reliant P_{max} (en bar) à I_{max} (kA), d_{gap} (mm) et la distance entre l'arc et le capteur d_{arc} (cm) :

$$P_{max} = \frac{14}{d_{arc}} I_{max} \sqrt{d_{gap}} \quad (1.10)$$

La dépendance de P_{max} avec I_{max} a également été observée dans la thèse de [Zastawny \(2005\)](#). Dans cette étude, la distance inter-électrode, la conductivité et la tension de claquage ont été variées, et P_{max} semble dépendre de I_{max} indépendamment de ces trois paramètres.

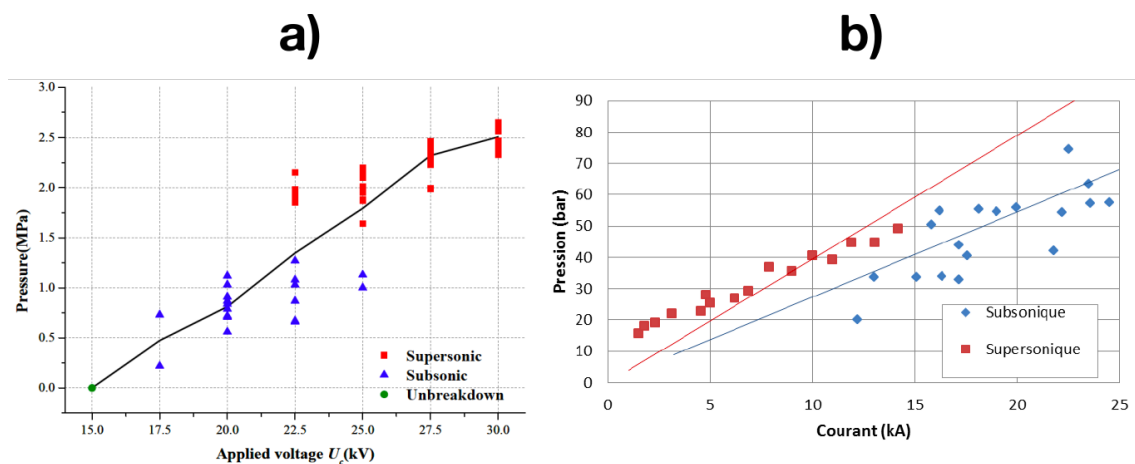


FIGURE 1.31 – Évolution de la pression crête de l’onde de choc P_{max} pour des décharges en mode subsonique et supersonique. **a)** Figure tirée de [Li et al. \(2017\)](#). P_{max} en fonction de la tension appliquée. $C = 3 \mu\text{F}$; $d_{gap} = 10 \text{ mm}$; d_{arc} non précisé. **b)** Figure tirée de [Martin \(2013\)](#). C et U_b non précisés. $d_{gap} = 3 \text{ mm}$; $d_{arc} = 90 \text{ mm}$.

Il a été observé dans plusieurs études que le mode de claquage influe aussi sur l’onde de choc. La Figure 1.31 présente les résultats de [Li et al. \(2017\)](#). et de [Martin \(2013\)](#). Dans des configurations équivalentes, les décharges en mode supersonique génèrent des pressions crête plus importantes que les décharges subsoniques. Il semble également d’après les résultats de [Martin \(2013\)](#) que la dispersion de P_{max} en fonction de I_{max} est beaucoup plus grande en régime subsonique. La dispersion de la Figure 1.31a est toutefois discutable, car ici P_{max} est présenté en fonction de la tension appliquée, et pas en fonction de la tension de claquage qui peut considérablement varier pour une même tension appliquée. Les différences

entre régime subsonique et régime supersonique peuvent probablement s'expliquer par le fait qu'en régime subsonique (c'est à dire aux temps longs), l'arc électrique se développe à l'intérieur d'une cavité de vapeur de plus grande taille et de plus faible pression, qui peut atténuer l'onde de choc dans les premiers instants de sa propagation. En régime supersonique, le streamer est lui-même constitué d'une cavité très fine (quelques μm) à haute pression (plusieurs kBar) (An *et al.*, 2007), soit un espace très confiné qui doit favoriser la montée en pression due au claquage. Martin (2013) a également étudié l'effet de la pression hydrostatique sur P_{max} et n'a trouvé aucune influence notable dans les gammes de pression étudiées (entre 1 et 25 bars). Ceci n'est pas surprenant, étant donné que les ondes de chocs mettent en jeu des pressions instantanées beaucoup plus élevées.

Étude de la bulle post-décharge

L'autre phénomène produit par les DEHT dans l'eau est la « bulle post décharge », qui est illustrée par la Figure 1.32. Cette bulle correspond à l'expansion de la cavité gazeuse formée par l'arc. À la fin de la décharge électrique, il règne de très fortes températures et de très fortes pressions dans le plasma d'arc. Le gaz à forte pression va donc se détendre pour atteindre l'équilibre de pression avec le milieu ambiant. Lorsque la pression interne devient égale à la pression extérieure, la bulle continue d'enfler à cause de l'inertie du liquide. Lorsque toute l'énergie cinétique du liquide est transformée en énergie potentielle, l'expansion de la bulle s'arrête et la pression dans la bulle est inférieure à la pression dans le liquide. Il s'en suit alors une phase d'implosion de la bulle. L'interface liquide-gaz accélère à mesure que le rayon de la bulle diminue, jusqu'à atteindre de très hautes vitesses au moment du « collapse » final. Buogo et Cannelli (2002) mesurent des vitesses de cette interface 200 μs avant l'implosion d'environ 150 m/s. L'implosion correspond au moment où la bulle atteint son rayon minimal. La Figure 1.15 a montré

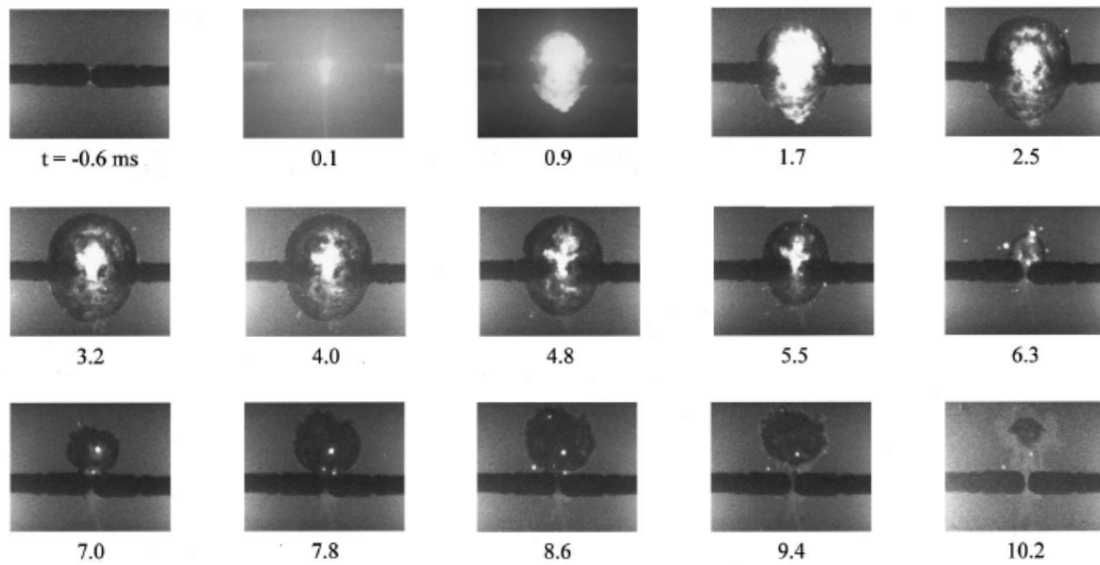


FIGURE 1.32 – Images de l’expansion, de l’effondrement et des rebonds d’une bulle de vapeur post-claquage dans l’eau. L’énergie dépensé dans la décharge est de 720 J, la distance inter-électrodes $d_{gap} = 2$ mm et la conductivité de l’eau est de $600 \mu S/cm$. le temps $t=0$ correspond au moment du claquage. Figure tirée de [Buogo et Cannelli \(2002\)](#).

le mécanisme appelé « water jet » qui se produit lorsque la bulle implose contre une paroi solide. Le même phénomène peut se produire sans paroi solide, où une des parois s’effondre contre la paroi opposée, générant une onde de choc dans le milieu liquide. L’amplitude de cette onde de choc est considérable, et peut être détectée par le même type de sonde de pression que celles présentées Figure 1.26. La Figure 1.33a et b montrent le signal enregistré par un capteur Pinducer. On voit sur la Figure 1.33a l’onde de choc générée au moment du claquage et celle générée par l’implosion de la bulle post-décharge. La durée entre ces deux ondes de choc correspond à la durée de vie de la bulle T_{bulle} .

L’évolution du rayon de cette bulle, que l’on suppose sphérique, peut-être décrite par le modèle de Rayleigh pour décrire les bulles de cavitation. [Timoshkin et al. \(2006\)](#) utilisent ce modèle Figure 1.33b pour décrire l’évolution du rayon de

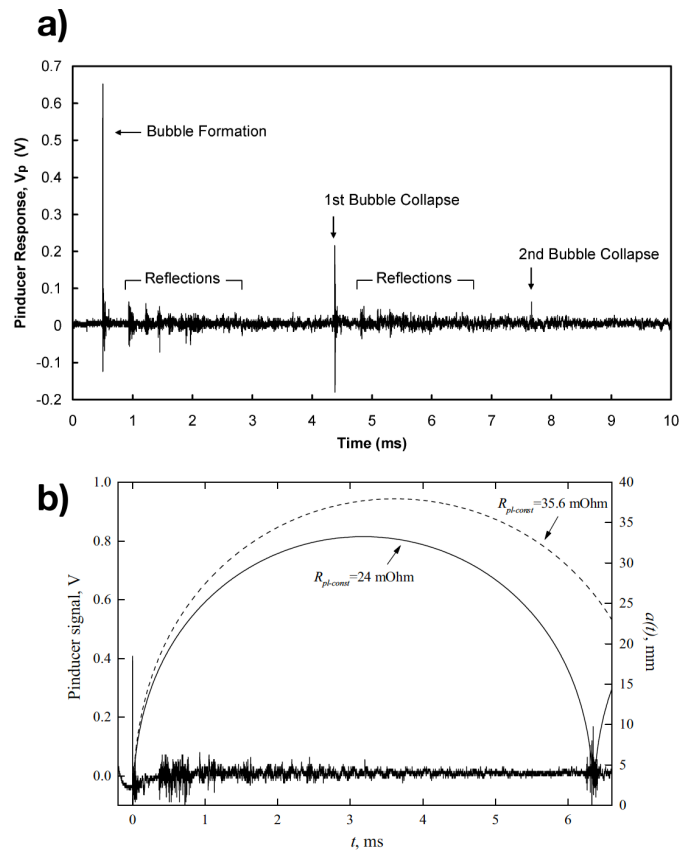


FIGURE 1.33 – **a)** Enregistrement typique de la pression après une DEHT dans l'eau sur une dizaine de ms, avec des marques indiquant l'onde de chocs générées par le claquage (« bubble formation ») et celle générée par l'implosion de la bulle. **b)** même type d'enregistrement avec l'évolution temporelle théorique du rayon de la bulle $a(t)$. Figure tirées de (a) Mackersie *et al.* (2005) et (b) Timoshkin *et al.* (2006).

la bulle $a(t)$, matérialisée par un trait plein sur cette figure. Le modèle de Rayleigh permet de prévoir le rayon maximum de la bulle en fonction de sa durée de vie T_{bulle} avec la formule :

$$T_{bulle} = 1,83 * R_{max} \left(\frac{\rho_0}{p_\infty} \right)^{1/2} \quad (1.11)$$

Cette formule est très utile car il est beaucoup plus facile de mesurer la durée de vie de la bulle que de mesurer directement le rayon maximum de la bulle. Sun *et al.*

(2016) font l’hypothèse que le volume maximum de la bulle est proportionnel à l’énergie dépensée dans l’arc, qui lui même est proportionnel à l’énergie disponible au moment du claquage E_b . E_b étant égal à $C * U_b^2/2$, il en déduit la formule suivante :

$$T_{bulle} = U_b^{2/3} C^{1/3} \rho_0^{1/3} p_\infty^{-5/6} \quad (1.12)$$

Il a vérifié expérimentalement la dépendance de T_{bulle} avec U_b . Des résultats ont été obtenus pour trois valeurs de condensateur, et des distances inter-électrodes allant de 5 à 15 mm. Les résultats pour $C = 266$ nF sont présentés Figure 1.34. On voit que les résultats suivent précisément la dépendance en $U_b^{2/3}$ de T_b .

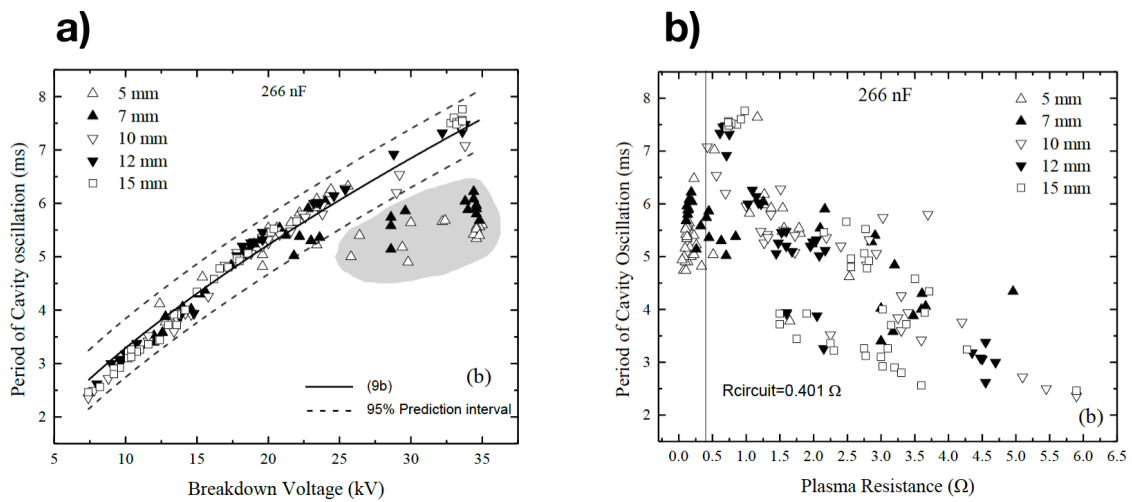


FIGURE 1.34 – **a)** T_b en fonction de la tension de claquage U_b pour différentes distances inter électrodes et pour $C = 266$ nF. Le trait plein représente la formule 1.12 et les traits pointillés l’intervalle de fluctuation de 95%. **b)** Mêmes valeurs de T_b que la figure a) mais en fonction de la résistance de l’arc R_{arc} . La barre verticale représente la résistance du circuit $R_{circuit}$. Figures tirées de Sun *et al.* (2016).

1.2.3 Conclusion

Cette revue bibliographique nous a appris plusieurs choses. La première, qui est le point de départ du projet DEHT, est que d'après les travaux de Boussetta (2010), le procédé DEHT est très efficace pour l'extraction des polyphénols des pépins de raisin. Les rendements obtenus en polyphénols sont comparables à ceux obtenus par broyage mécanique, qui sert de traitement modèle pour la fragmentation de la matière première. Ces rendements sont mêmes supérieurs au broyage mécanique lorsque de l'éthanol est ajouté à la mixture d'eau et de pépins avant traitement.

Un premier essai de passage à l'échelle pilote de cette technologie a été testé, en multipliant le volume traité et l'énergie injectée dans le système par 25. Malheureusement, le rendement a été divisé par 4 en changeant d'échelle. La raison de cette perte de rendement n'étant pas clairement établie, on ne sait pas comment conserver le même rendement en changeant d'échelle. Cela montre qu'un passage à l'échelle pilote nécessite une meilleure compréhension du phénomène de claquage dans l'eau, et une meilleure maîtrise des différents paramètres.

La physique d'un arc électrique en milieu aqueux reste encore assez mal connue. Par exemple, les conditions d'apparitions du claquage (tension, énergie par impulsions, géométrie des électrodes, conductivité du liquide) ne sont encore ni clairement définies, ni modélisées. Dans les travaux passés en revue dans ce chapitre, les résultats montrés ne sont généralement valables que dans la configuration précise utilisée par l'expérimentateur. Par exemple, l'étude de U_{50} donne des tendances sur l'influence de certains paramètres comme la température, la conductivité, la tension appliquée etc. D'autres études établissent des relations entre la tension et la durée de la phase de préclaquage. Cependant, ces études englobent sans distinction les différents phénomènes qui constituent la phase de préclaquage, à

savoir le chauffage du liquide, l'apparition de bulles de vapeur, l'apparition de la décharge à l'intérieur de ces bulles, et la propagation de la décharge d'une électrode à l'autre. En conséquence, les valeurs de U_{50} ou les relations entre tension et temps de claquage ne sont valables que dans les conditions pour lesquelles elles ont été obtenues.

La compréhension de la phase de préclaquage est d'une grande importance pour le procédé DEHT, car bien souvent une partie importante de l'énergie de l'impulsion est dépensée pendant cette phase. Il y a eu un certain nombre d'études sur les différents modes de propagation de la décharge dans l'eau, mais très peu sur les phénomènes conduisant à l'apparition de cette décharge, tout particulièrement dans des conditions représentatives du procédé DEHT dans lequel les champs maximum sont relativement faibles (de l'ordre de 10 kV/mm). Il sera donc intéressant de mener une étude qui se concentrera sur ces phénomènes, en combinant visualisation rapide et mesures électriques.

La physique du processus d'arc électrique dans l'eau est également mal connue, et reste non modélisée. Pour savoir comment dimensionner un générateur pour une application industrielle, il faudrait savoir comment les différents paramètres du générateur influencent l'onde de choc et la bulle de vapeur produites par l'arc, phénomènes responsables de la fragmentation de la matière première. Un certain nombre d'études ont obtenu des résultats intéressants sur ce sujet. On a par exemple pu voir que [Martin \(2013\)](#) a établi une relation entre le courant maximum, la distance inter-électrodes et la pression crête de l'onde de choc (équation 1.9). Dans une autre étude, [Sun et al. \(2016\)](#) font dépendre la pression crête de l'onde de choc et le volume maximum de la bulle de vapeur en fonction de l'énergie dépensée dans l'arc (équation 1.8), énergie qu'il ne faut pas confondre avec l'énergie dépensée dans tout le système (arc et circuit électrique). Une étude complémentaire sur ce sujet est néanmoins nécessaire. En effet, la relation obtenue par [Martin](#)

(2013) pourrait en théorie permettre de calculer la pression de l'onde de choc pour différentes configurations de condensateur, tension, circuit électrique etc. Cependant, le fait de calculer la pression de l'onde de choc à partir du courant maximum repose sur un certain nombre de simplifications, et on ne connaît pas les limites de validité de cette formule. En effet, l'influence de certains paramètres expérimentaux n'a pas été clairement établie, comme l'inductance ou la résistance du circuit. Or la résistance du circuit joue un rôle tout à fait important, comme l'ont montré *Sun et al. (2016)*, car l'énergie dépensée dans l'arc dépend du rapport entre la résistance de l'arc et celle du circuit. Ainsi, une étude paramétrique dans laquelle on pourrait simultanément mesurer l'onde de choc, le volume maximum de la bulle, la résistance de l'arc et l'énergie dépensée dans l'arc, permettrait de mieux appréhender la façon dont il faut dimensionner un générateur haute tension et un circuit électrique pour une application industrielle des DEHT.

Le plan de la thèse découle donc de ces constats et comprend deux parties principales. La première partie porte sur l'étude de l'arc électrique en milieu aqueux : génération de la décharge, modélisation, et étude des propriétés de l'arc électrique en incluant les phénomènes physiques générés par ce dernier. Ces travaux ont été réalisés lors de divers séjours au Laboratoire de Génie Electrique de Grenoble. Cette étude n'étant pas limitée à l'extraction à partir d'agro-ressources, les résultats obtenus peuvent être exploités pour n'importe quelle utilisation de cette technologie.

La seconde partie réalisée au Laboratoire Transformations Intégrées de la Matière à Compiègne, à l'aide d'un générateur de laboratoire, sera en quelque sorte la mise en application des connaissances obtenues, avec la vérification de l'influence de divers paramètres sur l'efficacité d'extraction des polyphénols à partir de pépins de raisin à l'échelle laboratoire. L'étude de l'impact de paramètres comme par exemple la conductivité du liquide, l'énergie par impulsion, la distance, qui n'ont

pas encore été étudiés, permettront de définir des voies pour améliorer l'efficacité du procédé.

Chapitre 2

Étude des phases de pré-claquage et de claquage dans le contexte du procédé DEHT

Sommaire

| | | |
|---------|---|------------|
| 2.1 | Phase de Préclaquage | 77 |
| 2.1.1 | Matériel et méthodes | 77 |
| 2.1.1.1 | Cellule d'essais | 77 |
| 2.1.1.2 | Générateur d'impulsions haute tension | 78 |
| 2.1.1.3 | Mesures électriques | 80 |
| 2.1.1.4 | Visualisation et mesures optiques | 81 |
| 2.1.2 | Article : Observation and Modelling of Vapor Bubble and Streamer initiation in Water under Long Duration Im- pulses | 82 |
| 2.1.3 | Résultats complémentaires | 93 |
| 2.1.3.1 | Apparition de la décharge | 93 |
| 2.1.3.2 | Simulation et échauffement du liquide | 96 |
| 2.1.3.3 | Croissance des bulles de vapeur et mouvements EHD | 99 |
| 2.1.4 | Conclusion et perspectives | 102 |
| 2.2 | Phase de Claquage | 105 |
| 2.2.1 | Méthodes expérimentales | 106 |
| 2.2.1.1 | Cellule d'essai | 106 |
| 2.2.1.2 | Générateur d'impulsions de haute tension et circuit électrique | 108 |
| 2.2.1.3 | Mesures électriques | 109 |
| 2.2.1.4 | Visualisation et mesure de la dynamique des bulles de post-claquage | 111 |
| 2.2.1.5 | Mesure des ondes de pression | 112 |
| 2.2.2 | Résultats obtenus | 115 |
| 2.2.2.1 | Visualisation et dynamique des bulles de vapeur | 115 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 2.2.2.2 | Analyse du circuit électrique : méthodes de calcul de résistance, d'inductance, et d'énergie . . | 118 |
| 2.2.2.3 | Résultats obtenus : influence de la distance inter-électrode | 125 |
| 2.2.2.4 | Discussion sur le rôle de la résistance | 131 |
| 2.2.2.5 | Influence de la tension/énergie de claquage . . | 132 |
| 2.2.2.6 | Influence de l'inductance du circuit | 135 |
| 2.2.2.7 | Bilan et comparaison avec les études précédentes | 140 |
| 2.2.3 | Conclusions et perspectives | 150 |

Dans ce chapitre seront présentés les résultats obtenus au laboratoire de génie électrique de Grenoble (G2Elab), au département d'étude des matériaux diélectriques (MDE). Ces résultats concernent l'étude d'abord des phénomènes précurseurs de la décharge électrique, puis de la décharge électrique elle-même (arc électrique) en milieu aqueux. L'objectif de cette étude est de répondre aux questions qui ont été formulées à l'issue du premier chapitre bibliographique. Cette étude comporte essentiellement deux parties.

Dans une première partie, la phase dite de « pré-claquage » sera étudiée, et plus précisément les phénomènes conduisant à la formation du streamer dans l'eau. Cette étude sera réalisée dans des conditions proches de celles rencontrées dans le procédé DEHT, conditions qui ont fait l'objet de peu d'études jusqu'à présent. Nous utiliserons une électrode de forme arrondie (rayon de courbure millimétrique), contrairement aux pointes fines généralement utilisées pour étudier les streamers. Ce type d'électrode présente une meilleure résistance à l'érosion due aux arcs de puissance, mais génère par contre un champ électrique faible. Nous utiliserons également une impulsion de longue durée (0.5 ms) plus représentative des conditions réelles existant dans le procédé DEHT. La formation de bulles de vapeur précédant la formation du streamer sera étudiée, ainsi que l'apparition de décharges électriques dans ces bulles. Cela permettra de comprendre et de mieux maîtriser les phénomènes qui permettent la formation d'un arc électrique en milieu aqueux, ainsi que les paramètres essentiels qui influent sur cette phase (tension, forme d'électrode, conductivité).

2.1 Phase de Préclaquage

Les questions liées à la phase de préclaquage sont de manières générales liées aux conditions de claquage. Quels paramètres de la géométrie des électrodes, du circuit électrique, de la cellule, ont un impact sur l'apparition des décharges? Comment expliquer l'effet de la conductivité du milieu sur l'apparition ou non de décharges? Jusqu'où peut-on diminuer l'énergie ou la tension d'une impulsion et tout de même aboutir au claquage? À l'inverse, dans le cadre de l'utilisation des CEP, jusqu'à quelle tension peut on monter sans risquer le claquage? Les travaux trouvés dans la bibliographie consistent principalement en l'étude du claquage pour une configuration d'électrodes et de circuit électrique précise, sans distinguer les différents phénomènes qui se produisent pendant la phase de pré-claquage (apparition et propagation du streamer). Ces résultats sont donc difficilement applicable voire inapplicable à d'autres configurations. L'étude proposée dans ce chapitre se concentre sur les conditions d'apparition d'une décharge subsonique, c'est à dire à champ électrique relativement faible (de l'ordre du kV/mm). Il s'agit là du type de champ électrique obtenu dans les cellules de traitement par DEHT, où les électrodes sont assez larges.

2.1.1 Matériel et méthodes

2.1.1.1 Cellule d'essais

Des schémas du générateur d'impulsions haute tension et de la cellule d'essai sont présentés respectivement Figure 2.1A et B. La Figure 2.1C est une photographie de la cellule telle qu'elle a été utilisée, c'est à dire montée sur le banc optique et connectée au générateur d'impulsions de hautes tensions. Cette cellule est un cylindre en PTFE de 10 cm de diamètre, dont les deux faces planes sont des hublots en verre. Ces hublots permettent la visualisation de l'intérieur de la cellule. Un robinet d'évacuation de l'eau est placé au fond de la cellule, ainsi qu'une ouver-

ture de remplissage à son sommet. L'eau utilisée est de l'eau déionisée mélangée à du NaCl pour ajuster la conductivité. Quatre conductivités ont été utilisées : 75 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Dans la cellule est fixée une paire d'électrodes de géométrie tige-plan en acier inoxydable. L'électrode plane de 3 cm de diamètre est connectée à la terre. La tige de 1,2 mm de diamètre arrondie à son extrémité est connectée au générateur de créneaux de hautes tensions. Les impulsions étant de polarité positive, nous appellerons l'électrode tige « anode » et l'électrode plane « cathode ». Les deux électrodes sont éloignées de 3 cm. Cette distance, relativement importante, est nécessaire pour éviter le claquage, qui pourrait endommager la cellule et le système de mesure.

L'anode est montée à l'intérieur d'un support en PTFE. Seule l'extrémité arrondie de l'anode dépasse du support. Cela permet de réduire le courant mesuré au seul courant passant à l'extrémité de la tige, à l'endroit où seront générées les décharges. Un chanfrein a été creusé dans ce support au niveau du point triple entre le support, l'électrode tige et l'eau. En effet, lors des premiers essais sans chanfrein, les streamers apparaissaient systématiquement au niveau du point triple. Il existe un renforcement important du champ électrique au point triple, lorsque le support fait un angle droit avec l'électrode. Le chanfrein permet de réduire le champ électrique à cet endroit, et de générer des streamers à l'extrémité de l'électrode tige.

2.1.1.2 Générateur d'impulsions haute tension

Le générateur d'impulsions utilisé est un générateur à décharge capacitive. À la différence du générateur utilisé à l'UTC, décrit partie « matériel et méthodes » du chapitre 3, le commutateur haute tension n'est pas un éclateur, mais un commutateur haute tension « push/pull » à semi-conducteurs (Belhke[®] HTS 651-03-GSM). Ce commutateur peut s'ouvrir et se fermer, permettant de générer des im-

2.1. PHASE DE PRÉCLAQUAGE

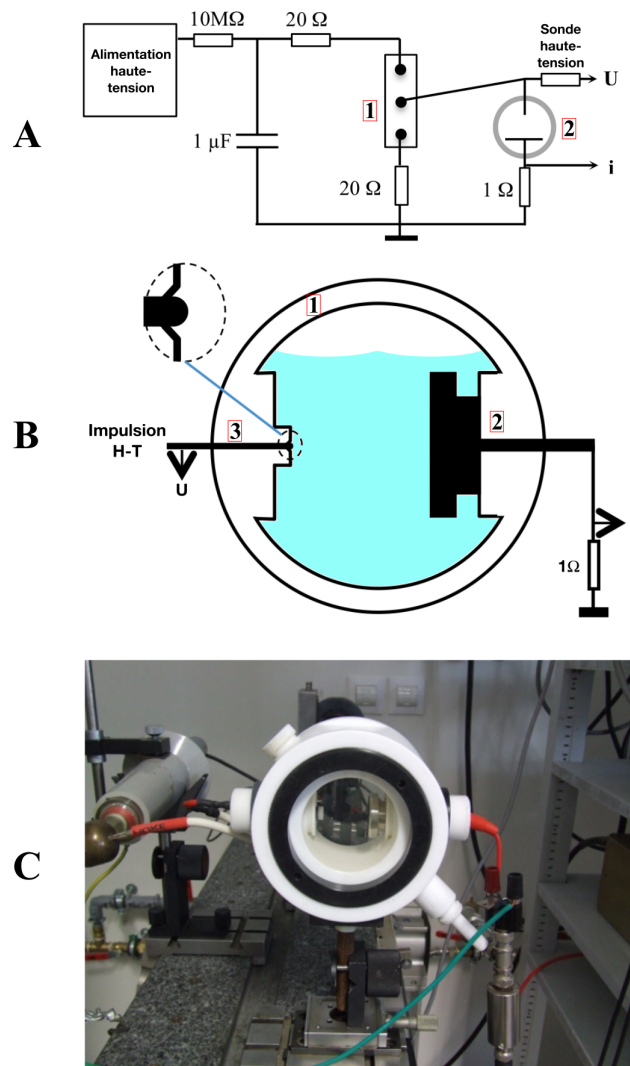


FIGURE 2.1 – **A**) Schéma du générateur d'impulsions haute-tension. 1 : commutateur haute tension à semi-conducteur (Belhke[®] HTS 651-03-GSM). 2 : Cellule d'essais. **B**) Schéma de la cellule d'essais et de la géométrie d'électrodes. L'insert montre le détail de la géométrie de l'anode tige et de son support en PTFE. 1 : corps de la cellule en PTFE. 2 : Électrode plane connectée à la terre ($\varnothing=3\text{cm}$). 3 : Électrode tige connectée au générateur de hautes tensions ($\varnothing=1,2\text{mm}$). **C**) Photographie de la cellule d'essai montée sur le banc optique.

pulsions rectangulaires dont la durée est fixée par l'utilisateur, contrairement à un générateur à éclateurs. En revanche, le courant maximum permis par ce commutateur est limité à 30 A. Il n'est donc pas possible de générer un arc de puissance, qui pourrait endommager le commutateur. Il est par conséquent nécessaire d'éviter le claquage. Pour cela, non seulement la distance inter-électrodes a été fixée à 3 cm, mais la durée de l'impulsion a été choisie pour que le commutateur s'ouvre peu de temps après l'apparition des streamers.

Le condensateur a une valeur de 1 μ F. Cette valeur relativement élevée permet d'éviter une chute significative de la tension pendant une impulsion. Le générateur est connecté à la tige arrondie et les impulsions sont de polarité positive.

La tension est contrôlée par l'alimentation haute tension (Spellman SL 600), et a été variée entre 2 et 12 kV. Ces valeurs de tensions sont plus faibles que les 40 kV utilisés dans le cadre de l'extraction par DEHT, mais l'anode étant ici plus petite que celle utilisée pour l'extraction ($\emptyset = 10$ mm), les valeurs de champ électrique sont comparables. Les valeurs de champ maximum obtenues ici varient entre 5 et 20 MV/m, et dans le cadre du procédé DEHT ces valeurs sont de l'ordre de la dizaine de MV/m.

2.1.1.3 Mesures électriques

Le courant a été mesuré à l'aide d'une résistance de 1 Ω en série entre la cellule et la terre. La tension a été mesurée au niveau de l'anode avec une sonde haute tension Tektronix P6015A de 75 MHz de bande passante. Sur la Figure 2.1C, on peut voir la sonde de tension à gauche de la cellule et la résistance de 1 Ω à droite de la cellule. Le courant et la tension ont été enregistrés sur un oscilloscope numérique de type DSA 602 de bande passante 100 MHz. À partir des courbes de courant et de tension, il est possible de calculer numériquement la résistance $R(t)$ entre les deux électrodes pendant l'impulsion, ainsi que l'énergie électrique dis-

sipée avec la formule : $E(t_1) = \int_{t_0}^{t_1} U(t) * i(t) dt$

2.1.1.4 Visualisation et mesures optiques

Visualisation :

La cellule d'essais est placée sur un banc d'optique, ce qui permet de réaliser une visualisation par ombroscopie ou par strioscopie. Ces prises de vues permettent d'observer l'apparition de bulles de vapeur précédant l'apparition des streamers, ainsi que les mouvements du liquide chauffé sous l'effet du champ électrique. Deux caméras ont été utilisées pour la visualisation. La première est une caméra intensifiée obturable (Hamamatsu C4274). Avec cette caméra, on ne peut prendre qu'une image par impulsion, mais la durée d'exposition, ainsi que le moment de la prise de vue peut être précisément contrôlé avec une résolution de quelques nanosecondes. L'autre instrument est une caméra vidéo à haute vitesse (EOS-S Motion) permettant de prendre des vidéos pouvant aller jusqu'à 32000 images/-secondes, en limitant la résolution spatiale des images.

Mesures optiques :

La première mesure effectuée a été la détection de l'émission de lumière à l'aide d'un photomultiplicateur (Burle 8575). L'objectif de cette mesure était de s'assurer qu'il n'y a pas de processus d'ionisation dans la bulle de vapeur avant l'apparition de la décharge détectée sur les courbes de courant et de tension. La sensibilité du photomultiplicateur est très élevée (quelques photons seulement). Cette expérience a montré qu'il n'y a effectivement aucune émission de photons avant l'augmentation brusque du courant, caractéristique de l'apparition du streamer. La seconde mesure a pour objectif de repérer avec précision le moment d'apparition de la bulle de vapeur. Pour cela, un laser hélium/néon de 25 mW a été dirigé vers le liquide situé autour de l'anode. Le faisceau sortant de la cellule est en-

suite focalisé sur une photodiode, qui délivre un signal électrique proportionnel à l'intensité lumineuse qu'elle reçoit. Lorsqu'une bulle apparaît à l'extrémité de l'anode, l'interface vapeur/liquide dévie une partie du faisceau laser, réduisant l'intensité lumineuse reçue par la photodiode. Ainsi, l'apparition de la première bulle de vapeur peut être repérée avec une grande précision temporelle.

2.1.2 Article : Observation and Modelling of Vapor Bubble and Streamer initiation in Water under Long Duration Impulses

L'article « Observation and Modelling of Vapor Bubble and Streamer initiation in Water under Long Duration Impulses », que l'on peut traduire par « Observation et modélisation de l'apparition de bulles de vapeurs et de streamers dans l'eau sous l'effet d'impulsions longues de tension. » a été soumis au journal IEEE Transaction on Dielectrics and electrical insulation (TDEI) en novembre 2017, à la suite d'une présentation à la 19e conférence internationale IEEE sur les liquides diélectriques (ICDL). Le manuscrit de l'article est présenté ici tel qu'il a été soumis.

Observation and Modelling of Vapor Bubble and Streamer Initiation in Water under Long Duration Impulses

P. Adda^{1,2}, O. Lesaint¹

¹Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, G2Elab
F-38000 Grenoble, France

N. Boussetta², E. Vorobiev²

²University of technology of Compiègne,
Integrated Transformation of Renewable Matter Laboratory (TIMR)
Compiègne (France)

Abstract

The inception of vapor bubbles and discharges in water under high voltage impulses of long duration (500 μ s) is investigated experimentally, and by numerical simulation. Time delay to bubble and discharge inception are measured versus conductivity and voltage, using fast visualization and optical detection with a laser light diffusion system. A decrease of gap resistance versus time is first observed, and attributed to the heating of water due to Joule dissipation. With fixed conductivity and variable voltage, bubble inception is correlated to a nearly constant value of gap resistance, suggesting that a constant temperature is present when bubbles appear. This hypothesis is checked by numerical simulation of current, electric field, and temperature. Values of the bubble pressure at discharge ignition are evaluated with the hypothesis that discharges occur in vapor following the Paschen law.

Index Terms — Dielectric breakdown, Water, Water heating, Bubble, Visualization, Resistance measurement.

1 INTRODUCTION

Impulse breakdown in water can be used to develop several processes such as destruction of pollutants [1], mechanical breaking of solids [2-3], medical applications [4], etc. Depending on the application, either mechanical effects of breakdown are used (generation of a vapor cavity, powerful shock waves), or physico/chemical effects due to the plasma (generation of oxidizing by-products, UV light emission, etc.). The application concerned in this work is the use of pulsed discharges to enhance the extraction of by-products from vegetal matter [5].

Under impulse voltage, breakdown in water can occur following two main processes, depending on the electrode geometry and on high voltage impulse shape. With sharp electrodes (e.g. point-plane geometry) and short impulses, pre-breakdown phenomena usually called “streamers” can be initiated immediately at the point tip (due to the very high electric field), propagate, and induce breakdown. These conditions are favorable to study the streamer process: initiation occurs after a very short delay $< 1 \mu$ s, and streamers are precisely located at the point tip. However, it is not

advisable using such conditions to produce repetitive high current breakdown, since the erosion of a point tip would be very rapid.

With larger and more robust rounded electrodes (i.e. at lower electric fields) and long duration impulses, the large conductivity of water can lead to another breakdown process. The intense Joule heating of water in the high field region first leads to the generation of a vapor bubble, in which discharges can later occur, eventually transforming the bubble into a propagating streamer. This “low field” initiation process requires a longer time and a larger energy consumption (due to the large conduction current occurring in water), but it can be simply implemented in practical systems, since it is operative at lower applied voltage.

This study is dedicated to the latter situation, used in various processes requiring repetitive high power breakdown arcs. Dielectric breakdown of water has been studied on several occasions [6-7], generally for very high electric fields. It has been consistently observed that the electrical breakdown field ζ_{br} is inversely proportional to the time to breakdown t_{br} , raised to a power n , with n depending on the electrode topology, water conductivity etc. This relation called Volt-time ($V-t$) breakdown characteristic does not differentiate between the

different mechanisms involved in water dielectric failure, i.e. discharge ignition and propagation across the inter-electrode gap. This results in different ($V-t$) relations, depending on the electrode geometry / water conductivity.

The present work investigates the different phenomena leading to the discharge inception at low fields, compared to streamer initiation fields usually observed with point electrodes (about 100 kV/mm). Thermal bubbles and discharges are initiated using a rounded rod electrode and long duration impulses (0.5 ms), producing a maximum field in the range 4 – 20 kV/mm. Several complementary experimental techniques are used to study the inception of bubbles and discharges: electrical measurements (voltage and current), high-speed visualization, and optical methods (detection of bubbles by laser attenuation, light emission).

2 EXPERIMENTAL TECHNIQUES

The test cell and electrode shape are shown on Figure 1. The high voltage electrode (3) is a rounded rod (stainless steel, 1.2 mm diameter). Only the rounded extremity emerges from the PTFE holder, in order to concentrate conduction current lines in the high field region at the rod extremity. Simulations and experiments show that both current and field distributions are significantly affected by the shapes of high voltage electrode and PTFE holder in this region. The shape of PTFE holder (see inset in Figure 1) was designed to reduce the field reinforcement occurring at the triple junction of electrode, PTFE, and water, in order to favor discharge inception at the rod extremity. The grounded plane (2) has a 3 cm diameter, and the gap distance was set to 3 cm. The test cell was equipped with two large windows allowing visualization, and optical detection of bubbles described below. Four different water conductivities ($\sigma = 75, 200, 500$ and $1000 \mu\text{S/cm}$) were obtained by adding NaCl to distilled water.

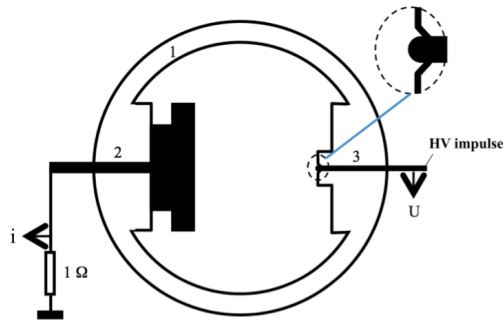


Figure 1. Test cell and electrode system. 1: PTFE cell body, 2: grounded electrode (3 cm diameter), 3: rounded rod electrode (1.2 mm diameter).

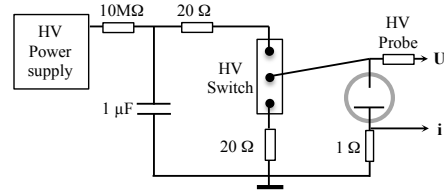


Figure 2. High voltage impulse generator. HV switch: Push-Pull semiconductor switch (Belhke® HTS 651-03-GSM).

Rectangular high voltage impulses of duration $t_p = 500 \mu\text{s}$ were produced with a push-pull semiconductor switch, as seen in Figure 2. The current i is measured via a 1Ω resistor.

The time-resolved detection of vapor bubbles initiated close to the rod extremity was obtained with an optical method as in [8]. A laser beam was used to illuminate the region close to the rod apex, and the intensity of the laser beam emerging from the test cell was measured with a fast photodiode and recorded with an oscilloscope. When a bubble occurs, the diffusion of the laser light by the bubble induces an attenuation of the transmitted light intensity. Its measurement provides a signal proportional to the bubble projected surface. Shadowgraph or Schlieren fast images were obtained with either a fast gated intensified camera (single-shot image), or a high-speed video camera (up to 32000 fps). The light emitted by discharges was also recorded with a photomultiplier (PMT). To protect the PMT, this measurement was not possible simultaneously with the laser bubble detection and the visualization, which both require lighting the gap. The light recording with the PMT was especially useful to detect the appearance of discharges within bubbles.

3 EXPERIMENTAL RESULTS

3.1 TYPICAL OSCILLOSCOPE RECORDING

Figure 3 shows a typical recording of current, voltage, calculated resistance, and laser attenuation signal, obtained with a voltage $U_0 = 3 \text{ kV}$ and water conductivity $\sigma = 500 \mu\text{S/cm}$. During the recording, the applied voltage decreased slightly due to the discharge of the capacitor C of the impulse generator. With water of lower conductivity ($\sigma = 75, 200 \mu\text{S/cm}$), currents were lower, and the decrease of voltage was negligible.

In this recording, the sign of the laser attenuation recorded by the photodiode was inverted, in such a way to provide a positive-going signal, proportional to the bubble surface. It was calibrated in terms of bubble projected surface. The inception of a bubble is detected when this signal starts to rise at $t = t_b$.

2.1. PHASE DE PRÉCLAQUAGE

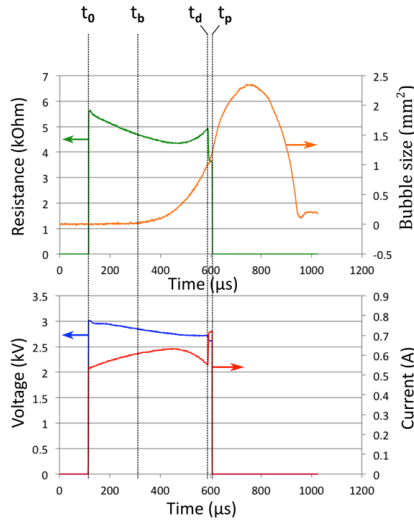


Figure 3. Typical oscilloscope recording obtained with $U_0 = 3$ kV and $\sigma = 500$ $\mu\text{S}/\text{cm}$, $t_p = 500$ μs . Lower plot: voltage and current; upper plot: bubble surface (calculated from the photodiode signal) and calculated gap resistance.

The recorded current first increases, and then decreases while the bubble develops. At $t = t_d$, the sudden increase of current (a few μs before the end of the voltage pulse on Figure 3) corresponds to the inception of a gaseous discharge within the vapor bubble. A strong light emission correlated to this discharge was also observed with the photomultiplier (not shown in the recording).

After t_d , the growth rate of bubble size versus time (measured by the photodiode signal) suddenly increases. After the end of the voltage pulse at $t = t_p$, the bubble size goes on increasing, passes through a maximum (2.3 mm^2), and then rapidly decreases until the final “collapse” of the bubble. Such behavior is typical for cavitation bubbles, which dynamics is mainly controlled by the liquid inertia [8]. The pressure within the bubble decreases while it expands, and becomes nearly in equilibrium with the surrounding liquid pressure when the bubble size is maximum.

The calculated gap resistance on Figure 3 first decreases versus time. We will see in next sections that this decrease is explained by the heating of water close to the high voltage electrode (Joule dissipation), which in turn induces an increase of water conductivity. Afterwards, while the bubble develops, the resistance increases due to the modification of the field (and current) distribution caused by the presence of the insulating bubble in the high field region. However, this behavior (resistance increase due to bubble growth) was only seen for low voltages (2-3 kV) and long pulse duration. When

the gaseous discharge occurs in the bubble at t_d , the current and field distributions suddenly change, since the ionized bubble becomes nearly “conducting”. This induces a large increase or current, and correspondingly a decrease of the gap resistance.

3.1 VISUALISATION

3.2.1 Bubbles and streamers.

Figure 4 shows series of shadow-photographs extracted from high-speed video recordings at 32 000 frames/s, with high and low conductivities. The timing quoted on images corresponds to the time elapsed after bubble inception at $t = t_b$.

Series B and D show the development of vapor bubbles, and the inception of a luminous discharge within the bubble after some delay. Following discharge inception, the development of the cavity considerably accelerates, as observed on the laser attenuation signal of Figure 3. The discharge extinction in recordings B and D occurs when the voltage is switched off (at the end of the voltage pulse at $t = t_p$). The contraction and collapse of bubbles is then observed after t_p , such as on the laser recording.

Series A and C were obtained at slightly lower voltages, in conditions such that the voltage is switched off after t_b , and before the inception of a discharge. The maximum bubble volume is strongly reduced compared to series B and D, showing that the energy dissipated by discharges strongly contributes to the expansion of the bubble in Figures 4B and D.

Figure 4 also shows that water conductivity has a large impact on bubble shape and volume. With low conductivity (Figure 4 C and D), small bubbles of nearly spherical shapes develop from a single spot on the electrode. At high conductivity (Figure 4 A and B), the first bubbles also emanate from discrete spots, but vaporization rapidly spreads uniformly over the electrode surface, forming a vapor layer surrounding the electrode. In Figure 4 A, the vapor volume created is considerably larger than in Figure 4 C, in spite of a three times lower applied voltage.

When discharges occur within vapor bubbles, their expansion velocity markedly increases, and their shape becomes distorted with numerous “fingers” emanating from their surface. Typical values of the expansion velocity are 20 to 50 m/s. These values, as well as the shape of expanding ionized bubbles, agree with those of “1st mode” streamers observed in water at low voltage [7-8]. In our experiments, faster streamers with a filamentary shape were observed are higher voltage.

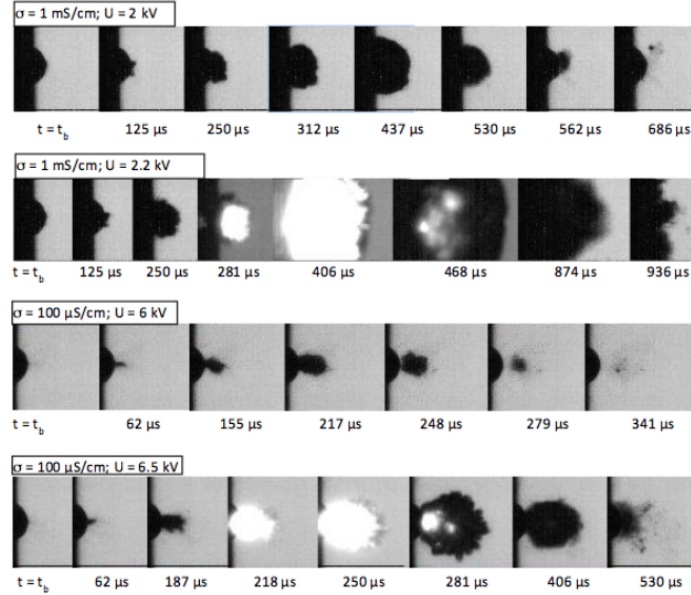


Figure 4. Shadow-photographs extracted from high speed video recordings (32000 frames/s).

3.2.2 Liquid heating and EHD motion.

Figure 5 shows time-resolved Schlieren images obtained with the gated image intensifier before the appearance of bubbles ($t < t_b$). The Schlieren visualization is sensitive to optical refractive index gradients, induced by temperature gradients. Figure 5 shows that hot liquid “jets” are injected from numerous discrete spots on the electrode. This injection is correlated to an intense and turbulent electro-hydro-dynamic (EHD) motion propagating into the liquid. The propagation velocity of the hot water front was estimated from high-speed videos recordings at 32000 fps in Schlieren mode. The averaged velocity increases almost linearly with applied voltage, from 2.6 to 4.6 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ between 12 and 16 kV ($\sigma = 10 \mu\text{S}/\text{cm}$). These results agree with other studies on EHD velocity in water [11]. The velocity is higher at the beginning of injection (i.e. close to the electrode), reaching about 8 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ for 16 kV. It decreases thereafter and becomes nearly constant after about 0.5 mm. The temporal resolution of the camera did not allow us to precisely measure the maximum velocity at the very beginning of the impulse voltage.

3.3 BUBBLE AND DISCHARGE INCEPTION TIMES

Figure 6 shows measurements of bubble inception time t_b , discharge ignition time t_d , and difference ($t_d - t_b$) versus applied voltage U_0 and water conductivity ($\sigma = 75, 200, 500$ and $1000 \mu\text{S}/\text{cm}$ @ 25 °C). Both t_b , t_d , and the delay ($t_d - t_b$) between bubble inception and discharge ignition considerably decrease when voltage is increased, from 500 μs (duration of

the voltage pulse), down to some 10 μs . At fixed conductivity, bubbles initiated just before the end of the voltage pulse (i.e. at low voltage) were not followed by discharge inception such as in Figure 4A and C.

Water conductivity also has a very large impact on these measurements. The inception of bubbles occurs much faster in water with large conductivities, and the delay ($t_d - t_b$) is also lower at larger conductivities. The variation of t_b and t_d versus voltage U_0 and conductivity σ can be described with power laws (equation (1)). The optimized parameters A and c were numerically obtained using Tablecurve2D™ software (tables 1 and 2). The resulting fitted plots (black curves on Figure 6) show a fairly good agreement with measurements.

$$t_{bid}(U_0) = A(\sigma) * U_0^{c(\sigma)} \quad (1)$$

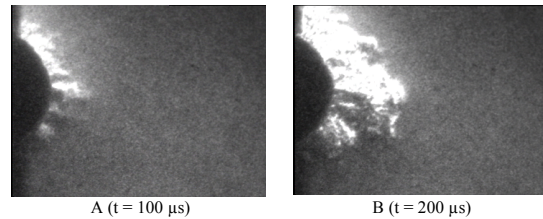


Figure 5. Typical Schlieren images obtained before the inception of vapor bubbles ($U = 6 \text{ kV}$ and $\sigma = 100 \mu\text{S}/\text{cm}$). 1 μs exposure time.

2.1. PHASE DE PRÉCLAQUAGE

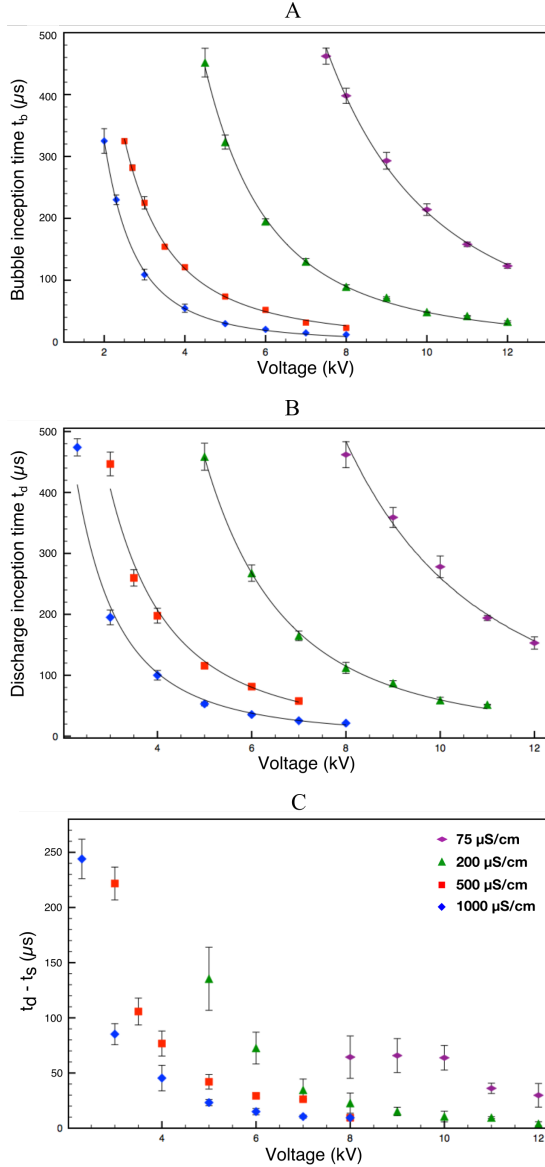


Figure 6. A: bubble inception time t_b , B: discharge inception time t_d , and C: difference $t_d - t_b$, versus applied voltage for 4 different water conductivities ($\sigma = 75, 200, 500$ and $1000 \mu\text{S/cm}$ @ 25°C).

Table 1: Parameters of the power law describing the bubble inception time t_b (in s) as a function of U_0 (in kV).

| σ ($\mu\text{S/cm}$) | A | c |
|-------------------------------|---------|--------|
| 75 | 0.1463 | -2.843 |
| 200 | 0.0292 | -2.781 |
| 500 | 0.0024 | -2.167 |
| 1000 | 0.00196 | -2.591 |

Table 2: Parameters of the power law describing the discharge inception time t_d (in s) as a function of U_0 (in kV).

| σ ($\mu\text{S/cm}$) | A | c |
|-------------------------------|--------|--------|
| 75 | 0.1567 | -2.78 |
| 200 | 0.0518 | -2.938 |
| 500 | 0.0053 | -2.338 |
| 1000 | 0.0033 | -2.495 |

3.4 GAP RESISTANCE AND DISSIPATED ENERGY.

As shown on Figure 3, the gap resistance first decreases versus time, due to the heating of water by Joule effect. Figure 7 shows the gap resistance measured immediately after the voltage rise (R_0), and at the instant t_b of bubble inception (R_b) for $\sigma = 200 \mu\text{S/cm}$. R_0 showed some scatter, probably due to changes of the initial temperature of water. Figure 7 shows that the resistance drop ($R_0 - R_b$) remains fairly constant whatever the voltage. A similar observation was obtained at different conductivities. This constitutes a remarkable result, since the instant t_b of bubble inception widely varies when voltage is changed, from some $10 \mu\text{s}$ up to $500 \mu\text{s}$ (Figure 6A). Consequently, before bubble inception the rate of decrease of resistance versus time (dR/dt) due to Joule heating also markedly increases when voltage is raised. Since the resistance $R(t)$ changes according to the temperature distribution in the gap, one may suppose that the constancy of R_b could be linked to a constant temperature at the instant of bubble inception. This hypothesis will be checked in the next sections by numerical simulation.

When the water conductivity is changed, Figure 8 shows that the relative drop in resistance remains close to 20% of R_0 regardless of water conductivity and voltage, either at the bubble inception time, or at the discharge inception time. This is observed in Figure 8, which represents the ratio R_b/R_0 and R_d/R_0 versus bubble and discharge inception times t_b and t_d . R_b and R_d are the measured gap resistances at the apparition of respectively the bubble and the discharge. This nearly constant resistance ratio, despite an initial resistance R_0 ranging from $2.7 \text{ k}\Omega$ to $37 \text{ k}\Omega$ according to water conductivity, suggests the existence of a similar temperature field between electrodes at $t = t_b$.

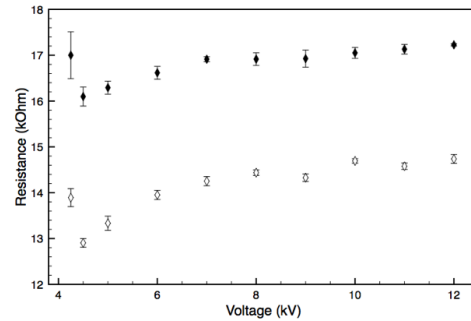


Figure 7. Resistance R_0 measured immediately after the voltage rise (full dots) and at the instant of bubble inception R_b (empty dots). $\sigma = 200 \mu\text{S/cm}$

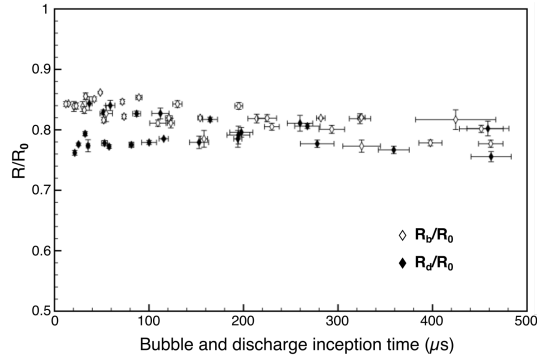


Figure 8. Resistance ratios R_b/R_0 and R_d/R_0 as a function of the bubble and discharge inception time t_b and t_d .

Figure 9 A shows the electrical energy dissipated in the gap before bubble inception time $E(t_b)$ for different water conductivities and initial voltage. Energies were calculated by integrating $(U(t) * i(t))$ up to t_b . This Figure shows that the energy dissipated in the liquid before bubble inception increases with t_b . With conductivities above $200 \mu\text{S}/\text{cm}$ these energies do not depend on conductivity up to $t_b = 150 \mu\text{s}$, and show some scatter thereafter, with no logical evolution with conductivity. In contrast, a larger energy was required to initiating bubbles with $\sigma = 75 \mu\text{S}/\text{cm}$. With such conductivity, bubbles never appeared before about $100 \mu\text{s}$.

The fact that the energy required to inducing a bubble increases with t_b is rather logical, considering that heat dissipation (by conduction and/or EHD convection) should play a significant role in the boiling process at long times. Schlieren images show that the EHD motion greatly helps spreading hot liquid far from the anode surface (where bubbles appear). The fact that a larger energy is required with low conductivity liquids ($75 \mu\text{S}/\text{cm}$) is probably linked to the larger influence of EHD. The velocity of the EHD flow close to the anode is proportional to the local field ζ (EHD velocity = $k_{EHD} * \zeta$, with k_{EHD} = EHD mobility). In low conductivity liquids, bubbles can be observed only at high voltage (Figure 6A), i.e. at larger fields. Therefore, an enhanced EHD motion and “cooling” of the anode surface occurs, which explains that larger energies are required to boiling the liquid. According to this description, bubble inception appears to result from the competition between liquid heating by Joule effect, and heat dissipation enhanced by the EHD motion. Figure 9A suggests that the influence of EHD becomes a dominant factor at times larger than about $100 \mu\text{s}$.

Figure 9 B shows the electrical energy dissipated in the gap before discharge inception $E(t_d)$, i.e. also including the energy dissipated during the period $(t_d - t_b)$ between bubble inception and discharge inception. This figure shows that this energy is not any more constant at short times, and now depends on conductivity. Energies are higher with more conducting liquids, correlated to the larger current flowing during the period $(t_d - t_b)$.

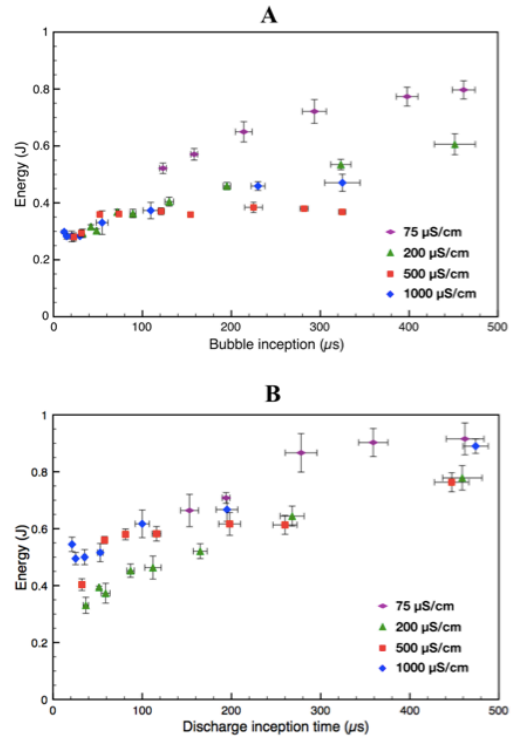


Figure 9. Calculated electrical energy (in J) spent at A: the bubble inception time t_b , as a function of t_b . B: the discharge inception time t_d , as a function of t_d .

4. ESTIMATION OF THE TEMPERATURE RISE BY NUMERICAL SIMULATION

A simplified numerical simulation was carried out using the Comsol^{lm} multiphysics software, in order to solve the coupled electrical and thermal problem arising when Joule heating induces local variations of water resistivity. The hypothesis and shortcomings included in these calculations are as following:

- current and field calculation using Ohm’s law, taking into account local values of conductivity $\sigma(T)$;
- temperature rise calculated considering the Joule dissipated energy, heat capacity of water and electrodes, diffusion of heat, and neglecting convection;
- variation of water conductivity with temperature according to [3]. This variation was verified experimentally by measurements of solutions resistivity versus temperature.

2.1. PHASE DE PRÉCLAQUAGE

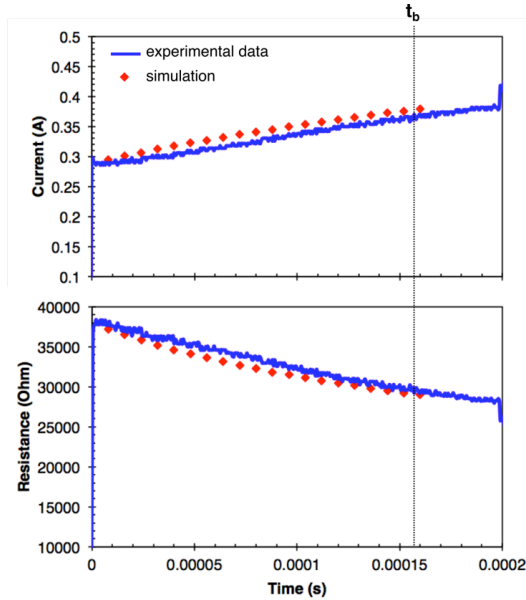


Figure 10. Comparison of calculated and measured current (upper plot) and gap resistance (lower plot) versus time ($U = 11$ kV, $\sigma = 75$ $\mu\text{S}/\text{cm}$). Dotted line: instant of bubble initiation t_b .

Figure 10 shows an example of calculated current and gap resistance versus time, corresponding to $U = 11$ kV and $\sigma = 75$ $\mu\text{S}/\text{cm}$. The comparison with measured current and gap resistance values shows a good agreement. A typical calculated distribution of temperature is shown Figure 11, at $t_b = 160$ μs ($\sigma = 75$ $\mu\text{S}/\text{cm}$, $U = 11$ kV), and Figure 12A shows the corresponding evolution of the temperature along the electrode axis at $t = 8$ μs and $t = t_b = 160$ μs . The vertical dotted line represents the electrode surface position. The maximum temperature T_{max} is located a short distance ahead of the electrode surface. This is due to the cooling of the liquid by the electrode, due to high thermal conductivity of the metal. At $t = 160$ μs , this distance is roughly 10 μm (temperature rise about $+77$ K). 1 mm away from the electrode surface, the temperature rise (about $+15$ K) is much smaller.

This figure also shows the temperature increasing with time. The temperature rises around the electrode, leading to a local increase of conductivity. This tends to reduce the electric field around the electrode versus time (Figure 12B). However, within the narrow “cold” liquid layer remaining on the electrode surface, a nearly unchanged high field remains at the liquid/metal interface.

The lowering of the average electric field around the electrode results in a decrease versus time of the electrical power dissipated locally, despite the increase in conductivity. At $t = t_b$ and at $z(T_{max})$, the calculated energy dissipated locally is 15% to 23% lower (depending on voltage and initial conductivity), as compared to simulations with no dependence of conductivity with temperature.

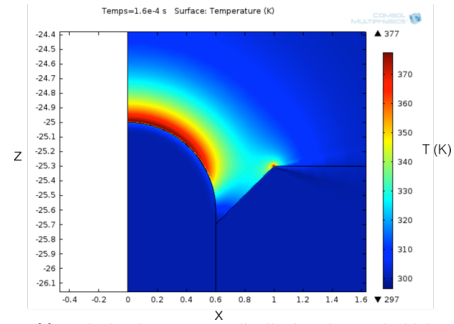


Figure 11. Calculated temperature distribution close to the high voltage electrode at $t = 160$ μs ($U = 11$ kV, $\sigma = 75$ $\mu\text{S}/\text{cm}$).

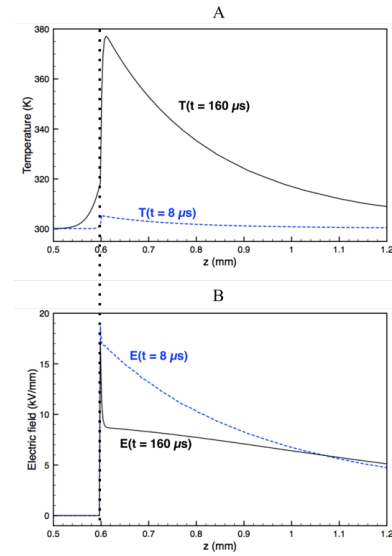


Figure 12. Calculated temperature (A) and electric field (B) along the electrode axis ($U = 11$ kV, $\sigma = 75$ $\mu\text{S}/\text{cm}$). Blue dotted lines: $t = 8$ μs ; black lines: $t = 160$ μs .

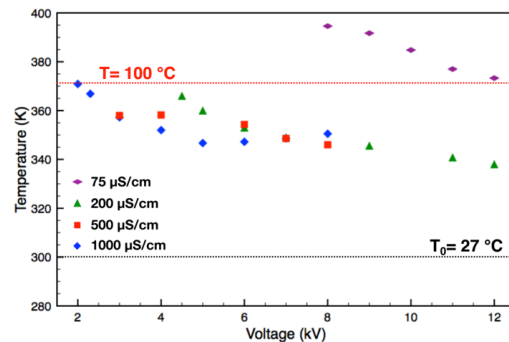


Figure 13. Calculated maximum temperature close to the high voltage electrode at the instant of bubble inception t_b .

Figure 13 shows values of T_{max} calculated for different voltage and conductivities, at the corresponding experimental values of bubble initiation time t_b . With low conductivity (75 $\mu\text{S/cm}$), calculated temperatures exceed the boiling temperature at atmospheric pressure (373 K), which agrees with the hypothesis of a vapor cavity initiated by the Joule temperature rise. However, in more conducting water (200 - 1000 $\mu\text{S/cm}$), maximum calculated temperatures appear insufficient to support this hypothesis. Within this conductivity range, calculated temperatures group together and decrease when voltage is raised.

Several reasons explain the discrepancy between the experiments showing the inception of vapor cavities, and calculations showing temperatures lower than the boiling temperatures.

The model considers a homogeneous distribution of field and current over the electrode surface, whereas there exists some evidence (Figures 5A, 4C) that phenomena are initiated by discrete surface defects, especially with low conductivity water (Figure 4C). Schlieren images (Figure 5A) show that discrete “hot spots” can be observed. The good agreement of the calculated current (Figure 10) shows that the model provides a correct value for the global averaged current throughout the electrode surface, but the existence of hot spots shows that the actual current density and electric field are non-uniform on the surface. Therefore, it is plausible that local temperatures can widely exceed the average calculated value. These hot spots certainly correspond to surface defects on the electrode surface. An elementary defect composed by a half sphere (of any diameter) protruding on the electrode surface enhances the local field by a factor of 3 [14]. Considering that the power dissipated per unit volume is equal to σ^*z^2 , a large increase of the local temperature can be expected around such defect. It would be necessary to carry out much more complex 3D calculations including a distribution of surface defects to properly represent the actual experiment.

In the thermal model, only heat diffusion is considered, whereas there is some evidence that EHD motion certainly also contributes to enhance heat transfer by forced convection. EHD mobility is equal to $k_{EHD} = 0.5(\epsilon/\rho)^{0.5} \approx 42 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{V.s}$, (with ϵ : permittivity, ρ : density). Typical velocity of the EHD flow $k_{EHD}^*z = 6 \text{ m/s}$ (with $U = 8 \text{ kV}$) can be expected at the electrode tip. Such velocity agrees with values derived from Schlieren images (Figure 5). In turn, the EHD turbulent motion contributes to moderating temperatures, and should be included in 3D calculations to obtain a more precise model. However, this would result in a very complex numerical model, out of the scope of the present study.

The lowering of the pressure at the electrode due to the sudden EHD flow was also proposed as another physical process helping the formation of cavities in non-polar liquids [15]. In the present case, maximum measured velocities up to 8 m/s (at 16 kV) allows to estimate an upper limit of pressure drop about 0.03 MPa (0.3 Atm) according to Bernoulli’s law. In turn, this would induce a slight reduction (10 °C) of the boiling temperature of water. Although Bernoulli’s law probably overestimates the pressure drop, the influence of this mechanism cannot be excluded. If electrode defects induce

local field enhancements, higher temperature rise and higher EHD velocities can be expected. To assess the influence of this process, more precise measurements of EHD velocities should be done. The study of the influence of hydrostatic pressure on bubble formation would also be very interesting.

5. IGNITION OF DISCHARGES WITHIN BUBBLES.

A set of photographs were taken a few microseconds before the inception of discharges inside bubbles, for two conductivities (500 and 1000 $\mu\text{S/cm}$), and voltages from 4 to 10 kV. At such high conductivity, the vapor forms a layer surrounding the electrode, such as in Figure 4A and B. Figure 14A shows the measured bubble sizes (maximum distance between the anode surface and the vapor/liquid interface) at discharge inception time t_d . It is observed that bubble length decreases almost linearly when voltage increases. We also observed that bubble length are significantly smaller at $\sigma = 1000 \mu\text{S/cm}$ compared to $\sigma = 500 \mu\text{S/cm}$. Figure 14B shows the voltage drop occurring across the vapor bubble. These data were obtained by numerical field calculation, by including vapor bubbles of the desired size in the model. The calculated voltage drop varies between 1.5 kV and 3 kV.

Assuming that the bubble is composed of water vapor, it is possible to estimate the pressure inside the bubble from the Paschen’s curve of vapor, the bubble size, and the voltage drop across the bubble. In water vapor, the Paschen minimum (500 V) corresponds to a pressure-distance product ($P*d$) about $8 \times 10^{-4} \text{ MPa.mm}$ [12]. For larger $P*d$ values, the breakdown voltage depends almost linearly of the product $P*d$ [9-10]. The dependence of breakdown voltage with $P*d$ can be approximated as:

$$U = 0.54 + 37.24(P*d) \quad (2)$$

with U : breakdown voltage (kV), P : pressure (MPa), d : gap distance (mm). If we consider that discharges within bubbles occur in Paschen conditions, it is possible to evaluate the pressure inside the bubble using equation (2). Figure 14C show the corresponding calculated pressures. It appears that before discharge ignition (i.e. for $t_b < t < t_d$) the $P*d$ product is too high to allow a discharge, with the available voltage drop imposed by the bubble size, liquid conductivity, and applied voltage. While the bubble expands, its internal pressure drops up to the point where a discharge can occur.

Logically, calculated pressures at discharge inception tend to 0.1 MPa for the lowest voltages (< 4 kV), corresponding to the longest expansion time ($t_d - t_b$) between bubble inception and discharge inception (up to about 250 μs , Figure 6C). Higher applied voltages allow discharge ignition within bubbles at higher pressure (up to 0.4 MPa in Figure 14C), corresponding to shorter expansion times down to 10 μs (Figure 6C).

2.1. PHASE DE PRÉCLAQUAGE

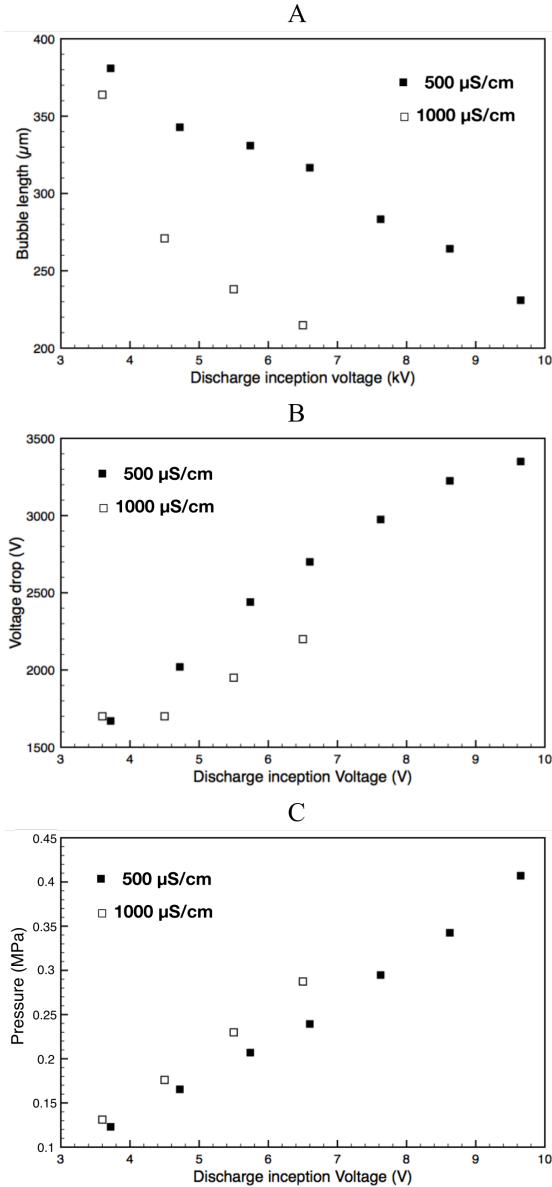


Figure 14. A: Length of the vapor bubble at t_d B: voltage drop across the bubble at t_d and C: estimated pressure inside the bubble at t_d , calculated using Paschen's law, as a function of the discharge inception voltage.

6. CONCLUSION

Current measurements combined with high-speed visualization and optical detection of bubbles lead to a better characterization and understanding of the initiation of thermal bubbles in water, under moderate electric field. The time delay to bubble inception and discharge initiation show a large dependence with applied voltage and conductivity.

Resistance measurements at the moment of bubble inception suggest that a constant water temperature could be involved. Values of energies required to inducing bubble formation are also derived from experiments. Simplified simulations allow estimating the water temperature rise, by neglecting the influence of liquid movement. However, experiments clearly show that EHD motion of water can have a non-negligible impact on bubble inception, by strongly enhancing heat convection. It would be necessary in future work to include its influence in calculations to obtain a more realistic model. The existence of local electrode surface defects should also be included in the model, since experiments also suggest their influence on the bubble formation process.

ACKNOWLEDGMENT

The authors wish to thank the European Union that provided a research grant to P. Adda via the FEDER program, in the framework of the DEHT project. The contribution of R. Hanna from G2Elab for numerical calculations is also warmly acknowledged, such as that of J.L. Palenzuela who greatly contributed to building experimental systems.

REFERENCES

- [1] P. Sunka, V. Babicky, M. Clupek, M. Fuciman, P. Lukes, M. Simek, J. Benes, B. Locke, and Z. Majcherova, "Potential applications of pulse electrical discharges in water," *Acta Phys. Slovaca*, vol. 54, no. 2, pp. 135–145, 2004.
- [2] I. V. Timoshkin, J. W. Mackersie, and S. J. Macgregor, "Plasma channel miniature hole drilling technology," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 32, no. 5, pp. 2055–2061, 2004.
- [3] S. Cho, M. Yokota, S. Kubota, and Ah, "Dynamic fragmentation of rock by high-voltage pulses," *Rocks 2006, 41st US Symp. Rock*, pp. 1–9, 2006.
- [4] T. Sauerbruch, "Extracorporeal shock wave lithotripsy," *Digestion*, vol. 58, pp. 98–100, 1997.
- [5] N. Boussetta, O. Lesaint, and E. Vorobiev, "A study of mechanisms involved during the extraction of polyphenols from grape seeds by pulsed electrical discharges," *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, vol. 19, pp. 124–132, 2013.
- [6] M. G. Hogg, I. V. Timoshkin, M. J. Given, M. P. Wilson, S. J. Macgregor, T. Wang, R. A. Fouracre, and J. M. Lehr, "Impulse breakdown of water with different conductivities," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 19, no. 5, pp. 1559–1568, 2012.
- [7] W. A. Stygar, M. E. Savage, T. C. Wagoner, L. F. Bennett, J. P. Corley, G. L. Donovan, D. L. Fehl, H. C. Ives, K. R. LeChien, G. T. Leifeste, F. W. Long, R. G. McKee, J. A. Mills, J. K. Moore, J. J. Ramirez, B. S. Stoltzfus, K. W. Struve, and J. R. Woodworth, "Dielectric-breakdown tests of water at 6 MV," *Phys. Rev. Spec. Top. - Accel. Beams*, vol. 12, no. 1, 2009.
- [8] R. Kattan, A. Denat, and O. Lesaint, "Generation, growth, and collapse of vapor bubbles in hydrocarbon liquids under a high divergent electric field," *J. Appl. Phys.*, vol. 66, no. 9, pp. 4062–4066, 1989.
- [9] O. Lesaint, "Prebreakdown phenomena in liquids: propagation 'modes' and basic physical properties," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 49, no. 14, p. 144001, 2016.
- [10] J. Nieto-Salazar, O. Lesaint, and A. Denat, "Transient current and light emission associated to the propagation of pre-breakdown phenomena in water," in *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2003. Annual Report. Conference on*, 2003, pp. 542–545.
- [11] C. Tsouris, W. Shin, S. Yiacoymi, and D. DePaoli, "Electrohydrodynamic Velocity and Pumping Measurements in Water and Alcohols," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 229, no. 2, pp. 335–345, 2000.
- [12] N. Škoro, D. Marić, G. Malović, W. Graham, and Z. Petrović,

CHAPITRE 2 – ÉTUDE DES PHASES DE PRÉ-CLAQUAGE ET DE CLAQUAGE DANS LE CONTEXTE DU PROCÉDÉ DEHT

- [13] "Electrical Breakdown in Water Vapor," *Phys. Rev. E*, vol. 84, no. 5, pp. 1–4, 2011.
- [14] A. N. Prasad and J. D. Craggs, "Measurement of Ionization and Attachment Coefficients in Humid Air in Uniform Fields and the Mechanism of Breakdown," *Proc. Phys. Soc.*, vol. 76, no. 2, p. 223, 1960.
- [15] N. J. Felici, "Forces et Charges de Petits Objets en Contact avec une Electrode Affectee d'un Champ Electrique", *Revue Generale de l'Electricite*, vol. 75, pp. 1145-1159, 1966.
- O. Lesaint and L. Costeanu, "Positive streamer inception in cyclohexane: evidence of formative time and cavitation process", *19th. Int. Conf. on Diel. Liq. (ICDL)*, IEEE, Manchester (UK), June25-29, 2017.

2.1.3 Résultats complémentaires

Dans cette partie sont présentés des résultats qui n'ont pas trouvé leur place dans l'article ci-dessus, mais qui apportent néanmoins un certain nombre d'informations complémentaires.

2.1.3.1 Apparition de la décharge

Les résultats présentés dans l'article décrivent les phénomènes conduisant à l'apparition d'une bulle de vapeur puis d'une décharge dans cette bulle, sous des champs électriques modérés (10kV/mm). Trois phénomènes distincts ont pu être observés. Leur succession lors d'un essai est illustrée par la Figure 2.2, qui présente une série d'images tirées d'une vidéo strioscopique, à 32000 images/secondes, avec une impulsion de 6 kV dans de l'eau à 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

La Figure 2.2 présente le premier phénomène, qui commence dès l'apparition de la haute tension à l'anode. Il s'agit d'un mouvement du liquide chauffé, qui commence à la surface de l'anode puis se propage dans le liquide. Il s'agit de mouvements de convection, dus à la fois à l'échauffement du liquide et à l'effet électrohydrodynamique (EHD), qui impose un mouvement au liquide sous l'effet du champ électrique et de la charge d'espace positive qui apparaît sur l'anode. Des mesures ont été réalisées pour estimer la vitesse de ce front de liquide chaud, grâce à un montage strioscopique pour quelques valeurs de tensions. Il a été observé que la vitesse du front de liquide diminue en s'éloignant de l'anode, puis se stabilise à une certaine distance de l'anode. Cette vitesse augmente linéairement avec la tension et atteint jusqu'à 8 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ à proximité de l'anode à $U_0 = 16\text{kV}$. On peut observer que les mouvements du liquide ne se font pas de manière uniforme autour de l'anode. Il semble il y avoir des zones sur la surface de l'anode où les courants EHD sont renforcés. Cela témoigne de l'existence de « points chauds », probablement sur des irrégularités à la surface de l'électrode où le champ électrique serait localement renforcé.

La Figure 2.2B présente des images de 281 à 375 μs . On peut voir que sur l'un des points chauds mentionnés plus haut, une bulle de vapeur apparaît et commence à s'étendre. La Figure 2.2C montre les images de 375 μs à 406 μs , où on peut voir apparaître une décharge à l'intérieur de la bulle de vapeur. Cette bulle va ensuite se déformer et se propager à une vitesse bien supérieure à la vitesse initiale d'expansion de la bulle. D'après les résultats de la figure 14A de l'article, les vitesses de croissance de la bulle avant l'apparition de la décharge varie entre 7 et 15 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ lorsque la tension varie entre 4 et 8 kV. Si l'on se réfère aux résultats présents dans la littérature, les vitesses de propagation du mode subsonique sont de l'ordre de la centaine de $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (Lesaint, 2016). En présence de décharges des branches apparaissent et la bulle prend une forme de buisson (« bush-like streamer ») caractéristique des décharges subsoniques de « 1^{er} mode ».

Nous avons pu observer que cette succession d'évènements reste identique pour les plus hautes tensions, jusqu'à ce qu'apparaissent des streamers filamenteux supersoniques. Cela est illustré sur la Figure 2.3A, qui montre une série d'images tirée toujours d'une vidéo en ombroscopie à 32k images/secondes (impulsion de 15,2 kV dans de l'eau à 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$). En mode d'ombroscopie, on peut aussi apercevoir les mouvements du liquide, mais de manière moins prononcée qu'en stroboscopie. On observe l'apparition de bulles de vapeur à plusieurs endroits sur la surface de l'anode à partir de $t = 313 \mu\text{s}$. À $t = 531 \mu\text{s}$, on voit l'apparition d'une décharge supersonique, reconnaissable à sa forme filamenteuse. À $t = 500 \mu\text{s}$, une des bulles devient beaucoup plus grande que les autres, sans devenir spécialement lumineuse. Cela suggère l'apparition d'une décharge subsonique précédant l'initiation d'une décharge supersonique filamenteuse. Ce phénomène a déjà été observé dans plusieurs études citées dans le chapitre 1, et est illustrée Figure 2.3B. Cette figure présente une image obtenue par une caméra intensifiée obturable, pour une impulsion de 16 kV dans une eau à 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$. On peut clairement voir une décharge supersonique de « 2^{ème} mode » initiée à l'extrémité d'une décharge

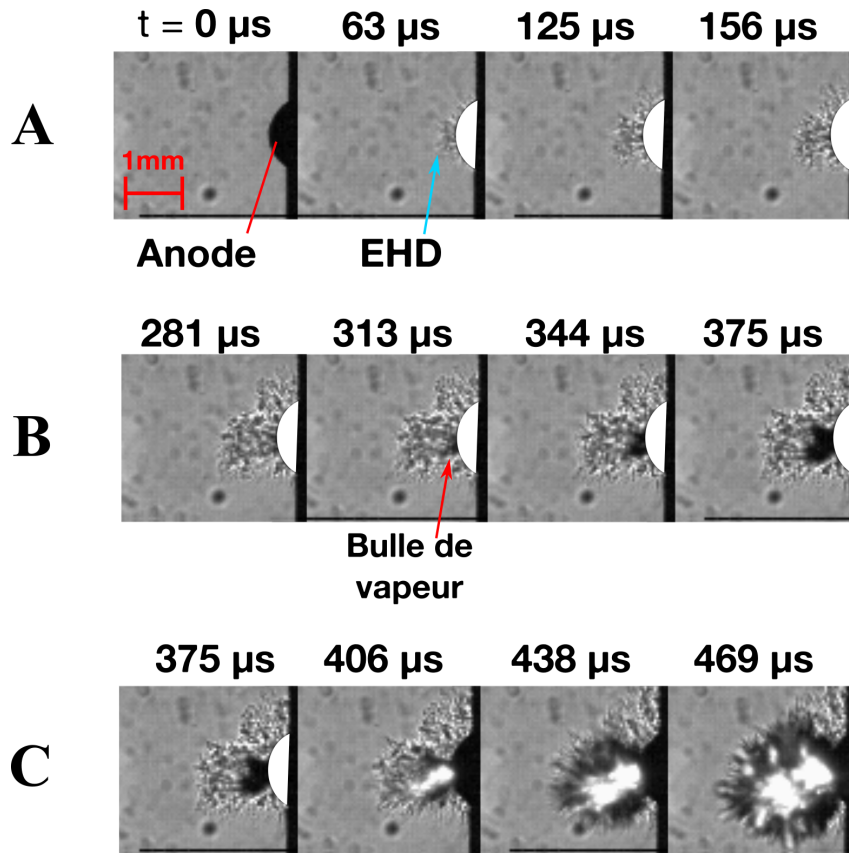


FIGURE 2.2 – extraits d’une vidéo (32k images/secondes) en mode strioscopique. Impulsion de 6 kV dans de l’eau à $100 \mu\text{S}/\text{cm}$. **A)** de 0 à $156 \mu\text{s}$, début de l’impulsion et mouvements EHD du liquide chaud. **B)** de 281 à $375 \mu\text{s}$, apparition et expansion d’une bulle de vapeur. **C)** de 375 à $469 \mu\text{s}$, apparition et propagation de la décharge.

subsonique, chacun de ces modes étant reconnaissable à sa forme et à sa luminosité. Jusqu’à une certaine valeur du champ électrique, les conditions nécessaires à l’apparition du mode supersonique ne sont donc pas obtenues directement à l’anode, mais à l’extrémité d’une décharge subsonique.

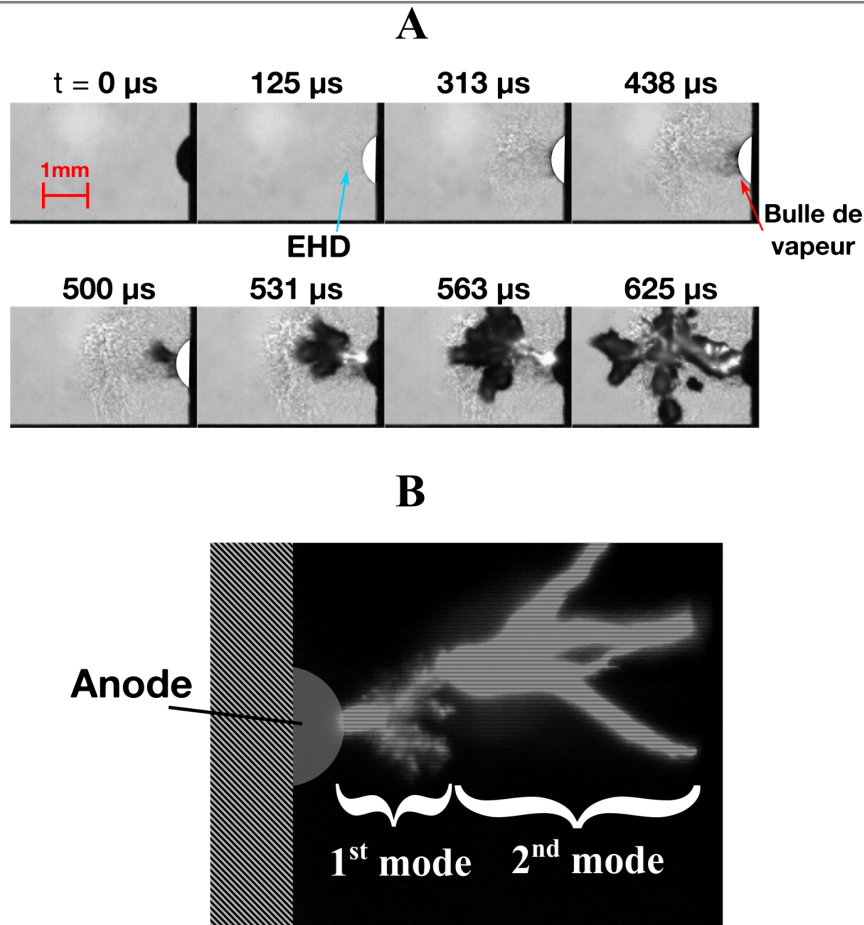


FIGURE 2.3 – **A)** extraits d’une vidéo (32k images/secondes) d’une impulsion de $U_0=15,2$ kV dans de l’eau à $\sigma =10 \mu\text{S}/\text{cm}$. **B)** Image prise par caméra intensifiée obturable, durée d’exposition : $1 \mu\text{s}$. $U_0=16$ kV, $\sigma = 200 \mu\text{S}/\text{cm}$.

2.1.3.2 Simulation et échauffement du liquide

Un des principaux objets de l’étude proposée ici concerne l’augmentation de la température dans l’espace inter-électrodes pendant une impulsion. Cette augmentation de température est à priori responsable de l’apparition de la bulle de vapeur. Il a été observé que la résistance inter-électrodes, calculée en divisant la tension par le courant, chute pendant une impulsion. Ce phénomène est attribuable à l’augmentation de la température de l’eau entre les électrodes, la conductivité

d'un liquide augmentant avec sa température. Un résultat intéressant mentionné dans la publication est que la chute de résistance au moment de l'apparition de la bulle est constante en proportion de la résistance initiale, quelque soit la conductivité initiale et la tension appliquée.

Ce résultat est mieux illustré Figure 2.4, qui montre l'évolution en fonction du

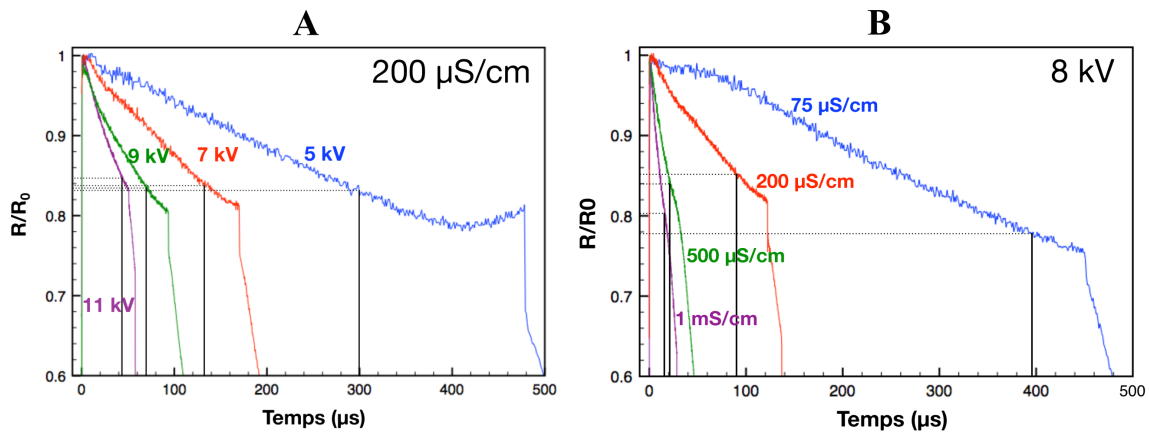


FIGURE 2.4 – Enregistrements de l'évolution en fonction du temps de la résistance entre les électrodes pendant une impulsion, dans différentes configuration de tension et de conductivité. Les résistances sont normalisées par rapport à la résistance initiale R_0 . Le temps d'apparition de la bulle de vapeur t_b est représenté par une ligne noire verticale. **A)** Conductivité constante ($200 \mu S/cm$) et 4 tensions différentes (5, 7, 9 et 11 kV). **B)** Tension constante (8 kV) et 4 conductivités différentes (75, 200, 500 et 1000 $\mu S/cm$).

temps de la résistance entre les électrodes dans différentes configurations. La Figure 2.4A représente 4 profils de chute de résistance pour une même conductivité ($200 \mu S/cm$) et pour 4 tensions différentes (5, 7, 9 et 11 kV). La Figure 2.4B représente 4 profils de chute de résistance pour une même tension (8 kV) et pour 4 conductivités différentes (75, 200, 500 et 1000 $\mu S/cm$). On peut constater sur ces deux figures que la durée nécessaire à l'apparition varie considérablement en changeant la conductivité initiale ou la tension initiale. Malgré cela, la chute de

résistance reste stable (environs 20%) au moment de l'apparition de la bulle, tout particulièrement dans la Figure 2.4A. On peut en déduire que le champ de température au moment de l'apparition de la bulle doit être globalement identique. Pour vérifier cette hypothèse, une simulation numérique 2D par éléments finis a été réalisée avec ComsolTM. Le temps de relaxation de l'eau ($\tau = \epsilon/\sigma$) étant très court devant la durée de l'impulsion ($\tau = 72 \mu\text{s}$ avec $100 \mu\text{S/cm}$, $\tau = 7 \mu\text{s}$ avec 1 mS/cm), la répartition du champ n'est plus de type « électrostatique », mais dépend de la chute de tension le long des lignes de courant. Le module « conduction » de ComsolTM a donc été utilisé pour le calcul. Le maillage de la simulation est généré automatiquement par le logiciel.

Dans cette simulation, la conductivité locale dépend de la température locale du liquide, qui elle même augmente avec la puissance dissipée. Cette puissance est peut être exprimée avec la formule $P(x, y, t) = \sigma(T) * \xi^2(x, y, t)$, avec P la puissance, σ la conductivité, T la température locale, et ξ le champ électrique. Il s'agit donc d'un problème couplé, où la puissance dépend de la conductivité et la conductivité dépend de la température, et donc de la puissance dissipée localement.

La Figure 2.5 présente une comparaison entre l'évolution des valeurs expérimentales et simulées du courant électrique et de la résistance, dans trois configurations de conductivité et de tension. On peut constater que la simulation, malgré les simplifications retenues (pas de prise en compte des mouvements EHD), décrit correctement l'évolution du courant et de la résistance dans la plupart des cas. Pourtant, on peut voir sur la figure 13 de l'article que la température maximum T_{MAX} au temps d'apparition de la bulle t_b n'atteint pas 100°C , sauf pour $\sigma = 75 \mu\text{S/cm}$. Ce point a été discuté dans l'article. L'allure des courbes de courant et de résistance décrit l'état moyen dans tout l'espace inter-électrodes, et dépend assez peu d'une augmentation très localisée de la température. Les courbes obtenues avec la simulation sont très proches des données expérimentales. Si ce type de si-

2.1. PHASE DE PRÉCLAQUAGE

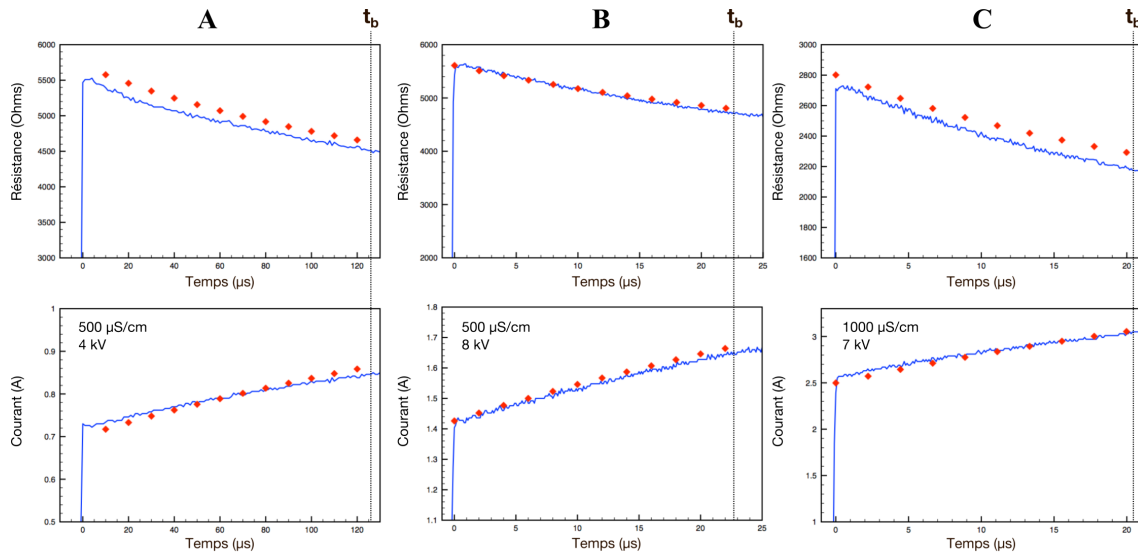


FIGURE 2.5 – Comparaisons entre les valeurs expérimentales (trait bleu) et les valeurs simulées (losanges rouges) de l'évolution, pendant une impulsion, du courant électrique et de la résistance entre les électrodes dans trois configurations : **A)** $\sigma = 500 \mu\text{S/cm}$, $U = 4 \text{ kV}$. **B)** $\sigma = 500 \mu\text{S/cm}$, $U = 8 \text{ kV}$. **C)** $\sigma = 1000 \mu\text{S/cm}$, $U = 7 \text{ kV}$.

mulation reste difficilement utilisable pour prédire la génération des décharges, elle est en revanche tout à fait utilisable pour calculer la valeur du courant qui circule, et donc pour le dimensionnement du système d'électrode et du circuit électrique.

2.1.3.3 Croissance des bulles de vapeur et mouvements EHD

Au cours de cette étude, il a été observé que la forme de la bulle est affectée par la valeur initiale de la conductivité de l'eau. Cela est illustré Figure 2.6, où des images de la bulle de vapeur ont été prises seulement quelques microsecondes avant l'apparition de la décharge. Les images A, C et D ont été prises avec une caméra obturable, et l'image B est tirée d'une vidéo à 32k images/secondes. Ces images ont servi à obtenir les données de la figure 14 de l'article. On voit que plus

la conductivité est faible, plus la bulle prend une forme allongée et fine. On peut supposer que le rapport entre la vitesse de croissance de la bulle et la vitesse des flux EHD est à l'origine de ce phénomène.

La vitesse de croissance de la bulle (qui n'a pas été déterminée systématiquement

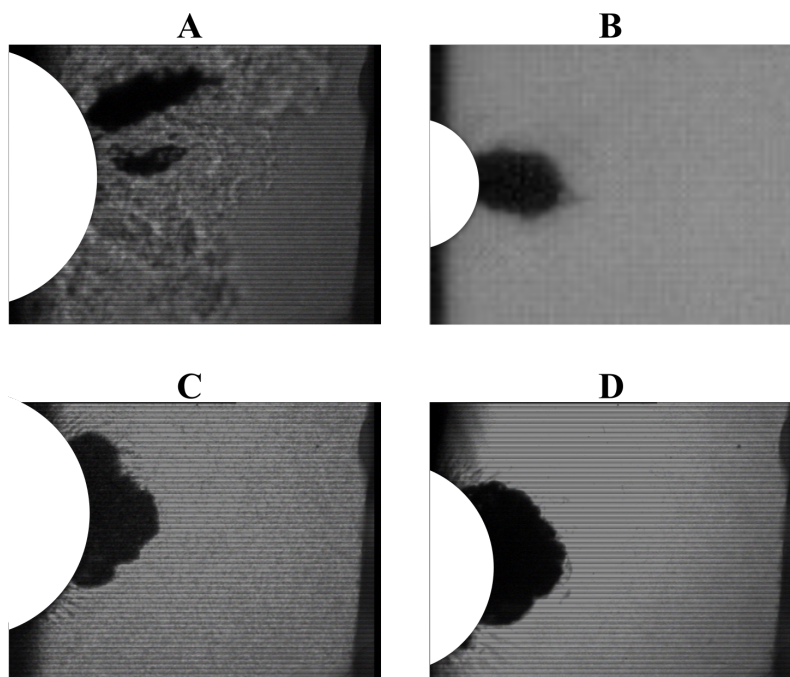


FIGURE 2.6 – Image de la bulle de vapeur prise quelques s avant l'apparition de la décharge pour différentes conductivités : **A)** $75 \mu\text{S}/\text{cm}$, 11kV , $t = 163 \mu\text{s}$. **B)** $120 \mu\text{S}/\text{cm}$, 6kV , $t = 217 \mu\text{s}$. **C)** $500 \mu\text{S}/\text{cm}$, 5kV , $t = 117 \mu\text{s}$. **D)** $1000 \mu\text{S}/\text{cm}$, 5kV , $t = 64 \mu\text{s}$.

dans nos mesures) dépend probablement de deux facteurs : l'inertie du liquide (comme dans le cas d'une bulle de cavitation), mais également la puissance dissipée dans l'eau autour de cette bulle avant que la décharge n'apparaisse. Cette dissipation peut également contribuer à augmenter le volume de vapeur. Le champ électrique ξ étant proportionnel à U , la puissance dissipée est donc proportionnelle à la conductivité et à U^2 . En revanche, la vitesse EHD du liquide est proportionnelle au champ électrique, dépend de la permittivité et de la densité du liquide, mais pas de sa conductivité. Nous avons vu dans l'article qu'avec un li-

quide peu conducteur, il est nécessaire de beaucoup augmenter la tension (et par conséquent la vitesse EHD) pour atteindre des conditions de température suffisantes pour générer une bulle (Figure 6 de l'article). L'influence du mouvement EHD à haute tension explique probablement la forme allongée des bulles pour les faibles conductivités. Dans les liquides conducteurs, une tension beaucoup plus faible est nécessaire pour générer des bulles, par exemple 3 kV à 1 mS/cm au lieu de 13 kV à 75 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour un retard identique de 100 μs (Figure 6). Pour 3 KV, une vitesse EHD de 2,2 m/s peut être calculée, au lieu de 9,7 m/s à 13 kV.

La Figure 2.7, obtenue avec une pointe plus fine (rayon de courbure : 0.1 mm) illustre l'interaction entre le mouvement EHD et la bulle de vapeur. Sur cette figure sont présentées deux séries d'images tirées de deux vidéos dans des conditions identiques ($\sigma = 110 \mu\text{S}$, $U_0 = 6 \text{ kV}$). Dans la première série (Figure 2.7A) aucune décharge n'apparaît, tandis que dans la seconde série (Figure 2.7B), une décharge apparaît à $t = 406 \mu\text{s}$, soit 100 μs avant la fin de l'impulsion.

Sur la Figure 2.7A, des flèches bleues indiquent les courants du liquide tels qu'ils apparaissent sur la vidéo obtenue en mode strioscopique. Une bulle apparaît et croît rapidement dans l'axe de l'électrode. Cette bulle va ensuite être déformée et déplacée sous l'effet des courants EHD présents dans cette zone. À 313 μs , on remarque qu'une partie de la bulle se détache et est entraînée par le courant sous la forme d'un chapelet de bulles, provoquant une diminution sensible de sa taille. La bulle recommence sa croissance et ce phénomène se répète à $t = 375 \mu\text{s}$. Une sorte de cycle d'expansion et de fragmentation de la bulle se met en place, probablement à cause du fait qu'elle apparaît dans une zone traversée par de forts courants EHD. Sur la Figure 2.7B, on peut observer le même phénomène, mais une décharge apparaît à 406 μs et provoque une « explosion » instantanée de celle-ci, avec de nombreux filaments à sa périphérie.

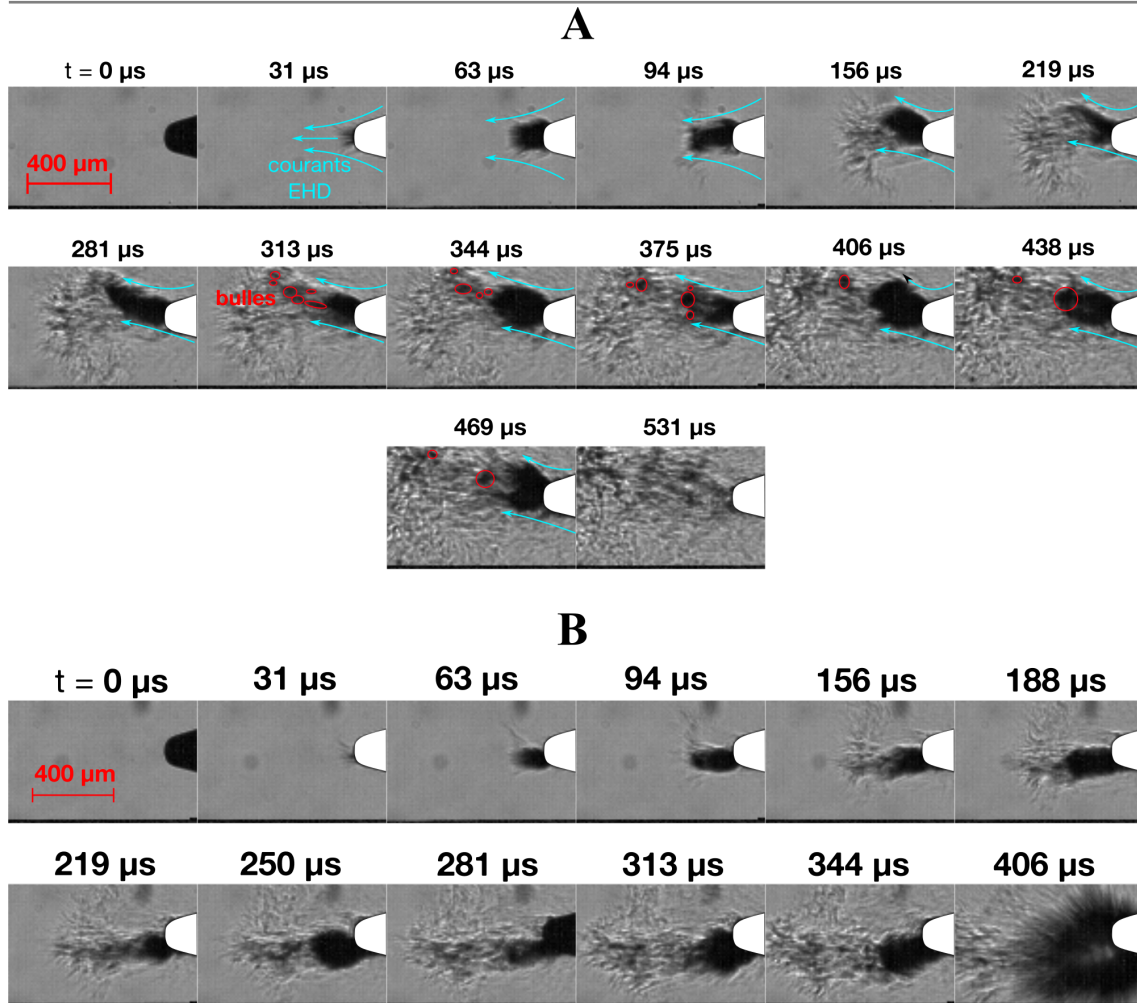


FIGURE 2.7 – Séquences extraites de deux vidéos à 32k images/secondes, d’une impulsion de $500 \mu s$, $6kV$ pour une conductivité de $110 \mu S/cm$ sur une pointe conique de rayon de courbure minimum de $r_c = 100 \mu m$ **A)** Première séquence sans apparition de décharge. **B)** Seconde séquence avec apparition d’une décharge à $t = 406 \mu s$.

2.1.4 Conclusion et perspectives

L’étude proposée dans cette partie nous a permis de caractériser et mieux comprendre la façon dont la décharge apparaît dans l’eau, pour des champs élec-

triques de l'ordre de la dizaine de kV/mm. À partir des données obtenues, les mécanismes entraînant l'apparition de la décharge peuvent être résumés ainsi :

- sous l'effet du champ électrique, la température de l'eau augmente à proximité des électrodes, là où le champ est le plus élevé. Cette élévation dépend considérablement de la conductivité initiale de l'eau ;
- l'augmentation de température est contrebalancée par la convection induite par le champ électrique (mouvement EHD). Ce phénomène est d'autant plus marqué que la tension est élevée ;
- lorsque la température augmente suffisamment, une bulle apparaît à la surface de l'électrode. Cette bulle croît jusqu'à ce que sa pression interne, ainsi que la chute de tension dans la bulle remplissent les conditions de Paschen dans la vapeur. Une décharge se produit alors à l'intérieur de cette bulle, qui se transforme alors en « streamer ».

Un des buts de cette étude était de pouvoir définir les conditions d'apparition de la bulle et des décharges électriques. Nous voyons, à la lumière des résultats présentés ci-dessus, que cette tâche est très complexe, faisant intervenir des processus physiques différents et couplés. Il faudrait pouvoir décrire l'apparition de la bulle de vapeur en prenant en compte le mouvement EHD, sa croissance, l'évolution de la pression à l'intérieur de la bulle et de la chute de tension. La présence de défauts de surface est un autre aspect à considérer également. Cet objectif étant hors de portée, notamment en raison du temps disponible, un modèle numérique simplifié électro-thermique a été développé. Il permet de prévoir l'évolution du courant total, d'estimer une élévation de température, mais pas de prévoir la génération de bulles et de décharges.

Un sujet qui reste par conséquent à étudier dans ce contexte est l'impact de la convection induite par le champ électrique. Nous avons pu déduire grâce aux simulations numériques que cette convection a un impact sensible sur la température de l'eau, et sur la génération de bulles de vapeur. Nous avons pu aussi obser-

ver que la croissance de la bulle (et par conséquent l'allumage des décharges) est également probablement impactée par les mouvements du liquide.

En ce qui concerne la transposition de ces travaux au cas du procédé DEHT, les essais réalisés mettent en évidence et expliquent l'influence considérable de la conductivité du liquide et de la tension sur le retard à l'apparition des décharges. Comme nous le verrons, ce retard a une très grande influence sur l'efficacité énergétique du procédé. Un retard important induit une perte d'énergie élevée, ainsi qu'une chute de tension rapide qui peut même empêcher l'arc électrique de se produire.

Lors des mesures de DEHT, nous verrons également qu'un autre paramètre modifie de manière importante les conditions d'apparition de la décharge : la présence de matières végétales en quantité importante dans l'eau, qui peut avoir un impact très favorable sur le déclenchement des décharges. Ce paramètre n'a pas pu être introduit dans nos mesures, et nécessiterait également une étude spécifique. Les résultats obtenus ici permettent de caractériser les processus intervenant dans le procédé DEHT soit dans le cas d'une dilution élevée des matières végétales, et également en fin d'essai lorsque cette matière solide est finement divisée et s'apparente alors à un « fluide » homogène.

2.2 Phase de Claquage

La phase de claquage commence après l'initiation de la décharge et sa propagation, quand les deux électrodes sont connectées l'une à l'autre par le canal de plasma conducteur. À partir de ce moment, un courant très élevé essentiellement limité par le circuit extérieur circule dans ce qui devient l'arc électrique. Un certain nombre de phénomènes se produisent alors, dont la formation d'une onde de choc, et l'expansion d'une bulle de vapeur. Ces deux phénomènes étant chacun potentiellement à l'origine de la fragmentation des agro-ressources lors d'un traitement par DEHT, il est nécessaire de comprendre comment ils sont influencés par différents paramètres caractéristiques du circuit, du générateur, ou des électrodes.

Comme il a été montré dans la partie 1.2.2, un certain nombre d'études sur ce sujet ont déjà été réalisées. Les plus proches du sujet abordé dans cette thèse, qui sont de surcroît des études récentes, sont celles de [Martin \(2013\)](#) et [Sun et al. \(2016\)](#). Pour rappel, [Martin \(2013\)](#) a établi que pour un circuit électrique donné, la pression crête de l'onde de choc P_{MAX} dépend essentiellement du courant maximum I_{MAX} de la première demi-période qui suit le claquage, et établi la formule empirique 1.10 faisant entrer en compte I_{MAX} , la longueur de l'arc d_{gap} , et la distance entre l'arc et le capteur de pression d_{arc} . [Sun et al. \(2016\)](#) ont eux observé que P_{MAX} dépend avant tout de l'énergie dépensée dans l'arc suivant la formule 1.8. En revanche, leurs capteurs de pression n'étant pas calibrés, les coefficients de leur formule empirique restent à établir. Ils ont également observé que la période de cavitation de la bulle post-décharge T_{bulle} , qui est proportionnelle au volume maximum de la bulle V_{bulle} , dépend de la tension de claquage suivant $T_{bulle} \sim k * U_b^{2/3}$ avec toutefois une valeur de T_{bulle} inférieure à celle prévue par cette formule, dans des conditions telles que la résistance de l'arc est inférieure à celle du circuit d'alimentation, ce qui suggère un « mauvais » transfert d'énergie du circuit vers l'arc.

L'objectif poursuivi dans notre étude est l'analyse systématique de l'influence de paramètres expérimentaux (distance, tension, paramètres électriques), à la fois sur les différents phénomènes physiques générés (bulle, onde de choc), mais aussi sur les caractéristiques électriques de l'arc (résistance, inductance, énergie). Le fait de pouvoir étudier l'effet d'un seul paramètre à la fois sera rendu possible notamment par le développement d'un générateur d'impulsion à éclateur commandé décrit plus loin, qui assure une excellente répétabilité de la tension initiale U_0 . Nous mettrons également en œuvre diverses méthodes de mesure permettant de recueillir simultanément le maximum de données : mesure différentielle de la tension d'arc, courant, dynamique de bulle par mesure optique, et ondes de choc. Cette étude ayant pour objet la caractérisation de la phase d'arc, la durée de la phase de préclaquage sera minimisée en utilisant des électrodes avec des rayons de courbure faibles, ainsi qu'une faible conductivité de l'eau ($\sim 75\mu\text{S}/\text{cm}$). Dans ces conditions, la tension au moment du claquage U_b est très proche de la tension appliquée U_0 , et la dissipation d'énergie due au préclaquage est négligeable devant celle dissipée dans l'arc.

L'objectif sera de déterminer les principaux paramètres électriques qui déterminent la phase d'arc : résistances et inductances du circuit et de l'arc, énergie réellement dissipée dans l'arc (et participant au procédé DEHT), et perdue dans le circuit. Cela permettra de mieux comprendre l'effet des paramètres étudiés sur les phénomènes physiques participant au procédé, et d'optimiser le circuit, le générateur, les électrodes, pour l'utilisation des DEHT en milieu liquide.

2.2.1 Méthodes expérimentales

2.2.1.1 Cellule d'essai

Un schéma du dispositif expérimental vu du dessus est présenté sur la Figure 2.8.

2.2. PHASE DE CLAQUAGE

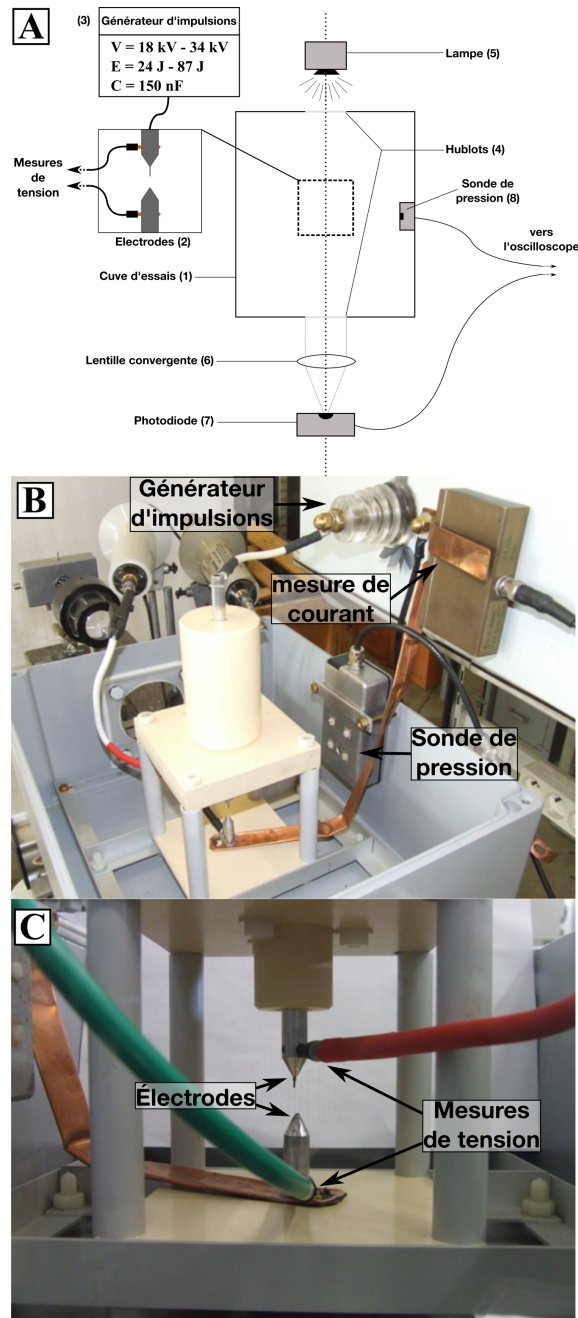


FIGURE 2.8 – **A**) schéma du dispositif expérimental utilisé pour la visualisation des bulles de vapeur et la mesure des ondes de chocs générées par des arcs électriques dans l'eau. **B**) Photographie de la cuve d'essais. On peut y voir le support d'électrode, le shunt de mesure de courant, le générateur d'impulsions haute tension et le boîtier de la sonde de pression. **C**) Photographie des électrodes avec les deux mesures de tensions à l'anode et à la cathode.

La cellule d'essais (1) est une cuve de 18 cm de hauteur et de 30 x 50 cm de surface. Au centre de la cuve, deux électrodes de géométrie fil-pointe sont placées verticalement l'une face à l'autre (2). La géométrie fil-pointe a été choisie car elle est très favorable à la génération du streamer, l'objectif étant de minimiser le plus possible la durée de la phase de préclaquage et d'obtenir ainsi une tension au moment du claquage stable et répétable. L'électrode pointe est un cylindre d'aluminium de 1 cm de diamètre taillé en pointe selon un angle de 30°. Cette électrode est reliée à la terre (cathode). La seconde électrode est semblable à la première, avec un perçage pour pouvoir installer un fil de tungstène de 0,8 mm de diamètre. L'électrode fil (anode) est reliée au générateur (3) qui délivre des impulsions de polarité positive. Le fil en tungstène présente une bonne résistance mécanique aux décharges successives, et permet d'obtenir une meilleure stabilité de la tension d'amorçage par rapport à une électrode en inox ou en aluminium, qui sont rapidement érodées par les décharges répétitives à fort courant.

La cuve est remplie avec de l'eau déionisée dont la conductivité se situe entre 60 et 80 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Cette cuve n'est pas hermétiquement fermée, mais simplement recouverte par des plaques en plastiques pour éviter les projections d'eau.

Deux hublots de 8 cm de diamètre (4) ont été percés à deux extrémités de la cuve, afin de permettre la visualisation de l'espace inter-électrodes.

2.2.1.2 Générateur d'impulsions de haute tension et circuit électrique

Le générateur d'impulsion de haute tension est un générateur à décharge capacitive à un étage avec un éclateur en série avec un condensateur de 150 nF. Ce condensateur de haute qualité (General Atomics SE 37331) présente une très faible inductance (15 nH) et permet des décharges à très fort courant jusqu'à 50kA. Une des sphères métalliques de l'éclateur est mobile et actionnée par un vérin pneumatique. Lorsque le condensateur est chargé, le vérin rapproche les deux sphères ce déclenche l'amorçage de l'éclateur et la génération de l'impulsion. L'objectif de

ce système est de s'assurer que l'éclateur ne se déclenche qu'à la tension souhaitée. En effet, l'écartement initial des éclateurs est suffisant pour éviter un claquage intempestif. Le condensateur est chargé grâce à une alimentation haute tension. Ce système permet une très bonne répétabilité de la tension initiale de l'impulsion, ce qui n'est pas possible avec un éclateur à électrodes fixes dont la tension d'amorçage dépend de la distance, mais présente une certaine instabilité.

Le circuit électrique a été conçu pour minimiser le plus possible l'inductance et la résistance série du circuit. Les connections sont réalisées avec des plaques de cuivre repliées sur elles-mêmes, comme on peut le voir Figure 2.8B et C, et leur longueurs ont été minimisées en plaçant le générateur juste à côté de la cuve. Le circuit complet fait une longueur de l'ordre d'un mètre. Des inductances pourront être ajoutées en série pour étudier l'impact de l'inductance sur la décharge.

2.2.1.3 Mesures électriques

Dans cette étude, une attention particulière a été portée aux mesures de courant et de tension. En effet, à partir de ces données, il a été possible de caractériser à la fois le circuit et l'arc électrique, ce qui permet d'en savoir plus sur les transferts d'énergie, comme nous allons le voir plus loin.

Le courant a été mesuré avec un shunt de $1\text{ m}\Omega$ (T.M. Research Products), qui a une bande passante de 48 MHz. La tension, a été mesurée simultanément au niveau de l'anode connectée à la haute tension et de la cathode à la masse, comme on peut le voir Figure 2.8C. Ces tensions sont mesurées avec deux sondes haute tension Tektronix P6015A, de bande passante 75 MHz. En effet, bien que connecté à la masse le potentiel de la cathode ne reste pas nul pendant la décharge, en raison de l'inductance de la connexion de masse, et du très fort dI/dt qui suit le claquage. En soustrayant numériquement la tension prise à la cathode U_C à celle prise à l'anode U_A , on obtient la chute de tension présente au niveau des deux points de mesure

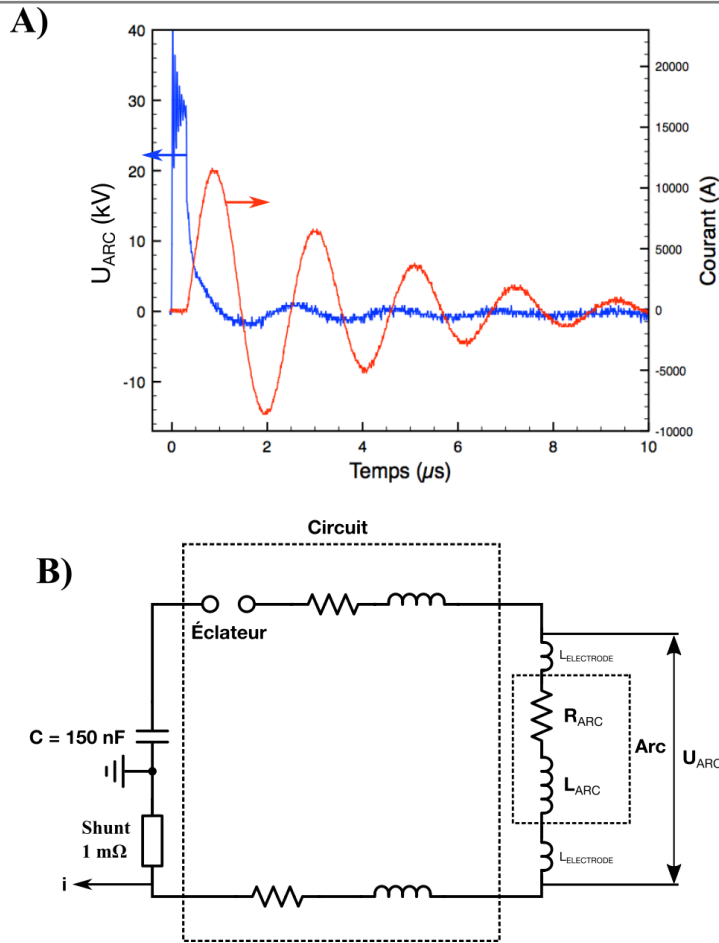


FIGURE 2.9 – **A)** Exemple d’enregistrement de courant et de tension pour une distance inter-électrode de 5mm et une tension initiale de 30 kV. La tension ici est la différence de tension entre l’anode et la cathode. **B)** Schéma électrique du circuit après la formation de l’arc.

situés à proximité des électrodes. Pour obtenir une mesure différentielle précise, et maximiser le taux de réjection en mode commun du système de mesure, un très grand soin a été apporté à l’équilibrage des deux sondes P6015A, qui possèdent un grand nombre de réglages correspondant à différentes parties du spectre en fréquence. Cet équilibrage a été réalisé en connectant les deux sondes à la même source d’impulsion haute tension, et en cherchant à obtenir un signal de sortie nul. La mesure différentielle a été réalisée numériquement en calculant la différence

entre les deux voies de l'oscilloscope. Pour maximiser la dynamique de mesure, l'oscilloscope Tektronix MDO 3104 de bande passante 1GHz a été utilisé en mode de sur-échantillonnage permettant d'augmenter à 12 bits sa résolution.

Un enregistrement typique du courant et de la chute de tension entre l'anode et la cathode est présenté Figure 2.9A. On peut observer, après le claquage, les oscillations amorties typiques des circuits dits « RLC », c'est à dire un circuit où un condensateur C , une résistance R et une inductance L sont en série. En effet, le circuit électrique, une fois l'arc formé, peut être schématisé comme sur la Figure 2.9B. Le circuit peut être assimilé à une résistance $R_{CIRCUIT}$ connectée en série avec une inductance $L_{CIRCUIT}$. De même, l'arc peut être considéré comme une partie du circuit, donc comme une résistance R_{ARC} en série avec une inductance L_{ARC} , à ceci près que cette résistance et cette inductance varient en fonction du temps, surtout au début du claquage.

Entre les points de mesure de la tension et l'arc lui-même, il existe une faible inductance parasite L_{ELEC} , les points de mesures étant distants de quelques centimètres de l'extrémité des électrodes (cf. Figure 2.8C). Bien que faible, cette inductance a pu être évaluée, (cf. partie 2.2.2.2), à environ $L_{ELEC} = 40$ nH. Cette inductance est faible devant celle du circuit électrique, mais est comparable à celle de l'arc, comme nous le verrons dans la partie 2.2.2.3.

2.2.1.4 Visualisation et mesure de la dynamique des bulles de post-claquage

Le dispositif expérimental présenté sur la Figure 2.8A permet la visualisation par ombroscopie des phénomènes accompagnant le claquage : Une lampe (5) est placée sur le banc optique derrière un des deux hublots (4), et est dirigée vers l'intérieur de la cuve pour éclairer l'espace inter-électrode (2). Une caméra haute vitesse placée sur le banc optique, identique à celle utilisée dans la partie sur l'étude de l'initiation des streamers permet d'enregistrer l'image des bulles de post claquage.

Une méthode de détection optique, de principe identique à celle utilisée pour les bulles de préclaquage, a également été utilisée. Le montage correspondant à cette méthode est le même que celui décrit dans la partie sur la détection des bulles de vapeur avec un laser. Ici, le laser est remplacé par une lampe, qui n'éclaire pas que le bout de l'anode mais tout l'espace inter-électrode. La lumière qui sort de la cellule est ensuite focalisée (6) vers une photodiode (7). La bulle atténue la lumière transmise, et le signal de la photodiode permet d'enregistrer à l'oscilloscope l'expansion et l'effondrement de cette bulle.

2.2.1.5 Mesure des ondes de pression

Ce que l'on appelle « onde de choc » est l'onde de pression générée par l'augmentation rapide de la température et de la pression dans le streamer au moment où il devient un arc électrique (au moment du claquage). Cette onde de pression est supposément une onde de choc lors de sa formation, et jusqu'à une certaine distance de l'arc. C'est pourquoi on l'appellera « onde de choc », même si au niveau de la sonde de pression, elle est devenue une onde de pression.

Le choix de la sonde de pression n'est pas trivial. En effet, il faut mesurer des variations de pressions de plusieurs dizaines de bars dans des temps très courts, de l'ordre des ns. Le capteur utilisé dans cette étude, est un capteur de la marque Piezotech. Ce capteur fonctionne sur le même principe de base que celui utilisé dans [Touya \(2003\)](#) et dans [Martin \(2013\)](#).

Ce capteur est présenté sur la Figure 2.10B. Il se présente sous la forme d'une fine bande de polyfluorure de vinylidène (PVDF) de 25 μm d'épaisseur, et de 19 mm de large sur 65 mm de long. Le PVDF est un polymère qui présente une forte caractéristique piézoélectrique. Ce matériau répond à une déformation (due à une pression) en générant une charge électrique.

Sur chacune des deux faces de cette bande de PVDF se trouve une métallisation de 100 à 150 nm d'or. Ces deux électrodes se croisent en un point d'une surface de 1

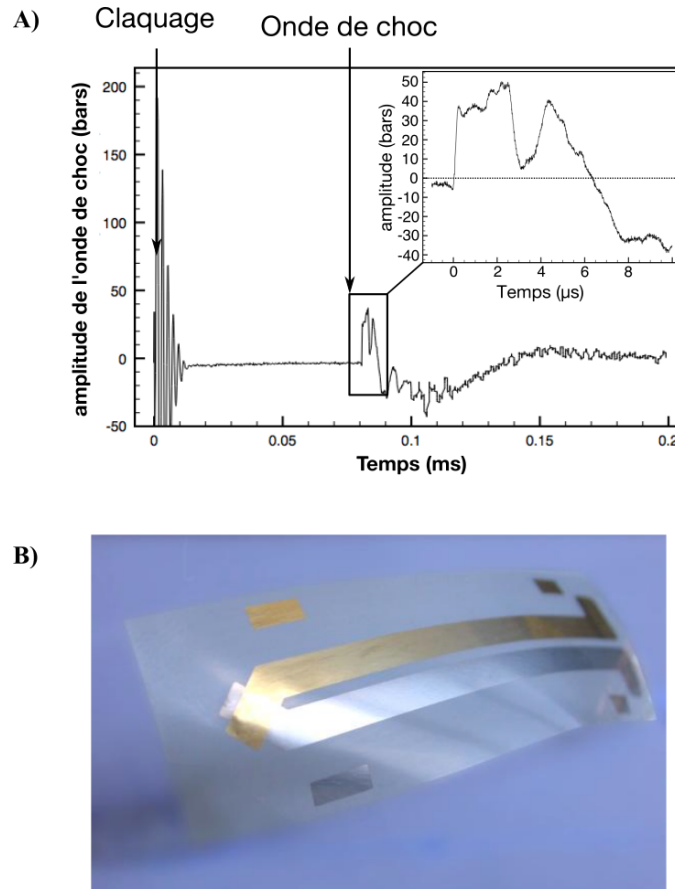


FIGURE 2.10 – **A)** Signal transmis par la sonde de pression et convertie en pression grâce à la calibration fournie par le fabricant. **B)** photographie du capteur de pression Piezotech sans blindage électrique.

mm², formant un condensateur qui constitue la zone active du capteur. Lorsque le PVDF se déforme sous l'effet d'une pression, les électrodes se chargent. Une tension apparaît aux bornes des électrodes, qui peut être mesurée par un oscilloscope rapide. La tension est proportionnelle à la pression selon la formule suivante :

$$U_c = \frac{Q_c}{S_c * C_{tot}} \quad (2.1)$$

Où U_c est la sensibilité du capteur en Volt/Pa, Q_c est la sensibilité du capteur en C/N, S_c est la surface active du capteur, et C_{tot} est la capacité totale du capteur et des câbles qui le relie à l'oscilloscope. Dans notre configuration, $Q_c = 23 * 10^{-12}$

C/N , $S_c = 1 * 10^{-6} \text{m}^2$ et $C_{tot} = 87 * 10^{-9} \text{F}$, ce qui donne $U_c = 0,264 \text{MPa/V}$.

Le capteur est sensible aux très fortes perturbations électriques causées par l'arc électrique. Pour blinder le capteur, le fabricant l'a entièrement recouvert d'une fine couche de polyéthylène métallisé. Pour compléter ce blindage, le capteur a été monté dans une boîte en aluminium étanche. Le capteur est fixé contre la paroi du boîtier d'un côté et collé à un bloc d'aluminium de l'autre. Le boîtier est lui-même fixé à la paroi de la cuve. Sur la paroi du boîtier contre laquelle est fixé le capteur, un trou de 5 mm de diamètre permet à la surface active du capteur d'être en contact direct avec l'eau de la cuve.

On peut voir sur la Figure 2.10A un enregistrement typique obtenu par ce capteur. On peut voir au moment du claquage des oscillations parasites qui sont dues à l'influence des oscillations de haute tension qui suivent le claquage. Pendant ces oscillations, il n'est pas possible d'obtenir une mesure correcte de l'onde de choc, à moins d'appliquer la technique différentielle utilisée par Touya (2003), avec deux capteurs en opposition de phase pour supprimer les perturbations par addition des deux signaux. Dans notre configuration, comme on peut le voir sur la Figure 2.10A, l'onde de choc arrive environ $80 \mu\text{s}$ après le claquage, car le capteur se situe à 12 cm de l'arc. Les oscillations, elles, ne durent qu'une dizaine de microsecondes.

D'après le fabricant, le capteur possède un temps de réponse intrinsèque de l'ordre de la nanoseconde. Les fronts de montée de l'onde de choc mesurés dans nos essais sont systématiquement de l'ordre de 200 ns. Ces durées de front de montée sont en accord avec ceux obtenus par Sun *et al.* (2016) avec un capteur de type Pinducer VP1093 (Valpey Fisher Ltd USA). La constance de ce temps de montée tout au long des essais peut être le signe d'une limitation aux hautes fréquences de la mesure de pression.

La forme d'une onde de choc enregistrée par le capteur est présentée dans l'encadré. Comme on peut le voir, le front de montée est suivi de plusieurs pics et

de variations de pression. Ces signaux sont très certainement dus à des réflexions et résonances acoustiques dans le boîtier du capteur, ainsi que dans toute la cuve d'essai. Distinguer ce qui provient des réflexions à l'intérieur du capteur de ce qui vient réellement de l'onde de pression dans le liquide aurait nécessité une étude métrologique plus approfondie, qui n'a pas pu être réalisée. Seul le tout premier front de pression a été considéré comme provenant réellement de l'onde de choc. Ainsi, l'évolution de l'amplitude de l'onde de choc en fonction des divers paramètres étudiés correspond à l'évolution de l'amplitude de ce premier pic de pression.

2.2.2 Résultats obtenus

2.2.2.1 Visualisation et dynamique des bulles de vapeur

Dans la Figure 2.11A est présentée une succession d'images extraites d'une vidéo d'un arc électrique à 8000 images/secondes. Ces images montrent (a) l'espace inter-électrodes avant le claquage électrique, (b) le claquage électrique, (c) et (d) l'expansion de la bulle de vapeur, (e) et (f) l'effondrement de la bulle de vapeur, et (g) et (h) le rebond de la bulle qui a implosé. Sur l'image (g), on peut observer que tout l'espace inter-électrodes est rempli de petites bulles. Ces bulles sont des bulles dites de « micro-cavitation », qui apparaissent dans l'onde de détente qui suit une onde de choc. Ici, ces bulles sont causées par l'onde de choc secondaire générée par l'implosion de la bulle de vapeur. Il y a également de la micro-cavitation qui apparaît juste après l'onde de choc causée par le claquage. Dans le cas présent, la luminosité de l'arc ne permet pas de bien la distinguer, mais elle est bien visible Figure 1.14 (Boussetta *et al.*, 2013). La Figure 2.11B montre l'enregistrement par la photodiode de l'évolution de la taille de la bulle, correspondant à la vidéo présentée Figure 2.11A. Le signal d'atténuation de la lumière dû à la bulle est ici inversé, pour donner un signal positif proportionnel à la surface projetée de la

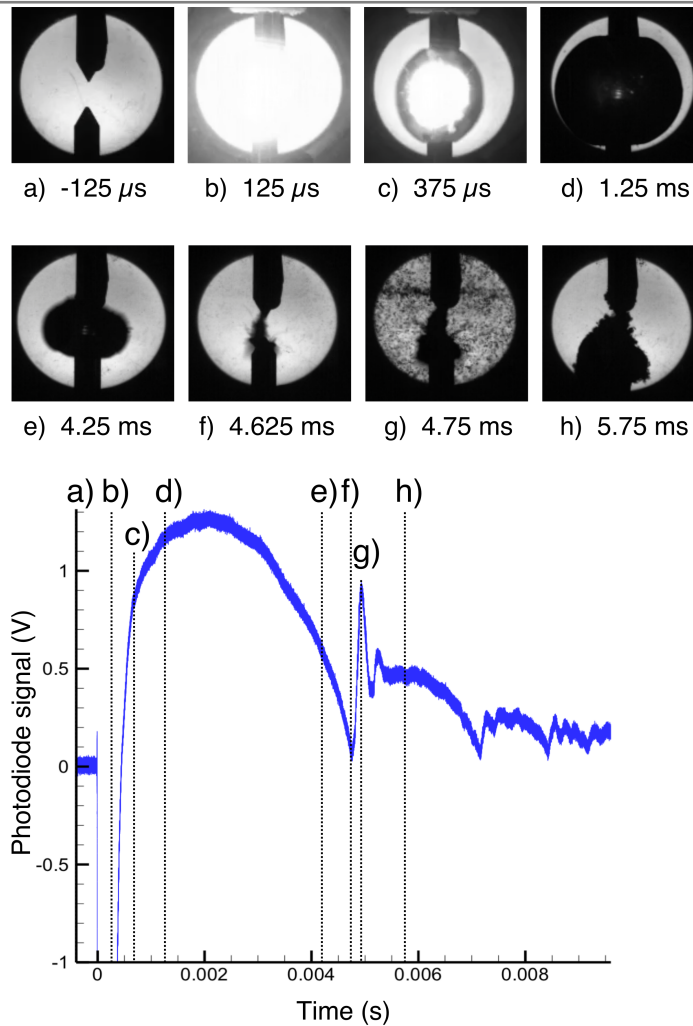


FIGURE 2.11 – **A)** Photographies de la bulle de vapeur post claquage, prises par une caméra vidéo haute vitesse à 800 images/secondes. La distance inter-électrodes est de 1 cm et l’impulsion est de 30 kV et 67,5 J. **B)** Signal enregistré par la photodiode, proportionnel à la lumière reçue et donc à la taille de la bulle. Les temps correspondants aux images présentées Figure 2.11A sont indiqués sur la courbe du signal de la photodiode.

bulle. On peut y voir en premier lieu l’influence du claquage (b), caractérisé par une saturation de la photodiode, la luminosité de l’arc étant beaucoup plus élevée que celle de la source de lumière qui éclaire les électrodes. Après l’extinction de

l'arc, on peut également voir l'expansion (c) et (d), puis l'effondrement de la bulle de vapeur (e) et (f). Au moment de l'effondrement, le pic observé sur le signal (g) correspond à l'apparition des bulles de microcavitation visibles sur l'image (g), qui provoquent une brève atténuation de la lumière transmise. Ces bulles de micro-cavitation étant très petites, leur durée de vie est également courte, ce qui explique la faible durée du pic. On peut ensuite voir plusieurs rebonds successifs de la bulle (h), caractéristiques de l'implosion de bulles de cavitation.

L'amplitude du signal de photodiode est en principe proportionnelle à la surface projetée de la bulle, mais pour obtenir une calibration précise il faudrait que l'éclairage soit parfaitement homogène, ce qui n'était pas le cas dans nos mesures. La forme des bulles n'est pas non plus parfaitement sphérique (notamment en raison de la présence des électrodes), ce qui rend difficile la calibration du système de mesure en termes de taille de bulle. Ici, la taille de la bulle a été estimée en supposant sa dynamique déterminée par l'inertie du liquide, ce qui est une hypothèse classique pour les bulles de cavitation. On peut alors utiliser le modèle classique de Rayleigh qui relie la durée de vie de la bulle à son rayon maximum (Aitken *et al.* (1996), Timoshkin *et al.* (2006)). Pour cela, on peut utiliser la formule suivante :

$$R_m \approx \frac{t_b}{1.83} \left(\frac{p_\infty}{\rho_\infty} \right)^{0.5} \quad (2.2)$$

Avec R_m le rayon maximum (en m), t_b la durée de vie de la bulle (en s), p_∞ est la pression à l'équilibre dans la cuve (en MPa), et ρ_∞ est la densité de l'eau (en kg/m³). p_∞ et ρ_∞ sont connus, car $p_\infty = 1 \text{ bar} = 105 \text{ MPa}$ et $\rho_\infty = 1000 \text{ kg/m}^3$. A partir de la mesure de la durée de vie de la bulle (signal de photodiode), on peut donc calculer un rayon théorique R_m . Les valeurs de R_m calculées avec cette formule ont été comparées avec celles obtenues avec la caméra rapide, et la correspondance entre les valeurs est très bonne. Dans la suite de cette étude, cette méthode a été utilisée pour évaluer le volume de bulle dans diverses conditions

expérimentales, à partir des valeurs de t_b dont la mesure est aisément réalisée.

2.2.2.2 Analyse du circuit électrique : méthodes de calcul de résistance, d'inductance, et d'énergie

Calcul de la résistance et de l'inductance totales du circuit

Comme nous l'avons vu précédemment, le courant qui suit le claquage oscille et est amorti. À partir de la forme de ces oscillations, il est possible de calculer la résistance totale et l'inductance totale du circuit, additionnées à celles de l'arc. Si l'on souhaite calculer la résistance et l'inductance du circuit seul, il suffit de mettre les électrodes en court-circuit (distance inter-électrodes = 0 mm). La technique de calcul est illustrée pour deux distances inter-électrodes sur la Figure 2.12A et B. La première étape est de calculer l'inductance à partir de la période des oscillations T et de la capacité du condensateur C avec la formule :

$$T = 2\pi\sqrt{LC} \Rightarrow L = \frac{1}{C} \left(\frac{T}{2\pi} \right)^2 \quad (2.3)$$

La deuxième étape est de calculer la résistance R en se servant de l'amortissement des oscillations du courant. En effet, les oscillations du courant dans un circuit RLC sont décrites par la formule suivante :

$$i(t) = U(t_0) \sqrt{\frac{C}{L}} e^{-\frac{R}{2L}t} \sin\left(\frac{2\pi}{T}t\right) \quad (2.4)$$

Avec $U(t_0)$ la tension au moment du claquage. Le facteur d'amortissement est le terme $-(R/2L)$ qui est dans l'exponentielle. Une technique pour retrouver ce facteur est d'ajuster une courbe aux maximums successifs des oscillations du courant, par exemple avec le logiciel TableCurveTM ou avec la fonction « courbe de tendance » d'Excel. La formule de la courbe ainsi obtenue nous donne le facteur d'amortissement. Il suffit enfin de multiplier ce facteur par $-(2L)$ pour retrouver

la résistance. Ainsi, pour la Figure 2.12A, où la distance inter-électrode est $d_{gap} = 5\text{ mm}$, on calcule une inductance de $0,76\ \mu\text{H}$ et une résistance de $0,4\ \Omega$.

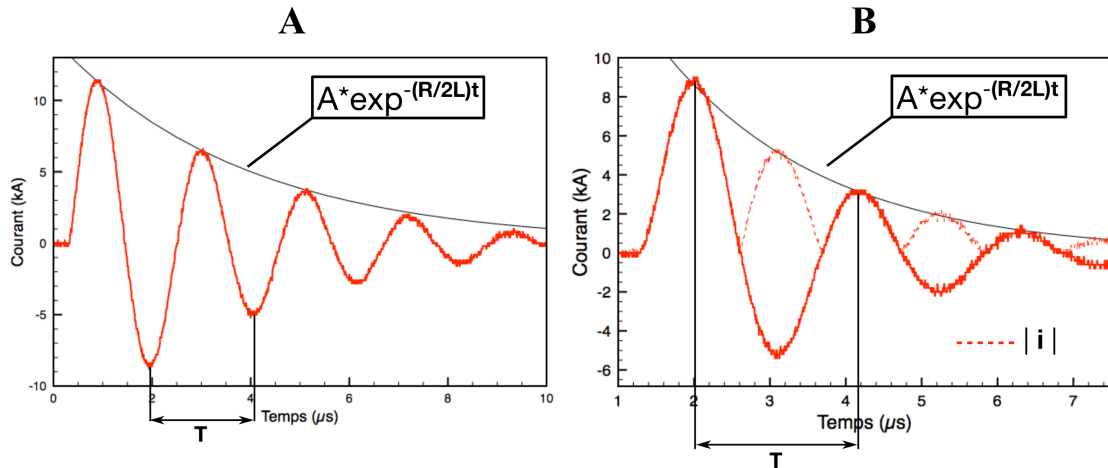


FIGURE 2.12 – Illustration de la méthode de calcul de la résistance et de l'inductance du circuit. **A)** $U_b = 30\ \text{kV}$, $d_{gap} = 5\ \text{mm}$. **B)** $U_b = 30\ \text{kV}$, $d_{gap} = 15\ \text{mm}$.

Pour la Figure 2.12B, la distance inter-électrode a été augmentée à 15 mm. On peut remarquer qu'à cette valeur de d_{gap} , l'amortissement du courant est plus rapide, à tel point que le nombre de maximums successifs de courant ne suffit plus pour calculer le facteur d'amortissement. Cela est dû à une résistance trop élevée et/ou à une énergie disponible trop faible. Dans ce cas, pour calculer le facteur d'amortissement, il est possible d'utiliser les maximums et aussi les minimums successifs (en valeur absolue), comme c'est illustré sur la figure. Ainsi, pour $d_{gap} = 15\ \text{mm}$, on trouve une inductance de $0,78\ \mu\text{H}$ et une résistance de $0,72\ \Omega$. Lorsque la distance inter-électrode est encore plus grande (i.e. $d_{gap} \geq 18\ \text{mm}$), l'amortissement est tel qu'il devient impossible de calculer la période et le facteur d'amortissement avec cette méthode.

Calcul de la résistance et de l'inductance de l'arc

Différentes techniques peuvent être utilisées pour calculer la résistance de l'arc. La plus simple ici serait d'utiliser la technique décrite ci-dessus pour calculer la résistance totale (circuit + arc) et d'y soustraire la résistance du circuit, calculée en mettant les électrodes en court-circuit. Toutefois, cela ne permet que de calculer que la valeur « finale » de la résistance, et non l'évolution de la résistance en fonction du temps. De plus, cette technique n'est pas applicable si l'amortissement des oscillations est trop fort, comme cela peut être le cas quand la longueur de l'arc est élevée (> 15mm).

La mesure de tension différentielle à l'anode et à la cathode décrite partie 2.2.1.3 permet d'appliquer une autre méthode. En effet, cette mesure permet de calculer la tension U_{ARC} qui correspond à la chute de potentiel de l'arc électrique et d'une petite portion d'électrodes. Si l'on considère l'arc comme une résistance en série avec une inductance, on peut décomposer U_{ARC} en une composante due à la résistance U_{ARC}^R et une autre due à l'inductance U_{ARC}^L :

$$\begin{cases} U_{ARC} = U_{ARC}^R + U_{ARC}^L \\ U_{ARC}^R = R_{ARC} * i \\ U_{ARC}^L = L'_{ARC} \frac{di}{dt} \end{cases} \quad (2.5)$$

Connaissant $U_{ARC}(t)$ et $i(t)$ nous pouvons calculer R_{ARC} en appliquant la formule :

$$R_{ARC}(t) = \left(U_{ARC}(t) - L'_{ARC}(t) \frac{di(t)}{dt} \right) \frac{1}{i(t)} \quad (2.6)$$

Il reste encore une inconnue qui est $L'_{ARC}(t)$, l'inductance entre les deux points de mesure de tension. La façon de retrouver à la fois $L'_{ARC}(t)$ et $R_{ARC}(t)$ est décrite sur la Figure 2.6. Le principe est le suivant. La formule 2.6 donne R_{ARC} proportionnel à $1/i(t)$, or $i(t)$ passe par 0 après une demi-période comme on peut le voir Figure 2.12. On appellera ce temps $t_{i=0}$. On constate que si l'on applique la formule 2.6 en imposant $L = 0$, $R_{ARC}(t)$ tend vers l'infini à $t_{i=0}$ (Figure 2.13A).

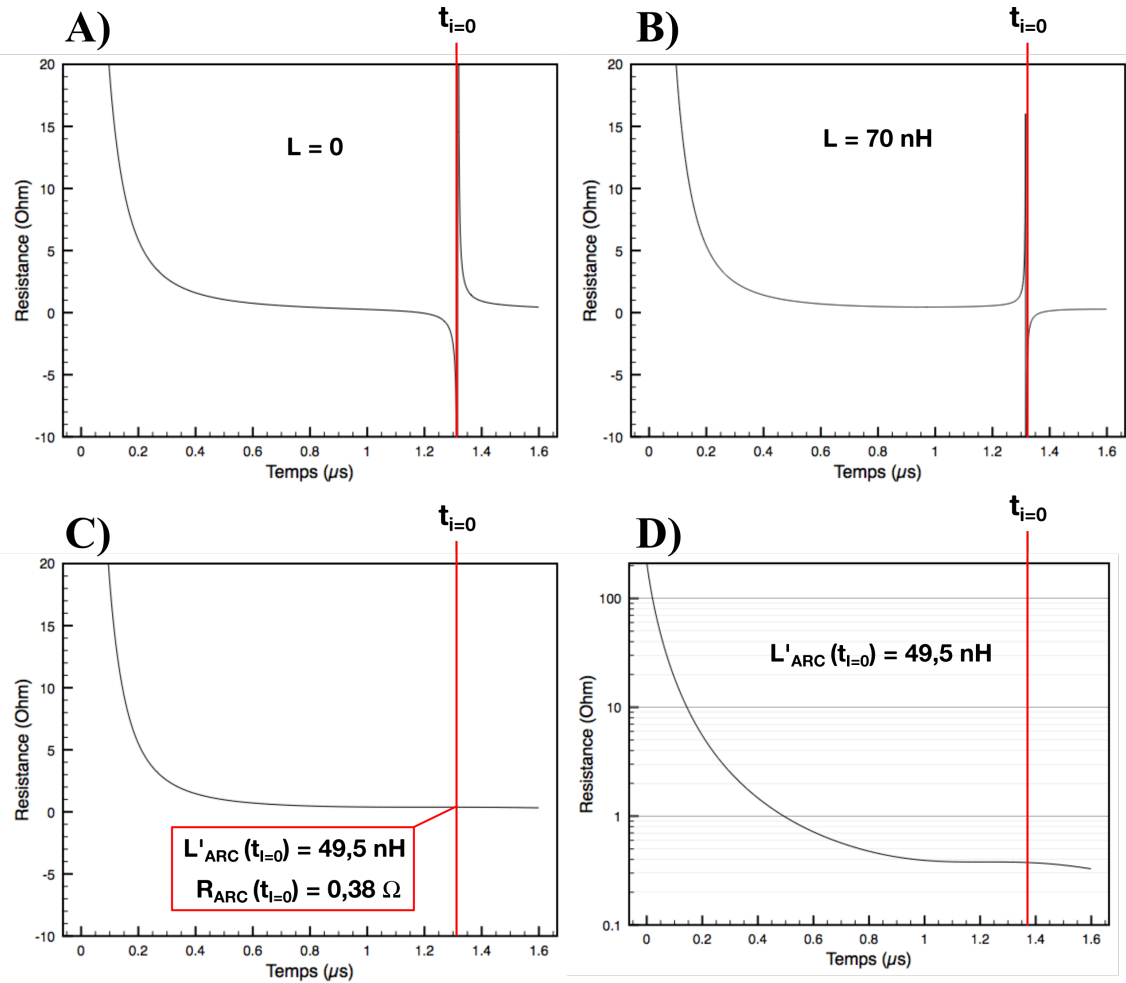


FIGURE 2.13 – Illustration de la méthode de calcul de la résistance et de l'inductance de l'arc ($d_{gap} = 15 \text{ mm}$; $U = 30 \text{ kV}$) grâce à la formule 2.6. Le temps $t=0$ correspond au claquage, et $t_{i=0}$ correspond à la fin de la première demi-période d'oscillation, où le courant i passe par 0. **A)** courbe de $R_{ARC}(t)$ avec $L'_{ARC} = 0$, **B)** avec $L'_{ARC} = 70 \text{ nH}$, **C)** avec $L'_{ARC} = 49,5 \text{ nH}$ et **D)** avec $L'_{ARC} = 49,5 \text{ nH}$ en échelle logarithmique.

Si il n'y avait aucune composante inductive à la tension U_{ARC} , celle-ci serait en parfaite opposition de phase avec $i(t)$ et les deux courbes tendraient identiquement vers 0 à $t_{i=0}$. Comme $L'_{ARC}(t)$ n'est pas nul, il y a donc un décalage de phase entre les deux courbes. Dès lors, si on trace $R_{ARC}(t)$ selon la formule 2.6, on peut

ajuster $L'_{ARC}(t)$ afin d'obtenir une courbe de $R_{ARC}(t)$ continue au temps $t_{i=0}$. Les valeurs de R_{ARC} trouvées avec cette méthode (voir paragraphes suivants) sont en excellente concordance avec les valeurs de résistance calculées par exemple avec la méthode utilisant le facteur d'amortissement du courant, et avec les valeurs résistances d'arc trouvées dans la littérature. Les résistances trouvées sont de l'ordre du dixième d'Ohm, et les inductances trouvées sont de l'ordre de la dizaine de nH.

L'_{ARC} étant l'inductance entre les deux points de mesure, elle comprend l'inductance L_{ARC} de l'arc et l'inductance L_{ELEC} des deux portions d'électrodes se situant entre les points de mesure à l'anode et à la cathode. En utilisant la méthode présentée ici, il a été possible, en mettant les électrodes en court-circuit, d'évaluer L_{ELEC} à environ 40 nH. En revanche la résistance de cette portion d'électrode est trop faible pour être calculée et elle a simplement été considérée comme nulle.

La valeur de L'_{ARC} dépendant du temps, les valeurs de $R_{ARC}(t)$ et de $L'_{ARC}(t)$ ainsi calculées ne sont vraies à priori qu'au temps $t_{i=0}$. On peut toutefois supposer que la courbe $R_{ARC}(t)$ s'approche de la réalité, notamment parce qu'aux premiers instants du claquage, la composante inductive de $U_{ARC}(t)$ est tout à fait négligeable devant sa composante résistive. La Figure 2.13D montre qu'aux premiers instants (jusqu'à environ 1 μ s), la résistance de l'arc décroît rapidement pour se stabiliser ensuite.

Calculs d'énergie

La première énergie que l'on peut calculer est l'énergie totale délivrée par le générateur E_{TOT} . Cette énergie se calcule simplement grâce à la formule :

$$E_{TOT} = 0.5 * CU_0^2 \quad (2.7)$$

Avec $C = 150 * 10^{-9}$ F la capacité du condensateur du générateur et U_0 la tension initiale délivrée par le générateur en Volt. Dans le cadre de l'utilisation des

2.2. PHASE DE CLAQUAGE

DEHT pour l'extraction de biomolécules, la tension instantanée au moment du claquage U_b est inférieure à U_0 , en raison de la décharge du condensateur pendant la période de préclaquage, dont la durée peut atteindre plusieurs dizaines de μs (voir chapitre 3). Dans les mesures réalisées ici, grâce à la configuration d'électrode pointe-fil et à la faible conductivité du liquide, le retard à l'apparition du streamer est suffisamment faible pour que l'énergie dépensée pendant la phase de pré-claquage soit tout à fait négligeable. On peut donc considérer que $E_{TOT} = E_B$ avec E_B l'énergie disponible au moment du claquage.

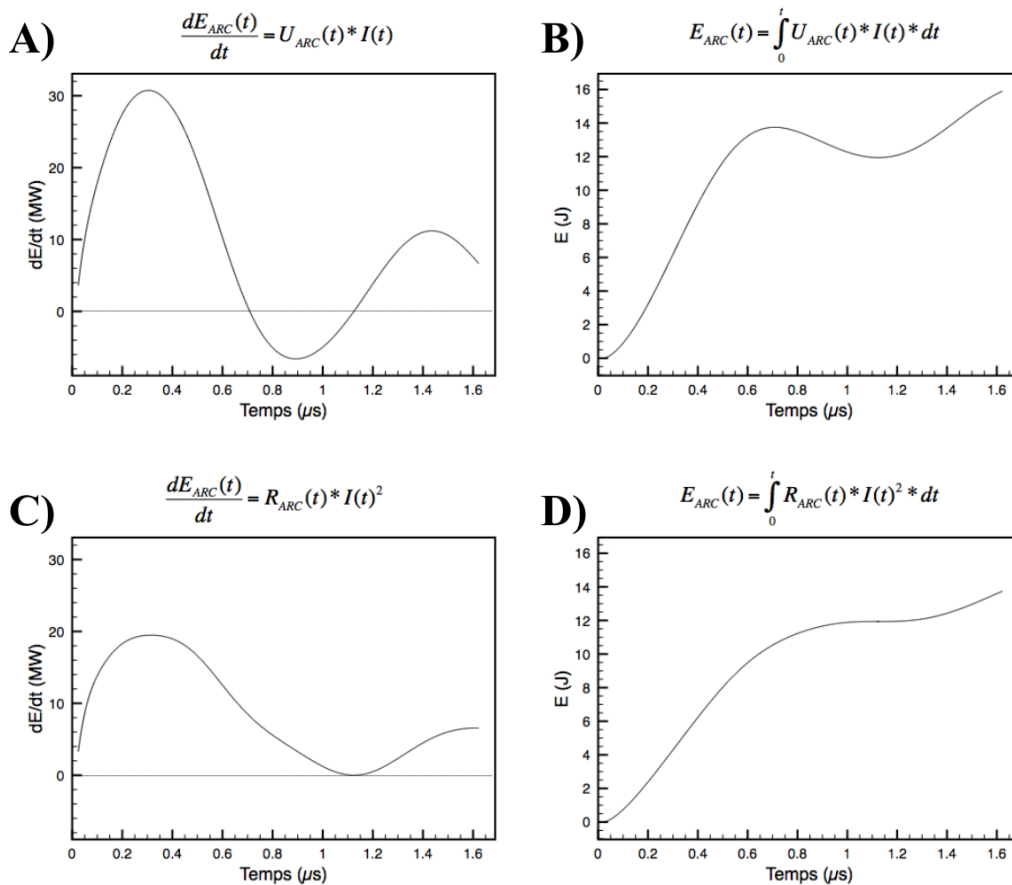


FIGURE 2.14 – Illustration de la méthode de calcul de l'énergie dépensée dans l'arc au moment du claquage ($d_{gap} = 5 \text{ mm}$; $U = 30 \text{ kV}$) grâce aux formule 2.8 et 2.9. Le temps $t=0$ correspond au moment du claquage.

Pour calculer l'énergie dépensée dans l'arc électrique, on pourrait simplement utiliser la formule :

$$E_{ARC}(t) = \int_0^t U_{ARC}(t) * i(t) dt \quad (2.8)$$

Mais U_{ARC} possède une composante inductive qui ne contribue pas à la dépense d'énergie dans l'arc. En effet, si l'on regarde la Figure 2.14A et B, on voit que cette méthode de calcul aboutit à des valeurs de puissance ($dE_{ARC}(t)/dt$) négatives, ce qui révèle un problème de calcul.

En revanche, si on remplace U_{ARC} par sa composante résistive $U_R(t) = R_{ARC}(t) * i(t)$, on obtient la formule suivante :

$$E_{ARC}(t) = \int_0^t R_{ARC}(t) * i(t)^2 dt \quad (2.9)$$

Avec $R_{ARC}(t)$ la courbe de résistance calculée selon la méthode décrite plus haut. En appliquant cette formule, les courbes de $dE_{ARC}(t)/dt$ et de $E_{ARC}(t)$ que l'on peut voir Figure 2.14C et D sont plus plausibles (la puissance $dE_{ARC}(t)/dt$ reste positive). On remarque toutefois que la valeur de E_{ARC} à la fin de la demi-période est la même qu'elle soit calculée avec la formule 2.8 ou 2.9. En effet, la formule 2.8 permet de calculer correctement l'énergie mais uniquement à la fin d'une demi-période, c'est à dire quand $i = 0$. Ainsi, il est possible, en intégrant cette formule sur toute la durée des oscillations, de retrouver l'énergie totale dépensée dans l'arc électrique E_{ARC} . Finalement, en soustrayant E_{ARC} à E_{TOT} on peut aussi trouver l'énergie dépensée dans le circuit $E_{CIRCUIT}$.

Une technique alternative permet de calculer $E_{CIRCUIT}$, et donc de calculer $E_{ARC} = E_{TOT} - E_{CIRCUIT}$ sans utiliser une mesure de tension. Pour cela, il suffit d'appliquer la formule :

$$E_{CIRCUIT}(t) = \int_0^t R_{CIRCUIT}(t) * i(t)^2 dt \quad (2.10)$$

Avec $R_{CIRCUIT}$ la résistance du circuit mesurée en mettant les électrodes en court circuit.

2.2.2.3 Résultats obtenus : influence de la distance inter-électrode

Le premier paramètre étudié est la distance inter-électrode d_{gap} . Changer d_{gap} a pour effet de changer la longueur de l'arc électrique, et induit un effet important sur ses caractéristiques. Pour cette étude, la tension initiale a été fixée à $U_0 = 30$ kV, et la distance inter-électrodes a été variée entre 2,5 et 20 mm. Les conditions sont telles que la tension de claquage U_b est toujours identique à U_0 . La capacité du condensateur est de 150 nF. L'énergie disponible au moment du claquage est donc ici $E_b = 67,5$ J.

Les Figure 2.15 A, B et C représentent respectivement l'évolution en fonction de d_{gap} de la **durée de vie** de la bulle post-claquage, de son **volume maximum** V_{MAX} (calculé à partir de sa durée de vie, dans l'hypothèse d'une bulle sphérique suivant le modèle de Rayleigh), et de la **pression crête** mesurée de l'onde de choc P_{MAX} .

Sur la Figure 2.15B, on observe que V_{MAX} augmente presque linéairement avec d_{gap} . Ce volume est d'environ 50 cm^3 pour $d_{gap} = 2.5$ mm jusqu'à 120 cm^3 pour $d_{gap} = 18$ mm. On observe également que V_{MAX} n'augmente plus entre $d_{gap} = 18$ mm et $d_{gap} = 20$ mm. On constate donc qu'à tension de claquage U_b constante (ici $U_b = 30$ kV) et énergie totale constante, V_{MAX} augmente de 140% simplement en augmentant la distance inter-électrodes. Nous verrons plus tard que cela s'explique par l'augmentation de la résistance de l'arc, et par conséquent du transfert d'énergie entre le circuit et l'arc.

Sur la Figure 2.15C, on peut voir les valeurs mesurées de P_{MAX} (onde choc). On observe que la valeur de P_{MAX} augmente également presque linéairement avec d_{gap} , de $P_{MAX} \approx 31$ bars pour $d_{gap} = 2.5$ mm à $P_{MAX} \approx 73$ bars pour $d_{gap} = 18$ mm. Au delà de 18 mm, P_{MAX} diminue, de sorte que $P_{MAX}(20\text{mm}) \approx P_{MAX}(15\text{mm})$. Cette diminution de P_{MAX} au delà d'une certaine valeur de d_{gap} avait déjà été observée lors d'une première campagne de mesures avec ce même dispositif expérimental. Etant donné que le procédé DEHT utilise les effets mécaniques de l'arc (mouve-

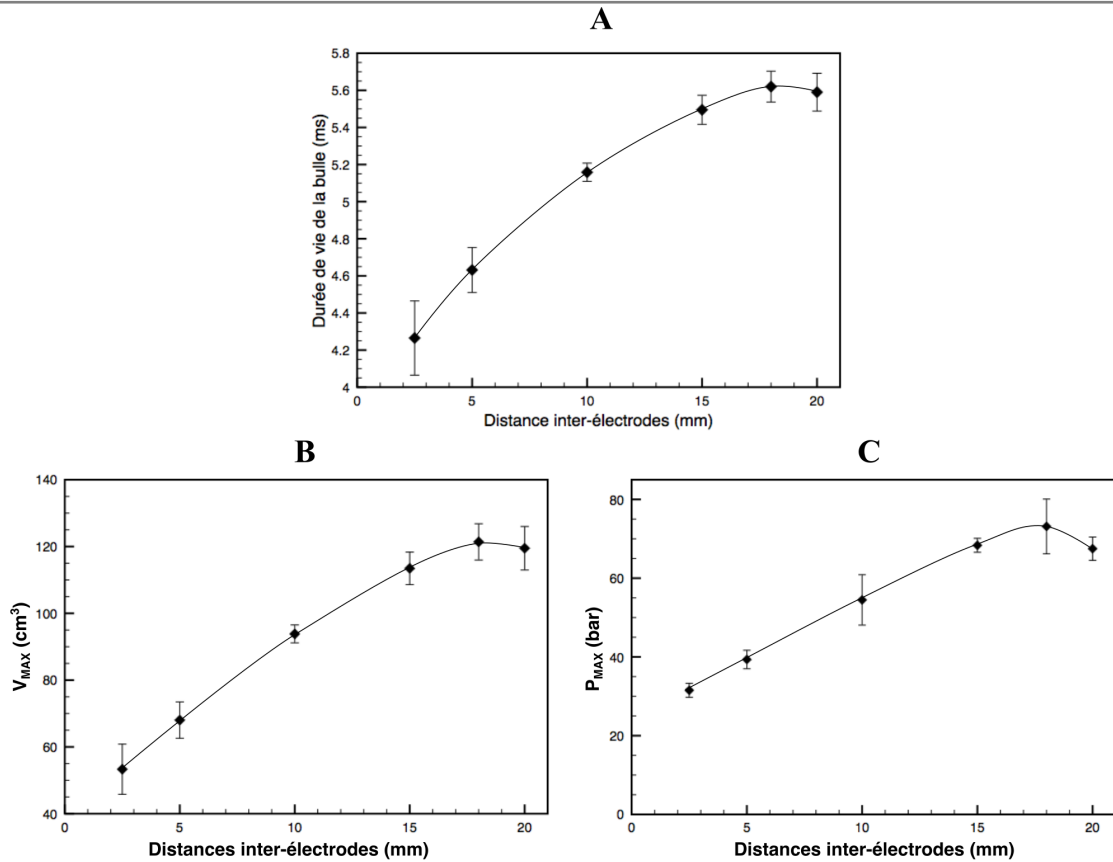


FIGURE 2.15 – **A)** Durée de vie de la bulle de post-claquage en fonction de la distance inter-électrodes. **B)** Volume maximum de la bulle de vapeur, calculé à partir de la durée de vie de la bulle, en fonction de la distance inter-électrodes. **C)** Pression crête de l’onde de choc en fonction de la distance inter-électrodes.
 $C = 150 \text{ nF}$; $U_b = 30 \text{ kV}$; $R_C \approx 0.3 \text{ } \Omega$; $L_C \approx 0.7 \text{ } \mu\text{H}$.

ment de la bulle de cavitation et/ou onde de choc), ce résultat suggère que le paramètre de distance est d’une grande importance pour optimiser l’efficacité du procédé.

L_{TOT} a été calculée à partir de la période d’oscillation du courant après le claquage, d’après la méthode décrite partie 2.2.2.2. Les valeurs de L_{TOT} pour $d_{gap} = 18 \text{ mm}$ et 20 mm n’ont pas pu être mesurées car pour ces longueurs d’arc, les oscillations sont presque totalement amorties après seulement un cycle d’oscillation (voir Figure 2.12). Il n’est donc pas possible de déterminer correctement la période

d'oscillation dans ce cas.

L_{ARC} a été calculée à partir de la méthode décrite partie 2.2.2.2, qui utilise enre-

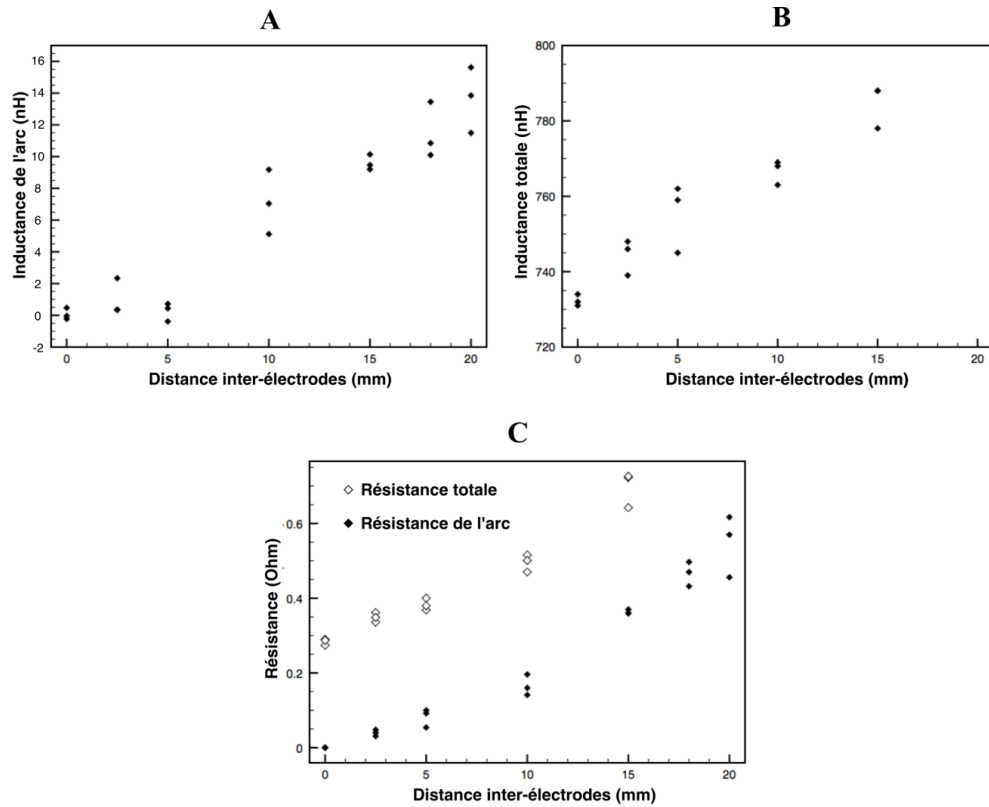


FIGURE 2.16 – **A)** Inductance de l'arc (en nH) en fonction de la distance inter-électrodes. **B)** Inductance totale (arc + circuit), calculée à partir de la période des oscillations de courant, en fonction de la distance inter-électrodes. **C)** Résistances électriques en fonction de la distance inter-électrodes. Losanges noirs : résistance de l'arc. Losanges blancs : résistance totale ($R_{arc} + R_c$) calculée à partir de l'atténuation des oscillations de courant.

$C = 150 \text{ nF}$; $U_b = 30 \text{ kV}$; $R_C \approx 0.3 \Omega$; $L_C \approx 0.7 \mu\text{H}$.

gistements de courant et les mesures de tension à l'anode et à la cathode. Cette méthode permet en réalité de trouver $L'_{ARC} = L_{ARC} + L_{ELEC}$, avec L_{ARC} l'inductance de l'arc, et L_{ELEC} celle de la portion d'électrodes comprise entre les deux points de mesure. Pour calculer L_{ARC} , on considère que pour $d_{gap} = 0$, c'est à dire quand les deux électrodes sont en contact l'une avec l'autre, $L_{ARC} = 0$. On a donc $L'_{ARC} = L_{ELEC}$. On trouve donc à $d_{gap} = 0$ une valeur de L_{ELEC} d'environ 40 nH.

Ce résultat est cohérent quand on la compare avec la longueur et l'inductance du circuit. En effet, le circuit fait environs 1 m de long et a une inductance d'environs 730 nH. Pour obtenir L_{ARC} , il suffit donc de soustraire 40 nH à L'_{ARC} pour toute valeur de d_{gap} . On observe que l'inductance de l'arc n'augmente pas de manière significative entre 0 et 5mm, et commence à augmenter d'un peu plus d'une dizaine de nH entre 5 mm et 20 mm. La valeur de l'inductance de l'arc est donc de l'ordre de grandeur d'une dizaine de nH, et donc tout a fait négligeable devant celle du circuit.

L'inductance totale du circuit, calculée à partir de la période des oscillations, augmente d'une cinquantaine de nH avec d_{gap} , entre $d_{gap} = 0$ et $d_{gap} = 15$ mm. Cette augmentation reste donc négligeable devant l'inductance totale du circuit.

La Figure 2.16C représente l'évolution de la résistance totale R_{TOT} (losanges blancs) et de la résistance de l'arc R_{ARC} (losanges noirs) en fonction de d_{gap} . Comme pour l'inductance, la résistance de l'arc à été calculée à partir des mesures de tension et de courant suivant la méthode décrite en 2.2.2.2. Il s'agit donc en réalité de la résistance stabilisée de l'arc à la fin de la première demi-période de courant. La résistance totale R_{TOT} (circuit + arc) a elle été calculée à partir de l'atténuation des oscillations du courant électrique qui suivent le claquage, d'après la méthode décrite en 2.2.2.2. Pour les mêmes raisons que pour L_{TOT} , cette résistance n'a pas pu être mesurée pour $d_{gap} = 18$ mm et 20 mm.

R_{ARC} et R_{TOT} ont été calculées en utilisant deux méthodes complètement différentes, il est donc intéressant de comparer leurs valeurs. La valeur de R_{ARC} pour $d_{gap} = 0$ étant négligeable, on en déduit logiquement que la résistance totale R_{TOT} à $d_{gap}=0$ est donc égale à la résistance du circuit R_C . On trouve donc une résistance du circuit $R_C \approx 0,3$. On constate que pour des valeurs de $d_{gap} > 0$, la différence entre R_{ARC} et R_{TOT} reste très proche de $0,3 \Omega$ (cette différence augmente avec d_{gap} d'environ $0,01 \Omega$ par mm). Cela indique plusieurs choses :

- la résistance du circuit ne change presque pas en fonction de d_{gap} , ce qui semble logique;
- la méthode de calcul de la résistance de l'arc semble bien confirmée par cette différence constante entre R_{ARC} et R_C ;
- suivant ces conclusions, la résistance atteint sensiblement sa valeur finale après seulement une demi-oscillation.

Cette dernière affirmation fait sens dans la mesure où, comme nous le verrons plus loin, la quasi-totalité de l'énergie dépensée dans l'arc l'est pendant cette première demi-oscillation.

On observe une valeur de R_{ARC} qui augmente avec d_{gap} , allant de $R_{ARC} \approx 40 \text{ m}\Omega$ pour $d_{gap} = 2.5 \text{ mm}$ jusqu'à $R_{ARC} \approx 0,55 \Omega$ pour $d_{gap} = 20 \text{ mm}$. Cette augmentation en fonction de d_{gap} n'est pas parfaitement linéaire. Elle est correctement décrite par la loi de puissance $R_{ARC} = 0,03 + 0,0013 * d_{gap}^2$ dans les conditions utilisées ici. Nous verrons plus loin que cette valeur dépend également du courant électrique circulant dans l'arc.

La Figure 2.17A représente l'énergie dépensée dans l'arc électrique à partir du claquage, calculée en intégrant $U_{ARC}(t) * i(t)$ sur toute les oscillations (triangles noirs), exprimée en pourcentage de l'énergie disponible au moment du claquage $E_b = 67.5 \text{ J}$ en fonction de d_{gap} . Le rapport R_{ARC}/R_{TOT} est aussi représentée sur cette figure, car en théorie $E_{ARC} = E_b * R_{ARC}/R_{TOT}$. À $d_{gap} = 18$ et 20 mm , ne pouvant pas calculer directement R_{TOT} , nous avons simplement supposé que la résistance du circuit R_C reste la même que pour les autres distances inter-électrodes, c'est à dire $R_C \approx 0.3 \Omega$.

La première chose à observer sur la Figure 2.17A est que le pourcentage d'énergie dépensée dans l'arc augmente de manière très significative avec d_{gap} , passant de 15% à 76% de E_b quand d_{gap} passe de 2.5 mm à 20 mm. Ainsi, pour des faibles longueurs d'arc, le rapport entre la résistance d'arc (très faible) et celle du circuit

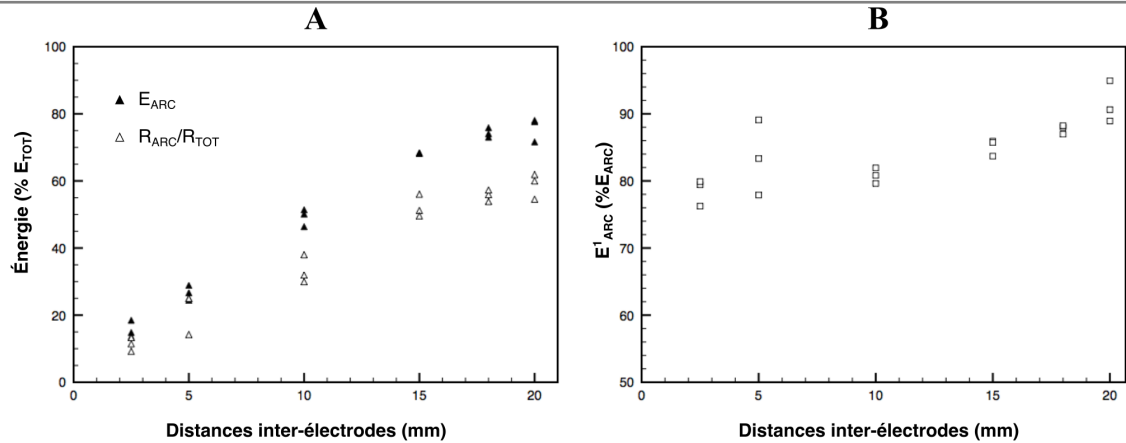


FIGURE 2.17 – **A**) Énergie dépensée dans l’arc E_{ARC} (triangles noirs) et rapport R_{ARC}/R_{TOT} (triangles blancs) en pourcentages de l’énergie totale disponible au moment du claquage $E_b = 67.5$ J, en fonction de la distance inter-électrodes. **B**) Énergie dépensée dans l’arc lors de la première demi-période E_{ARC}^1 en pourcentage de l’énergie totale dépensée dans l’arc E_{ARC} , en fonction de la distance inter-électrodes. $C = 150$ nF; $U_b = 30$ kV; $R_C \approx 0.3$ Ω ; $L_C \approx 0.7$ μ H.

est très défavorable au transfert d’énergie, et la grande majorité de l’énergie de l’impulsion est inutilement dissipée dans le circuit électrique. On peut constater également que E_{ARC} n’augmente plus entre 18 mm et 20 mm, ce qui expliquerait pourquoi V_{MAX} reste inchangé entre 18 et 20 mm (Figure 2.15B). Le fait que l’énergie dépensée dans l’arc reste la même tandis que la longueur et la résistance de l’arc augmentent peut également expliquer la diminution de P_{MAX} entre 18 et 20mm, visible Figure 2.15C. On remarque que l’énergie dépensée dans l’arc, calculée grâce au rapport R_{ARC}/R_{TOT} est très proche de l’énergie E_{ARC} mesurée en intégrant le produit du courant et de la tension, ce qui valide là encore la méthode utilisée pour mesurer R_{ARC} .

Le fait que R_{ARC}/R_{TOT} soit toutefois légèrement inférieur à la valeur calculée de E_{ARC} est très probablement dû au fait qu’une énergie calculée par $E = E_b * R_{ARC}/R_{TOT}$ ne prend pas en compte la phase transitoire au début du claquage,

pendant laquelle la résistance chute jusqu'à sa valeur finale R_{ARC} , et donc pendant laquelle le coefficient de transfert d'énergie est supérieur à R_{ARC}/R_{TOT} .

La Figure 2.17B représente le pourcentage de E_{ARC} dépensée pendant la première demi-période. Nous avons appelé cette valeur E_{ARC}^1 . On remarque que la proportion de E_{ARC} dépensée pendant la première demi-période augmente légèrement avec d_{gap} , passant d'environ 80% à 90% de E_{ARC} . Cela montre que la presque totalité de E_{ARC} est bien dépensée pendant cette première demi-période.

2.2.2.4 Discussion sur le rôle de la résistance

En conclusion de cette partie, on peut déduire qu'augmenter la distance inter-électrodes a pour conséquence d'augmenter la résistance de l'arc, ce qui augmente le transfert d'énergie du circuit vers l'arc. Avec le circuit utilisé et $d_{gap} = 2.5 \text{ mm}$, seulement 15% de l'énergie de l'impulsion est effectivement dissipée dans l'arc, les 85% restant étant perdus dans le circuit électrique. La proportion d'énergie utile dissipée dans l'arc augmente jusqu'à 76% pour $d_{gap} = 18 \text{ mm}$. Il semble que le gain se stabilise ensuite, mais il faudrait pouvoir faire des mesures à plus grande distance pour confirmer cette conclusion. Ces mesures électriques d'énergie sont confirmées par la mesure de taille de bulle, et également de pression d'onde de choc, qui augmentent avec la distance jusqu'à 18 mm. Concernant cette onde de choc, une diminution significative de P_{MAX} a été observée à plus grande distance $d_{gap} = 20 \text{ mm}$, pour des raisons qui restent à élucider.

Dans le chapitre 3 traitant des essais de traitement par DEHT, l'influence de la distance sur l'efficacité sera étudiée. Concernant les conséquences pour l'optimisation du procédé DEHT, on voit qu'une piste évidente consiste à réduire la résistance série du circuit d'alimentation. Une faible résistance de quelques dixièmes d'Ohm conduit déjà à des pertes d'énergie conséquentes. Cette résistance intègre celle des connexions (affectée par l'effet de peau), de l'éclateur, et du condensateur. Il n'est toutefois pas évident de réduire significativement ces valeurs. Dans nos

essais cette résistance a été minimisée en réduisant au maximum la longueur du circuit, en utilisant des connexions en feuille de cuivre, et en utilisant un condensateur de haute qualité. Malgré tout, la résistance du circuit produit déjà un effet sensible, et la seule solution pour augmenter le rendement énergétique reste à augmenter la distance inter-électrode.

2.2.2.5 Influence de la tension/énergie de claquage

Dans cette partie, la tension initiale, et donc l'énergie délivrée dans le système, a été modifiée. Quatre tensions ont été testées : 25 – 30 – 35 et 40 kV, ce qui correspond à des énergies $E_b = 47 - 67.5 - 92$ et 120 J. La distance inter-électrodes d_{gap} a été fixée à 5 mm car au delà de 5 mm, aucun claquage n'a pu être obtenu à 25 kV. Les Figure 2.18A et B représentent respectivement l'évolution de V_{MAX} et de P_{MAX} en fonction de l'énergie de claquage E_b .

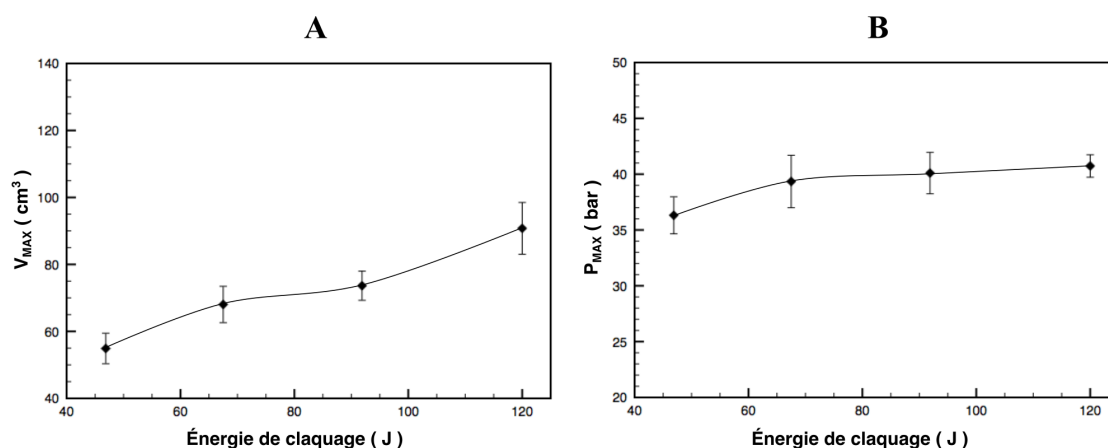


FIGURE 2.18 – **A)** Évolution de V_{MAX} en fonction de l'énergie de claquage E_b . **B)** Évolution de P_{MAX} en fonction de l'énergie de claquage E_b .
 U_b : 25 – 40 kV; $C = 150$ nF; $d_{gap} = 5$ mm; $R_C \approx 0.3 \Omega$; $L_C \approx 0,7 \mu H$.

On peut observer que V_{MAX} augmente avec E_b , passant de $V_{MAX} \approx 55$ cm³ pour $E_b = 47$ J à $V_{MAX} \approx 91$ cm³ pour $E_b = 120$ J. En valeur relative, cette aug-

mentation est faible : multiplier l'énergie par 3 produit une augmentation d'environ 50% du volume de bulle.

La pression crête de l'onde de choc P_{MAX} est peu influencée par E_b . Elle augmente de manière faible, passant de $P_{MAX} \approx 36.3$ bars pour $E_b = 47 J$ à $P_{MAX} \approx 41$ bars pour $E_b = 120 J$. On remarque donc que de manière surprenante, augmenter l'énergie par impulsions n'a pas un impact très important sur V_{MAX} et P_{MAX} , surtout quand on le compare à l'impact de la distance inter-électrodes.

La Figure 2.19A représente l'évolution de R_{ARC} et de R_{TOT} en fonction de E_b . Ce que l'on peut observer est que la résistance de l'arc diminue sensiblement lorsque E_b augmente de 47 à 92 J. Entre 92 et 120 J, cette résistance reste à peu près la même, c'est à dire $R_{ARC} \approx 50 m\Omega$. La résistance du circuit, qui est la différence entre R_{TOT} et R_{ARC} n'est pas affectée par la tension initiale et vaut toujours environs 0.3Ω .

La Figure 2.19B représente l'évolution de E_{ARC} en fonction de E_b . On observe que l'énergie dépensée dans l'arc n'est presque pas influencée par E_b . À titre de comparaison, les valeurs de E_{ARC} calculées à partir de la formule $E_{ARC} = E_b * R_{ARC}/R_{TOT}$ sont aussi représentées sur cette figure. Ces valeurs calculées à partir des résistances sont très proches des valeurs mesurées de E_{ARC} . Cela montre que si E_{ARC} n'augmente presque pas quand E_b augmente, c'est bien à cause de la diminution de R_{ARC} quand E_b augmente. Toutefois, puisque R_{ARC} ne diminue pas entre $U_b = 35 kV$ et $U_b = 40 kV$, on peut supposer que l'arc atteint une résistance minimum, ou du moins que l'effet de E_b sur R_{ARC} est moins important. Ainsi, pour des tensions de claquage supérieures à 40 kV, E_{ARC} pourrait peut-être commencer à augmenter significativement. Malheureusement les caractéristiques du condensateur utilisé dans cette étude n'autorisent pas l'utilisation de tensions supérieures à 40 kV.

La Figure 2.19C représente E_{ARC} en pourcentage de l'énergie totale E_b . Cette figure illustre le fait que dans ces conditions, plus on augmente E_b , plus le « rendement » se dégrade, le rapport entre résistance de l'arc et celle du circuit devenant

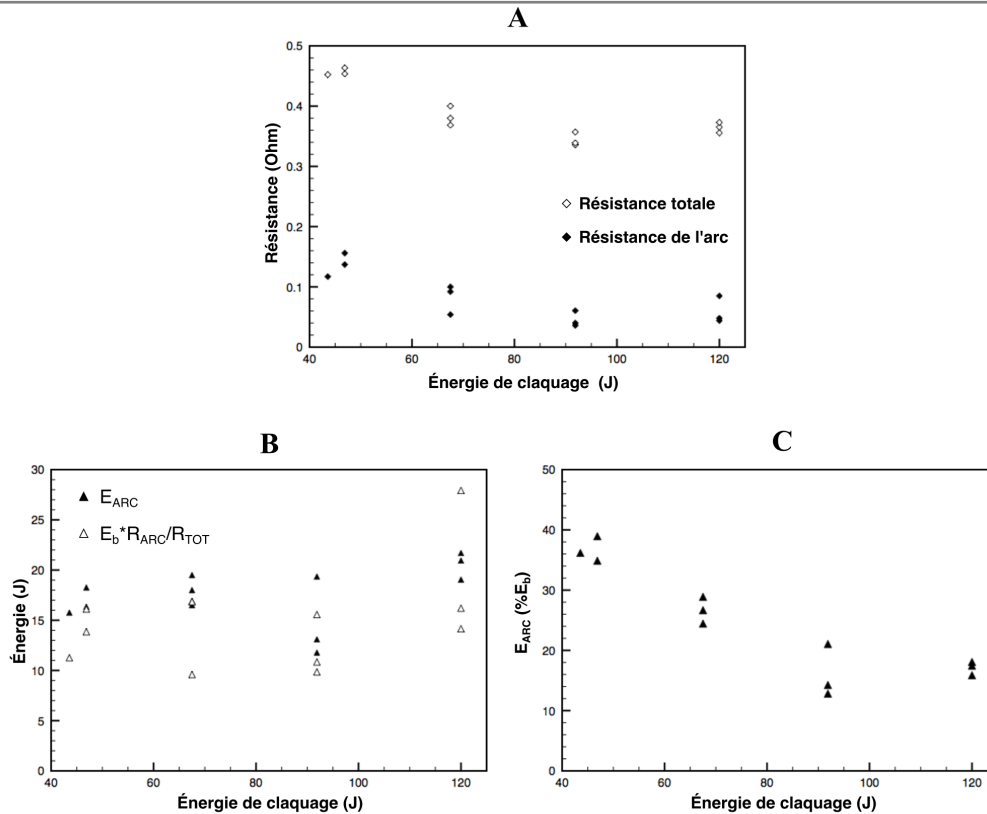


FIGURE 2.19 – **A**) Évolution de R_{TOT} (losanges blancs) et de R_{ARC} (losanges noirs) en fonction de l'énergie de claquage E_b . **B**) Évolution de l'énergie dépensée dans l'arc électrique E_{ARC} et de cette même énergie calculée grâce à la formule $E_b * R_{ARC} / R_{TOT}$, en fonction de l'énergie de claquage E_b . **C**) Évolution de E_{ARC} en pourcentage de E_b , en fonction de E_b . U_b : 25 – 30 – 35 et 40 kV; $C = 150$ nF; $d_{gap} = 5$ mm; $R_C \approx 0.3 \Omega$; $L_C \approx 0.7 \mu H$.

de plus en plus défavorable. Une augmentation de l'énergie totale du circuit d'un facteur 2 est pratiquement compensée par la diminution de presque un facteur 2 du rendement, de telle sorte que les effets de l'arc (taille de bulle, onde de choc) restent faiblement impactés.

La diminution importante de la résistance de l'arc (Figure 2.19C) alors que l'énergie de l'arc ne varie que faiblement (Figure 2.19B) suggère fortement que cette résistance ne dépend pas beaucoup de l'énergie dissipée dans l'arc, mais surtout du courant qui circule dans cet arc (qui lui augmente quand la tension d'essai est

augmentée). Cette hypothèse sera discutée dans la partie 2.2.2.6.

La conclusion principale de cette partie est qu'augmenter l'énergie par impulsions n'a pas un grand impact sur les phénomènes physiques produits, du moins dans les conditions présentes de tension, de distance inter-électrodes et de résistance/inductance du circuit. Nous avons observé que l'énergie réellement dépensée dans l'arc ne varie pratiquement pas à cause de la diminution de la résistance de l'arc quand E_b augmente. Le rendement électrique diminue fortement quand E_b augmente, la majeure partie de l'énergie électrique étant dépensée dans le circuit. L'impact de ce facteur (énergie par impulsion) sera évalué dans les essais de traitement par DEHT.

Il serait très intéressant de poursuivre ces mesures par exemple en faisant varier E_b pour des valeurs supérieures à 120 J, ou en faisant varier E_b pour de plus grandes valeurs de d_{gap} . Nous avons vu en effet que pour $E_b = 67.5 J$, à partir de $d_{gap} = 18 mm$ l'énergie E_{ARC} est limitée à environs 80% de l'énergie totale. Il serait intéressant de faire varier E_b pour des d_{gap} supérieures à 18 mm et observer l'impact en particulier sur P_{MAX} . Ces essais nécessiteraient de modifier très sensiblement le dispositif existant (valeurs de capacités différentes, tensions plus élevées).

2.2.2.6 Influence de l'inductance du circuit

Dans cette dernière partie, l'influence de l'inductance du circuit L_C a été étudiée. L'hypothèse initiale qui justifie cette étude est que la formation de l'onde de choc doit dépendre de la « vitesse » à laquelle la pression augmente dans l'arc électrique aux premiers instants du claquage. Cette augmentation de pression dépend de l'énergie dépensée à l'intérieur de l'arc, autrement dit de la puissance électrique instantanée dissipée dE_{ARC}/dt . L'augmentation de l'inductance du circuit extérieur a pour effet d'augmenter la durée d'un cycle d'oscillation du cou-

rant, et de diminuer l'intensité du courant ainsi que la valeur de di/dt . On en déduit qu'augmenter l'inductance devrait aussi diminuer la puissance instantanée dE_{ARC}/dt .

Pour augmenter l'inductance du circuit, il a été nécessaire de rallonger le câble entre le générateur et l'anode, ce qui a en contrepartie eu l'effet d'augmenter également la résistance du circuit. Différentes valeurs d'inductances ont été obtenues en enroulant plus ou moins le câble sur lui-même. Les Figure 2.20A et B représentent les inductances et résistances totales du circuit, obtenues à $d_{gap} = 0 \text{ mm}$, c'est à dire avec les électrodes mises en contact l'une avec l'autre. Sur la Figure 2.20A sont présentées les quatre inductances ainsi obtenues, qui sont $L_C = 0,78 - 3,9 - 6,1 - 8,3 \mu\text{H}$. Sur la Figure 2.20 B, on peut voir que la résistance R_C augmente lorsque le câble a été rajouté, et vaut maintenant environ $0,46 \Omega$ au lieu de $0,28 \Omega$ sans câble ajouté (configuration 1).

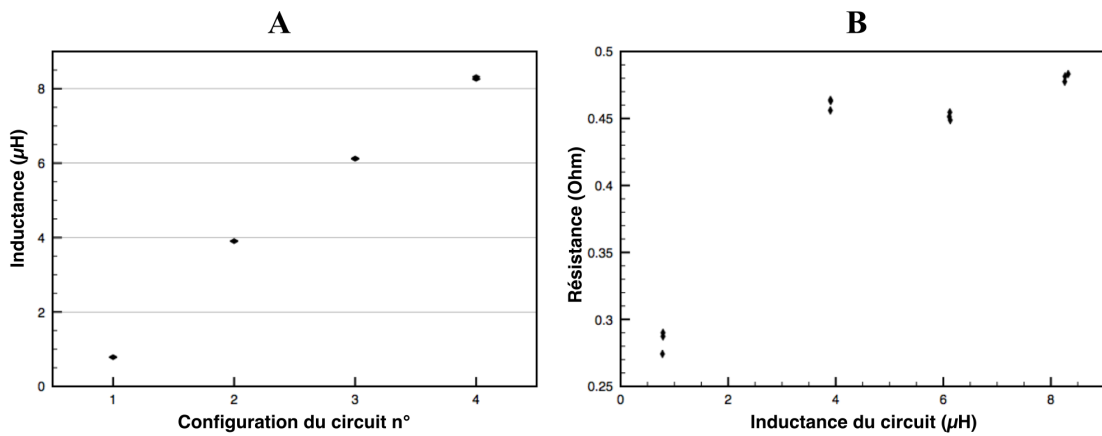


FIGURE 2.20 – **A**) Inductances du circuit L_C obtenue pour les quatre configurations du circuit électrique **B**) Résistances du circuit R_C en fonction de l'inductance du circuit. $d_{gap} = 0 \text{ mm}$; $U_b = 30 \text{ kV}$; $C = 150 \text{ nF}$.

L'augmentation de l'inductance conduit à l'augmentation de la période d'oscillation du courant, de $2,1 \mu\text{s}$ pour la configuration 1 jusqu'à $7 \mu\text{s}$ pour la configuration 4. La valeur du courant maximum mesuré décroît sensiblement de 9 kA pour

la configuration 1, jusqu'à 2, 7 kA pour la configuration 4 (pour $d_{gap} = 15 \text{ mm}$).

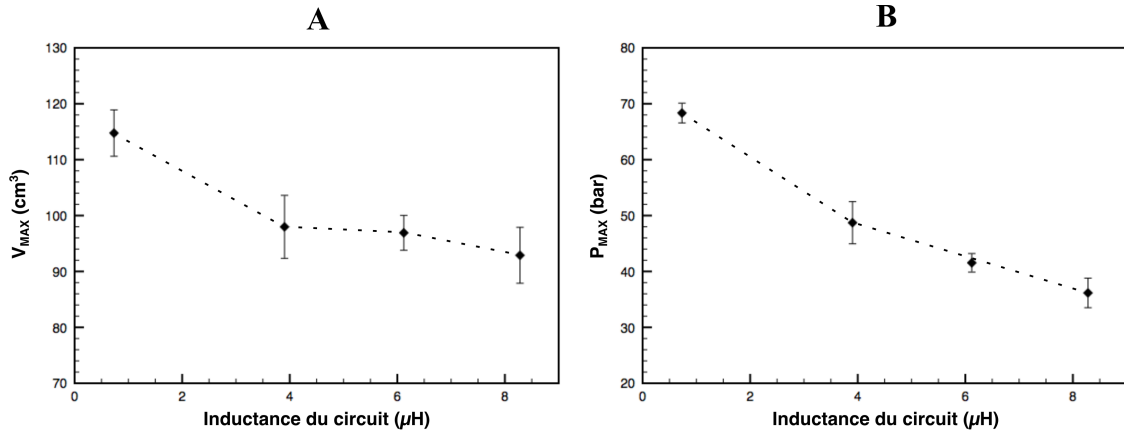


FIGURE 2.21 – **A)** Évolution de V_{MAX} en fonction de l'inductance du circuit. **B)** Évolution de P_{MAX} en fonction de l'inductance du circuit.
 $U_b = 30 \text{ kV}$; $C = 150 \text{ nF}$; $d_{gap} = 15 \text{ mm}$.

La Figure 2.21 A et B représente l'évolution de V_{MAX} et de P_{MAX} en fonction de L_C . La distance inter-électrode a été fixée à $d_{gap} = 15 \text{ mm}$. Comme il est expliqué en partie 2.2.2.2 cette distance permet une atténuation rapide des oscillations, afin que la mesure de l'onde de choc ne soit pas perturbée par ces dernières.

On observe que V_{MAX} dépend peu de l'inductance pour les mesures réalisées avec une résistance identique (configurations 2, 3 et 4). En revanche, il y a une diminution claire de V_{MAX} entre les configurations 1 et 2. V_{MAX} semble donc dépendre de la résistance du circuit R_C plus que de son inductance. Cela est logique dans la mesure où V_{MAX} dépend de la quantité d'énergie dépensée dans l'arc E_{ARC} , et que cette dernière dépend essentiellement de l'énergie disponible au moment du claquage E_b et du rapport $R_{ARC}/(R_{ARC} + R_C)$.

Contrairement au volume de la bulle, la pression de l'onde de choc diminue sensiblement quand l'inductance L_C est augmentée avec R_C constant.

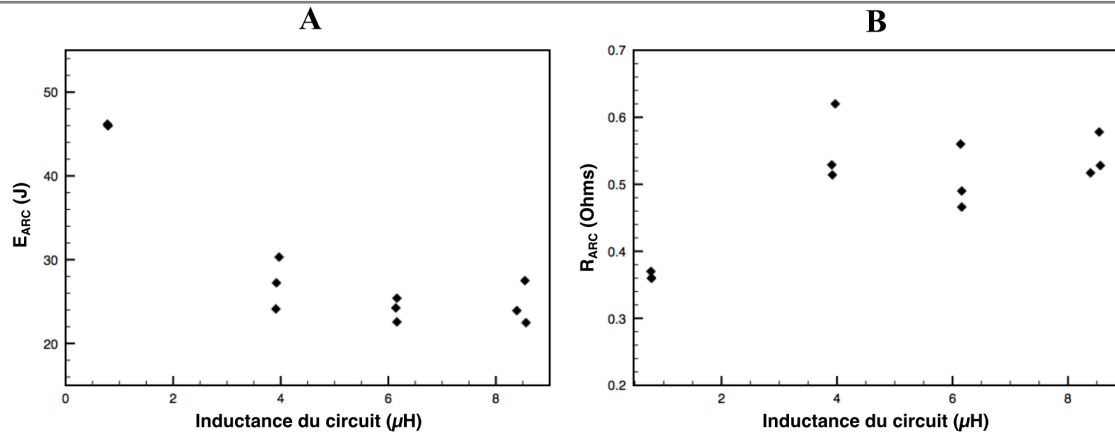


FIGURE 2.22 – **A)** Évolution de E_{ARC} en fonction de l’inductance du circuit. **B)** Évolution de R_{ARC} en fonction de l’inductance du circuit.
 $U_b = 30 \text{ kV}$; $C = 150 \text{ nF}$; $d_{gap} = 15 \text{ mm}$.

Les Figure 2.22 A et B montrent les valeurs de la résistance de l’arc et celle de l’énergie dépensée dans l’arc pour les différentes configurations du circuit. On constate sur la Figure 2.22 A que E_{ARC} diminue dans les configurations où la résistance du circuit est plus élevée, mais ne dépend pratiquement pas de l’inductance. Cela semble logique dans la mesure où une plus grande proportion de l’énergie est dépensée dans le circuit lorsque R_C est plus grand. On peut voir sur la Figure 2.22 B que R_{ARC} augmente pour les valeurs de R_C plus élevées, mais là encore, l’inductance du circuit ne semble pas avoir d’influence sur R_{ARC} .

Les Figure 2.23 A et B présentent des profils de l’énergie dépensée dans l’arc E_{ARC} et de la puissance dE_{ARC}/dt pendant la première demi-période, pour les différentes configurations du circuit. La puissance a été calculée à partir de la formule $R(t) \cdot i(t)^2$, avec la résistance $R(t)$ calculée d’après la méthode décrite partie 2.2.2.2. Elle prend donc en compte la variation de R_{ARC} en fonction du temps. On a pu constater Figure 2.22 A que l’inductance n’avait pas d’impact significatif sur l’énergie dépensée dans l’arc pendant l’intégralité des oscillations. On peut

toutefois voir sur la Figure 2.23 A, en comparant les profils d'énergie des configurations 2, 3 et 4, que l'inductance a pour effet de baisser significativement l'énergie dépensée pendant la première demi-oscillation, que nous appellerons E_{ARC}^1 . La Figure 2.23 B nous montre que l'augmentation de l'inductance a également pour effet de diminuer la puissance pendant la durée de la demi-période. La Figure 2.23 C présente les valeurs maximales de la puissance électrique dE_{ARC}/dt en fonction de l'inductance du circuit. On constate que cette valeur dépend de L_C , et diminue bien lorsque L_C augmente. Il peut par ailleurs remarquer que cette valeur maximale de dE_{ARC}/dt est toujours atteinte au début de la première demi-oscillation du courant.

En conclusion, on constate que E_{ARC} , tout comme R_{ARC} , dépend essentiellement de la résistance de circuit R_C , et non de son inductance L_C . Ainsi, le volume de vapeur généré dépend peu de l'inductance lorsque la résistance du circuit est constante. L'augmentation de l'inductance conduit à une diminution du courant instantané, et à l'allongement de la période d'oscillation de ce courant. Cela conduit également à une diminution de la puissance instantanée et de la proportion de E_{ARC} dépensée pendant la première demie période. Tout ceci entraîne une diminution significative de l'amplitude de l'onde de choc P_{MAX} à R_C constant.

Ceci confirme l'idée suivant laquelle l'onde de choc dépend de la vitesse à laquelle l'énergie est dépensée dans les premiers instants du claquage, c'est-à-dire à la puissance instantanée dissipée dans l'arc.

Ces résultats montrent qu'en modifiant l'inductance du circuit, il est possible de modifier de manière indépendante l'amplitude de l'onde et choc générée, et la taille de la bulle de vapeur. Comme ces deux phénomènes sont supposés être à l'origine de la fragmentation des matières végétales dans le procédé DEHT, il sera intéressant de tester l'influence de l'inductance du circuit sur l'efficacité du procédé.

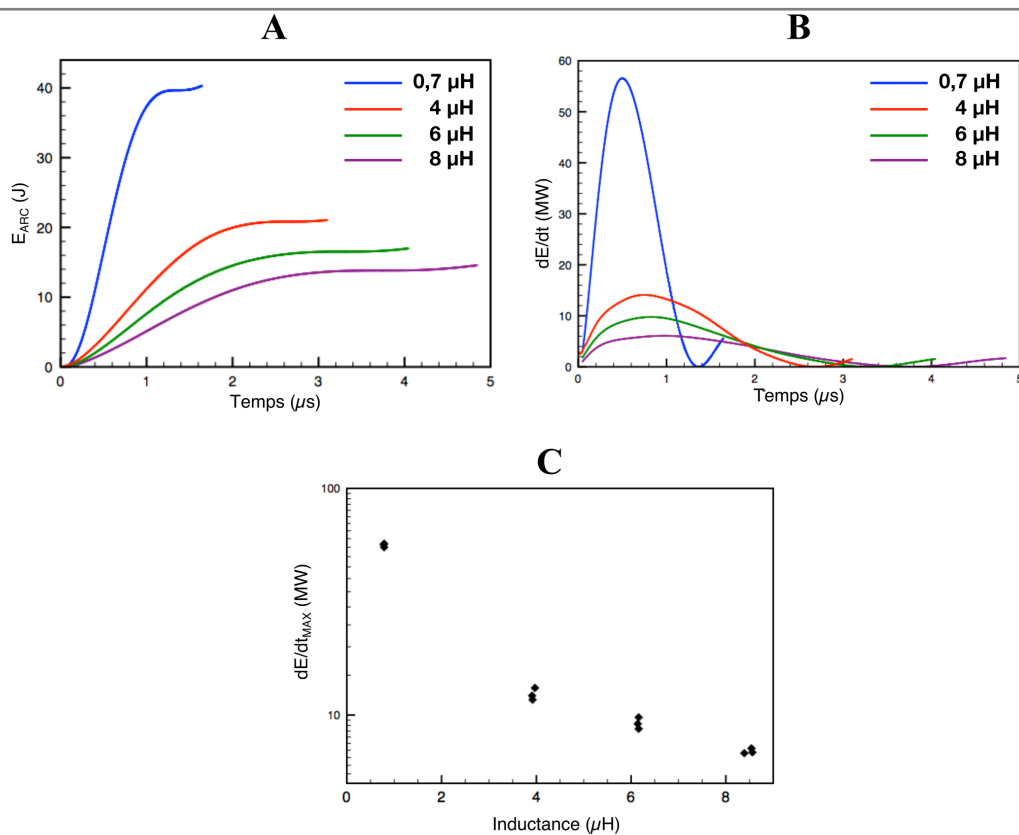


FIGURE 2.23 – Évolution temporelle de $E_{ARC}(t)$ (A) et de dE_{ARC}/dt (B) pendant la première demi-période pour les 4 valeurs d'inductance du circuit. C) Valeur maximum de la puissance électrique dissipée dans l'arc (en MW, échelle logarithmique) en fonction de l'inductance du circuit.

2.2.2.7 Bilan et comparaison avec les études précédentes

Dans cette partie, l'ensemble des résultats obtenus sont comparés à ceux obtenus dans de précédentes études.

L'étude du volume maximum de la bulle post-décharge a été étudiée par [Sun et al. \(2016\)](#). Ces travaux avaient pour point de départ l'hypothèse que lorsque la bulle atteint son rayon maximum, la pression à l'intérieur de la bulle est à l'équilibre avec la pression hydrostatique du liquide P_{∞} , et que le produit $P_{\infty} * V_{MAX}$ est égal

2.2. PHASE DE CLAQUAGE

à E_{ARC} . E_{ARC} est lié à l'énergie de claquage E_b par un coefficient de proportionnalité γ qui est logiquement lié au rapport R_{ARC}/R_{TOT} . Par la suite, ce coefficient a été considéré comme constant, ne variant pas de manière significative avec U_b et d_{gap} . Les auteurs proposent alors une formule reliant la tension de claquage U_b à la durée de vie de la bulle T_{bulle} (qui correspond à la durée d'un cycle expansion/-collapse) : $T_{bulle} \propto m * U_b^{2/3}$. Il s'avère que l'un des différents condensateurs testés dans Sun *et al.* (2016) possède une valeur de 155 nF. Le condensateur utilisé dans notre étude ayant une valeur de 150 nF, les résultats obtenus peuvent donc être comparés.

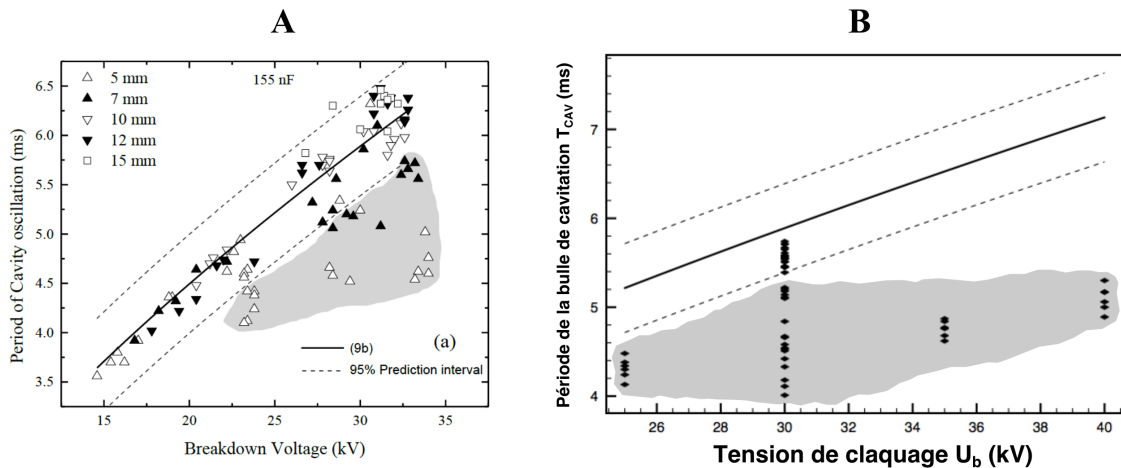


FIGURE 2.24 – **A**) Différentes valeurs de T_{bulle} en fonction de U_b pour différentes distances inter-électrodes et avec $C = 155 \text{ nF}$. Résultats tirés de Sun *et al.* (2016). **B**) Toutes les valeurs de T_{bulle} en fonction de U_b pour différentes distances inter-électrodes, inductances et tensions initiales. $C = 150 \text{ nF}$. Les trait continu et pointillés représentent la même courbe dans la figure A et B.

Les Figure 2.24 A et B représentent les valeurs de T_{bulle} en fonction de U_b respectivement dans l'étude de Sun *et al.* (2016) et dans la présente étude, pour différentes distances inter-électrodes d_{gap} , différentes tension de claquage U_b , différentes inductances et résistances du circuit. Dans l'étude de Sun *et al.* (2016), la résistance du circuit est d'environ $R_C = 0,5\Omega$, donc légèrement supérieure aux dif-

férentes valeurs de R_C de notre étude. De l'eau du robinet a été utilisée avec une conductivité annoncée de $0,05 \mu\text{S}/\text{cm}$. Cette conductivité semble extrêmement faible (même pour de l'eau déionisée), et il est plus vraisemblable qu'il s'agisse de $0,05 \text{ S}/\text{m}$ (valeur habituelle pour de l'eau du robinet). Les lignes continues correspondent dans les deux figures à la courbe $T_{bulle} = 0,61 * U_b^{2/3}$. Les lignes pointillées correspondent dans la Figure 2.24 A à l'intervalle de fluctuation de 95%. Dans la Figure 2.24 B, les lignes pointillées ont été choisies pour couvrir le même intervalle que dans la figure A. Les zones grisées couvrent les valeurs pour lesquelles la résistance de l'arc est inférieure à celle du circuit.

On observe sur les Figure 2.24 A et B que les points se situant hors de l'intervalle de fluctuation (courbes pointillée) sont ceux correspondant à $R_{ARC} < R_C$, les points se situant à l'intérieur étant ceux pour lesquels $R_{ARC} \geq R_C$. Ainsi, la formule proposée par Sun *et al.* (2016), bien que ne permettant pas de prédire avec précision la valeur de V_{MAX} , caractérise bien le fait d'avoir une résistance d'arc inférieure ou supérieure à celle du circuit.

Un des problèmes de cette description est le fait de considérer que le coefficient γ (qui relie E_b et E_{ARC} : $E_{ARC} = \gamma E_b$) soit indépendant de d_{gap} , U_b ou même R_c . Ce coefficient étant sensiblement égal à R_{ARC}/R_C , les résultats précédents montrent que ce coefficient dépend de tous ces paramètres. Il semble donc plus logique de représenter V_{MAX} en fonction de E_{ARC} .

La Figure 2.25 montre les valeurs de V_{MAX} en fonction des valeurs de E_{ARC} correspondantes. V_{MAX} semble dépendre de E_{ARC} selon deux variations distinctes, bien que l'intervalle de variation sur cette figure soit assez limité. Une première courbe concerne les points où $R_{ARC} < R_C$ et l'autre les points où $R_{ARC} > R_C$. L'idée qu'il existe deux régimes différents selon que R_{ARC} soit supérieure ou inférieure à R_C est en accord avec les conclusions des travaux de Sun *et al.* (2016). Pour ce qui est de la pression crête de l'onde de choc, il est possible de comparer nos résultats avec ceux de Sun *et al.* (2016) et Martin (2013). Pour rappel, Mar-

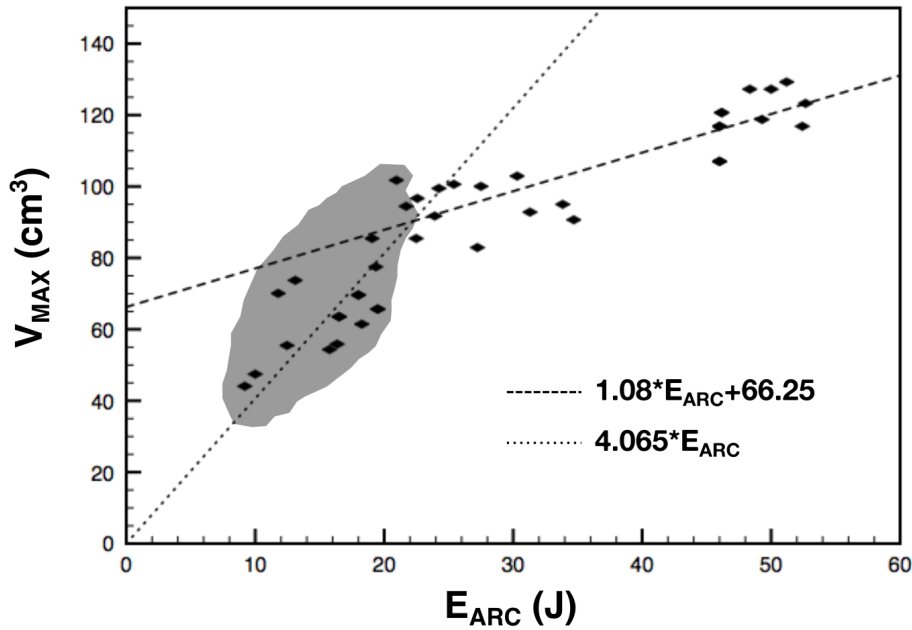


FIGURE 2.25 – Différentes valeurs de V_{MAX} en fonction de E_{ARC} . Les points se situant dans la zone grise ont un R_{ARC} inférieur à R_C .

tin (2013) ont établi une formule décrivant la dépendance de P_{MAX} avec la valeur maximale du courant I_{MAX} , la distance du capteur de pression d_{ARC} , et la distance inter-électrodes d_{gap} :

$$P_{max}^A = \frac{14}{d_{arc}} I_{max} \sqrt{d_{gap}} \quad 1.10$$

Sun *et al.* (2016), en se basant sur une formule empirique décrivant la valeur de P_{MAX} pour une explosion chimique en milieu aqueux, ont déduit la formule suivante :

$$P_{max}^B = k E_{arc}^{\beta/3} \quad 1.8$$

Leurs capteurs n'étant pas calibrés, la valeur du coefficient k n'est pas précisée. Pour pouvoir comparer leurs résultats avec les nôtres, les coefficients k et β ont été ajustés pour se rapprocher le plus possible de nos mesures de P_{MAX} . Les valeurs de P_{max}^B présentées sur la Figure 2.26 correspondent à $k = 8$ et $\beta = 1,7$.

La Figure 2.26 compare les valeurs mesurées de P_{MAX} en fonction de d_{gap} avec les valeurs calculées à l'aide des formules 1.8 et 1.10. Les valeurs calculées par 1.10

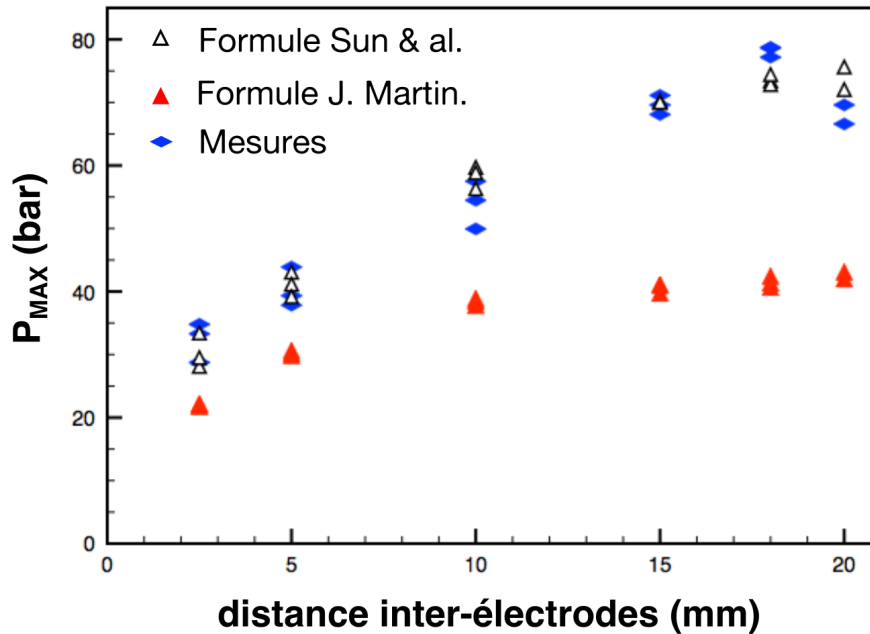


FIGURE 2.26 – Pression crête de l’onde de choc P_{MAX} en fonction de la distance inter-électrode. Losanges bleus : valeurs mesurées ; triangles rouges : valeurs de P_{MAX} calculées à partir de la formule 1.10. Triangles blancs : valeurs de P_{MAX} calculées à partir de la formule 1.8.

sont inférieures mais comparables aux valeurs mesurées dans nos essais. L’écart augmente avec la distance, jusqu’à environ un facteur 2 à 18 mm. Cela peut s’expliquer par le fait que les données qui ont servi à établir sa formule empirique ont été obtenues à $d_{gap} = 3\text{mm}$ et 6mm . La formule 1.10 donne logiquement des résultats meilleurs pour les d_{gap} faibles.

Les valeurs obtenues par la formule 1.8 sont très proches des valeurs mesurées quelle que soit la distance, ce qui est dû au fait que les coefficients k et β ont été ajustés à cet effet. Moyennant cet ajustement, la variation relative avec la distance est mieux décrite qu’avec la formule de Martin (2013) Ces mêmes coefficients seront conservés par la suite à titre de comparaison. Cette formule ne prévoit toutefois pas la diminution entre $d_{gap} = 18\text{mm}$ et $d_{gap} = 20\text{mm}$.

La Figure 2.27 A et B compare les valeurs mesurées de P_{MAX} en fonction respecti-

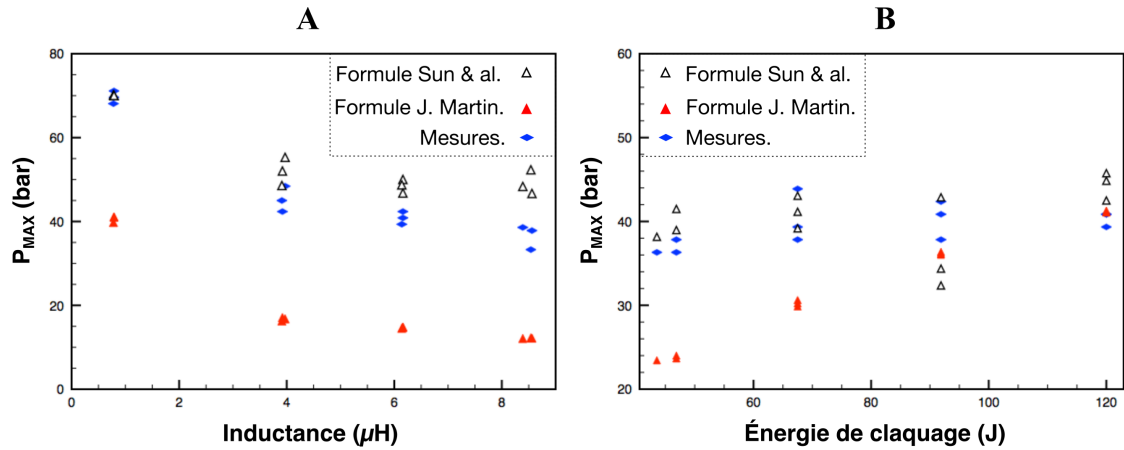


FIGURE 2.27 – Pression crête de l’onde de choc P_{MAX} en fonction de **A)** l’inductance du circuit L_C et **B)** l’énergie de claquage E_b . Losanges bleus : valeurs mesurées ; triangles rouges : valeurs de P_{MAX} calculées à partir de la formule 1.10. Triangles blancs : valeurs de P_{MAX} calculées à partir de la formule 1.8.

A) $C = 150 \text{ nF}$; $U_b = 30 \text{ kV}$; $d_{arc} = 120 \text{ mm}$; $d_{gap} = 15 \text{ mm}$. **B)** $C = 150 \text{ nF}$; $U_b = 25 - 40 \text{ kV}$; $d_{arc} = 120 \text{ mm}$; $d_{gap} = 5 \text{ mm}$.

vement de L_C et E_b . Sur la Figure 2.27 A, on peut voir à peu près le même décalage entre les valeurs de P_{MAX} mesurées et celles calculées avec la formule 1.10, qui est celle de la Figure 2.26 pour $d_{gap} = 15 \text{ mm}$, quelque soit la valeur de L_C . Si on compare les valeurs mesurées et celles calculées avec la formule 1.8, on peut voir que l’écart est nul pour la valeur initiale de L_C ($0,7 \mu H$) et que cet écart s’accroît lorsque L_C augmente. Cela est cohérent car le calcul de P_{MAX} uniquement à partir de E_{ARC} ne prend pas en compte l’influence de la puissance instantanée dE_{ARC}/dt , qui est modifiée par L_C . Toutefois, la différence n’est pas très importante et le calcul de P_{MAX} à partir de E_{ARC} reste une bonne approximation.

Sur la Figure 2.27 B, on peut voir que les valeurs mesurées et calculées à partir de E_{ARC} restent très proches pour toutes les énergies E_b testées. En revanche, les valeurs calculées à partir de I_{MAX} (formule 1.10) varient beaucoup plus que les valeurs mesurées. Cela s’explique par le fait que I_{MAX} est directement proportionnel à U_b (cf. formule 1.9). Comme nous l’avons vu Figure 2.18 et Figure 2.19, P_{MAX} et l’énergie dépensée dans l’arc ne varient presque pas avec U_b à cause de la

diminution de R_{ARC} . On atteint donc là les limites de la formule 1.10, qui aurait nécessité une correction prenant en compte les variations de R_{ARC} .

Sur la Figure 2.28 A, tous les résultats de P_{MAX} mesurés (losanges bleus) et cal-

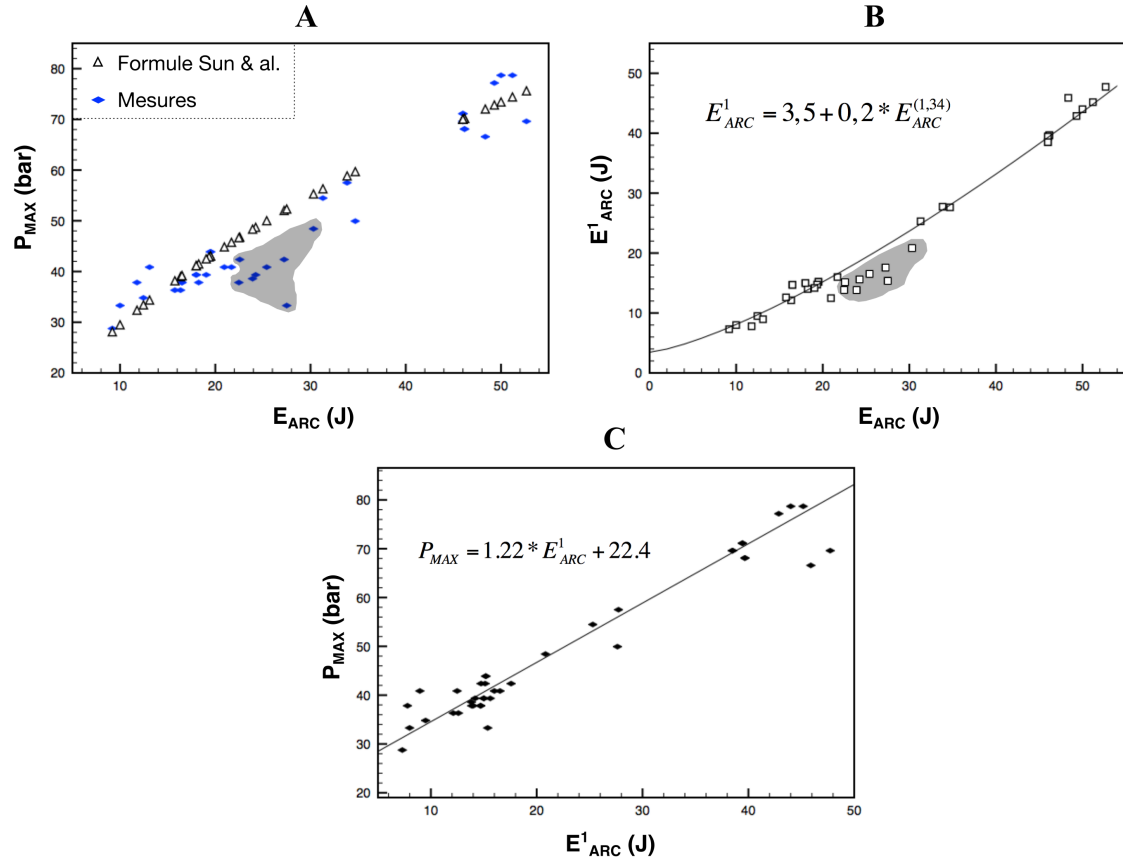


FIGURE 2.28 – **A**) ensemble des valeurs mesurées (losanges bleus) et calculés avec la formule 1.8 (triangles blancs) de P_{MAX} en fonction de E_{ARC} . **B**) Ensemble des valeurs de l'énergie E_{ARC}^1 dépensée pendant la première demi-période de courant en fonction de E_{ARC} . Les zones grises représentent les points pour lesquels l'inductance et la résistance du circuit ont été augmentées. **C**) ensemble des valeurs mesurées de P_{MAX} en fonction de l'énergie dépensée pendant la première demi-période E_{ARC}^1 .

culés avec la formule 1.8 (triangles blancs) ont été mis en commun en fonction de E_{ARC} . On peut voir que P_{MAX} suit assez bien la tendance donnée par la formule 1.8 avec les coefficients $k = 8$ et $\beta = 1,7$. Les points dans la zone grisée correspondent aux configurations où l'inductance a été fortement augmentée (ainsi que la résis-

tance du circuit dans une moindre mesure). L'écart de ces points par rapport à la moyenne reste modéré, si l'on considère que l'inductance a fortement modifié les caractéristiques du courant (amplitude, fréquence d'oscillation). Durant l'oscillation complète, E_{ARC} est dissipée pendant plusieurs μs , voire plusieurs dizaines de μs . Il est peu probable que l'intégralité de cette énergie dépensée sur une longue échelle de temps soit à l'origine de l'onde de choc, alors que le front de montée de courant initial (pendant lequel la résistance d'arc chute rapidement) ne dure que quelques centaines de nanosecondes. Comme le montre la Figure 2.28, l'énergie E_{ARC}^1 dépensée pendant la première demi-période des oscillations et E_{ARC} sont pratiquement proportionnels. Les points qui s'écartent le plus de l'approximation proposée ici sont ceux correspondant aux configurations où R_C et L_C ont été « artificiellement » augmentées. Lorsque l'on trace P_{MAX} en fonction de l'énergie E_{ARC}^1 dépensée pendant seulement la première demi-période (Figure 2.28 C), on voit que P_{MAX} dépend linéairement de E_{ARC}^1 suivant la formule :

$$P_{MAX} = 1,22 * E_{arc}^1 + 22,4 \quad (2.11)$$

Avec P_{MAX} en bar. Il faut rappeler que cette formule décrit la valeur de la pression crête de l'onde de choc à une distance par rapport à la décharge de $d_{arc} = 120$ mm, et que cette pression évolue en $1/d_{arc}$.

Les résultats précédents montrent que V_{MAX} et P_{MAX} dépendent de l'énergie dépensée dans l'arc E_{ARC} . Cette énergie peut elle même être évaluée à partir de la formule $E_{ARC} = E_b * R_{ARC} / (R_{ARC} + R_C)$. R_C est à priori une caractéristique connue du circuit. Ainsi, il suffirait de pouvoir décrire l'effet des différents paramètres sur R_{ARC} pour pouvoir en déduire E_{ARC} , P_{MAX} et V_{MAX} . Nous avons vu Figure 2.16 que R_{ARC} augmente avec d_{gap} . Nous avons également vu Figure 2.19 A que pour $d_{gap} = 5$ mm, augmenter E_b a pour effet de diminuer R_{ARC} , et ainsi de diminuer le rapport $R_{ARC} / (R_{ARC} + R_C)$. La Figure 2.19 B montre qu'à cause de cette diminution de R_{ARC} , il n'y a pas d'augmentation de E_{ARC} lorsque E_b augmente de 47 à

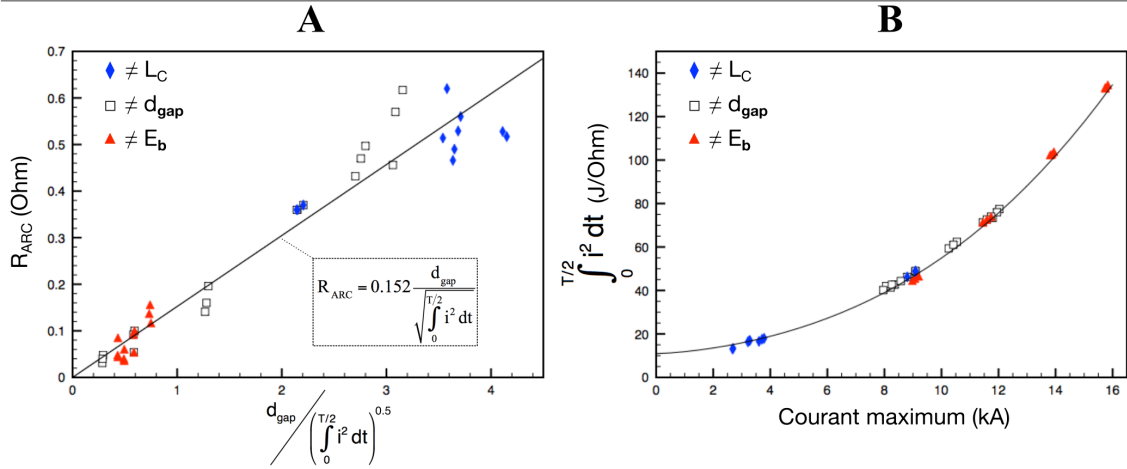


FIGURE 2.29 – **A)** Valeurs de R_{ARC} en fonction de $d_{gap}/\sqrt{\int i^2(t)dt}$ pour différentes valeurs de L_C , d_{gap} et E_b . **B)** Évolution de $\sqrt{\int i^2(t)dt}$ pour différentes valeurs de L_C , d_{gap} et E_b . Dans les deux figures, l'intégrale est faite sur la première demi-période.

92 J. Il y a donc une diminution de R_{ARC} qui n'est pas imputable à une augmentation de E_{ARC} . L'hypothèse a donc été émise que R_{ARC} dépend, en plus de d_{gap} , de l'intensité du courant qui traverse l'arc. Cette hypothèse correspond au modèle de résistance de l'arc en milieu gazeux de Rompe *et al.* (1944) permettant de calculer R_{ARC} en fonction de Andres *et al.* (2001) a utilisé ce modèle en milieu liquide (cf. formule 1.5).

Afin de vérifier cette hypothèse, la Figure 2.29 A montre l'ensemble des valeurs de R_{ARC} obtenues dans cette étude en changeant les valeurs de L_C , E_b et d_{gap} , en fonction de $d_{gap}/\sqrt{\int i^2(t)dt}$. Dans ce calcul, le courant est intégré pendant la première demi-période. En effet, la valeur de R_{ARC} est mesurée à la fin de cette demi-période. On observe que malgré une certaine dispersion des valeurs, une dépendance linéaire entre $d_{gap}/\sqrt{\int i^2(t)dt}$ et R_{ARC} est effectivement confirmée en moyenne. Cette variation est observée sur une large gamme de résistances, de 0,03 Ω à 0,6 Ω . On peut décrire R_{ARC} selon la formule :

$$R_{ARC} = 0,152 \frac{d_{gap}}{\sqrt{\int i^2(t)dt}} \quad (2.12)$$

La Figure 2.29 B montre la valeur de $\int i^2(t)dt$ calculée pour tous les essais, représentée en fonction du courant maximum mesuré I_{MAX} correspondant. On voit qu'il existe une étroite corrélation entre ces deux valeurs dans nos essais. Ceci montre également que l'on peut trouver une relation empirique simple entre la valeur de cette intégrale et I_{MAX} :

$$\sqrt{\int i^2(t)dt} = 3,31 + 4,11 * 10^{-6} I_{MAX}^{1,5} \quad (2.13)$$

Les formules 2.12 et 2.13, permettent donc d'estimer la valeur de R_{ARC} à partir de d_{gap} et de la valeur de I_{MAX} :

$$R_{ARC} = 0,152 \frac{d_{gap}}{3,31 + 4,11 * 10^{-6} I_{MAX}^{1,5}} \quad (2.14)$$

La mise en équation d'un circuit électrique permet de calculer I_{MAX} à partir des caractéristiques du circuit, comme la tension de claquage U_b , la capacité C , l'inductance du circuit L_C et la résistance totale R_{TOT} (cf. formule 1.9). L'inductance de l'arc est négligée car comme nous l'avons vu, elle est de l'ordre de la dizaine de nH quand l'inductance d'un circuit est de l'ordre du μ H. La résistance de l'arc en revanche ne peut pas être négligée car elle est comparable à la résistance d'un circuit. Ainsi, il est nécessaire de décomposer $R_{TOT} = R_C + R_{ARC}$ où R_C est la résistance du circuit, qui est connue. Ainsi, pour calculer I_{MAX} , il faut connaître R_{ARC} . La formule 2.15 nous permet de remplacer R_{ARC} par une fonction de I_{MAX} dans la formule 1.9, ce qui donne :

$$I_{MAX} - U_b \sqrt{\frac{C}{L_C}} \exp \left[-\frac{\pi}{4} \sqrt{\frac{C}{L_C}} \left(R_C + \frac{0,152 * d_{gap}}{3,31 + 4,11 * 10^{-6} I_{MAX}^{1,5}} \right) \right] = 0 \quad (2.15)$$

Cette équation peut être résolue graphiquement, ce qui donne une estimation de I_{MAX} . À partir de cette estimation, il est donc possible de calculer R_{ARC} , et

connaissant R_{ARC} il est possible de calculer $E_{ARC} = E_{TOT} * (R_{ARC}/R_{TOT})$ et donc d'estimer P_{MAX} et V_{MAX} .

Néanmoins, cette équation comporte encore une inexactitude au niveau de l'équation 1.9, qui permet de calculer I_{MAX} en fonction des caractéristiques électriques du circuit et de la résistance de l'arc. En effet, dans cette équation, la résistance de l'arc est considérée comme constante tout au long de cette première demie période. Or cette résistance change considérablement, passant de quelques centaines d'Ohms à quelques dixièmes d'Ohm. Durant cette phase transitoire avant la stabilisation de la résistance, une partie conséquente de l'énergie peut être dissipée comme cela a été montré précédemment, en particulier quand la distance entre les électrodes est grande. La négliger peut donc conduire à une erreur non négligeable sur l'énergie et le volume de bulle final. Pour corriger cette équation, il faudrait établir une formule de I_{MAX} qui prenne en compte l'évolution temporelle de R_{ARC} ce qui n'a pas pu être réalisé dans cette thèse.

2.2.3 Conclusions et perspectives

L'objectif de cette partie était double : d'une part comprendre et expliquer comment les paramètres du circuit influent sur les phénomènes physiques mis en jeu dans le traitement DEHT (formation de bulle et onde de choc), et savoir comment modifier les différents paramètres du générateur, du circuit, ou des électrodes, pour optimiser le procédé DEHT.

Pour résumer l'effet des paramètres, on constate que :

- augmenter d_{gap} jusqu'à un certain point a pour effet d'augmenter à la fois V_{MAX} et P_{MAX} ;
- augmenter l'énergie par impulsion augmente faiblement V_{MAX} et de manière tout à fait marginale P_{MAX} (du moins pour $d_{gap} = 5$ mm) ;
- augmenter R_C diminue fortement V_{MAX} et P_{MAX} ;

- augmenter L_C diminue P_{MAX} sans changer V_{MAX} .

La conclusion essentielle de cette étude est que V_{MAX} dépend de l'énergie totale dépensée dans l'arc E_{ARC} , alors que P_{MAX} dépend plus particulièrement de E_{ARC}^1 , l'énergie dépensée pendant la première demi-oscillation, qui constitue la majeure partie de E_{ARC} (70-90%) dans la plupart des cas.

Seulement une fraction de l'énergie totale disponible E_b est dépensée dans l'arc, le reste est perdu dans le circuit suivant sa résistance. La part d'énergie dépensée dans l'arc peut se calculer grâce à la formule $E_{ARC} = \gamma * E_b$, où $\gamma = R_{ARC} / (R_c + R_{ARC})$. Si on souhaite maximiser E_{ARC} , (et donc P_{MAX} et V_{MAX}) c'est donc le rapport R_{ARC} / R_c qu'il faut maximiser. L'augmentation de l'énergie de claquage E_b peut avoir un effet contre-productif, en diminuant R_{ARC} et par conséquent le rendement énergétique du procédé. La dépendance de R_{ARC} avec E_b reste encore à étudier en détail, mais les résultats montrent que le courant constitue le second paramètre essentiel (avec la distance) qui détermine cette résistance. Il semble que R_{ARC} atteigne une valeur minimum, à partir de laquelle R_{ARC} se stabilise, cet effet reste à confirmer. Ces effets suggèrent que pour le procédé DEHT, un grand nombre de décharges de faibles amplitudes pourrait produire un meilleur rendement qu'une seule décharge d'amplitude égale à la somme de toutes les petites décharges. Cette conclusion recoupe celle obtenue dans [Boussetta et al. \(2013\)](#) dans laquelle un rendement élevé a été observé avec des décharges de quelques Joules seulement. Ce point sera étudié dans les essais d'extraction du chapitre suivant.

L'effet de la distance entre les électrodes d_{gap} est très important, et facile à décrire. En effet, R_{ARC} est proportionnel à d_{gap} , alors que le circuit extérieur reste identique. Lorsque d_{gap} est faible ($\leq 5\text{mm}$), plus de 80% de l'énergie totale est perdue dans le circuit. Augmenter d_{gap} jusqu'à 18 mm permet de diminuer l'énergie perdue jusqu'à 25%. Cependant dans la pratique, avec un champ beaucoup moins divergent (électrodes arrondies de grande taille pour limiter l'érosion), l'augmen-

tation de la distance pourra se traduire par une réduction du champ maximum, et par conséquent par des difficultés à générer des streamers (augmentation de la phase de préclaquage, voir la partie 2.2), et par conséquent par une perte d'efficacité. Un optimum entre la forme de l'électrode et la distance devra donc être trouvé.

L'augmentation de la résistance du circuit et de son inductance a été réalisée dans un but de compréhension, mais ne présente aucun avantage objectif, en dégradant logiquement l'efficacité du transfert d'énergie. Les résultats suggèrent toutefois que l'optimisation de l'inductance du circuit ne constitue pas un objectif prioritaire, sauf si l'onde de choc constitue l'origine principale de l'efficacité du procédé DEHT. Il sera donc intéressant d'observer l'influence de ces paramètres sur l'efficacité du procédé DEHT.

Il reste encore un certain nombre d'expérience à réaliser pour pouvoir prédire avec précision V_{MAX} et P_{MAX} à partir des paramètres du générateur/circuit électrique. La présente étude pourrait être complétée en étudiant l'effet de E_b pour des distances inter-électrodes plus importantes, qui ne se situeraient pas dans le régime $R_{ARC} < R_C$. Il serait également intéressant de voir si R_{ARC} atteint effectivement une valeur minimum en augmentant E_b . Il faudrait aussi par ailleurs tester l'effet de l'augmentation de la conductivité du milieu (qui ne devrait toutefois pas avoir d'effet très notable sur la phase d'arc).

Pour être plus précis, il faudrait également établir un modèle décrivant la dépense d'énergie dans l'arc aux premiers instants du claquage. Pour cela, il serait possible de suivre en temps réel l'élévation de la température dans l'arc par spectrométrie optique. Cela permettrait d'établir un bilan d'énergie résolu dans le temps qui devrait permettre de pouvoir prédire les valeurs de P_{MAX} et de V_{MAX} quel que soit la configuration du générateur, du circuit électrique ou des électrodes. Un tel

2.2. PHASE DE CLAQUAGE

modèle serait nécessaire pour extrapoler cette technologie à l'échelle industrielle.

Chapitre 3

Application des décharges électriques de haute tensions pour l'extraction de polyphénols à partir de pépins de rai- sin

Sommaire

| | | |
|---------|---|-----|
| 3.1 | Matériel et méthodes | 158 |
| 3.1.1 | Matière première | 159 |
| 3.1.2 | Extraction des polyphénols par décharge électrique de haute tension | 159 |
| 3.1.2.1 | Générateur d'impulsions de haute tension . . . | 159 |
| 3.1.2.2 | Chambres de traitement | 163 |
| 3.1.2.3 | Étude paramétrique | 167 |
| 3.1.3 | Analyses physico-chimiques | 168 |
| 3.1.3.1 | Mesures électriques. | 168 |
| 3.1.3.2 | Consommation énergétique du traitement élec- trique | 169 |
| 3.1.3.3 | Quantification des polyphénols | 173 |
| 3.1.3.4 | Mesures du peroxyde d'hydrogène généré . . . | 176 |
| 3.1.3.5 | Mesures de la conductivité électrique | 177 |
| 3.1.3.6 | Calcul de l'indice de perméabilisation Z | 179 |
| 3.1.3.7 | Calcul de l'indice d'extraction des polyphénols | 179 |
| 3.1.4 | Simulation numérique | 181 |
| 3.1.5 | Analyse statistiques | 182 |
| 3.2 | Optimisation de l'extraction des polyphénols par DEHT : étude des paramètres liés au produit. | 183 |
| 3.2.1 | Résumé de l'article | 184 |
| 3.2.2 | Article : A parametric study of high voltage electrical di- scharges in water for polyphenol extraction from grape seeds : impact of treatment duration, liquid media conduc- tivity and liquid to solid ratio | 187 |
| 3.2.3 | Résultats complémentaires | 198 |

| | | |
|---------|--|------------|
| 3.2.3.1 | Discussion sur l'influence de la conductivité sur la phase de préclaquage | 198 |
| 3.2.3.2 | Production de peroxyde d'hydrogène et dégradation de la catéchine | 200 |
| 3.2.4 | Conclusions et perspectives | 204 |
| 3.3 | Optimisation de l'extraction des polyphénols par DEHT : étude des paramètres liés au dispositif expérimental | 207 |
| 3.3.1 | Résumé de l'article | 207 |
| 3.3.2 | Article : Extraction of Polyphenols from Grape seeds using High Voltage Electrical Discharges : Energy Efficiency and Correlation with Shock Waves and Bubbles Induced by Pulsed Discharge | 212 |
| 3.3.3 | Résultats complémentaires | 224 |
| 3.3.3.1 | Impact de l'inductance sur l'efficacité d'extraction et discussion sur le rôle de l'onde de choc . | 224 |
| 3.3.3.2 | Impact de la géométrie de la chambre de traitement | 229 |
| 3.4 | Conclusions et perspectives | 232 |

Après avoir étudié les phénomènes physiques caractéristiques des décharges électriques de hautes-tensions (DEHT) en milieu aqueux, ce chapitre se concentre sur l'application des décharges à l'extraction des polyphénols à partir de pépins de raisin. Plusieurs études paramétriques ont été réalisées dans le but de comprendre l'impact de différents paramètres opératoires sur le résultat final du procédé, en l'occurrence sur la teneur en polyphénols extraits. Il apparaît rapidement que le problème est extrêmement multifactoriel. Changer uniquement un seul paramètre peut avoir des effets radicalement différents en fonction des valeurs fixées pour les autres paramètres. Il est donc important dans cette étude paramétrique de comprendre quels sont réellement les effets du paramètre examiné en effectuant un certain nombre de mesures, essentiellement des mesures électriques (courant et tension), et d'utiliser les teneurs en polyphénols comme témoin de l'impact d'un paramètre sur l'efficacité des DEHT. Ainsi cette étude a pour objectif de mieux comprendre et maîtriser le procédé, et également d'en améliorer l'efficacité pour le rendre compétitif par rapport à d'autres procédés conventionnels. Ce chapitre sera organisé en deux parties : une première partie où seront principalement étudiés les paramètres liés au produit traité (conductivité du liquide, rapport liquide/solide, comparaisons entre le mélange pépin-eau et de l'eau distillée); une seconde partie où seront étudiés les paramètres liés au dispositif expérimental (distance inter-électrodes, énergie par impulsions, inductance du circuit).

3.1 Matériel et méthodes

Dans cette première partie, la méthodologie expérimentale adoptée au cours de ce travail sera présentée en présentant la matière première étudiée, les dispositifs expérimentaux ainsi que les différentes analyses physico-chimiques et méthodes de calcul correspondantes.

3.1.1 Matière première

Les expérimentations ont été réalisées à partir de pépins de raisins industriels. Les pépins de raisin ont été fournis par la distillerie Goyard (Epernay, France). Ils ont été obtenus à partir de marcs de raisins rouges (*Vitis vinifera* L., « Pinot Meunier » et « Pinot Noir », récolte 2015). Les pépins ont été séchés dans un séchoir à air chaud (température d'air en entrée de 500°C, température d'air en sortie de 115°C, temps de séjour moyen de 15-20 min) par la distillerie Goyard lors des vendanges.

Les pépins ont été conservés à l'abri de la lumière jusqu'à utilisation. La teneur en humidité de ces pépins de raisin est de 4,5%.

3.1.2 Extraction des polyphénols par décharge électrique de haute tension

Le procédé DEHT pour l'extraction des polyphénols consiste à mélanger la matière première avec une solution aqueuse, et à générer une série d'arcs électriques dans ce mélange. Les phénomènes générés par l'arc électrique, décrits en détail dans le chapitre 2, provoquent la fragmentation de la matière première et accélère la libération des polyphénols dans le milieu aqueux. Dans cette partie, nous allons présenter à la fois le matériel utilisé pour l'extraction par DEHT, ainsi que la méthodologie adoptée pour réaliser cette extraction.

3.1.2.1 Générateur d'impulsions de haute tension

Deux générateurs d'impulsion de hautes tensions ont été utilisés au cours de cette étude. Ces générateurs présentent le même principe de fonctionnement. Il s'agit de générateurs à décharge capacitive. La Figure 3.1 présente le schéma de fonctionnement d'un tel générateur. Il peut se diviser en quatre parties principales : (a) l'alimentation haute tension, (b) le ou les condensateurs de stockage

d'énergie, (c) le commutateur haute tension et enfin (d) la chambre de traitement. Dans un premier temps, l'alimentation haute tension (a) charge progressivement les condensateurs (b). Pendant la charge des condensateurs, le commutateur haute tension (c) est ouvert, déconnectant ainsi la chambre de traitement (d) des condensateurs. De cette manière, les condensateurs stockent l'énergie électrique fournie par l'alimentation. Lorsque les condensateurs sont suffisamment chargés, le commutateur se ferme et toute l'énergie électrique stockée est délivrée à la chambre de traitement, dans laquelle pourra se produire l'arc électrique, si les conditions sont réunies.

L'énergie E stockée par un condensateur est liée à la tension U à ses bornes selon

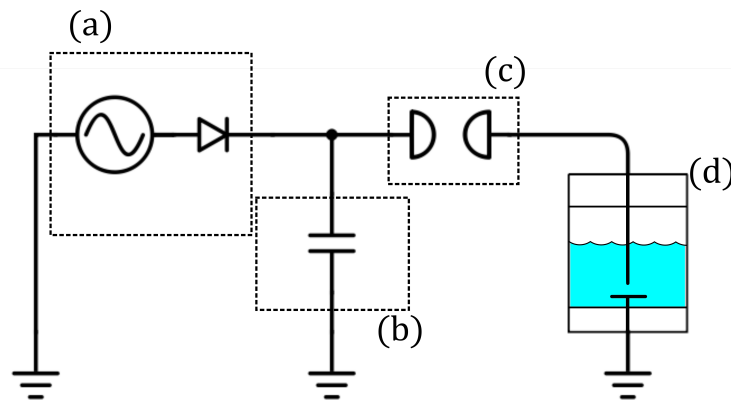


FIGURE 3.1 – Représentation schématique d'un générateur d'impulsion de hautes tensions à décharge capacitive. (a) alimentation haute tension; (b) condensateur de stockage d'énergie; (c) commutateur haute tension (éclateur); (d) chambre de traitement.

la formule suivante :

$$E = \frac{1}{2} C * U^2 \quad (3.1)$$

Avec C la capacité des condensateurs en Farads, E l'énergie en Joules et U la tension en Volts.

Ainsi, au fur et à mesure que le condensateur stocke l'énergie électrique fournie

par l'alimentation, la tension à ses bornes augmente. C'est pour cela que l'on atteint des hautes tensions, nécessaires à la génération d'arcs électriques.

Le commutateur (c) est très souvent un « éclateur », c'est à dire deux électrodes sphériques placées l'une en face de l'autre, et séparée par un certain espace rempli de gaz. Dans notre cas, ce gaz est simplement de l'air à pression atmosphérique. Lorsque la tension aux bornes du condensateur, et donc entre les électrodes de l'éclateur, atteint une valeur suffisamment élevée, un arc électrique se forme entre ces deux électrodes et ferme ainsi le commutateur. L'impulsion de haute tension qui arrive à la chambre de traitement a ainsi un front de montée très raide (ici $\sim 10^{-7} s$). En revanche, l'éclateur ne sera à nouveau ouvert que lorsque l'arc disparaîtra, c'est à dire quand toute l'énergie électrique sera consommée et qu'il n'y aura plus de courant électrique passant dans l'arc.

Deux générateurs différents basés sur ce mode de fonctionnement ont été utilisés dans cette partie de l'étude. Les photographies et les schémas électriques de ces deux générateurs sont représentés sur la Figure 3.2 et la Figure 3.3.

Le premier générateur a été fabriqué à l'université de Tomsk en Russie. Les condensateurs de ce générateur ont une capacité de 200 nF. La tension initiale des impulsions générées est d'environ 45 kV. Cela correspond donc, en appliquant la formule 3.1, à des impulsions de 202,5 J. Il y a une variation de l'ordre du kilovolt d'une impulsion à l'autre dû au fonctionnement de l'alimentation. En effet, avec le temps, les électrodes de l'éclateur s'oxydent, comme l'illustre la Figure 3.4. Cela a pour effet d'augmenter la tension seuil de claquage de l'éclateur. Or, contrairement aux alimentations plus récentes auxquelles on peut imposer une tension maximale, cette alimentation va charger les condensateurs sans arrêt, jusqu'à ce que le claquage se produise. Ainsi, la tension de claquage de ce générateur augmente et diminue en fonction de l'état des éclateurs. La fréquence à laquelle sont générées les impulsions est d'environ 0,5 Hz et ne peut pas être modifiée.

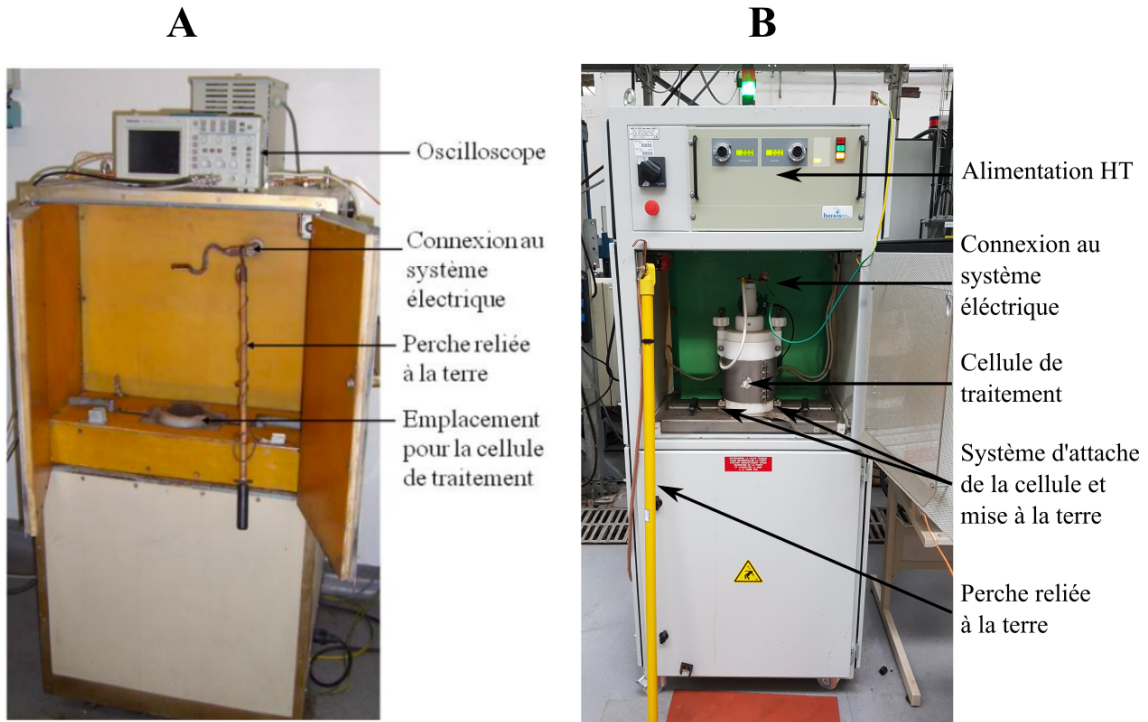


FIGURE 3.2 – Photographies des générateurs avec leurs systèmes de fixation des chambres de traitement. A) générateur de Tomsk et B) générateur Basis.

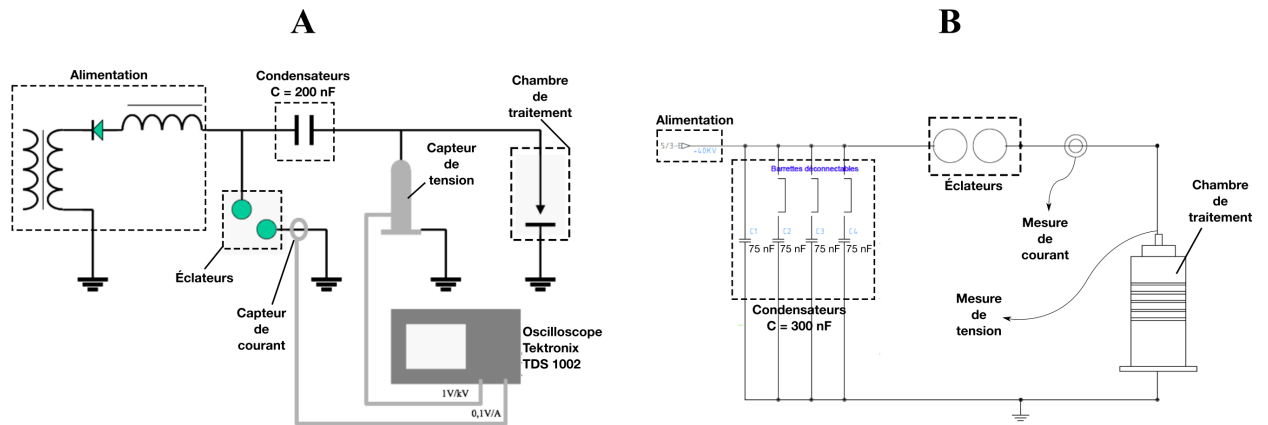


FIGURE 3.3 – Schémas de fonctionnement des générateurs d'impulsions de haute tension. A) générateur de Tomsk et B) générateur Basis.

Le second générateur a été construit en 2016 par la société Basis située à St Quentin, France. Il est équipé de 4 condensateurs de 75 nF chacun branché en pa-

rallèle (Figure 3.3). Cela correspond à une capacité totale de 300 nF. La tension de claquage des éclateurs est fixée à 40 kV, ce qui correspond à des impulsions d'une énergie de 240 J. Chacun des 4 condensateurs peut être déconnecté, ce qui permet de changer l'énergie par impulsion sans changer la tension de claquage. Par exemple, si 2 condensateurs sont branchés au lieu de 4, la capacité ainsi que l'énergie par impulsion est divisée par 2, ce qui donne des impulsions de 120 J. L'unité d'alimentation de la marque Spellman permet de fixer la tension maximale aux bornes des condensateurs et également le courant de charge des condensateurs. En changeant la valeur de ce courant, on change la vitesse à laquelle les condensateurs se chargent et donc la fréquence à laquelle les impulsions sont créées. Le courant a été choisi pour avoir une fréquence de 1 Hz, mais cette fréquence peut en théorie monter jusqu'à 10 Hz. Le fait que la tension maximum soit fixée par l'alimentation permet d'avoir une meilleure répétabilité, car la tension ne peut pas dépasser 40 kV et l'écartement des éclateurs a été réglé pour ne pas claquer à des tensions inférieures à 40 kV. En revanche, il faut très régulièrement entretenir les éclateurs. En effet, lorsque ces derniers s'oxydent (voir Figure 3.4), la tension fixée par l'alimentation (40kV) n'est plus suffisante pour provoquer le claquage. Lorsque c'est le cas, il est donc nécessaire de frotter les éclateurs avec du papier de verre ou de la toile émeri pour enlever l'oxydation. Cette procédure est acceptable dans le cadre d'une étude laboratoire, mais ne peut pas être réellement adoptée dans le cadre d'une application industrielle. Pour une application industrielle, il est possible de s'inspirer du système d'éclateurs décrit dans la partie matériel et méthodes du chapitre 2 (partie 2.2.1.2).

3.1.2.2 Chambres de traitement

Plusieurs chambres de traitement ont été utilisées. La chambre de traitement utilisée le plus fréquemment pour réaliser les essais d'extraction par DEHT est

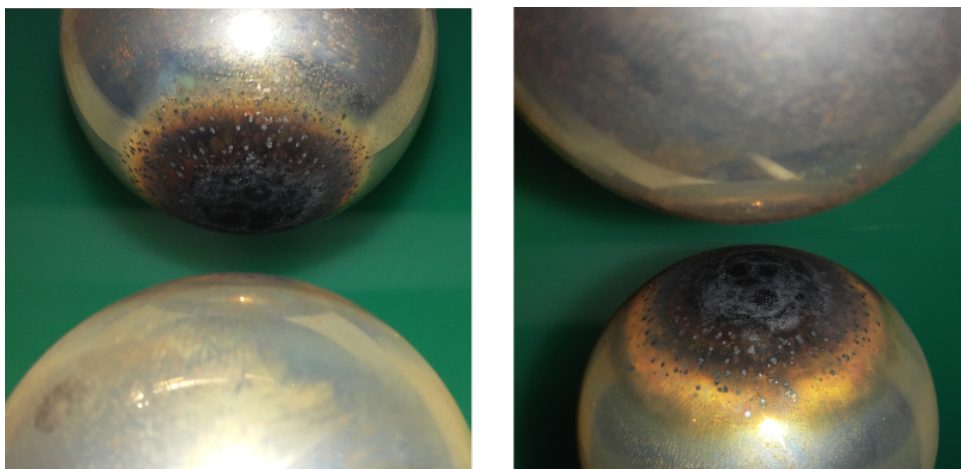


FIGURE 3.4 – Photographie des éclateurs du générateur BASIS pour illustrer leur oxydation après quelques centaines d'impulsions.

présentée sur la Figure 3.5. Elle se compose d'une cuve de plastique cylindrique (1) contenant le mélange d'eau et de matière première à traiter (2).

Un cylindre d'acier inoxydable (3) de 4,5 cm de diamètre, jouant le rôle de cathode, est situé au fond et au centre de la cuve. Il est vissé à une base en métal muni d'un pied de chaque côté. Ces pieds servent à attacher la chambre au générateur, assurant à la fois la stabilité de la chambre pendant un essai et une bonne connexion électrique à la terre.

La cuve est fermée hermétiquement par un couvercle de plastique (4). Dans le centre de ce couvercle est percé un trou taraudé de 5 cm de diamètre dans lequel est vissé le support d'anode (5), un cylindre en PTFE fileté sur toute sa longueur. Le filetage sur le support d'anode permet de régler la distance entre anode et cathode avec une assez bonne précision.

Le centre du support d'anode est lui-même percé en son centre et traversé par l'anode (6), une tige de 1 cm de diamètre en titane. Cette tige est donc d'un côté immergée dans le mélange eau – matière première, et de l'autre côté connecté à la haute tension. On parle d'anode car les impulsions de haute tension délivrées par le générateur sont de polarité positive. Le diamètre de l'anode a été choisi

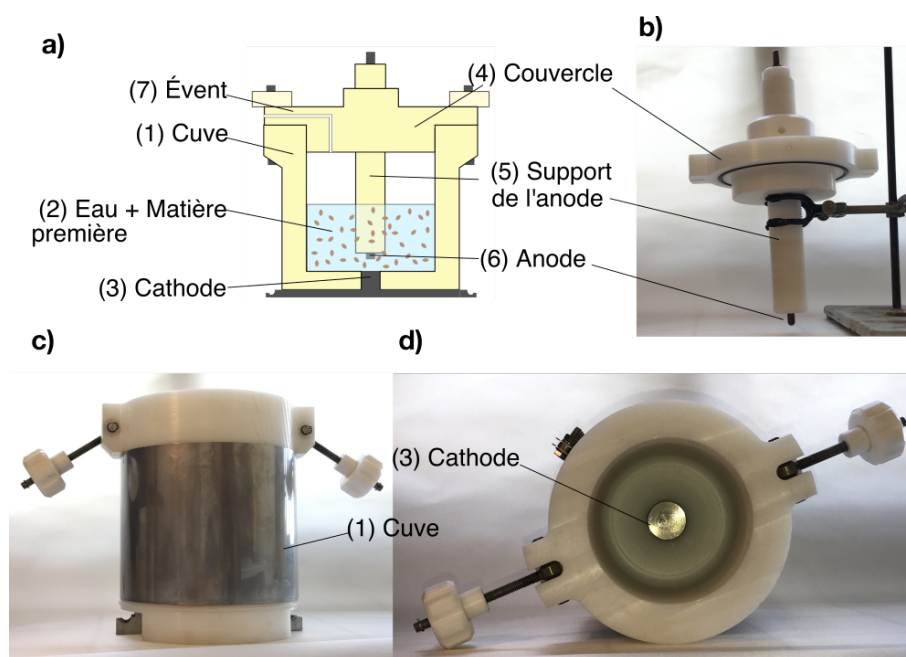


FIGURE 3.5 – **a)** Vue schématique et en coupe d’une chambre de traitement. **b)** photographie du couvercle, **c)** vue de face et **d)** vue du dessus de la cuve d’une chambre de traitement.

assez large afin d’éviter une diminution trop importante de sa taille à cause de l’érosion due aux arcs électriques. L’érosion des électrodes, et surtout du support d’électrode, est un sujet important, en particulier dans l’optique d’un passage à l’échelle industrielle, et nécessiterait une étude à part entière.

Enfin, dans le couvercle est percé un évent (7) de 5 mm de diamètre, reliant l’intérieur de la chambre à l’extérieur. Cet évent a pour fonction d’évacuer la surpression qui peut apparaître à l’intérieur d’une chambre au cours d’un traitement. En effet, sans cet évent, la pression à l’intérieur de la chambre augmente de décharge en décharge, probablement à cause de l’eau vaporisée par l’arc électrique. Toutefois, la chambre étant conçue pour supporter les pressions instantanées bien plus importantes qui apparaissent pendant un arc électrique, cette pression statique n’est pas dangereuse pour la tenue mécanique de la chambre.

Plusieurs chambres de traitement du type décrit ci-dessus ont été utilisées, prin-

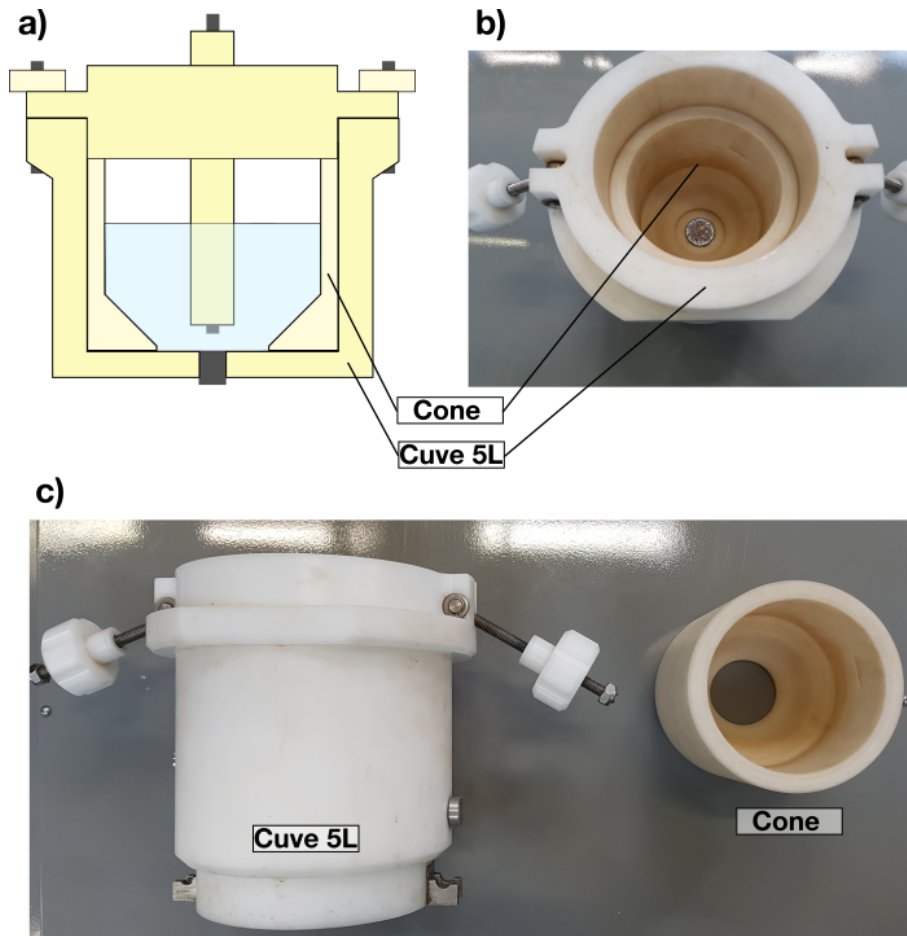


FIGURE 3.6 – a) Vue schématique et en coupe de la chambre de traitement de 5L et du cylindre à fond conique. b) et c) photographies de la chambre de traitement de 5L et du cylindre à fond conique.

cipalement afin d'avoir différents diamètres intérieurs et ainsi de traiter différents volumes. La chambre la plus couramment utilisée a un diamètre intérieur de 11 cm et peut contenir jusqu'à 1L. Une autre cellule utilisée a un diamètre intérieur de 15 cm et peut contenir jusqu'à 5L. Enfin, pour traiter de plus petits volumes, un cylindre creux en plastique, dont le fond est conique, peut être glissé à l'intérieur d'une de ces chambres (voir Figure 3.6).

3.1.2.3 Étude paramétrique

L'analyse de la littérature (chapitre 1), et l'étude des phases de claquage et de préclaquage (chapitre 2) ont permis d'identifier un certain nombre de paramètres opératoires pouvant agir sur l'efficacité du traitement. Ces paramètres sont :

- La conductivité du milieu liquide
- L'énergie par impulsion
- La distance inter-électrode
- Le nombre d'impulsions
- La géométrie de la chambre de traitement
- Le rapport liquide-solide
- Le volume traité

Pour mettre en évidence l'impact de ces paramètres, l'extraction des polyphénols des pépins de raisin par DEHT a été faite selon une procédure qui a pour objectif d'éliminer les sources d'erreur et d'avoir la meilleure répétabilité possible.

D'abord les pépins sont mélangés avec de l'eau. En effet, le traitement par DEHT ne fonctionne que si les arcs électriques se forment en milieu liquide. L'eau utilisée est toujours de l'eau distillée, dont la conductivité initiale est inférieure à $\sigma = 10 \mu S/cm$. Lorsque l'impact de la conductivité initiale a été étudié, du sel (NaCl) a été ajouté à l'eau distillée pour obtenir la conductivité souhaitée.

La quantité d'eau et de pépins utilisés pour le mélange est pesée afin de respecter un rapport massique, noté $R_{L/S}$ pour « rapport liquide/solide ». On considère que les pépins ont approximativement la même densité que le liquide, car lorsque des pépins sont immergés dans l'eau, on constate qu'à peu près la moitié flotte et que l'autre moitié coule. Ainsi, lorsque l'on mélange 400 g d'eau avec 100 g de pépins ($R_{L/S} = 4$), on considère que le volume total traité est de 500 mL.

Il a été constaté que la température initiale de l'eau avait un rôle important dans la diffusion des polyphénols. Ainsi, une attention particulière a été portée à la température initiale afin qu'elle soit toujours comprise entre 19°C et 21°C.

Les pépins que l'on utilise sont toujours couverts d'une poussière provenant de pépins broyés pendant la récolte, le séchage ou encore le stockage. Ces poussières contiennent une quantité non négligeable de polyphénols qui seront presque immédiatement diffusés dans l'eau et pourront décaler les résultats d'extraction. Il est donc important de prélever un échantillon « initial » 2 minutes après avoir mélangés les pépins et l'eau dans la chambre de traitement et en mélangeant lentement les deux phases.

On procède ensuite au traitement à proprement parler. La chambre de traitement est fermée, connectée au générateur d'impulsions et une série d'impulsions est réalisée. La distance entre les électrodes aura été réglée au préalable. Après la série d'impulsions, un échantillon est prélevé à la micropipette. L'utilisation de la micropipette évite dans un premier temps de prélever de gros débris de pépins, qui pourraient continuer à diffuser des polyphénols après le traitement. Les échantillons ainsi prélevés sont centrifugés immédiatement après le traitement et la phase liquide, ainsi séparée de la phase solide, est elle même prélevée. Les échantillons sont placés dans un réfrigérateur à 4°C en attendant de réaliser les dosages de polyphénols, qui seront fait nécessairement dans la même journée que l'extraction.

3.1.3 Analyses physico-chimiques

3.1.3.1 Mesures électriques.

Les instruments de mesure de la tension et du courant ne sont pas les mêmes sur le générateur de Tomsk et le générateur Basis.

Les instruments de mesure électriques installés dans le générateur de Tomsk sont une sonde de tension Ross VD45-8.3-A-K-A (1 :1000) et un capteur de courant Pearson 3972 (1 V pour 10 A). Le capteur de tension Ross a une bande passante de 2 MHz, ce qui ne permet pas d'avoir une excellente précision pour tous les phé-

nomènes d'une durée inférieure à 500 ns. Le capteur de courant en revanche a une bande passante de 20 MHz et possède donc une bien meilleure résolution en temps. Le capteur de tension est placé aux bornes du condensateur qui est lui-même placé juste à proximité de la chambre de traitement (voir Figure 3.3 A). Il n'y a qu'une quarantaine de centimètre de circuit (barre et tresse en cuivre + longueur de l'anode) entre la mesure de tension et l'arc.

Les instruments de mesures installés sur le générateur Basis sont une sonde de tension North Star PVM-1 (1 :10000) et un capteur Pearson 1025 (25 mV pour 1 A). La sonde North Star a une bande passante de 80 MHz tandis que le capteur Pearson a une bande passante de seulement 4 MHz. La sonde de tension n'a pas été placée au niveau des condensateurs car il y a plus d'un mètre de circuit entre le condensateur et la chambre de traitement (voir Figure 3.3 B), et la tension mesurée aux bornes du condensateur est trop différente de la tension au niveau de l'arc électrique. La sonde a donc été placée directement sur l'anode, au niveau de la connexion entre la chambre et le générateur. Les signaux de tension et de courant sont affichés sur un oscilloscope Tektronix TDS1002, ayant une bande passante de 60 MHz, et transférés vers un ordinateur pour pouvoir être enregistrés.

3.1.3.2 Consommation énergétique du traitement électrique

Un enregistrement typique de la tension et du courant d'une impulsion est représenté sur la Figure 3.7. Les impulsions générées sont sous forme d'oscillations amorties, unipolaires et de polarité positive. Notons que les streamers dits positifs (générés par une polarité positive) ont la particularité de se propager à une vitesse bien supérieure à celle des streamers négatifs. Ainsi, une polarité positive est très favorable à la formation d'arcs électriques.

Un grand nombre d'informations utiles peut être extrait des courbes obtenues grâce aux sondes de courant et de tension. Une impulsion conduisant à la formation d'un arc électrique peut se diviser en 2 phases principales visibles Figure 3.7.

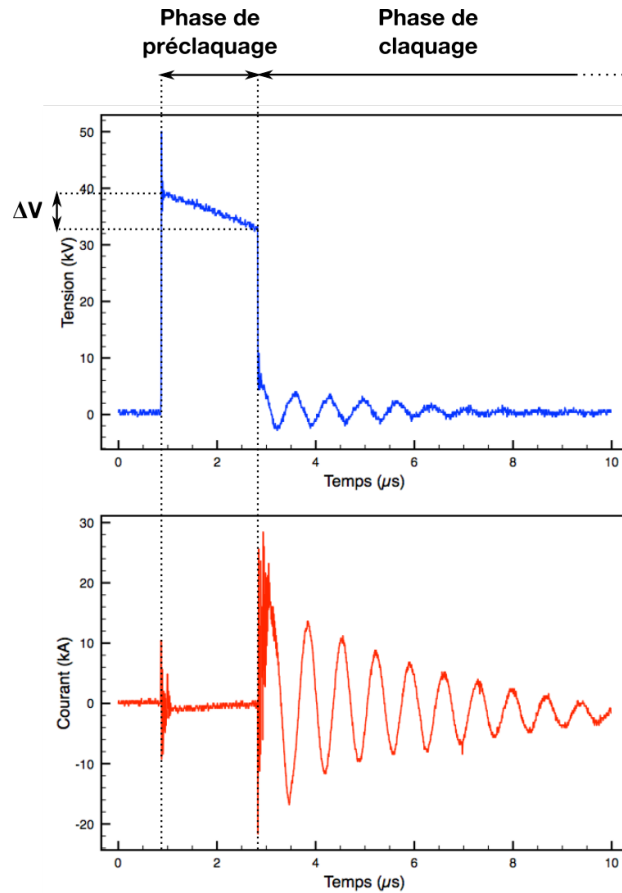


FIGURE 3.7 – Courbes de tension et de courant typiques d'une impulsion de haute tension générée par le générateur Basis (40 kV ; 300 nF) et conduisant à la formation d'un arc électrique. Sur ces courbes sont représentées les phases de préclaquage et de claquage, ainsi que la chute de tension ΔU pendant la phase de préclaquage.

Ces phases sont la phase de préclaquage, et la phase de claquage.

Phase de préclaquage

La phase de préclaquage correspond à la durée qui sépare l'arrivée de la haute tension au niveau de l'anode et le claquage électrique. Elle est facilement repérable, car le début de cette phase est caractérisé par un front de montée de tension de 0 à plusieurs kilovolts (ici 40 kV) en quelques centaines de nanosecondes (ici 180 ns). La fin de la phase de préclaquage (le claquage) est caractérisée par

une brusque chute de tension et une augmentation considérable du courant. Pendant cette phase se produit toute une série de phénomènes, détaillés dans la partie 2.1, qui conduisent à la formation de l'arc électrique. Dans l'eau et dans nos conditions d'intensité de champ électrique, ces phénomènes peuvent être résumés ainsi : l'arrivée de la haute tension au niveau de l'anode génère un fort champ électrique dans l'espace inter-électrode. Ce champ électrique a pour principal effet de mettre en mouvement les ions contenus dans le milieu liquide. Ces mouvements ioniques conduisent à l'échauffement du liquide par effet joule, mais également à des phénomènes d'électroporation (notion abordée dans la partie 1.1.2.2). Ces phénomènes sont les mêmes caractérisant les traitements par champs électriques pulsés (CEP). L'échauffement du liquide finit par créer des bulles de vapeur dans les zones où le champ électrique est le plus intense, donc dans notre cas, à proximité de l'anode. Des streamers apparaissent dans ces bulles de vapeur (donc en phase gazeuse) et se propagent vers la cathode. C'est enfin lorsque les streamers font la jonction entre les deux électrodes que se produit le claquage. Tous ces phénomènes consomment de l'énergie, ce qui se traduit par une chute de tension. Le moyen le plus simple d'évaluer l'énergie dépensée E_{PB} pendant cette phase est de mesurer la chute de tension ΔU pendant la phase de préclaquage et d'appliquer la formule suivante :

$$E_{PB} = \frac{1}{2}C * (\Delta U)^2 \quad (3.2)$$

Où C est la capacité des condensateurs (en F).

Phase de claquage

La phase dite de claquage suit immédiatement la phase de préclaquage. Elle se caractérise d'abord par une brusque chute de tension. Cette tension ne chute pas jusqu'à 0, mais jusqu'à une valeur qui dépend essentiellement de la résistance de l'arc au moment du claquage. À partir de cette valeur, la tension et le courant

commencent à osciller à une fréquence qui dépend elle de l'inductance du circuit et de la capacité des condensateurs suivant la formule suivante :

$$T = 2\pi\sqrt{LC} \quad (3.3)$$

Où T est la période des oscillations et L l'inductance totale du circuit (en H). Il est facile de déterminer l'énergie restante au moment du claquage E_B . Il suffit pour cela de soustraire l'énergie dépensée pendant la phase de préclaquage E_{PB} à l'énergie totale de l'impulsion E_{TOT} .

En revanche l'énergie E_B est différente de l'énergie dépensée effectivement dans l'arc E_{ARC} . En effet, une partie de l'énergie E_B est dépensée dans l'arc et une autre partie est dépensée dans le circuit. Cela peut se remarquer en particulier après un traitement de plusieurs centaines d'impulsions, où l'échauffement des fils électriques peut se sentir à travers les gaines hautes tensions. En première approximation, on peut considérer que l'énergie se répartie entre l'arc et le circuit suivant la formule :

$$E_{ARC} = E_B \frac{R_{ARC}}{R_{ARC} + R_C} \quad (3.4)$$

Où R_{ARC} est la résistance de l'arc et R_C est la résistance du circuit. On constate que plus la résistance de l'arc est grande devant la résistance du circuit, plus le transfert d'énergie vers l'arc est efficace (et inversement). Il est difficile de connaître avec précision toutes les valeurs de cette équation. En effet, la résistance de l'arc diminue pendant les oscillations de la phase de claquage. De plus, il y a dans le circuit, au niveau de l'éclateur, un arc électrique dont la résistance dépend du courant qui passe à travers, c'est à dire de E_B et de R_{ARC} . Une étude plus approfondie de cette phase de claquage a été réalisée dans la partie 2.2. Mais dans cette partie dédiée à l'extraction par DEHT, nous nous contenterons donc d'utiliser la formule 3.4 de manière phénoménologique : c'est à dire que l'on sait par exemple qu'à E_B constant, lorsqu'on augmente la distance entre les électrodes de la chambre de traitement, l'arc sera plus long, sa résistance R_{ARC} sera plus élevée

et donc le transfert d'énergie vers l'arc sera meilleur.

3.1.3.3 Quantification des polyphénols

Deux méthodes pour quantifier les polyphénols ont été utilisées. Il s'agit de la méthode de Folin Ciocalteu pour la détermination des polyphénols totaux et de la spectroscopie de fluorescence pour la détermination de la quantité d'un polyphénol particulier, en l'occurrence la catéchine.

Méthode Folin Ciocalteu

Cette méthode de dosage très utilisée permet de quantifier la teneur en polyphénols totaux. Elle est basée sur une réaction d'oxydo-réduction. Le réactif de Folin est constitué d'un mélange d'acide phosphotungstique et phosphomolybdique. Ce mélange est réduit en présence de phénols et produit un mélange bleu d'oxydes de tungstène et de molybdène. La coloration de ce mélange est proportionnelle à la quantité de polyphénols contenus dans la solution.

Le protocole détaillé est le suivant :

On commence par diluer 100 fois l'échantillon à analyser avec de l'eau distillée, afin d'avoir des concentrations en polyphénols de l'ordre de la dizaine de mg/L. On mélange ensuite 0,2 mL de l'échantillon ainsi dilué avec 1 mL de réactif de Folin dilué 10 fois dans de l'eau distillée. Après une homogénéisation du mélange au vortex, on ajoute 0,8 mL d'une solution de Na_2CO_3 à 7,5 %. Ce mélange est une fois de plus homogénéisé puis repose pendant 10 min dans un bain-marie à 50°C. Le mélange, qui a alors pris une couleur bleue, repose pendant 5 min pour redescendre à température ambiante. Finalement, son absorbance est mesurée à 750 nm. Le spectrophotomètre utilisé dans le cadre de cette étude est un spectromètre double faisceau VWR[®] UV-6300PC.

Une gamme étalon (Figure 3.8) a été réalisée à partir de solutions aqueuses d'acide

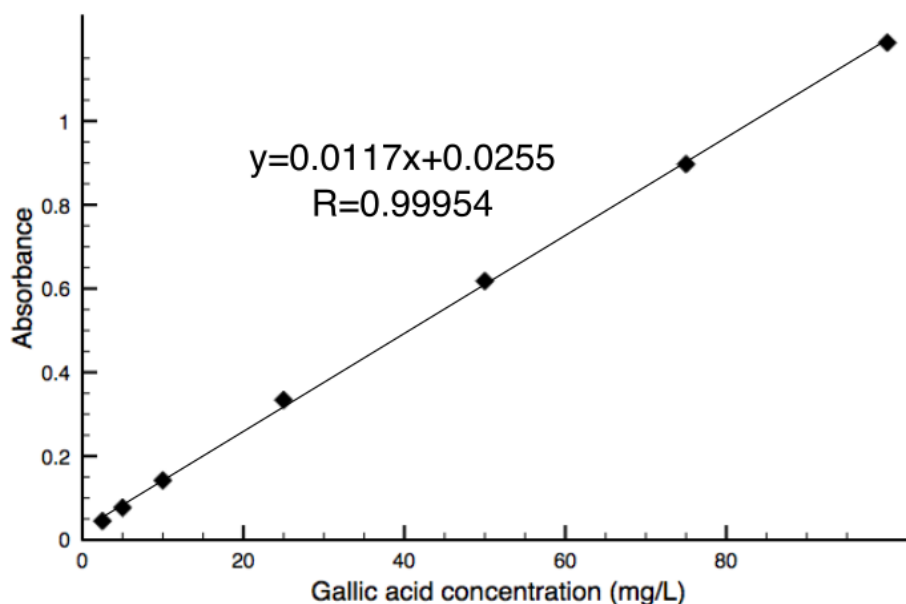


FIGURE 3.8 – Courbe d'étalonnage du réactif de Folin, donnant l'absorbance obtenue au spectrophotomètre à 750 nm en fonction de la concentration de la solution d'acide gallique.

gallique afin de pouvoir rapporter les absorbances mesurées à des quantités de polyphénols. Ces quantités sont données en grammes équivalents d'acide gallique (en anglais g GAE).

Spectroscopie de fluorescence

La spectroscopie de fluorescence permet de cibler une molécule particulière et de mesurer l'évolution de sa concentration. Le fonctionnement du spectroscope de fluorescence est différent de celui du simple spectroscope. En effet, l'échantillon est d'abord éclairé par un laser. Si la longueur d'onde est correctement choisie, la molécule que l'on souhaite mesurer est excitée par le rayonnement du laser (elle « absorbe » l'énergie du laser). Elle passe d'un état d'énergie « de base »,

dit état fondamental, à un état d'énergie excité. La durée de vie d'un état excité de la molécule étant limitée, elle finit par se désexciter en passant par des états intermédiaires d'énergie. Ce faisant, elle émet un rayonnement dont la longueur d'onde correspond à la différence d'énergie entre l'état excité initial et un des états de moindre excitation d'arrivée. C'est ce rayonnement que l'on appelle la fluorescence, et c'est cette fluorescence qui est mesurée par le spectroscope.

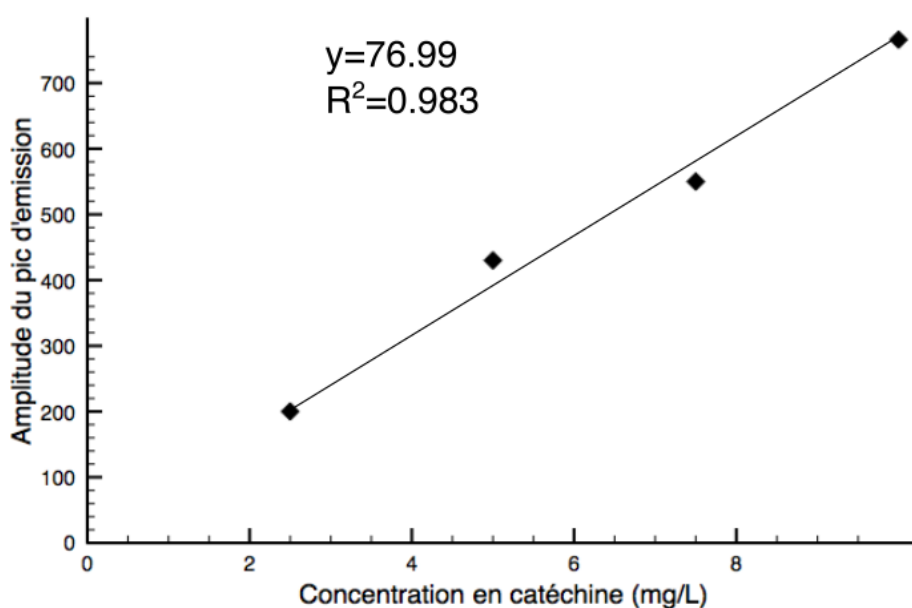


FIGURE 3.9 – Courbe d'étalonnage de la concentration en catéchine par spectroscopie de fluorescence, donnant l'amplitude du pic d'émission à 315 nm, pour une longueur d'onde d'excitation de 280 nm, en fonction de la concentration de la solution de catéchine.

Un récepteur est donc placé à 90° du faisceau laser, afin de capter le moins possible la lumière directe du laser, et de pouvoir distinguer ainsi la lumière émise par l'échantillon. Il existe plusieurs états d'excitations pour une même molécule, et on ne connaît pas à priori la ou les longueurs d'ondes du laser pouvant exciter cette molécule. Il existe de même plusieurs états intermédiaires entre l'état ex-

ité et l'état de base. On ne connaît donc pas non plus la ou les longueurs d'onde à observer en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Déterminer ces longueurs d'onde nécessiterait une étude assez longue, et il est souvent préférable de s'appuyer sur la littérature. Ainsi, pour mesurer l'évolution de la concentration en catéchine, nous avons utilisé une longueur d'onde d'excitation de 280 nm et nous avons suivi l'évolution du pic d'émission entre 313 et 315 nm, d'après les valeurs trouvées dans (Airado-Rodriguez *et al.*, 2009). L'amplitude du pic d'émission étant proportionnel à la concentration en catéchine, une courbe d'étalonnage (Figure 3.9) a pu être réalisé avec une solution d'eau distillée et de catéchine.

3.1.3.4 Mesures du peroxyde d'hydrogène généré

Les arcs électriques ont la particularité de réagir avec l'eau pour créer des espèces oxydantes, et notamment du peroxyde d'hydrogène. Deux méthodes ont été utilisées pour quantifier la quantité de H₂O₂ généré.

Kits de dosages CHEMets

Des kits de dosage de la marque CHEMets ont été utilisés pour mesurer la production de H₂O₂. Ce type de kit fournit des ampoules à vide partiellement remplies avec un réactif (thiocyanate de fer). Ce réactif s'oxyde au contact des molécules d'H₂O₂, ce qui génère une coloration rouge. Il suffit donc de casser le bout de l'ampoule à vide dans l'échantillon à tester pour qu'elle se remplisse et que l'échantillon se mélange avec le réactif. Il faut ensuite agiter l'ampoule pendant une minute pour que le mélange atteigne une couleur stable.

L'utilisateur doit ensuite comparer à l'œil nu la couleur de l'échantillon avec des solutions modèles fournies par le fabricant et classées par ordre de concentration en H₂O₂. Deux gammes de solution de comparaisons ont été fournies : une allant

de 0 à 0,8 mg/L par pas de 0,1 mg/L, et une autre allant de 1 à 10 mg/L par pas de 1 mg/L. La détermination de la teneur en H_2O_2 est donc laissée à l'appréciation subjective de l'utilisateur. Cela ne pose pas trop de problème lorsque l'échantillon à tester ne présente pas une coloration initiale trop importante. En revanche, lorsque l'échantillon est déjà teinté, comme c'est le cas par exemple lorsqu'on extrait des polyphénols de pépins de raisin, il devient impossible de se servir des solutions de comparaison. Ainsi, le taux d' H_2O_2 généré par DEHT n'a été mesuré que dans des solutions modèles composées d'eau distillée et de chlorure de sodium.

Colorimétrie par réactif de Allen

Cette méthode, proposée en 1952 par [Allen et al. \(1952\)](#), repose sur l'oxydation de l'ion iodure par le peroxyde d'hydrogène, qui produit un pic d'absorption à 350 nm proportionnel à la concentration en H_2O_2 .

Deux réactifs sont utilisés. Le premier réactif est une solution de phtalate acide de potassium de 20 g/L. Le second réactif est une solution de Molybdate d'ammonium à 1% (20 mL/L), d'hydroxyde de sodium (2 g/L) et d'iodure de potassium (66 g/L). Pour finir, on mélange les deux réactifs à part égales, et on mélange 0,3 mL de l'échantillon avec 1,5 mL du réactif. En respectant ces proportions, on peut calculer C_{HP} la concentration en H_2O_2 en mg/L à partir de A , l'absorption à 350 nm :

$$C_{HP} = 1,36 * A \quad (3.5)$$

3.1.3.5 Mesures de la conductivité électrique

La conductivité a été mesurée au début de l'étude avec un conductimètre portable Consort C5010. La linéarité de ce conductimètre a été testé et comparé avec un conductimètre portable de la marque PCE-PHD1, en augmentant par incrément

ments réguliers la concentration en sel (NaCl) dans une solution d'eau distillée. La conductivité a été mesurée en même temps par les deux conductimètres. Le résultat de ce test est montré Figure 3.1 - 10. On voit bien que la courbe obtenue avec le conductimètre consort n'est pas linéaire, contrairement à celle obtenue avec le conductimètre PCE. Dans ce cas, utiliser le conductimètre Consort peut induire une erreur importante, notamment pour les hautes conductivités. Pour cette raison, les mesures de conductivité présentées dans cette étude ont toutes été réalisées avec le conductimètre de la marque PCE.

Les conductivités dépendent significativement de la température de la solution. Dans cette étude, les valeurs de conductivité ne sont pas les valeurs de conductivité absolue, mais la valeur ramenée à 20 °C.

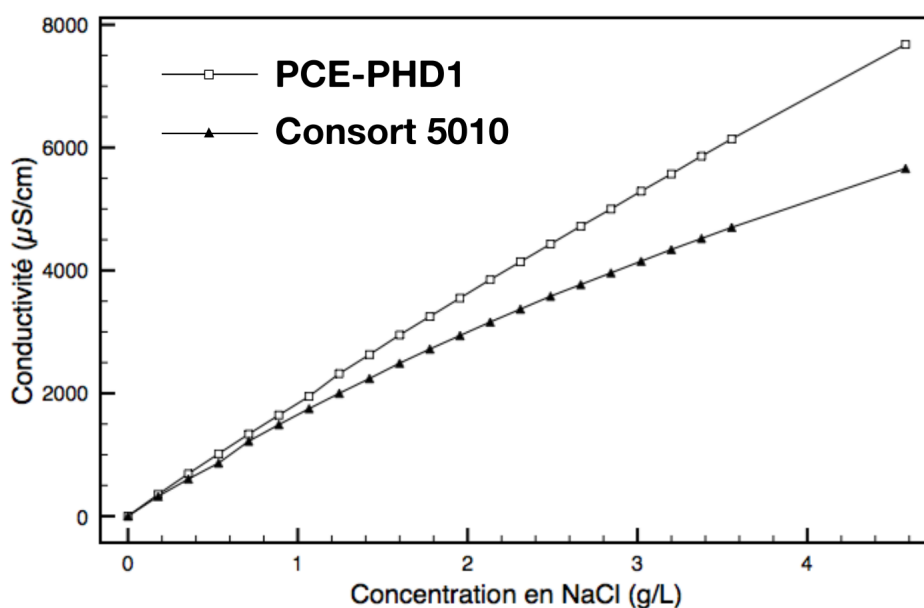


FIGURE 3.10 – Mesure de la conductivité électrique de solutions d'eau distillée à différentes concentrations en NaCl. La conductivité mesurée par un conductimètre consort C5010 est comparée avec celle mesurée par un conductimètre PCE-PHD1.

3.1.3.6 Calcul de l'indice de perméabilisation Z

L'indice de perméabilisation se calcule à partir des mesures de conductivité électrique. Cet indice permet de quantifier le degré d'endommagement cellulaire causé par le traitement. Cet indice repose simplement sur le fait que le milieu intracellulaire est riche en ions, et que plus les cellules sont endommagées, plus ces ions seront libérés dans le milieu extracellulaire, et donc plus la solution sera conductrice. L'indice lui-même se calcule grâce à la formule suivante (Lebovka *et al.*, 2008) :

$$Z = \frac{\sigma - \sigma_i}{\sigma_d - \sigma_i} \quad (3.6)$$

Avec σ la conductivité de la solution mesurée après le traitement, σ_i la conductivité initiale du mélange eau-matière première avant le traitement et σ_d la conductivité supposée maximale du produit. Cette conductivité « maximum » est obtenue après avoir traitée la matière première avec une méthode dont on connaît l'efficacité. Dans notre cas, les pépins sont broyés avec un moulin électrique. 50 g de pépins ont été broyés pendant 15 s par un moulin de 150 W. Le produit obtenu est une poudre fine, qui est ensuite mélangée avec 200 mL d'eau distillée pour avoir un rapport liquide/solide $R_{L/S} = 4$. La suspension est agitée pendant 10 min et est maintenue à 30°C.

3.1.3.7 Calcul de l'indice d'extraction des polyphénols

Une extraction par DEHT se fait nécessairement en milieu aqueux. Un tel traitement peut prendre, en fonction du nombre d'impulsions, entre quelques minutes et quelques dizaines de minutes. Afin de décorrélérer l'effet du traitement par DEHT d'une simple diffusion liquide-solide sur l'extraction des polyphénols, on se sert d'un indice d'extraction des polyphénols, que l'on notera Z_P .

Cet indice doit permettre de comparer différents résultats d'extraction par DEHT entre eux, et d'évaluer l'efficacité du procédé DEHT en le comparant avec le procédé de broyage et la diffusion seule (sans prétraitement préalable). Pour le calcul

de cet indice, deux types d'extraction de contrôle différents ont été réalisés. Cela est illustré sur la Figure 3.11.

Dans un premier cas, des pépins intacts ont été mélangés avec de l'eau distillée

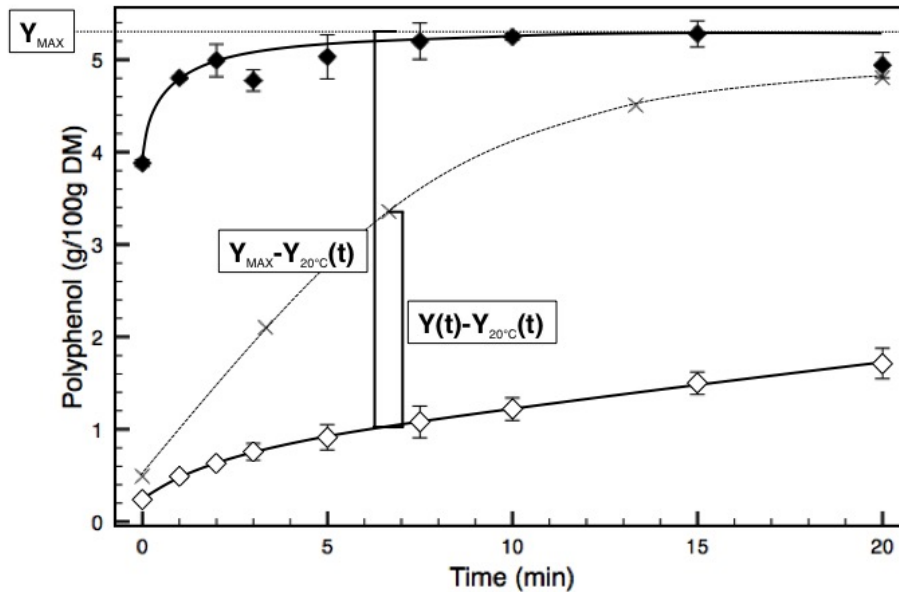


FIGURE 3.11 – Illustration du calcul de l'indice d'extraction des polyphénols, représentant la quantité de polyphénols extraits en fonction du temps pour : extraction solide liquide de pépins broyés dans de l'eau distillée à 40°C (losanges noirs) extraction solide liquide de pépins intacts dans de l'eau distillée à 20°C (losanges blancs), et extraction par DEHT pour 0 - 50 - 100 - 200 et 300 impulsions (croix). $R_{L/S} = 4$.

à température ambiante, en respectant un certain rapport liquide/solide. Le mélange a ensuite été remué avec un agitateur magnétique à 650 tours par minutes et des échantillons ont été prélevés à certains temps donnés. Cela nous renseigne sur la quantité de polyphénols extraite par simple diffusion liquide-solide sans l'intervention d'un quelconque autre traitement.

Dans un second cas, les pépins ont été broyés de la même façon que pour le calcul

de l'indice de perméabilisation. Ils ont ensuite été mélangés avec de l'eau distillée à 40°C. Cette température a été choisie car c'est la température maximale obtenue après un traitement DEHT de 300 impulsions dans des conditions favorisant l'augmentation de la température (voir partie 3.3). Une fois de plus, le mélange a été remué avec un agitateur magnétique dans les mêmes conditions que précédemment et des échantillons prélevés dans les mêmes intervalles de temps. Le calcul de l'indice d'extraction des polyphénols se fait donc ainsi :

$$Z_p = \frac{Y(t) - Y_{20^\circ\text{C}}(t)}{Y_{MAX} - Y_{20^\circ\text{C}}(t)} \quad (3.7)$$

Avec $Y(t)$ la teneur en polyphénols totaux obtenue par DEHT à un temps t , $Y_{20^\circ\text{C}}(t)$ la teneur en polyphénols totaux obtenue par simple diffusion (extraction contrôle) à partir de pépins intacts au même temps t , et Y_{MAX} étant la teneur en polyphénols totaux maximum obtenue après broyage des pépins, quelque soit le temps de diffusion.

Ainsi, l'indice Z_p est censé varier entre 0 et 1, le zéro étant un minimum à priori et la valeur 1 étant un "maximum" obtenu par broyage puis diffusion dans de l'eau distillée à 40°C.

3.1.4 Simulation numérique

Des simulations numériques du champ électrostatique ont été réalisées. Le logiciel utilisé dans cette étude est QuickfieldTM professional 6.0. Ce logiciel permet de construire une géométrie en 2D, d'entrer certaines caractéristiques des matériaux comme la permittivité et la conductivité, d'imposer des valeurs de potentiel électrique sur certaines frontières et ainsi de visualiser le champ électrique généré par la géométrie ainsi créée.

Les chambres de traitement utilisées dans cette étude étant cylindriques, nous avons construit notre géométrie avec l'axe de symétrie de notre chambre qui se trouve le long de l'anode. Cela permet d'intégrer en 3D certaines valeurs comme

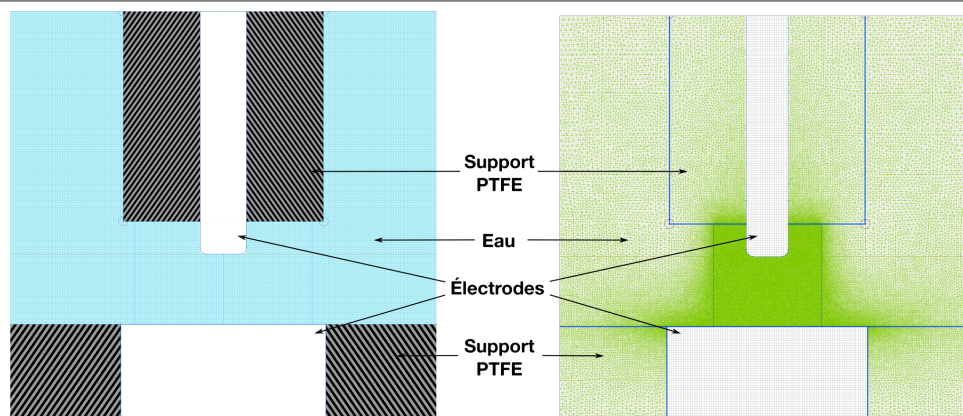


FIGURE 3.12 – Géométrie de l'espace inter-électrode et maillage utilisé pour la simulation numérique du champ électrostatique avec le logiciel Quickfield.

le courant électrique à travers une surface.

La Figure 3.12 montre un exemple géométrie de l'espace inter-électrodes. L'anode est une tige arrondie de 10 mm de diamètre, avec un potentiel de 40 kV fixé à ses frontières. La cathode est un cylindre de 45 mm de diamètre, avec un potentiel de 0 V fixé à ses frontières. Le maillage est réalisé automatiquement par le logiciel, en fonction de la géométrie et des conditions imposées aux limites.

3.1.5 Analyse statistiques

Chaque essai d'extraction a été répété entre 3 et 4 fois, en fonction de la répétabilité et de l'importance du résultat. Les moyennes et écarts-types des données ont été calculés. Les barres d'erreur sur les figures correspondent à ces écarts-types. Certaines données sont calculées à partir des courbes de tension et de courant, comme par exemple la durée de la phase préclaquage, ou l'énergie dépensée pendant cette phase. Dans ce cas de figure, on calcule dans un premier temps la moyenne de ces valeurs sur toutes les impulsions enregistrées pendant un traitement. On répète l'opération sur plusieurs répétitions du traitement considéré, puis on fait la moyenne des écarts-types ainsi obtenus.

3.2. OPTIMISATION DE L'EXTRACTION DES POLYPHÉNOLS PAR DEHT : ÉTUDE DES PARAMÈTRES LIÉS AU PRODUIT.

Comme il est particulièrement fastidieux de mesurer la valeur de la durée de pré-claquage, ou de la chute de tension pendant cette phase, pour des centaines d'impulsions, un programme informatique a été codé pour réaliser cette tâche automatiquement. Ce programme, écrit en langage PERL, lit les valeurs de tension et de courant dans l'ordre chronologique et reconnaît automatiquement le début et la fin de la phase de pré-claquage. Le début de cette phase est particulièrement facile à repérer. Il suffit pour cela de « trigger » (arrêter le programme au moment voulu) sur la montée en tension qui caractérise l'arrivée de l'impulsion. Pour ce qui est de repérer le moment du claquage, la méthode la plus simple est cette fois de « trigger » sur l'augmentation de courant caractéristique du claquage. Toutefois, sur le générateur de Basis, la mesure de courant est particulièrement sensible aux parasites électromagnétiques ce qui peut perturber le fonctionnement du programme. De plus, l'enregistrement du courant est facultatif. Nous avons donc réécrit le programme pour repérer le claquage grâce à la dérivée de la tension, qui présente un pic négatif au moment du claquage. Cela est plus délicat mais un réglage fin des paramètres permet d'atteindre un taux de réussite du programme de plus de 90%. Les cas de figure où le programme n'a pas pu fonctionner correctement sont repérés par le programme pour permettre de mesurer manuellement les valeurs qui nous intéressent.

3.2 Optimisation de l'extraction des polyphénols par DEHT : étude des paramètres liés au produit.

L'article « A parametric study of high voltage electrical discharges in water for polyphenol extraction from grape seeds : impact of treatment duration, liquid media conductivity and liquid to solid ratio » a été soumis au journal Food Research International en 2017. Ce travail a été réalisé sous la direction de Nadia Boussetta, avec la participation de Wael Koubaa et Camille Piebac.

3.2.1 Résumé de l'article

Cette étude a pour objectif d'optimiser les paramètres d'extraction des polyphénols à partir des pépins de raisin par DEHT, et également de comprendre l'effet de ces paramètres sur le procédé. Une étude paramétrique a donc été réalisée en laboratoire sur l'impact du nombre d'impulsion, du rapport liquide – solide $R_{L/S}$, et de la conductivité du milieu. En effet, l'étude de la littérature, ainsi que les résultats de la partie 2.1 montrent que la conductivité du liquide a un impact particulièrement important sur l'initiation des décharges.

Des essais d'extractions de polyphénols ont donc été faits en suivant la méthode exposée partie 3.1.2.3, avec le générateur de Tomsk (cf. partie 3.1.2.1) et une cellule de traitement de 1L (diamètre intérieur = 8cm). Les rendements en polyphénols ont été mesurés grâce à la méthode de Folin (cf. partie 3.1.3.3).

Pour aider à comprendre l'impact des paramètres étudiés sur l'efficacité du traitement, les essais ont été également menés sur des solutions modèle d'eau distillée, à laquelle du NaCl a été ajouté pour obtenir différentes conductivités.

Des mesures de tension et de courant ont également été réalisées, à la fois pendant les essais d'extraction et pendant les essais sur les solutions modèles. Cela a permis d'interpréter les résultats notamment de calculer les durées des phases de préclaquage, ainsi que l'énergie dépensée pendant cette phase.

Effet du nombre d'impulsions :

Pour étudier l'effet du nombre d'impulsions, des extractions par DEHT ont été réalisées sur des mélanges de 50 g de pépins et 200 mL d'eau distillée. Des échantillons de la phase liquide ont été extraits après 50, 100, 200, 400 et 800 impulsions. On a pu observer (figure 3) que la concentration en polyphénols augmente avec le nombre d'impulsion jusqu'à 100 impulsions. À 100 impulsions, un maximum est atteint aux alentours de 3,5 g/100g MS. Lorsque l'on augmente le nombre d'im-

pulsion au delà de 100, la concentration diminue et se stabilise à environ 70% de la valeur maximale. Le même phénomène a déjà été observé par [Boussetta et al. \(2012\)](#). Un traitement DEHT identique à celui employé pour l'extraction des polyphénols a été effectué sur 250 mL d'eau distillée, sans pépin de raisin. Cette fois, les concentrations en peroxyde d'hydrogène ont été mesurées grâce aux kits de dosage CHEMets (cf. 3.1.3.4). On a pu observer que les concentrations en H₂O₂ augmentent avec le nombre d'impulsions, passant d'environ 3,5 mg/L pour 100 impulsions à 14 mg/L pour 800 impulsions. Ainsi, on peut supposer que la diminution en polyphénols que l'on observe au delà de 100 impulsions peut être attribuée à l'oxydation des polyphénols par les espèces oxydantes générées par la décharge.

Effet de la conductivité du liquide sur la phase de préclaquage :

L'effet de la conductivité du liquide a d'abord été étudié sur des solutions modèles d'eau et de NaCl. Comme dans la partie 2.1, il a été observé que la conductivité avait un impact significatif sur la phase de préclaquage. En effet, comme on peut le voir figure 5, la durée de cette phase de préclaquage augmente avec la conductivité. Cette phase passe de 7 μ s en moyenne pour une conductivité σ inférieure à 10 μ S/cm, à une vingtaine de μ s pour $\sigma = 3000$ μ S/cm. Or c'est l'effet opposé qui a été observé dans la partie 2.1, où augmenter la conductivité a eu pour effet de diminuer très significativement la durée de la phase de préclaquage. Cette différence s'explique par la chute de tension pendant la phase de préclaquage, sera discutée plus en détails partie 3.2.3.

Il a été observé que la présence de pépins dans l'espace inter-électrodes change radicalement les conditions d'apparition de l'arc électrique. En effet, on observe figure 5 que la durée de la phase de préclaquage en présence de pépins ($R_{L/S}=4$) ne dure que quelques centaines de ns, pour de l'eau distillée comme pour de l'eau

salée à $8000 \mu\text{S}/\text{cm}$. La présence de pépins dans l'espace inter-électrode facilite donc énormément la formation de l'arc électrique.

L'hypothèse suivante a été proposée : l'initiation des streamers en milieu aqueux serait accélérée à cause de la présence de poches d'airs à l'intérieur des pépins de raisin séchés. On peut voir en effet une telle poche d'air Figure 1. Une simulation numérique Quickfield du champ électrostatique a été effectuée, en reprenant la géométrie de la cellule et des électrodes, et en introduisant un pépin entre les électrodes (voir figure 9). Le pépin est modélisé comme une sphère de bois de 2 mm de diamètre contenant une couche d'air. Quand une tension de 45 kV est appliquée entre les électrodes, le champ électrique obtenu à l'intérieur de cette couche d'air est d'environ 20 MV/m. Le champ de claquage de l'air étant de 3,6 MV/m, cette hypothèse est donc vraisemblable.

Effet de la conductivité du liquide sur l'extraction :

On peut voir figure 6 que les rendements en polyphénols extraits augmentent légèrement entre $\sigma = 10 \mu\text{S}/\text{cm}$ et $\sigma = 1000 \mu\text{S}/\text{cm}$, puis diminuent significativement en passant de $\sigma = 1000 \mu\text{S}/\text{cm}$ à $\sigma = 8000 \mu\text{S}/\text{cm}$.

On a pu voir qu'en présence de pépins de raisin, la durée de la phase de préclaquage ne change presque pas. Néanmoins, l'énergie dépensée pendant la phase de préclaquage augmente avec la conductivité, comme on peut le voir figure 6. On a vu partie 2.2 que les phénomènes générés par l'arc électrique (onde de choc et bulle de vapeur) dépendent directement de l'énergie disponible au moment du claquage. Ainsi, on peut s'attendre à ce que l'énergie dépensée pendant la phase de préclaquage impacte négativement les rendements en polyphénols. On peut observer que la différence d'énergie n'est pas significative entre $\sigma = 0$ et $\sigma = 1000 \mu\text{S}/\text{cm}$, ce qui peut expliquer qu'il n'y ait pas de diminution du rendement. En revanche, entre $\sigma = 1000$ et $\sigma = 8000 \mu\text{S}/\text{cm}$, l'énergie de préclaquage augmente

3.2. OPTIMISATION DE L'EXTRACTION DES POLYPHÉNOLS PAR DEHT : ÉTUDE DES PARAMÈTRES LIÉS AU PRODUIT.

de 5, 6 kJ/kg à 13, 7 kJ/kg, ce qui pourrait expliquer la diminution du rendement.

Effet du rapport liquide/solide sur l'extraction :

Quatre rapports liquide/solide ($R_{L/S}$) différents ont été testés dans cette étude : 2, 4, 8 et 16, pour une masse totale fixe de 250 g. On peut voir figure 7 que les rendements de polyphénols (en g/100g de matière sèche) augmentent très significativement avec $R_{L/S}$, et cela malgré une augmentation de la durée et de l'énergie dépensée pendant la phase de préclaquage. Cela peut s'expliquer par la diminution de la concentration en polyphénols en g/L quand $R_{L/S}$ augmente, ce qui augmenterait la diffusion entre le milieu intracellulaire et le liquide.

Finalement, il a été observé que la durée de préclaquage augmente pendant le traitement (figure 8) et que cette augmentation est d'autant plus importante que $R_{L/S}$ est grand. Cela s'explique simplement par le fait que s'il n'y a pas de pépin intact à proximité de l'anode, les conditions redeviennent semblables à une solution modèle sans pépins de raisin, et la durée de la phase de préclaquage devient beaucoup plus longue.

3.2.2 Article : A parametric study of high voltage electrical discharges in water for polyphenol extraction from grape seeds : impact of treatment duration, liquid media conductivity and liquid to solid ratio

A Parametric Study of High Voltage Electrical Discharge in Water for Polyphenol Extraction from Grape Seeds: Impact of Treatment Duration, Liquid Media Conductivity and Liquid to Solid Ratio

P. Adda^{1,2}, W. Koubaa¹, C. Piebac¹, N. Boussetta¹, N. Grimi, E. Vorobiev¹

¹University of technology of Compiègne,
Integrated Transformation of Renewable Matter Laboratory (TIMR)
Compiègne (France)

O. Lesaint²

²Univ. Grenoble Alpes, CNRS ,Grenoble INP, G2Elab
F-38000 Grenoble, France

Abstract

This paper presents a parametric study of high voltage electrical discharge (HVED) in water for polyphenols extraction from grape seeds. The impact of HVED treatment duration, liquid media conductivity, and liquid to solid mass ratio is investigated. Polyphenols yields, temperature, conductivity, current and voltage profiles were measured and analyzed. Numerical simulations were performed to model the electric field and explain several results. Collected data provide insights for the optimization of the extraction process using HVED, but also about the discharge process and related physical phenomena. Electrical measurements in water alone show that at high conductivity, more electrical energy is dissipated by Joule effect during the pre-breakdown phase, resulting in less energy available for the breakdown phase. Conversely, the presence of grape seeds has a positive impact on the discharge process, by facilitating the inception of the electric arc, hence minimizing energy losses. An improvement of polyphenol yields (~15%) has been observed when NaCl is added to the water, but these yields decrease when the media's initial conductivity exceed 1000 μ S/cm (~30% yield loss between 1000 and 8000 μ S/cm). It has also been observed that the yields in g/100g of dry matter increase when the liquid/solid mass ratio increases, resulting in this paper in a ~70% polyphenol yield rise between a L/S ratio of 2 and a L/S ratio of 16.

Keywords — extraction; optimization; electrical discharge; polyphenol; grape seeds.

1. Introduction

Extraction of biomolecules of interest from agro-industry by-products is a major issue for food-related waste treatment. Grape is one of the world's largest fruit crops with a world annual production of 67 million tons ("FAOSTAT," 2013) and grape industry produces very large quantities of waste by-products, which are basically grape pomace. Grape pomace, and especially grape seeds, are well known to contain polyphenols, which are sought by pharmaceutical and

cosmetic industry for their antioxidant property (Scalbert, Manach, Morand, Rémésy, & Jiménez, 2005). Most widely used methods for biomolecule extraction are based on solid-liquid extraction techniques, which require the use of organic solvents, like alcohols in the case of polyphenols extraction from grape seeds (Pinelo, Rubilar, Jerez, Sineiro, & Núñez, 2005). Still, these techniques are polluting and rather slow, and there is a need for new innovative and unconventional extraction techniques.

Among the innovative biomolecule extraction technologies, high voltage electrical discharges (HVED) process has shown interesting results on grape seeds. Indeed, according to former studies, this technology is very efficient in terms of biomolecule recovery, low energy cost and reducing

3.2. OPTIMISATION DE L'EXTRACTION DES POLYPHÉNOLS PAR DEHT : ÉTUDE DES PARAMÈTRES LIÉS AU PRODUIT.

ecological impact for dry raw materials like seeds compared to other extraction techniques like pulsed electric fields or solvent extraction (Boussetta, Lanoisellé, Bedel-Cloutour, & Vorobiev, 2009; Boussetta, Lesaint, & Vorobiev, 2013). However, little studies have focused on this technology in the process-engineering field, because of the complexity of the physical phenomena related to electrical discharges in aqueous media, which are not fully understood yet. Indeed, some safety standards linked to the use of high voltages up to 40 kV have to be respected. For example, the high voltage generator and the treatment cells have to be concealed in a Faraday cage equipped with the adequate security devices. The treatment cell must also be able to withstand the transient high pressure.

HVED extraction proceeds through the fragmentation of the raw material (Boussetta et al., 2012). The raw material is placed in a liquid (usually water), and electric discharges are performed inside the liquid. How the raw material is fragmented by the HVED is still unclear, since there exists a number of phenomena induced by a discharge in a liquid medium that could lead to this fragmentation. The term "electric discharge" refers here to the whole process leading to the formation of an electric arc. Before the formation of the electric arc, there is a phenomenon called streamer, which refers to the formation and propagation of a plasma channel (ionized gas) between the two electrodes (Clements, Sato, & Davis, 1987). When the streamer bridges the two electrodes, the plasma channel turns into an electric arc. The channel temperature then raises to thousands of degrees, and the pressure to thousands of bars in nanoseconds, leading to the formation of a powerful shock wave inside the liquid medium (Touya, 2003). Microcavitation shortly follows this shock wave in the surrounding liquid (after some μs), and the high pressure channel expands to eventually form a bubble that gets its maximum diameter within milliseconds (Boussetta et al., 2013). Afterwards, the collapse of this bubble also induces a second shock wave (Leighton, 1994). All the phenomena listed above can contribute to the fragmentation of the raw material immersed in the liquid medium. The respective role of each phenomenon is not yet totally clear. In addition, an electrical discharge in a liquid also generates a powerful light emission in the V-UV range (Locke, Sato, Sunka, Hoffmann, & Chang, 2006), as well as highly reactive chemical by-products such as hydrogen peroxide and hydroxyl radicals (Azrague et al., 2005).

The work presented here is a parametric study performed in order to adapt the HVED process for polyphenol yield polyphenols extraction from grape seeds on an industrial scale. This study also allows us to obtain a better insight into the physical phenomena involved in HVED.

2. Materials and methods

2.1. Raw materials

Industrial grape pomace of *Vitis vinifera* var. Pinot Meunier from Epernay (France) was obtained as the residue of pressed grapes. Grape seeds were then separated from grape pomace.

Grape seeds were industrially dried in a hot air dryer with a residence time of 15–20 min and then collected for analysis. The dry matter content of dried seeds was $93 \pm 1\%$. A typical dried grape seed is presented in figure 1-a. Cutting the seeds showed the presence of holes (air pockets) inside the seed.

2.2. HVED experimental device

The experimental apparatus used for this study is presented on figure 1b. A high voltage pulse generator (Tomsk Polytechnic University, Russia) based on a capacitor discharge delivered $U_0 = 45$ kV pulses (~ 200 J energy per shot), once every 2 s ($f = 0.5$ Hz). The delivered energy can be calculated using the equation:

$$E_{tot} = 0.5 * C * U_0^2 \quad (1)$$

Where E_{tot} is the total electrical energy delivered by the generator, C is the capacitance of the generator ($2 * 10^{-7}$ F) and U_0 is the initial voltage ($45 * 10^3$ V). The shape and duration of the voltage pulse depends on the current flowing in the treatment chamber, and hence on several parameters such as the nature of the medium between the electrodes, and the shape and distance of electrodes.

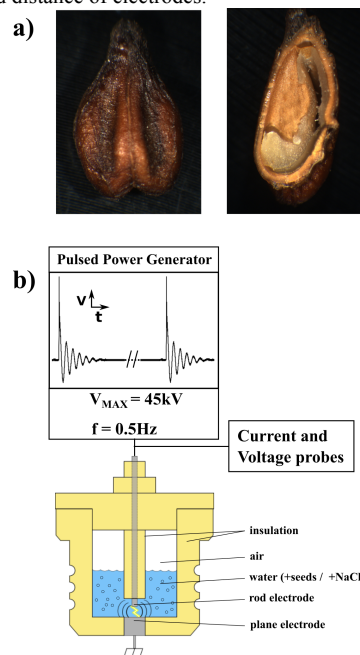


Figure 1. a) Close-up views of a dried grape seed, whole and cut in half. b) Experimental setup for HVED treatment.

In our experiments, the pulse duration ranged approximately from 10 μs to 50 μs . Electrical pulses were applied to a 1 L cylindrical treatment chamber (PTFE, inner diameter = 8 cm) containing the electrodes and the raw materials. The electrodes geometry was rod to plane. The rod electrode connected to high voltage was made up from a titanium cylinder with 1 cm diameter, and a stainless steel cylinder

with a 3.5 cm diameter constituted the grounded plane electrode. During experiments, the rod electrode was progressively eroded by discharges, and eventually gets an irregular shape. The diameter of the rod was purposely quite large in order to avoid any significant reduction in length during a typical experiment. However, HVED will tend to wear the sharp edges of new rods, with a square-cut initial shape. Their extremity will become somewhat hemispheric after a few hundreds of discharges. Before the erosion, sharp edges on the rod locally reinforce the electric field strength and facilitate the discharge formation. However, the results presented here were obtained with eroded electrodes. The gap between the two electrodes has been set initially to 5 mm. A high voltage probe (ROSS VD45, 2 MHz) and a current probe (Pearson 3972, 20 MHz) allowed us to record electrical profiles of pulses during the treatment. Using the current and voltage profiles, it was possible to calculate the electrical energy using formula (2).

$$E = \int U(t) * i(t) * dt \quad (2)$$

Where E is the electrical energy (J), $U(t)$ is the applied voltage (V), i is the current (A), t is the time (s).

2.3. Extraction experiments

The parametric study provided in this paper aims at investigating the impact of treatment duration, liquid media conductivity and liquid/solid mass ratio on the energy efficiency of polyphenols extraction from grape seeds. Therefore, all the other parameters (initial applied voltage, total energy per pulse, gap distance, discharges frequency, cell dimension and treated volume) have been fixed.

The treated volume has been fixed to 250 mL, which correspond to a water height of 5 cm allowing getting both electrodes completely immersed.

To study the impact of treatment duration, 50, 100, 200, 400 and 800 successive electrical pulses were applied to model solutions: 250 mL distilled water, and mixtures of 200 mL distilled water and 50 g grape seeds. Model solutions of distilled water were used to measure the amount of H_2O_2 generated by electrical discharges, while the mixture of water and grape seeds were used to measure polyphenols yield for the different treatment durations. The conductivity of distilled water was less than 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$, and the conductivity of the water-grape seeds mixture varied from a few hundred of $\mu\text{S}/\text{cm}$ before the treatment to a few thousand of $\mu\text{S}/\text{cm}$ after the treatment.

To study the impact of conductivity and liquid/solid ratio, the number of successive pulses was set to 100 since preliminary studies dealing with treatment duration showed the existence of an extraction optimum around 100 pulses.

To study the impact of the liquid media's conductivity, 100 successive pulses were applied to model solutions of 250 mL distilled water, and mixtures of 200 mL distilled water plus 50 g grape seeds, in which were added different amounts of sodium chloride. Sodium chloride concentrations were adjusted in order to obtain initial conductivities σ_i of ~ 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (distilled water), 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 6000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ and 8000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

To study the impact of the liquid/solid mass ratio, 100 successive pulses were applied to mixtures of distilled water and grape seeds with different liquid/solid ratios R ($R = 2, 4, 8$ and 16). The total treated mass (250 g) was kept constant while the grape seed mass was varied between 83.3 g ($R = 2$) and 14.7 g ($R = 16$).

During experiments, polyphenols yield measurements were made together with the recording of current and voltage.

2.4. Thermal energy estimation

The thermal energy released during the HVED treatment is estimated by measuring the solution temperature before and after the treatment using a K-type thermocouple. Neglecting thermal exchanges with the test chamber (heat loss = 4-6% of delivered energy for 100 pulses) and with the air above the liquid, a lower bound of the thermal energy delivered to the solution could simply be estimated by using the formula:

$$E_{TH} = m * C_V * \Delta T \quad (3)$$

Where m is the mass of treated product, $C_V = 4.186$ kJ/(kg*K) is the specific heat capacity of water and ΔT is the temperature raise during the treatment.

2.5. Total polyphenols content

The extracted polyphenols were measured using the Folin-Ciocalteu method. The measured solutions were filtered and centrifuged immediately after the electrical treatment. 0.2 ml of diluted extract and 1 ml of Folin-Ciocalteu reagent (Sigma-Aldrich, France) (diluted 1:10 with water) were mixed. 0.8 ml of sodium carbonate Na_2CO_3 (75 g/L) (VWR, France) was then added. The sample was incubated for 10 min at 50 °C and then cooled at room temperature. The absorbance was measured at 750 nm with a UV/vis spectrophotometer (Libra S32, Biochrom, France). Gallic acid (Sigma-Aldrich, France) was used for the calibration curve. The results are expressed as g GAE (Gallic Acid Equivalent) per 100 g of dry matter (here, dried grape seeds).

2.6. Hydrogen peroxide content

Hydrogen peroxide (H_2O_2) concentrations were measured using an analysis kit (Chemets No. K-5510). Vacuum self-filling ampoules containing the reagent (Ferric Thiocyanate) were completed with the solution. A chemical reaction between Ferric Thiocyanate and hydrogen peroxide produces a red coloration. The color of the obtained ampoules is then compared to a set of calibrated vials provided by the manufacturer. Results were expressed as mg/L. These measurements were only done in distilled water, since the brownish color of water-grape seeds mixture after treatment makes this analysis impossible.

3.2. OPTIMISATION DE L'EXTRACTION DES POLYPHÉNOLS PAR DEHT : ÉTUDE DES PARAMÈTRES LIÉS AU PRODUIT.

2.7. Cell disintegration index (Z) evaluation

The Z index is a factor manifesting the level of cellular damage of the treated product. It is calculated using the electrical conductivity of the solution. Formula (4) is used to calculate Z.

$$Z = (\sigma - \sigma_i) / (\sigma_d - \sigma_i) \quad (3)$$

Where Z is the cell disintegration index. The difference between the electrical conductivity at the end of the treatment (σ) and at the beginning of the treatment (σ_i) gives the amount of ionic compounds released from the intra-cellular medium. This difference is then weighted by a supposed maximal value of the conductivity (σ_d), here measured after grinding the mixture of water and grape seeds. The results are thus quoted on a scale ranging from 0 to 1.

The liquid medium's temperature influences its conductivity. However, the conductivity probes used in this study are also equipped of a thermometer and the conductimeters automatically calculates the conductivity at 20 °C. It is this conductivity that is presented in this study.

2.8. Statistical analysis.

Each experiment was repeated 4 times. Polyphenols yield and H₂O₂ concentration data quoted in this paper were mean values over the 4 experiments, and the error bars correspond to the standard deviation.

The electrical data (energy, pulse duration...) for each treatment corresponded to the mean value over the 100 consecutive pulses constitutive of the treatment. Since each experiment was repeated 4 times, the values quoted in this paper are the average of the 4 mean values. The error bars correspond to the mean value of the 4 standard deviations of the 100 pulses, except for figure 6 where they simply correspond to the standard deviation of the average energies over the 4 treatments.

3. Results and discussion

3.1. Typical electrical measurements.

Figure 2 represents a typical current and voltage recording. The whole discharge phenomenon can be separated into two phases, a pre-breakdown phase, and a breakdown phase. The pre-breakdown phase is located between the initial voltage rise and its abrupt drop when the electric arc appears, producing a steep increase of the current. During the following breakdown phase, the gap is nearly short-circuited by the electric arc and a huge current (larger than 10 kA) flows. During this phase, damped oscillations of current and voltage are observed. They are explained by the inductance L and resistance R of the circuit in series with the arc plasma channel, and the capacitor C of the power supply. Altogether, this creates a classical RLC resonant electrical circuit, which resonance frequency depends on L and C, and damping on R.

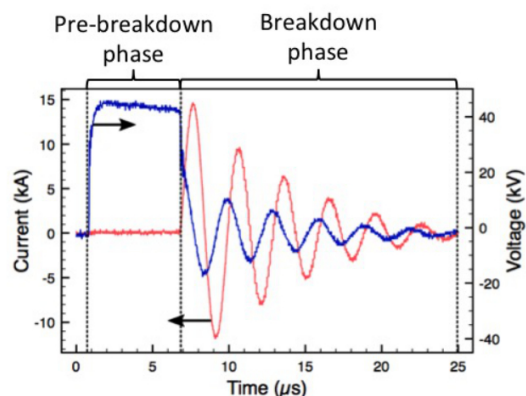


Figure 2. Typical voltage and current recordings for a single electrical discharge in water ($\sigma_i=500 \mu\text{S/cm}$).

The very distinct features of these two phases allow us to recognise and separate them automatically using a computer program. Therefore, it becomes possible to process hundreds of current and voltage curves, and to study the impact of several parameters (conductivity, liquid/solid ratio) on the pre-breakdown and breakdown energies.

3.2. Effect of HVED pulse number

Figure 3 shows the polyphenols yield, the hydrogen peroxide concentration and the Z index for different number of electrical pulses (50-800). The hydrogen peroxide results have been obtained for experiments performed in distilled water. An optimum in polyphenols yield can be seen for 100 pulses. Before 100 pulses, the polyphenols yield increases rapidly. After 100 pulses, the polyphenols yield reduces and then stabilizes around 69% of the optimum value. This figure shows also a generation of hydrogen peroxide that increases with the increasing number of pulses. The concentration is of 3.5 mg/L for 100 pulses and of 14 mg/L for 800 pulses. Figure 3b shows an exponential increase of the Z index, which tends to stabilize at around 0.8.

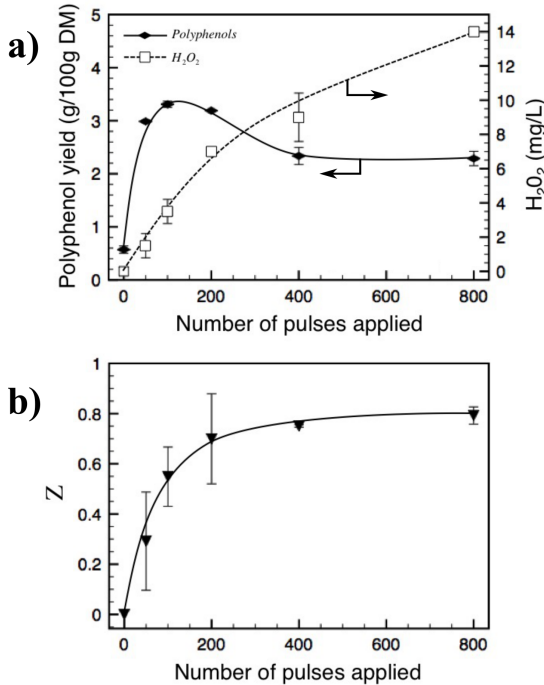


Figure 3. a) Polyphenols yield in g/100g DM (full line) H₂O₂ concentration in mg/L (dashed line) and b) cellular damage factor Z as a function of the number of successive pulses applied. Polyphenols yields and Z have been obtained from a mixture of 200 mL distilled water and 50g grape seeds, while H₂O₂ concentrations have been obtained from 250 mL distilled water.

The Z index curve proves that the observed decrease in polyphenol yield is not shared by other ionic compound yields. This tends to show that the decrease observed in polyphenol yields applies only to polyphenols and is probably related to their antioxidant nature. The polyphenols yield curve is typical for electrical discharge extraction processes: a similar tendency was observed in previous studies (Boussetta et al., 2012). The reasons of the decrease at large pulse number are still unclear. Yet, oxidizing agents produced by discharges (such as hydrogen peroxide) could react with polyphenols, which are antioxidants. Therefore, an optimum balance should be found between polyphenols yield and polyphenols decay in order to maximize the process efficiency.

3.3. Effect of the solvent electrical conductivity.

Figure 4 presents the accumulated pre-breakdown energy over 100 pulses, calculated by using current and voltage recordings in a model solution of distilled water and NaCl, as a function of initial conductivity σ_i . The accumulated energy is referred to the liquid mass (kJ/kg). This figure also shows the thermal energy calculated by using temperature measurements, for the same model solutions. This figure shows that the pre-breakdown energy increases up to 60 kJ/kg at 3000 μ S/cm. As

compared to the total energy delivered by the generator (88 kJ/kg), this corresponds to 68 % energy dissipated during the pre-breakdown phase. Correspondingly, the remaining energy available for the breakdown phase decreases down to 28 kJ/kg at 3000 μ S/cm.

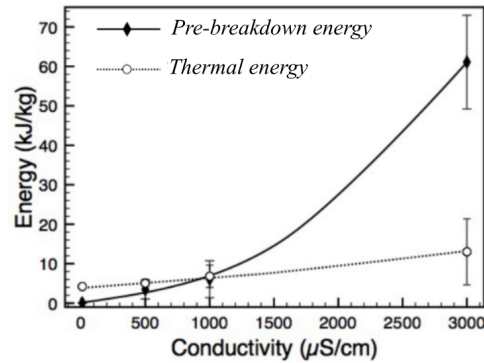


Figure 4. Pre-breakdown phase accumulated energy (full dots, full line) and calculated thermal energy in kJ/kg, as a function of the liquid initial conductivity σ_i : 10 μ S/cm, 500 μ S/cm, 1000 μ S/cm, and 3000 μ S/cm. (250 mL distilled water + NaCl; 100 pulses)

The estimated thermal energy increases slightly with conductivity (i.e. 2,5 K in temperature raise for distilled water against 6 K for $\sigma_i = 8000 \mu$ S/cm). The maximum temperature reached after 100 pulses was $\approx 23^\circ\text{C}$ for an initial temperature of approximately 17°C . The thermal energy is similar to the pre-breakdown energy at low conductivity, and much lower at high conductivity. This shows that the observed temperature raise at low conductivity is due to both energy dissipation during pre-breakdown and breakdown phases. Conversely, at high conductivity the energy dissipated during the pre-breakdown phase alone can explain the temperature rise. Indeed, during the pre-breakdown phase, the energy is consumed mainly through electrical conduction and Joule dissipation, as with pulsed electric fields treatments.

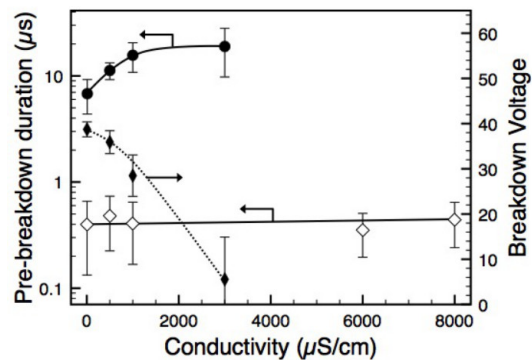


Figure 5. Average pre-breakdown duration and breakdown voltage over 100 pulses, for 200mL water and 50g grape seed mixture (empty diamonds) and for 250mL water and 50g grape seed mixture (full dots and full diamonds), as a function of the liquid initial conductivity σ_i : 10 μ S/cm, 500 μ S/cm, 1000 μ S/cm and 3000 μ S/cm for

3.2. OPTIMISATION DE L'EXTRACTION DES POLYPHÉNOLS PAR DEHT : ÉTUDE DES PARAMÈTRES LIÉS AU PRODUIT.

water, and in addition 6000 $\mu\text{S/cm}$ and 8000 $\mu\text{S/cm}$ for grape seeds-water mixture.

Figure 5 shows the pre-breakdown duration for a model solution of water and NaCl and for a mixture of water, NaCl and grape seeds, as a function of solvent conductivity σ_i . The figure also shows the instantaneous voltage measured when breakdown occurs (breakdown voltage U_b). Since the applied voltage drops during the pre-breakdown phase due to the capacitor discharge (figure 2), the breakdown voltage U_b is lower than the maximum applied voltage at the beginning of the pulse. Without grape seeds, the pre-breakdown duration increases with the conductivity, from 7 μs up to about 18 μs with 3000 $\mu\text{S/cm}$, while the breakdown voltage U_b shows a large decrease from 40 kV down to 6 kV at 3000 $\mu\text{S/cm}$. With increasing conductivity, the larger current flowing during the pre-breakdown phase induces a faster capacitor discharge (formula 4), correlated to an increase of dissipated energy (figure 4), and in turn to a decrease of U_b . At low conductivity (e.g. 500 $\mu\text{S/cm}$), breakdown occurred at every shot. At 3000 $\mu\text{S/cm}$, the transition to the arc regime (breakdown) did not occur for all shots, because of the large voltage drop. At higher conductivity (≥ 6000 $\mu\text{S/cm}$) the transition to breakdown was not any more observed (i.e. the capacitor was totally discharged during the pre-breakdown phase). It must be noted that the breakdown voltage could not be correctly measured in presence of grape seeds due to the often very short pre-breakdown duration (i.e. hundreds of nanoseconds) and is therefore not displayed in figure 5. Indeed, during the first nanoseconds of the high voltage pulse, a lot of electrical perturbations and oscillations are seen on voltage measurements, and the pre-breakdown duration is so short that the breakdown very often occurs during these perturbations. Hence, only the voltage of the few discharges with a long enough pre-breakdown duration could have been measured.

In water, pre-breakdown phenomena leading to the electric arc in such conditions can be described as follows (Adda et al., 2016). The liquid is first heated by Joule effect in the high electric field regions (close to the high voltage electrode). Then vapor bubbles appear, followed by localized electrical discharges (called "partial discharges") occurring within the vapor. At high voltage, ionized vapor bubbles eventually transform into propagating channels called "streamers". The electric arc (breakdown) occurs when streamers bridge the gap. The duration of the whole pre-breakdown process (liquid heating + bubble growth + partial discharge inception + streamer propagation) considerably depends on water conductivity and applied voltage. At constant voltage, a decrease of time delay to streamer formation versus conductivity was observed (Adda et al., 2016). The opposite tendency is observed here (figure 5), but this effect is due to the large voltage drop occurring during the pre-breakdown phase when conductivity is increased. A large voltage drop will also contribute to slow down streamer propagation, eventually inducing its complete stopping (Dang, 2010). This explains why breakdown not anymore occurred at high conductivity.

With grape seeds, a very different behavior is observed: the pre-breakdown duration is much shorter (300-400 ns), and independent on the liquid conductivity. Correlated to the short time delay, the voltage drop during the pre-breakdown phase is much reduced, and the breakdown voltage U_b remains close to the maximum applied voltage (in cases with $\sigma_i = 8000$ $\mu\text{S/cm}$ and long pre-breakdown durations, typically 2 kV voltage drops are observed). With grape seeds, the visualization of light spots around seeds was previously obtained at fields above 40 kV/cm (i.e. at lower field compared to the present investigations), and attributed to localized "partial discharges" in air pockets occurring either at the seed surface, or within seeds (Boussetta et al., 2013). This constitutes another type of pre-breakdown process, that does not requires heating and boiling the liquid prior to partial discharge inception. It is thus clear that the presence of seeds can greatly favor the initiation of an electric arc, as compared to the case of water alone. Partial discharges can immediately occur, hence reducing the duration of the pre-breakdown phase and the energy consumption, since heating and evaporating the liquid are not any more required. Correlated to the shorter duration, the voltage drop is also reduced, which in turn favors the streamer propagation and transition to breakdown.

Figure 6 shows the energy spent during the pre-breakdown phase in kJ/kg and the polyphenols yield as a function of conductivity for a mixture of water, grape seeds and NaCl. Correlated to the shorter pre-breakdown delay (figure 5), the energy dissipated during pre-breakdown is logically much reduced as compared to water alone. At 3000 $\mu\text{S/cm}$, this energy represents 8 % of the total energy, as compared to 68% in the liquid without seeds. There is still a significant increase in pre-breakdown energy with increasing conductivity, going from 5.6 kJ/kg at 1000 $\mu\text{S/cm}$ to 13.7 kJ/kg at 8000 $\mu\text{S/cm}$.

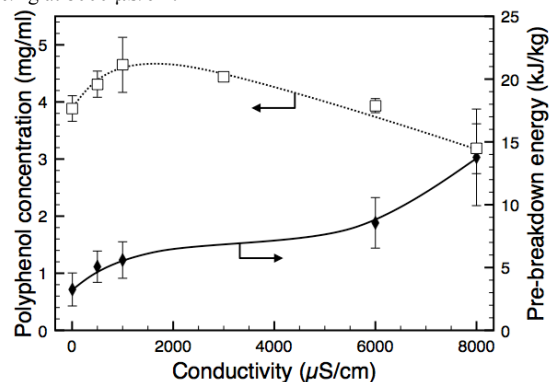


Figure 6. Pre-breakdown phase accumulated energy in kJ/kg (full dots) and polyphenols yield in mg/ml (empty dots) as a function of the liquid conductivity: 20 $\mu\text{S/cm}$, 300 $\mu\text{S/cm}$, 1000 $\mu\text{S/cm}$, 3000 $\mu\text{S/cm}$ and 6000 $\mu\text{S/cm}$. (200 mL distilled water + 50g grape seeds + NaCl mixture; 100 pulses)

When conductivity is increased from 10 to 1000 $\mu\text{S/cm}$, we first see a moderate increase in polyphenol yield (+ 15%),

while the pre-breakdown energy shows only a minor increase from 3 to 7% of the total energy. This can be explained since the addition of NaCl helps the yield of polyphenols, as showed in (Zieslin & Abolitz, 1994). At higher conductivity, the polyphenol yield decreases, while the pre-breakdown energy increases up to 17,2 % of the total energy at $\sigma_f = 8000 \mu\text{S/cm}$. This tends to show that the polyphenols extraction is rather correlated to the remaining energy available for the breakdown phase (this remaining energy slightly decreases when conductivity increases). This is rather logical, since mechanical effects (i.e. shock wave emission, cavity growth and collapse) are correlated to the electric arc process, rather than to pre-breakdown phenomena. Previous work (Touya, 2003) showed that the breakdown energy has a direct influence on the shock wave pressure. Moreover, Boussetta & al. (Boussetta et al., 2013) have studied extraction of polyphenols from grape seeds using only the pre-breakdown phase (streamer phase) and pre-breakdown + breakdown phase separately. It was clearly shown in this study that the extraction due to the pre-breakdown phase is marginal compared to the extraction due to the breakdown phase. However, the fact that a wide variation of the initial conductivity σ_f (from 20 to 8000 $\mu\text{S/cm}$) only has a limited influence on the process efficiency is not very surprising. The influence of conductivity is observed mainly during the pre-breakdown phase, which duration remains very short when grape seeds are present.

Altogether, these elements tend to show that:

- The pre-breakdown phase duration, and then the energy loss during that phase, needs to be minimized to optimize the process efficiency;
- Although the initial liquid conductivity has a limited impact on the process efficiency with grape seeds, an optimum value however exists for polyphenols yield optimization (e.g. around 1000 $\mu\text{S/cm}$ in the example of figure 6);
- The comparison with data obtained without grape seeds is not totally sound, since pre-breakdown processes appear rather different in both cases. The presence of seeds is very favorable for a rapid and efficient triggering of electric arcs.

3.4. Liquid/solid mass ratio.

Figure 7 shows the average pre-breakdown energy and duration (fig. 7a), and the polyphenols yield (fig. 7b) as a function of the liquid/solid mass ratio R . The pre-breakdown energy increases with increasing liquid/solid ratio, but it remains at low values (2 to 8 % from the total energy). Consequently, a rather low variation of the remaining breakdown energy results from variations of the ratio R . The pre-breakdown duration shows larger variations, from 0.2 to 1.8 μs . The scatter of measurements is small at $R = 2$ (large quantity of seeds), and becomes rather large at $R = 16$. This can be understood considering that at low R a large quantity of seeds is present between electrodes, producing a high probability of fast breakdown inception by seeds. At high

values of R , seeds are much more dispersed in the liquid, and the probability of inception due to a seed located between electrodes is smaller. At $R = 16$, the pre-breakdown duration randomly varies between 0.5 μs (a value typical for inception by a seed, see figure 5), and up to 3 μs (a value typical for inception in water alone).

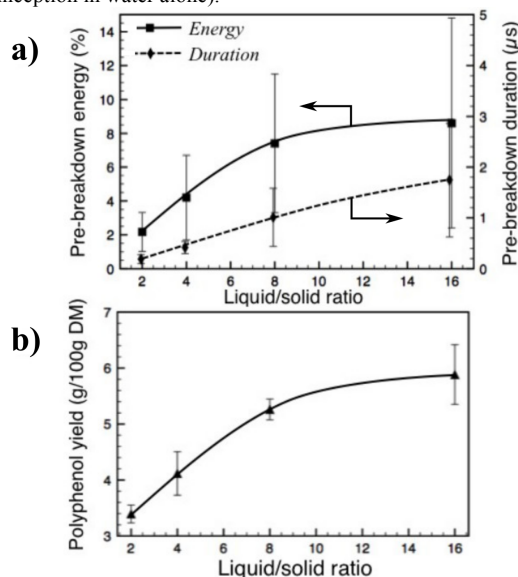


Figure 7. a) Average pre-breakdown duration (dashed lines) and pre-breakdown energy (full line; in % of total electrical energy), and b) polyphenols yield (in g/100 g DM) as a function of liquid/solid mass ratio. (distilled water and grape seeds, liquid/solid ratios: 2, 4, 8 and 16; 100 pulses)

The polyphenols yield increases with increasing liquid/solid ratio. At first sight, this result might seem contradictory since a longer pre-breakdown phase would have a negative effect on the polyphenols yield. However, as explained above the variation of breakdown energy remains low when R is changed. When R is increased, the larger liquid fraction also markedly changes the diffusion conditions of polyphenols from grape seeds to the liquid. The lower polyphenols concentration in the liquid that will occur at high R will understandably enhance the diffusion from seeds to the liquid, and hence increase the polyphenols yield. Another tentative explanation for this tendency may involve the acoustic energy delivered by the electric arc, which is allegedly responsible of the raw matter fragmentation. With less solid in the mixture, there is accordingly more acoustic energy available per gram of solid. A higher concentration of seeds (constituted of soft matter) should also induce a larger diffusion and attenuation of propagating shock waves. Therefore the HVED treatment should be more effective for the remaining solid fraction when R is increased. When R is changed, this phenomenon has a greater effect on the polyphenols yield than the small reduction of breakdown energy.

3.2. OPTIMISATION DE L'EXTRACTION DES POLYPHÉNOLS PAR DEHT : ÉTUDE DES PARAMÈTRES LIÉS AU PRODUIT.

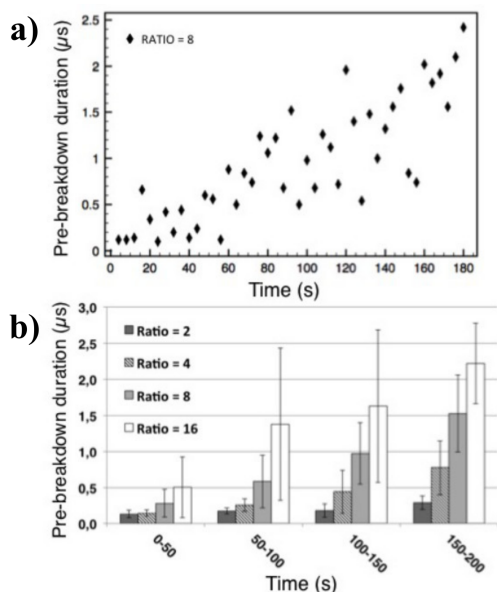


Figure 8. a) Pre-breakdown delay for each pulse during a single treatment, for a liquid/solid mass ratio of 8, as a function of time. b) Evolution of pre-breakdown delays (in μs) during a treatment for different liquid/solid mass ratios as a function of time (Liquid: distilled water, solid: grape seeds, liquid/solid ratios: 2, 4, 8 and 16; 100 pulses)

Figure 8-a shows an example of pre-breakdown duration measured for all pulses during a treatment with a liquid/solid ratio of 8, as a function of time. The pre-breakdown duration increases on average over time during the treatment. At the beginning, values ($< 0.5 \mu\text{s}$) are typical for breakdown inception due to seeds, and they increase afterward up to $2.5 \mu\text{s}$. This can be understood since during an extraction experiment grape seeds become more and more finely dispersed: the situation progressively changes from an inhomogeneous stacking of seeds, toward a more and more liquid-like homogeneous structure. Pre-breakdown duration is logically longer in a homogeneous liquid phase, compared to a very inhomogeneous stacking of seeds containing air pockets. Figure 8-b shows the evolution of the pre-breakdown duration during a treatment for 4 different liquid/solid ratios, as a function of time. In all situations the duration increases versus time. Logically, longer durations are measured at high ratio R , corresponding to larger liquid fraction. In these experiments, the pre-breakdown duration provides in-situ and real time information about the on-going fragmentation of seeds.

3.5. Numerical simulation

Numerical simulations of the electric field have been performed in order to better understand the effect of grape seeds in the inter-electrode gap. The treatment chamber

geometry has been implemented in the QuickfieldTM software, in a DC conduction simulation (figure 9a). The conductivity of water is set to $500 \mu\text{S/cm}$, the inter-electrode gap is set 5 mm and a 40 kV voltage is applied to the anode. It was observed that dried grape seeds very often contain air pockets, as shown on figure 1. Hence, the grape seed is modelled here as a 2 mm diameter wood sphere containing a thin air layer (0.1 mm thickness) as shown on figure 9-b.

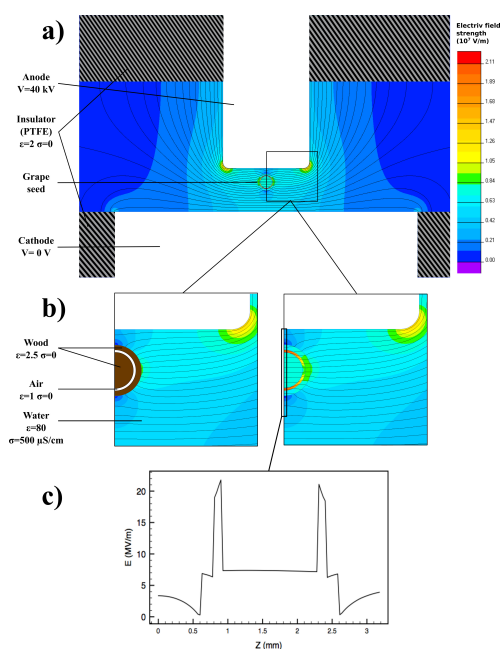


FIGURE 9. Numerical simulation of the electric field in the inter-electrode region with a grape seed located 0.5 mm in front of the anode, immersed in $500 \mu\text{S/cm}$ water (QuickfieldTM Professional 6.0). A potential of 40kV is applied to the anode and 0V on the cathode. a) Complete simulation geometry. b) Close up on the anode region with a grape seed modeled as a wood sphere containing an air layer. The left picture underlines the geometry while the right picture shows the electric field strength. The grape seed has a 2mm diameter. The dielectric constant of the wood is set to $\epsilon=2.5$. c) Value of the electric field strength along the symmetry axis of the simulation, going through the grape seed.

The dielectric constant of wood has been set to $\zeta = 2.5$, which is a typical value for dry wood at room temperature (Torgovnikov, 1993). Figure 9 shows the simulated geometry and electric field strength with a grape seed located 0.5 mm from the anode. Without grape seed the highest electric field strength, and hence the preferred location for streamer inception, occurs at the edges of the anode. With a grape seed, the electric field strength is strongly enhanced in the air layer, and exceeds 20 MV/m. Considering a typical dielectric strength of air around 3 MV/m, it is quite clear that discharges will immediately occur in the air. This explains the briefness of the pre-breakdown phase when grape seeds are present, and the observation of light spots (due to discharges in air) on

grape seeds in water exposed to fields above 4 MV/m (Boussetta et al., 2013).

When the wood becomes progressively impregnated with water, its dielectric constant increases, and may reach much higher values (up to $\zeta = 30$). Simulations show that in this situation, the electric field strength in the air layer is even more enhanced. Therefore, the simulation example given here gives only the lower value for the electric field strength in the air layer.

4. Conclusions

The results of this parametric study lead to a better understanding of the extraction of biomolecules from grape seeds by high voltage electrical discharge in water. The study shows that the discharge phenomena can be separated into two phases, a pre-breakdown and a breakdown phase. The extraction is mainly related to the energy spent during the breakdown phase, that produces mechanical effects via emitted shockwaves and cavitation process. It is thus desirable to minimize the pre-breakdown phase in order to optimize the extraction. The energy spent during the pre-breakdown phase is correlated to its duration, and this duration is more than 10 times shorter when grape seeds are present in the inter-electrode gap, as compared to water alone. An increase in conductivity induces a large increase of the energy lost during the pre-breakdown phase in water alone. This energy loss remains however much lower with grape seeds (typically less than 10% of total energy), and water conductivity has consequently a moderate influence on the polyphenols yield. The study also shows that the pre-breakdown phase duration increases throughout the treatment, probably due to grape seeds fragmentation. This feature is enhanced at high liquid/solid mass ratio. The pre-breakdown duration can be measured during the treatment, and provide a real-time information on the on-going treatment.

If the treatment is applied for a too long time, the polyphenols yield eventually decreases, probably because of the influence of oxidizing agents (e.g. H_2O_2) produced by discharges. The maximum yield is obtained after an optimal electrical pulses number (e.g. around 100 pulses in our experimental conditions).

This study provides some insights into the complexity of phenomena involved in biomolecule extraction using electrical discharges. There is still a lot of “grey area” concerning the physical processes involved in the electrical arc in water, and the influence of various parameters on this phenomenon. Furthermore, the processes leading to the extraction in the presence of seeds also need to be clarified. A better understanding of the different phenomena and parameters is thus needed for the optimization and scaling up of this process.

Acknowledgements

This work was supported by the “Haut de France” region and by the European Regional Development Fund (ERDF).

References

- Adda, P., Lesaint, O., Boussetta, N., Vorobiev, E. (2016). Observation et modélisation de l'initiation de bulles de vapeur et de streamers dans l'eau, pour des impulsions longues. *Proc. of the 10th meeting Of the Fr. Soc. Of Electrostatics, SFE 2016, Poitiers (France), August 19-21*, ISBN 978-2-9505432-7-1
- Azrague, K., Bonnefille, E., Pradines, V., Pimienta, V., Oliveros, E., Maurette, M.-T., & Benoit-Marquié, F. (2005). Hydrogen peroxide evolution during V-UV photolysis of water. *Photochemical & Photobiological Sciences: Official Journal of the European Photochemistry Association and the European Society for Photobiology*, 4(5), 406–408. <http://doi.org/10.1039/b500162e>
- Boussetta, N., Lanoisellé, J. L., Bedel-Cloutour, C., & Vorobiev, E. (2009). Extraction of soluble matter from grape pomace by high voltage electrical discharges for polyphenol recovery: Effect of sulphur dioxide and thermal treatments. *Journal of Food Engineering*, 95(1), 192–198. <http://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.04.030>
- Boussetta, N., Lesaint, O., & Vorobiev, E. (2013). A study of mechanisms involved during the extraction of polyphenols from grape seeds by pulsed electrical discharges. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 19, 124–132. <http://doi.org/10.1016/j.ifset.2013.03.007>
- Boussetta, N., Vorobiev, E., Reess, T., De Ferron, A., Pecaistaing, L., Ruscassié, R., & Lanoisellé, J. L. (2012). Scale-up of high voltage electrical discharges for polyphenols extraction from grape pomace: Effect of the dynamic shock waves. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 16, 129–136. <http://doi.org/10.1016/j.ifset.2012.05.004>
- Clements, J. S., Sato, M., & Davis, R. H. (1987). Preliminary Investigation of Prebreakdown Phenomena and Chemical Reactions Using a Pulsed High-Voltage Discharge in Water. *IEEE Transactions on Industry Applications*, IA-23(2). <http://doi.org/10.1109/TIA.1987.4504897>
- Dang, H. (2010). Etude des décharges électriques dans l'eau et application à l'élimination de polluants et optimisation du rendement énergétique. *Doctoral Dissertation, Université de Grenoble*.
- FAOSTAT. (2013). Retrieved January 1, 2017, from <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>
- Leighton, T. G. (1994). The Acoustic Bubble. *The Journal of the Acoustical Society of America*. <http://doi.org/10.1121/1.410082>
- Locke, B. R., Sato, M., Sunka, P., Hoffmann, M. R., & Chang, J. S. (2006). Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(3), 882–905. <http://doi.org/10.1021/ie050981u>

3.2. OPTIMISATION DE L'EXTRACTION DES POLYPHÉNOLS PAR DEHT : ÉTUDE DES PARAMÈTRES LIÉS AU PRODUIT.

- Pinelo, M., Rubilar, M., Jerez, M., Sineiro, J., & Núñez, M. J. (2005). Effect of solvent, temperature, and solvent-to-solid ratio on the total phenolic content and antiradical activity of extracts from different components of grape pomace. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(6), 2111–2117. <http://doi.org/10.1021/jf0488110>
- Scalbert, A., Manach, C., Morand, C., Rémésy, C., & Jiménez, L. (2005). Dietary polyphenols and the prevention of diseases. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 45(4), 287–306. <http://doi.org/10.1080/1040869059096>
- Torgovnikov, G. I. (1993). *Dielectric Properties of Wood and Wood-Based Materials*. *Journal of Chemical Information and Modeling* (Vol. 53). <http://doi.org/10.1007/978-3-642-77453-9>
- Touya, G. (2003). *Contribution to the experimental study of electrical discharges in water and associated pressure waves. Realization of a 100kJ industrial prototype to treat wastes with electrical pulsed power*. Université de Pau et des Pays de l'Adour. Retrieved from <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00011179>
- Zieslin, N., & Abolitz, M. (1994). Leakage of phenolic compounds from plant roots: effects of pH, Ca²⁺ and NaCl. *Scientia Horticulturae*, 58(4), 303–314. [http://doi.org/10.1016/0304-4238\(94\)90100-7](http://doi.org/10.1016/0304-4238(94)90100-7)

3.2.3 Résultats complémentaires

3.2.3.1 Discussion sur l'influence de la conductivité sur la phase de préclaquage

Nous avons pu voir, sur la figure 5 de l'article, que dans une solution d'eau et de NaCl, la durée de la phase de préclaquage τ_{pb} augmente significativement lorsque la conductivité augmente. Pour de l'eau distillée, la durée de cette phase est en moyenne de $\tau_{pb} = 6 \mu\text{s}$, et elle atteint $\tau_{pb} = 20 \mu\text{s}$ pour une conductivité de $\sigma = 3000 \mu\text{S}/\text{cm}$.

L'observation opposée avait été faite lors de l'étude de la phase de préclaquage (partie 2.2.1.2), réalisée avec un champ électrique plus divergent (distance de 3 cm au lieu de 5 mm, rayon de tige de 0,6 mm au lieu de 5 mm). En effet, dans ces conditions, l'augmentation de la conductivité a pour effet de diminuer la durée de la phase de préclaquage. L'influence de la conductivité sur τ_{pb} change donc en fonction des caractéristiques du dispositif expérimental.

D'autres études ont déjà observé ces types de variations de τ_{pb} en fonction de la conductivité. Par exemple, les travaux de J. Bac cités par [Martin \(2013\)](#) montrent que pour une géométrie plan-plan et des condensateurs de l'ordre du μF , la tension de claquage statistique U_{50} commence par diminuer quand σ augmente, puis se met à augmenter à partir de $\sigma = 200 \mu\text{S}/\text{cm}$. Il est important de pouvoir expliquer cette influence de la conductivité pour comprendre quelles caractéristiques du dispositif expérimental influent sur la génération des décharges.

Avec la géométrie divergente utilisée au chapitre 2, qui peut représenter un « défaut » qui renforce le champ localement et génère une décharge (par exemple une aspérité sur une électrode de grande taille), la diminution de τ_{pb} avec σ s'explique aisément, car la décharge apparaît quand une bulle de vapeur est générée près de l'anode et atteint une certaine taille (voir partie 2.1). Plus la conductivité est élevée, plus le courant est important, et plus la température augmente rapidement.

3.2. OPTIMISATION DE L'EXTRACTION DES POLYPHÉNOLS PAR DEHT : ÉTUDE DES PARAMÈTRES LIÉS AU PRODUIT.

Les mesures de courant réalisées au chapitre 2 donnent l'ordre de grandeur du courant nécessaire à la génération d'une décharge sur un défaut : de 0,2 A pour une tension de 8 kV et une conductivité de $75 \mu\text{S}/\text{cm}$, jusqu'à 3 A pour une tension de 8 kV et une conductivité de $1 \text{ mS}/\text{cm}$.

Pour expliquer le fait que dans les conditions expérimentales du procédé d'extraction par DEHT, augmenter la conductivité du milieu augmente τ_{pb} , il faut prendre en compte deux phénomènes superposés :

- d'une part, l'augmentation de la durée de préclaquage sur un défaut local quand la tension diminue ;
- d'autre part, la chute de tension pendant la phase de préclaquage due à la décharge du condensateur, en fonction de l'énergie dépensée pendant cette phase E_{PB} , suivant la formule 3.2. Plus la conductivité augmente, plus le courant et l'énergie E_{PB} augmentent, donc plus la tension diminue.

La pente de la chute de tension en fonction de E_{PB} dépend de la valeur des condensateurs du générateur (cf. formule 3.2) et du courant qui circule. Quand la surface d'électrode est augmentée, la résistance entre les électrodes diminue et le courant augmente. Dans les conditions du procédé DEHT, des courants de l'ordre de 40 A ont été mesurés pendant la phase de préclaquage pour une tension de 40 kV et une conductivité de $500 \mu\text{S}/\text{cm}$. Ces courants sont beaucoup plus élevés que ceux typiques de la génération d'une décharge sur un défaut, en raison de la grande taille d'électrode utilisée (tige de diamètre 1 cm). Dans ces conditions, seule une petite fraction de l'énergie E_{PB} dissipée est effectivement utilisée pour générer des bulles de vapeur, sur des défauts qui renforcent localement le champ, et où la densité de puissance σE^2 est maximale. La majorité de l'énergie dissipée dans les zones de champ plus faible ne sert qu'à chauffer modérément le liquide. En revanche le courant total est élevé, croît avec la conductivité, et augmente significativement la chute de tension. C'est ce que l'on peut voir sur la figure 5 de l'article. C'est cet effet qui domine dans le cas du procédé DEHT, et qui explique l'augmen-

tation du retard τ_{pb} avec σ .

Dans la partie 2.1, le dispositif expérimental a été spécialement conçu pour limiter au maximum l'influence de la chute de tension : seul le bout de l'anode de rayon de courbure de 0,6 mm dépasse du support isolant, ce qui contribue à diminuer le courant qui circule, et le condensateur utilisé a une valeur élevée (1 μ F). C'est pourquoi l'influence de la chute de tension reste négligeable. En revanche, dans l'article ci-dessus, plusieurs cm^2 de la surface de l'anode sont en contact avec le liquide, et les condensateurs ont une valeur de 0,2 μ F. L'influence de la conductivité sur la chute de tension devient alors dominante, ce qui explique les résultats en apparence contradictoires obtenus.

3.2.3.2 Production de peroxyde d'hydrogène et dégradation de la catéchine

Dans cette partie seront présentés des résultats concernant la génération de peroxyde d'hydrogène par les DEHT, et leur effet sur la dégradation de la catéchine, un polyphénol de la famille des flavonoïdes. Ces résultats complètent ceux présentés dans l'article ci-dessus.

Il a été observé (figure 3 de l'article) que les décharges en milieu aqueux génèrent du peroxyde d'hydrogène, une espèce chimique qui pourrait provoquer l'oxydation des polyphénols pendant l'extraction.

L'objectif de cette étude est de voir l'évolution de la génération du peroxyde d'hydrogène dans une solution aqueuse de catéchine après un traitement DEHT, de la comparer à celle obtenue dans de l'eau distillée, ainsi que de mesurer l'évolution de la concentration en catéchine. Le peroxyde d'hydrogène a été mesuré grâce à la méthode colorimétrique d'Allen, décrite partie 3.1.3.4. Cette méthode étant différente de celle utilisée dans l'article, il est intéressant de comparer les résultats obtenus ici à ceux obtenus dans l'article.

L'évolution de la concentration en catéchine est mesurée par spectroscopie à fluo-

rescence, selon la méthode décrite partie 3.1.3.3. Les polyphénols totaux ont également été mesurés avec la méthode de Folin.

Pour les traitements DEHT, le générateur « Basis », délivrant des impulsions de $E_0 = 240$ J et $U_0 = 40$ kV, a été utilisé. Les traitements DEHT ont été appliqués soit à une solution aqueuse de catéchine (500 mg/L) soit à une solution d'eau distillée. Dans les deux cas, un volume de 300 mL a été utilisé.

Dans un premier temps, l'évolution du peroxyde d'hydrogène a été mesurée dans l'eau distillée avec une distance inter-électrodes $d_{gap} = 5$ mm et après un traitement DEHT de 50, 100, 200, 300, 500 et 700 impulsions. Elle a également été mesurée après 200 impulsions et pour différentes distances inter-électrodes : 2.5 mm, 5 mm, 10 mm 15 mm et 20 mm.

Les résultats de l'évolution du peroxyde d'hydrogène dans l'eau distillée sont présentés Figure 3.13. La Figure 3.13 A montre l'évolution de la concentration en H_2O_2 dans 300 mL d'eau distillée en fonction du nombre d'impulsions appliquées. Les résultats obtenus pour cette étude (losanges rouges) sont comparés à ceux obtenus dans l'article (triangles noirs). Pour rappel, dans l'article, le H_2O_2 a été mesuré à l'aide de kits de dosage CHEMets, le volume d'eau distillée était de 250 mL et l'énergie par impulsions de 200 J.

La Figure 3.13 B montre l'évolution de la concentration en H_2O_2 après 200 impulsions pour différentes distances inter-électrodes. On remarque que cette concentration augmente significativement avec d_{gap} , jusqu'à $d_{gap} = 15$ mm. Il n'y a pas d'augmentation de la concentration au delà de $d_{gap} = 15$ mm. La concentration en H_2O_2 atteint jusqu'à 11,8 mg/L pour $d_{gap} = 15$ mm. Ainsi, la quantité de peroxyde d'hydrogène généré par DEHT est plus importante après 200 impulsions pour $d_{gap} = 15$ mm qu'après 500 impulsions pour $d_{gap} = 5$ mm. On peut comprendre ces résultats si on considère que la génération du H_2O_2 est due au rayonnement UV émis par l'arc, qui dépend de l'énergie dépensée dans l'arc. Or, comme nous l'avons vu partie 2.2.2.3, la proportion de l'énergie de claquage dépensée dans

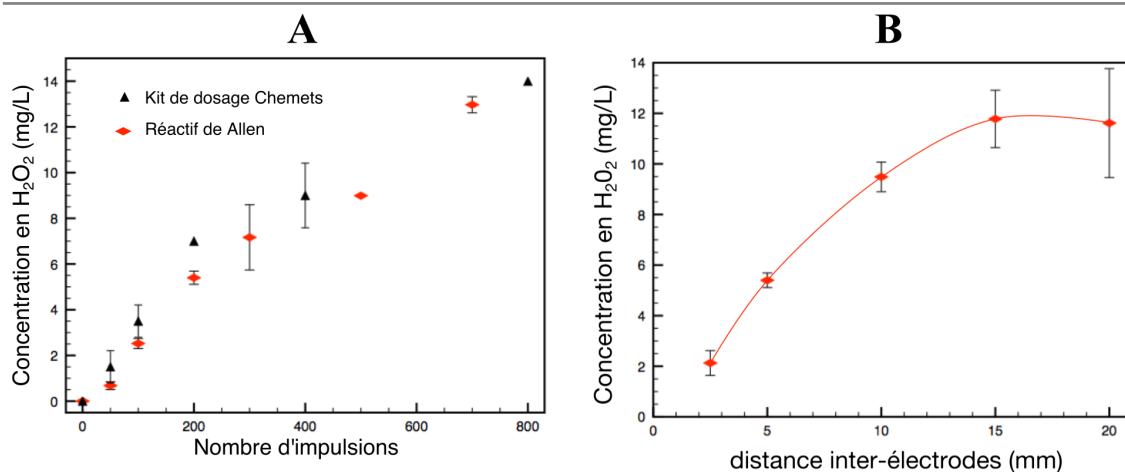


FIGURE 3.13 – **A**) Évolution de la concentration en H₂O₂ dans 300 mL d'eau distillée en fonction du nombre d'impulsions DEHT appliquées à cette solution. Les valeurs obtenues dans cette étude (losanges rouges) sont comparées avec celles obtenues dans l'article (triangles noirs). **B**) Évolution de la concentration en H₂O₂ dans 300 mL d'eau distillée après 200 impulsions en fonction de la distance inter-électrodes.

l'arc augmente avec d_{gap} .

Un traitement DEHT de 500 impulsions avec un $d_{gap} = 5$ mm a été appliqué à des solutions de catéchine à 500 mg/L. Les résultats de l'évolution de la concentration en H₂O₂ et en catéchine sont présentés Figure 3.14.

La Figure 3.14 A compare l'évolution de la concentration en H₂O₂ pour l'eau distillée et pour la solution de catéchine en fonction du nombre d'impulsions. On observe que la concentration en H₂O₂ est plus faible dans la solution de catéchine que dans l'eau distillée. Après 500 impulsions, cette concentration atteint 9 mg/L dans l'eau distillée et seulement 4 mg/L dans la solution de catéchine. Cette différence peut être attribuée à l'activité antioxydante de la catéchine, qui réagit avec le peroxyde d'hydrogène. On peut donc supposer que plus de la moitié du H₂O₂ généré par les DEHT est réduit par la catéchine.

La Figure 3.14 B montre l'évolution de la concentration en catéchine (en mg/L) en fonction du nombre d'impulsion. Ici la solution traitée par DEHT est dosée par à la fois par la méthode de Folin (utilisée pour quantifier les polyphénols totaux)

3.2. OPTIMISATION DE L'EXTRACTION DES POLYPHÉNOLS PAR DEHT : ÉTUDE DES PARAMÈTRES LIÉS AU PRODUIT.

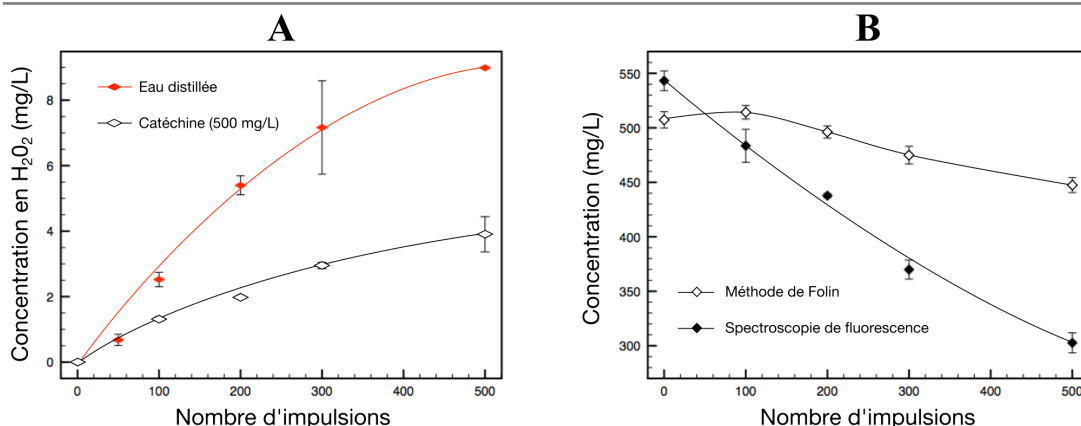


FIGURE 3.14 – **A)** Évolution de la concentration en H₂O₂ en fonction du nombre d'impulsions DEHT appliquées dans l'eau distillée (losanges rouges) et dans une solution de catéchine (losanges blancs). **B)** Évolution de la concentration en catéchine (en mg/L) déterminée par la méthode de Folin et par la méthode de spectroscopie à fluorescence.

et par spectroscopie à fluorescence (pour quantifier spécifiquement la catéchine). On peut observer que la concentration en catéchine diminue linéairement avec le nombre d'impulsions, atteignant ~300 mg/L après 500 impulsions.

On remarque qu'en utilisant la méthode de Folin, les concentrations obtenues sont supérieures à celles déterminées par la spectroscopie à fluorescence. La concentration après 500 impulsions est de 450 mg/L (méthode de Folin) et de 300 mg/L (méthode de spectroscopie à fluorescence). Cela peut s'expliquer par le fait que la catéchine, qui possède 5 groupements OH, se dégrade en d'autres polyphénols comme par exemple la quinone qui en possède 3 (cf. Figure 3.15). En effet, le réactif de Folin ne mesure pas directement la quantité de polyphénols, mais la capacité réductrice d'un échantillon. Dans le cas présent, la méthode de Folin mesure donc le nombre de groupement –OH. Ainsi, cette figure met en évidence l'oxydation des molécules de catéchine en d'autres polyphénols. Il serait intéressant, dans une prochaine étude, de suivre l'évolution de la concentration de produits d'oxydation de la catéchine, comme la quinone, par spectroscopie de fluorescence ou par HPLC.

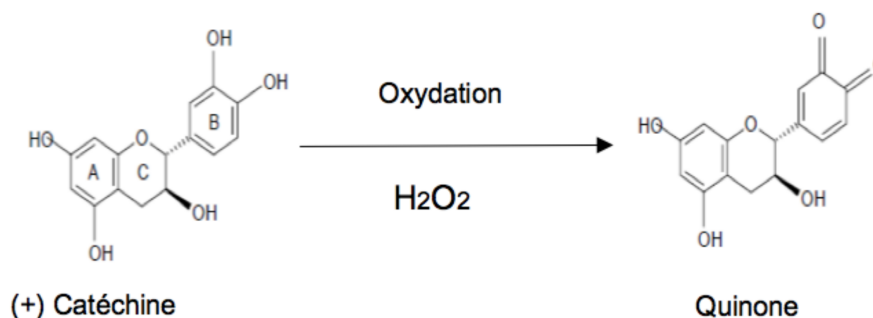


FIGURE 3.15 – Représentations de la molécule de catéchine et de la molécule de quinone, son produit d'oxydation par le peroxyde d'hydrogène.

3.2.4 Conclusions et perspectives

Dans cette partie, l'influence du nombre d'impulsions, de la conductivité du liquide et du rapport liquide/solide $R_{L/S}$ sur l'extraction des polyphénols à partir des pépins de raisin a été étudiée. Les mesures de teneurs en polyphénols, les enregistrements de tension et de courant, des comparaisons avec des solutions modèles d'eau distillée et de NaCl, ainsi que des simulations numériques du champ électrique entre les électrodes ont permis de mieux comprendre les spécificités du traitement des pépins de raisin par DEHT.

Une première observation importante est que la présence de pépins de raisins séchés et intacts près de l'anode facilite considérablement le claquage électrique. En effet, dans les conditions utilisées dans cette étude (anode tige de 5 mm de rayon, impulsions de 45 kV et 200 J), la durée de la phase de préclaquage dure environ 10 μ s dans l'eau distillée. En présence de pépins de raisin intacts, la phase de préclaquage ne dure en moyenne que 300 ns, et peut même occasionnellement être encore plus courte (< 100 ns). Une simulation numérique du champ électrique montre que la présence de cavités d'air à l'intérieur des pépins séchés, dans lesquelles le champ électrique dépasse largement le champ disruptif de l'air, peut expliquer ce phénomène.

3.2. OPTIMISATION DE L'EXTRACTION DES POLYPHÉNOLS PAR DEHT : ÉTUDE DES PARAMÈTRES LIÉS AU PRODUIT.

Dans les conditions expérimentales du procédé DEHT, l'augmentation de la **conductivité** n'a pas pour effet de diminuer la durée de préclaquage, contrairement à ce que l'on a pu observer avec des solutions d'eau et de NaCl au chapitre 2. Ceci est lié à la géométrie d'électrode utilisée, avec laquelle une part importante du courant qui circule pendant la phase de préclaquage ne contribue pas à la génération de la décharge. Ce courant élevé conduit en revanche à une chute rapide de la tension appliquée, et par un effet indirect à une augmentation de la durée de préclaquage quand la conductivité est plus grande. L'énergie dissipée pendant la phase de préclaquage E_{PB} augmente significativement pour des conductivités supérieures à 6 mS/cm, jusqu'à atteindre en moyenne 17% de l'énergie initiale de l'impulsion. Cette augmentation entraîne une diminution de l'énergie disponible au moment du claquage E_B , et par conséquent une perte d'efficacité de l'extraction des polyphénols. Les résultats de la partie 2.2 ont montré que l'amplitude de l'onde de choc et la taille de la bulle de vapeur post-claquage dépendent de l'énergie disponible au moment du claquage E_B . La diminution d'efficacité d'extraction peut donc être expliquée par une diminution de l'amplitude de ces phénomènes. Pour les conductivités inférieures à 6 mS/cm, la conductivité a peu d'impact sur l'énergie E_{PB} et sur l'efficacité énergétique du procédé.

En appliquant un **nombre d'impulsions** croissant aux mélanges pépins – eau, il a été observé que la quantité de polyphénols extraits passe par un maximum puis diminue. Dans les conditions expérimentales utilisées, ce maximum a été trouvé autour de 100 impulsions. La diminution de la teneur en polyphénols peut être attribuée à leur oxydation par les sous-produits oxydants générés par la décharge, par exemple le peroxyde d'hydrogène dont la teneur a été mesurée. Dans 250 mL d'eau distillée et avec une distance inter-électrodes de 5 mm, la concentration en H_2O_2 est d'environ 1,5 mg/L après 100 impulsions, et supérieure à 14 mg/L après 800 impulsions. L'impact du H_2O_2 sur l'oxydation des polyphénols a

été mis en évidence en appliquant une série d'impulsions à des solutions modèles de catéchine. Dans une solution de 300 mL de catéchine à 500 mg/L, des mesures par spectroscopie à fluorescence ont montré qu'après 500 impulsions, environ 40% de la catéchine était dégradée en d'autres polyphénols. La quantité de polyphénols totaux mesurée par la méthode de Folin diminue elle d'environ 10%.

L'augmentation du **rapport liquide/solide** $R_{L/S}$ augmente significativement le rendement d'extraction exprimé en g/100g de matière sèche, probablement parce que la concentration en polyphénols dans le solvant diminue. En contrepartie, quand $R_{L/S}$ augmente, la probabilité de présence d'un pépin intact à proximité de l'anode diminue, conduisant à l'augmentation de la durée et de l'énergie dépensée pendant la phase de préclaquage. Ce phénomène est également accentué en cours de traitement, quand une partie des pépins est déjà fragmentée.

On peut conclure, d'après ces résultats, que pour optimiser la fragmentation des pépins, il faut minimiser l'énergie dépensée avant le claquage, afin de conserver un maximum d'énergie disponible pour l'arc. Dans le cas des pépins de raisin, la conductivité du milieu liquide n'est pas un paramètre qui a beaucoup d'impact sur le procédé DEHT, car la présence de cavités d'air dans les pépins facilite considérablement le claquage. Il faut noter que cela n'est pas nécessairement vrai pour une autre matière première, qui ne présenterait pas cette spécificité. Un rapport liquide/solide élevé permet une diffusion plus efficace des polyphénols, mais n'est pas favorable à l'apparition de décharges. On peut donc imaginer un prétraitement par DEHT à $R_{L/S}$ faible pour fragmenter les pépins, suivi d'une diffusion liquide – solide à $R_{L/S}$ élevé.

Un certain nombre de paramètres opératoires, dont l'effet sur les phénomènes générés par le claquage a été démontré dans la partie 2.2 de cette thèse, doivent encore être étudiés, ce qui sera l'objet de la partie suivante.

3.3 Optimisation de l'extraction des polyphénols par DEHT : étude des paramètres liés au dispositif expérimental

La partie 3.2 a été écrite autour de l'article « *A Parametric Study of High Voltage Electrical Discharge in Water for Polyphenol Extraction from Grape Seeds : Impact of Treatment Duration, Liquid Media Conductivity and Liquid to Solid Ratio* ». Dans cet article ont été étudiés notamment l'influence de la présence des pépins de raisin dans l'espace inter-électrodes et de la conductivité du liquide, à la fois sur la phase de préclaquage et sur les résultats d'extraction des polyphénols. La partie 3.3 est construite autour de l'article « *Extraction of Polyphenols from Grape seeds using High Voltage Electrical Discharges : Energy Efficiency and Correlation with Shock Waves and Bubbles Induced by Pulsed Discharge* », réalisé sous la direction de Nadia Boussetta et Olivier Lesaint, qui sera soumis en 2018. Dans cet article, l'influence de différents paramètres opératoires du procédé d'extraction par DEHT sera étudiée dans le cadre de l'extraction des polyphénols, et les résultats seront comparés à ceux obtenus dans la partie 2.2 sur l'influence des mêmes paramètres sur l'onde de choc et la bulle de vapeur post-claquage.

3.3.1 Résumé de l'article

L'objectif de cette étude est l'étude de l'impact de différents paramètres opératoires sur l'extraction des polyphénols à partir de pépins de raisin par DEHT. Parmi ces paramètres, l'attention se portera notamment sur les paramètres étudiés partie 2.2, à savoir la distance inter-électrode et l'énergie par impulsions. En effet, on a pu observer et mesurer l'influence de ces paramètres sur les phénomènes générés par l'arc électrique, à savoir l'amplitude de l'onde de choc P_{MAX} et le vo-

lume maximum de la bulle de vapeur post-claquage V_{MAX} . Grâce à ces résultats, présentés de manière plus détaillée partie 2.2.2.3 et 2.2.2.5, et également grâce à des mesures électriques, il a été possible de comprendre et d'expliquer l'effet de ces paramètres sur l'extraction des polyphénols. En plus de ces deux paramètres, l'impact sur l'efficacité d'extraction du volume traité pour deux rapports liquide/solide a été étudié.

Effet du volume traité :

Pour cette étude, un traitement de 100 impulsions a été effectué sur différents volumes de mélanges d'eau distillée et de pépins de raisin, pour des rapports liquide/solide $R_{L/S} = 2$ et $R_{L/S} = 4$. Les volumes traités sont 200, 400, 500, 600 et 800 mL, dans la cellule de 11 cm de diamètre interne, avec une distance inter-électrodes de 5 mm. Ces résultats sont présentés sur la figure 7 de l'article.

On remarque d'abord que l'efficacité du traitement diminue lorsque le volume augmente, quelque soit $R_{L/S}$. Dans un second temps, on peut remarquer que la différence de teneur en polyphénols entre 200 et 400 mL est significativement moins importante que celle entre 400 et 600 mL, ou entre 600 et 800 mL. Pour un $R_{L/S} = 4$, il y a en moyenne une différence de 0,8 g/100 g MS entre 600 et 800 mL, 0,6 g/100g MS entre 400 et 600 mL, et seulement 0,1 g/100g MS entre 200 et 400 g/100 g MS. On en déduit qu'il n'y a pas beaucoup d'intérêt à diminuer le volume traité en dessous de 400 mL. En effet, pour un même dispositif expérimental et des conditions de traitement identiques, réduire la quantité de produit à traiter serait équivalente à augmenter l'énergie spécifique de traitement (en J/kg de produit traité).

Dans un second temps, on a comparé les teneurs en polyphénols pour les deux rapports liquide/solide $R_{L/S} = 2$ et $R_{L/S} = 4$. Les résultats montrent que les teneurs sont beaucoup plus importantes pour un $R_{L/S}$ élevé. Cela confirme les observations de la partie 3.2 sur l'impact du rapport liquide/solide.

Ces résultats ont été exprimés en terme d'indice d'extraction Z_P . Pour rappel, l'indice Z_P a pour objectif de mettre en évidence l'effet du traitement DEHT sur l'extraction (voir partie 3.1.3.7). Pour cela, Z_P est calculé en tenant en compte de la teneur en polyphénols obtenue pendant une simple diffusion liquide-solide à partir de pépins intacts (non traités par DEHT) et la teneur en polyphénols obtenue à partir de pépins broyés. Les valeurs de l'indice d'extraction Z_P sont presque identiques pour $R_{L/S} = 2$ et $R_{L/S} = 4$, quelque soit le volume traité. Cela semble confirmer l'hypothèse qui a été faite dans le précédent article, selon laquelle les différences d'efficacité d'extraction par DEHT pour les différents rapports liquide/solide sont essentiellement dues aux conditions de diffusions des polyphénols des pépins vers le liquide (solvant d'extraction). En effet, une faible concentration en polyphénols dans le milieu liquide favorise leur diffusion, et plus $R_{L/S}$ est élevé, plus cette concentration est faible.

Effet de l'énergie par impulsions :

On a pu voir partie 2.2.2.5 qu'augmenter l'énergie par impulsion avait pour effet d'augmenter le volume maximum de la bulle de vapeur post-claquage V_{MAX} , et aussi dans une moindre mesure l'amplitude de l'onde de choc P_{MAX} . Le générateur utilisé pour les essais d'extraction dans cette étude permet de changer l'énergie par impulsions E_0 en déconnectant un ou plusieurs condensateurs (voir partie 3.1.2.1). On a donc pu obtenir les énergies par impulsions $E_0 = 240, 120$ et 60 J/pulse. Pour évaluer l'impact de ce paramètre sur les teneurs en polyphénols, des traitements constitués de différents nombres d'impulsions ont été appliqués à des mélanges de 100 g de pépins et de 400 mL d'eau. Ces résultats sont présentés sur la figure 9 de l'article.

Dans un premier temps, l'impact de E_0 a été évalué pour un nombre d'impulsions constant. Des échantillons ont été extraits après 0, 50, 100 et 200 impulsions pour chaque valeur de E_0 . On peut observer que pour un nombre d'impulsions constant,

les teneurs en polyphénol diminuent significativement lorsque l'énergie par impulsion est plus faible. Si on considère ces teneurs en g/100g MS, après 200 impulsions, on observe une diminution de 26% entre $E_0 = 240$ J et 120 J, et de 21% entre $E_0 = 120$ J et 60 J. L'indice d'extraction Z_P prend en compte la durée de l'extraction. Or, la durée d'extraction diminue lorsque l'on diminue E_0 . En effet, la fréquence des impulsions est de 1 Hz pour $E_0 = 240$ J, 2 Hz pour $E_0 = 120$ J et 4 Hz pour $E_0 = 60$ J. On peut donc observer, après 200 impulsions, une diminution de Z_P de 39% entre $E_0 = 240$ J et 120 J, et une diminution de 27% entre $E_0 = 120$ J et 60 J.

On a également comparé les valeurs de Z_P à énergie spécifique constante. Cela signifie que l'on compare par exemple les teneurs en polyphénols après un traitement de 144 kJ/kg : après 300 impulsions à $E_0 = 240$ J, 600 impulsions à $E_0 = 120$ J et 1200 impulsions à $E_0 = 60$ J. On a pu observer qu'à énergie spécifique égale, les teneurs en polyphénols sont les mêmes quelque soit la valeur de E_0 . C'est un résultat important, car ils montrent qu'il est possible d'obtenir les mêmes résultats d'extraction avec des DEHT de faible énergie en augmentant le nombre de décharges.

Effet de la distance inter-électrodes :

L'impact de la distance inter-électrodes d_{gap} sur P_{MAX} et V_{MAX} a été étudié partie 2.2.2.3. Avec les conditions expérimentales utilisées dans la partie 2.2 ($E_0 = E_b = 67,5$ J), augmenter la distance inter-électrode a eu pour conséquence d'augmenter à la fois V_{MAX} et P_{MAX} jusqu'à $d_{gap} = 18$ mm. Au delà de 18 mm, V_{MAX} n'augmente plus et P_{MAX} commence à diminuer. Cette augmentation a été attribuée à l'augmentation de la résistance de l'arc R_{ARC} avec la longueur de l'arc. L'augmentation de cette résistance augmente la proportion de l'énergie disponible au moment du claquage E_B dépensée dans l'arc, et diminue la proportion de E_B dépensée dans le circuit E_C (cf. partie 2.2.2.3).

3.3. OPTIMISATION DE L'EXTRACTION DES POLYPHÉNOLS PAR DEHT : ÉTUDE DES PARAMÈTRES LIÉS AU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Pour étudier l'impact de d_{gap} sur l'efficacité d'extractions des polyphénols, un traitement de 300 impulsions de $E_0 = 240$ J avec différentes distances inter-électrodes a été appliqué à des mélanges de 100 g de pépins et 400 mL d'eau distillée. Des échantillons de la phase liquide ont été extraits après 0, 50, 100, 200 et 300 impulsions. Les distances inter-électrodes testées sont 2.5 mm, 5 mm, 10 mm et 20 mm. Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure 11 de l'article.

On remarque d'abord qu'augmenter d_{gap} a pour effet d'augmenter significativement les teneurs en polyphénols, en particulier de $d_{gap} = 2.5$ mm à $d_{gap} = 10$ mm. Ce résultat est la conséquence logique des observations de l'influence de d_{gap} sur P_{MAX} et V_{MAX} .

Entre $d_{gap} = 10$ mm et $d_{gap} = 20$ mm, on remarque qu'il n'y a pas d'augmentation significative des teneurs en polyphénols. Pour expliquer cela, on a mesuré les énergies de claquage E_B . On peut observer que la valeur moyenne de E_B pendant les 100 premières impulsions diminue de moitié quand on passe de $d_{gap} = 10$ mm à $d_{gap} = 20$ mm, passant de $E_B \approx 240$ J à $E_B \approx 130$ J (cf. figure 12a de l'article).

Pour rappel, une partie de l'énergie initiale E_0 est dépensée pendant la phase de préclaquage, pendant laquelle le streamer est généré et se propage de l'anode vers la cathode. En éloignant les électrodes l'une de l'autre, on diminue le champ électrique entre les électrodes, ce qui a pour effet d'augmenter la durée de la phase de préclaquage (cf. partie 2.1). Ainsi, la durée de la phase de préclaquage est plus longue pour $d_{gap} = 20$ mm que pour $d_{gap} = 10$ mm, ce qui explique pourquoi l'énergie dépensée pendant la phase de préclaquage est plus importante. Néanmoins, comme la longueur de l'arc est multipliée par 2, on peut supposer que la résistance de l'arc est elle même multipliée par 2, ce qui assure un bien meilleur transfert de l'énergie du circuit vers l'arc. Ainsi, on peut supposer que l'énergie dépensée dans l'arc (E_{ARC}) est comparable avec ces deux distances inter-électrodes, ce qui explique qu'on ait des résultats d'extraction similaires.

On remarque que E_B chute considérablement au cours du traitement pour $d_{gap} =$

10 mm et $d_{gap} = 20$ mm. Cette diminution s'explique par le fait que le claquage est favorisé par la présence de pépins intacts dans l'espace inter-électrode, et qu'à la fin du traitement, la probabilité d'une telle présence devient faible. Ainsi, l'énergie moyenne pendant les 100 dernières impulsions diminue jusqu'à $E_B = 43$ J pour $d_{gap} = 20$ mm, et $E_B = 145$ J pour $d_{gap} = 10$ mm. Malgré cette différence importante de E_B , on constate que les rendements sont meilleurs à $d_{gap} = 20$ mm après 300 impulsions. La valeur de Z_P après 300 impulsions dépasse même 1, ce qui signifie que le traitement DEHT donne de meilleurs résultats d'extraction que le broyage mécanique. Ces résultats peuvent signifier que l'importante proportion de l'énergie dépensée pendant le préclaquage favorise l'extraction des polyphénols lors d'extractions longues, d'une part en augmentant la température par chauffage ohmique (augmentation de $\sim 20^\circ\text{C}$ après 300 impulsions et pour $d_{gap} = 20$ mm), mais aussi potentiellement en provoquant de l'électroporation dans les cellules du pépin de raisin.

3.3.2 Article : Extraction of Polyphenols from Grape seeds using High Voltage Electrical Discharges : Energy Efficiency and Correlation with Shock Waves and Bubbles Induced by Pulsed Discharge

Extraction of Polyphenols from Grape seeds using High Voltage Electrical Discharges: Energy Efficiency and Correlation with Shock Waves and Bubbles Induced by Pulsed Discharge

P. Adda^{1,2}, N. Boussetta¹, N. Grimi, E. Vorobiev¹

¹University of technology of Compiègne,
Integrated Transformation of Renewable Matter Laboratory (TIMR)
Compiègne (France)

O. Lesaint²

²Univ. Grenoble Alpes, CNRS ,Grenoble INP, G2Elab
F-38000 Grenoble, France

Abstract

In this paper, the impact of several parameters has been tested on the extraction of polyphenol from grape seeds using electrical discharges in water-grape seeds mixtures. These parameters were the energy per pulse, the inter-electrode distance, the treated volume, and to some extent the solid-liquid ratio. For the inter-electrode distance and the energy per pulse, this study has been completed by observations and measurements of two phenomena induced by the electric arc, which are the shock wave caused by the electrical breakdown and the expansion-collapse of the post-breakdown vapor bubble. These measurements, combined with the extraction results and electrical measurements during the extraction give insight, among other thing, on the way the electrical energy is spent during an electric pulse, and how this energy effectively contribute to polyphenol extraction. For example, increasing the inter-electrode distance increases the energy spent in both the electric arc and during the pre-breakdown phase and reduces the electric energy spent in the electric circuit. As a result, a 40 % yield increase has been observed when increasing the inter-electrode gap from 5 mm to 20 mm after a 300 pulses treatment. It has also been observed that reducing the energy per pulse results in lower polyphenol yields when the treatment consists in the same number of pulses, but remained the same as long as the total energy spent in a treatment remained the same (i.e. 100 pulses at 240 J/pulse and 200 pulse at 120 J/pulse).

Keywords — extraction; optimization; electrical discharge; polyphenol; grape seeds.

1. Introduction

With an annual production of 74,5 million tons in 2014 (“FAOSTAT,” 2014) (“FAOSTAT,” 2014), grape is one of the world’s largest fruit crop. Grape industry generates also very large quantities of by-products, and amongst them grape seeds. Grape seeds are well known for being rich in polyphenols, a family of anti-oxidant molecules sought by pharmaceutical and cosmetic industry for their positive properties on human health (Scalbert, Manach, Morand, Rémésy, & Jiménez, 2005). Valorization of grape seeds is therefore a substantial concern for grape industry, and improving the extraction of polyphenols is one of the key subjects for this valorization.

Most biomolecule extraction methods are based on simple solid-liquid techniques. These techniques require organic

solvents, like alcohols in the case of polyphenols extraction from grape seeds (Pinelo, Rubilar, Jerez, Sineiro, & Núñez, 2005). Therefore, there is a need for more environmentally friendly and eventually cheaper and more effective methods. Among unconventional and innovative biomolecule extraction techniques, electro-technologies raise growing interest. Pulsed electric field is undoubtedly the most studied and used electro-technology. Schematically, this technique consists in applying several mild or high voltage pulses on different products without creating an electric arc, generating an electric current inside the raw product. This results in the creation of pores in the treated cell membranes, phenomena called electroporation. This causes an increase in extraction yields and also changes the mechanical properties of the raw product (Barba et al., 2015; E. Vorobiev, 2009). Another less known electro-technology is the high voltage electrical

discharge (HVED), which consist in generating a succession of electric arcs inside an aqueous solution containing the raw product. HVED generates a number of physical phenomena that result in the raw product fragmentation, which logically facilitates biomolecules extraction. This technique has proved to be very effective on polyphenol extraction from grape seeds (Boussetta, Lanoisellé, Bedel-Cloutour, & Vorobiev, 2009; Boussetta, Lesaint, & Vorobiev, 2013), while having very little energy consumption. However, few studies have focused on this technology, partly because of the complexity of the physical phenomena that are produced by the electric arc and even of those that cause the apparition of the electric arc in the liquid. Indeed, all these phenomena and even what leads to raw matter fragmentation is not precisely understood yet.

HVED extraction proceeds as follows:

The raw matter and a liquid (usually water) are placed inside a treatment cell. A pair of electrodes is immersed inside the mixture thus created. Applying high voltage pulses to one of the two electrodes potentially creates electric arcs in the mixture. Between the application of high voltage and the formation of the electric arc, there is a pre-breakdown phase during which a small volume of liquid is heated and vaporized by joule effect in the vicinity of the electrodes. A conductive plasma channel called “streamer” is then created inside the vapor and propagates from one electrode to the other (Clements, Sato, & Davis, 1987). When the streamer bridges the two electrodes, considerable electric current flows through it. This causes a very steep increase in pressure and temperature in the streamer, which reaches thousands of bars and thousand of degrees in a few hundreds of nanoseconds. At this point, the streamer has become an electric arc. This phenomenon is currently referred as an electrical breakdown. This steep increase in temperature and pressure leads to the formation of a powerful shock wave that propagates in the liquid medium (Sun et al., 2016). The shock wave is directly followed by a rarefaction wave that causes microcavitation in the liquid medium. The high pressure and high temperature electric arc then expands and vaporizes the surrounding liquid media, leading to the formation of a vapor bubble, which reaches its maximum radius in a few milliseconds. This radius is usually a few cm depending on the energy spent inside the arc. The expansion of this bubble is followed by its collapse, which also induces a secondary shock wave (Leighton, 1994). The expansion-collapse of this bubble creates violent liquid flows and turbulences. All the phenomena listed above can potentially contribute to the fragmentation of the raw material immersed in the liquid medium (Boussetta et al., 2013). The responsibility of each of these phenomena is not clear yet. In addition, an electrical discharge in a liquid also generates a powerful light emission in the V-UV range (Locke, Sato, Sunka, Hoffmann, & Chang, 2006), which reacts with water to create highly reactive chemical by-products such as hydrogen peroxide and hydroxyl radicals (Azrague et al., 2005).

In a previous study a distinction has been made between the energy spent before the electrical breakdown (E_{PB}), and the energy spent after this breakdown (E_{PB}). It has been shown that E_B is responsible for raw matter fragmentation, and that E_{PB} , taking no part in this fragmentation, should be minimized

in order to optimize the treatment. It has also been shown that a higher liquid media conductivity lead, in these experimental conditions, to higher pre-breakdown energies spent. Yet, it has been observed that the presence of grape seeds in the inter-electrode gap greatly reduces the pre-breakdown phase in terms of duration and energy spent.

In the study presented below, the impact of a few parameters on polyphenol extraction from grape seeds is investigated. Visualization and measurement of the shock wave and of the expansion-collapse of the vapor bubble have also been performed to observe the impact of the studied parameters on the fundamental physical phenomena induced by the electric arc.

The aim of this study is to optimize polyphenol extraction from grape seeds using HVED, to get a better understanding of biomolecule extraction using HVED and to prepare a potential scale-up of this process.

2. Material and method

2.1. Extraction experiment

2.1.1. Raw material

Industrial grape pomace of *Vitis vinifera* var. Pinot Meunier from Epernay (France) was obtained as the residue of pressed grapes. Grape seeds were separated from the pomace. The seeds thus obtained were dried in a hot air dryer for 15 to 20 min, and then collected for analysis. The dry matter content of dried seeds was $93 \pm 1\%$.

2.1.2. Experimental device

The experimental device used in this study is illustrated by figure 1. The high voltage pulse generator (HVPG) used here is produced by Basis (St Quentin, France). This HVPG is based on capacitor discharges. This means that one or several high power capacitors are connected to a power supply that charges them in few tenths of seconds. The capacitors are connected to a spark gap, which is simply two electrodes separated by a gap of air. This acts as an open electrical switch as long as there is no electrical arc connecting the two electrodes. When an arc eventually forms and connects the two electrodes, the spark gap is a closed switch.

3.3. OPTIMISATION DE L'EXTRACTION DES POLYPHÉNOLS PAR DEHT : ÉTUDE DES PARAMÈTRES LIÉS AU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

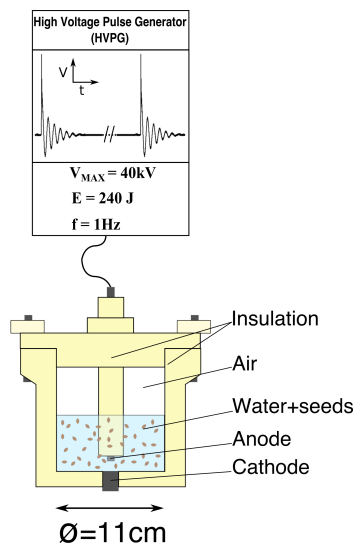


Figure 1: HVED extraction apparatus composed of a high voltage pulse generator and a PTFE treatment cell.

During the charge (and also the discharge) of a capacitor, the voltage is associated to the electric energy stored in the capacitors by the formula

$$E = 0.5 * C * U^2 \quad (1)$$

Where E is the electric energy stored in the capacitor (J), C is the capacitor's capacitance (F), and U is the voltage (V). This formula shows that during the charge of a capacitor, both the energy and the voltage increase. The spark gap is set to generate an electrical arc approximately at the same voltage. Therefore, such a generator delivers pulses that have approximately always the same initial voltage and the same total energy.

The HVPG used for extraction experiments in this study is made of 4 capacitors connected in parallel. Each capacitor has a capacitance of 75 nF which results in a total capacitance of $4 * 75 = 300$ nF. The spark gap has been set to trigger at 40 kV. Therefore, the generator delivers pulses at an initial voltage of 40 kV and of a total energy of 240 J. Finally, the frequency of the pulses has been set to 1 Hz.

The electric pulses were delivered in a treatment cell illustrated in figure 1. This treatment cell has a cylindrical geometry and an inner diameter of 11cm, with a maximum volume capacity of 1 L. It is made of plastic (PTFE) hermetically closed by a plastic lid holding the anode mount, made of the same plastic. The anode has a rod geometry ($\varnothing = 1$ cm) and is placed in front of the cathode, which has a plane geometry ($\varnothing = 3.5$ cm). The anode is connected to the HVPG, while the cathode is connected to the electrical earth. A threaded bore in the lid allows us to move the anode mount up and down, hence controlling precisely the inter-electrode gap. The 11 cm diameter cell was used in most of our extraction experiments, and the inter-electrode gap is set to 5 mm for

each experiment, except when the impact of different inter-electrode gaps was studied.

Finally, the voltage and the current have been measured using a high voltage probe (North Star PVM-1, 1:10000) and a current probe (Pearson 1025).

2.1.3. Treatment energy measurements

Several different energy values are used in this paper. These values are: pulse energy (E_0), total energy (E_{TOT}), total specific energy (E_{SPEC}), pre-breakdown energy (E_{PB}), breakdown energy (E_B) and arc energy (E_{ARC}).

The pulse energy E_0 is the energy delivered by the HVPG for one electric impulse. This energy is calculated using formula (1), knowing the capacitance of the capacitors and the initial voltage. E_{TOT} is the total energy spent over a treatment. It is calculated by multiplying E_0 by the number of pulses applied. The total specific energy E_{SPEC} is calculated by dividing E_{TOT} by the treated mass (water + grape seeds). This value is used when comparing different treated volumes and different total energies.

The other energy values (E_{PB} , E_B , E_{ARC}) are calculated using voltage records. A typical record of a pulse's voltage is presented in figure 2.

On this figure, it is easy to identify at least two main phases, the pre-breakdown phase and the breakdown phase:

The pre-breakdown phase is characterized by a steep increase in voltage followed by a comparatively slow decay in voltage. During this phase, electrical energy is consumed inside the water-grape seed mixture mainly due to joule effect. The effect of this phase on dry matter is comparable to the effect of pulsed electric field (PEF), namely the mixture's heating and supposedly electroporation. In a previous work, cutting grape seeds showed the presence of holes (air pockets) inside the seed. It was also shown that the presence of intact grape seeds in the inter-electrode gap during a HVED treatment greatly facilitates the formation of the electric arc, and therefore almost completely reduces the pre-breakdown phase.

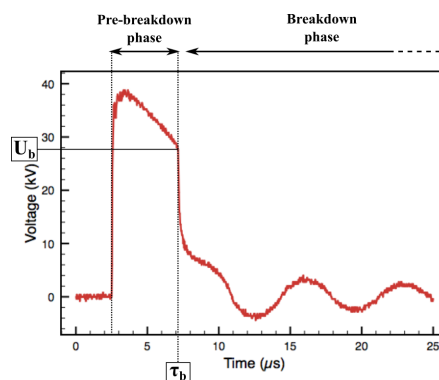


Figure 2: typical voltage recording of an electrical breakdown in water.

The breakdown phase is characterized by a sudden drop in voltage followed by oscillations. The drop in voltage occurs when the electric arc bridges the two electrodes. When it does so, all the electric energy available at that moment is spent

inside the electric arc and also in the electric circuit, which have a certain resistance. It is the electric energy spent inside the electric arc that creates the phenomena which leads to the fragmentation of raw matter.

It is possible to know the energy available at the moment of the breakdown (referred in this paper as “breakdown energy” or E_B) using the voltage record of the pulse. The method consists in using the formula (1) replacing U by U_B , which is the voltage when the breakdown occurs (see figure 2). Knowing the breakdown energy, it is possible to calculate E_{PB} as the difference between E_{TOT} and E_B .

It is also possible to estimate the energy spent in the electric arc using the following formula:

$$E_{ARC} = E_B \frac{R_{ARC}}{R_{ARC} + R_C} \quad (2)$$

Where E_{ARC} is the energy spent in the electric arc (J), E_B is the energy available when the breakdown occurs, and R_{ARC} and R_C are respectively the electric resistance of the electric arc and of the electric circuit. These resistances were not measured in this study but they can be estimated both at a few tenth of Ohm. This formula can however be used qualitatively to explain some of the results presented in this paper.

2.1.4. Methodology

Extraction experiments were performed on grape seed suspension using distilled water at 20°C ($\sigma < 20 \mu\text{S/cm}$).

The parameters investigated with this apparatus are the treated volume, the energy per pulse E_0 and the inter-electrode gap d_{gap} .

To study the impact of treated volume (volume of water + grape seeds), several different volumes were treated in the same treatment cell ($\varnothing = 11\text{cm}$) at the same liquid/solid mass ratio ($R_{LS} = 4$). In this experiment, the density of grape seeds was considered to be roughly the same as water (1g/cm^3). The same HVED treatment (100 pulses; $E_0 = 240 \text{J}$) was applied to all volumes. The volumes investigated were 200 mL, 400 mL, 500 mL, 600 mL, and 800 mL. The same experiment has been repeated with a different ratio ($R_{LS} = 2$).

To study the impact of the inter-electrode gap d_{gap} , a 500 mL mixture of distilled water and grape seeds with a $R_{LS} = 4$ was used in the 11cm diameter treatment cell. The inter-electrode gaps investigated were $d_{gap} = 2.5, 5, 10, \text{ and } 20 \text{mm}$. A treated volume of 500 mL allowed the electrodes to be fully immersed, even with $d_{gap} = 20\text{mm}$.

HVED treatments consisted in 300 consecutive pulses, with samples taken just before the treatment (0 pulses), and after 50, 100, 200 and 300 pulses. Temperature was also measured at when the samples were taken.

To study the impact of the energy per pulse (E_0), 3 different E_0 were investigated: 60 J, 120 J and 240 J. Treatments having the same total energy ($E_{TOT} = 72 \text{kJ}$) were compared. This amounted to 300 pulses with $E_0 = 240 \text{J}$, 600 pulses with $E_0 = 120 \text{J}$ and 1200 pulses with $E_0 = 60 \text{J}$.

To change E_0 , the fact that the HVPG is composed of 4 separate 75 nF capacitors was used. Following formula (1), E_0 is a function of the capacitance of the generator. The initial voltage being 40 kV, if 2 capacitors are connected, this results

in $E_0 = 120 \text{J}$. Likewise, if only 1 capacitor is connected, this results in $E_0 = 60 \text{J}$. Moreover, changing energy per pulse changes mechanically the repetition frequency of HVED. The frequency was 1 Hz for $E_0 = 240 \text{J}$, 2 Hz for $E_0 = 120 \text{J}$, and 4 Hz for $E_0 = 60 \text{J}$. Therefore, all treatments took roughly the same time ($\sim 20 \text{min}$).

2.1.5. Polyphenols quantification

The amount of extracted polyphenols was measured by using the Folin-Ciocalteu method. The measured solutions were filtered and centrifuged immediately after the electrical treatment. 0.2 ml of extract (diluted 1:100 with water) and 1 ml of Folin-Ciocalteu reagent (Sigma-Aldrich, France) (diluted 1:10 with water) were mixed. 0.8 ml of sodium carbonate Na_2CO_3 (75 g/L) (VWR, France) was then added. The mixture was incubated for 10 min at 50 °C and then cooled at room temperature. The absorbance was measured at 750 nm with a UV/vis spectrophotometer (Libra S32, Biochrom, France). Gallic acid (Sigma-Aldrich, France) was used for the calibration curve. The results are expressed as g GAE (Gallic Acid Equivalent) per 100 g of dry matter (here, dried grape seeds).

2.1.6. Controlled extraction and calculation of the polyphenol yield index (Z_P)

To be able to compare all results, and to distinguish to some extent the role of diffusion from the role of the HVED treatment during the extraction of polyphenols, control liquid-solid extractions were performed. The same grape seed and distilled water were used. The same liquid/solid mass ratios as in HVED treatment were used, namely $R_{LS} = 4$ and $R_{LS} = 2$. Results of these extractions for $R_{LS} = 4$ are presented in figure 3. In one of the control extraction, the grape seeds were finely grinded in a coffee grinder (150 W, 15 s) and the water was heated up to 40°C. This temperature corresponds to the maximum temperature attained during HVED treatments, after 300 pulses and with $d_{gap} = 20 \text{mm}$. In the other control extraction, grape seeds were not grinded and simply mixed with water at room temperature (20 °C). A magnetic stirrer at 600 rpm stirred both water-grape seed mixtures.

Samples were taken at 0, 1, 2, 3, 5, 7.5, 10, 15 and 20 minutes. Indeed, the maximum duration of a HVED treatment was approximately 20 minutes.

Finally these experiments allowed us to calculate the Z_P index, which compares the polyphenol yield obtained during an extraction experiment to the polyphenol yield obtained with grinded seeds at 40 °C (Y_{MAX}), and subtracting the amount of polyphenol due to diffusion (without grinding) at room temperature ($Y_{20^\circ\text{C}}$):

$$Z_P = \frac{Y(t) - Y_{20^\circ\text{C}}(t)}{Y_{MAX} - Y_{20^\circ\text{C}}(t)} \quad (3)$$

Where Z_P is the index of polyphenol extraction, $Y(t)$ is the polyphenol yield with HVED treatment at the time t corresponding to a certain number of pulses, Y_{MAX} is the maximum polyphenol yield obtained with grinded grape seeds at 40°C, and $Y_{20^\circ\text{C}}(t)$ is the yield obtained with a solid-liquid extraction at 20°C at the time t . Hence, Z_P should vary

3.3. OPTIMISATION DE L'EXTRACTION DES POLYPHÉNOLS PAR DEHT : ÉTUDE DES PARAMÈTRES LIÉS AU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

between 0 and 1, 0 being the minimum extraction and 1 being the maximum yield obtained by grinding grape seeds.

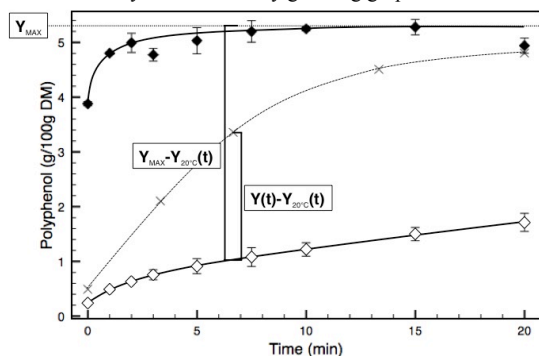


Figure 3: Control extraction: polyphenol yield as a function of time. Full diamonds represent the yield for grinded grape seeds into distilled water at 40°C ($R_{LS} = 4$), and empty diamonds represent the yield for intact grape seeds into water at 20°C ($R_{LS} = 4$). Crosses and dashed lines represent the yield during a HVED treatment (500mL, $R_{LS} = 4$, 0-300 pulse, 240J/pulse) as a function of time.

It must be noted that polyphenol yield was significantly lower with a $R_{LS} = 2$ ($Y_{MAX} = 3.64$ g/100g DM) compared to a $R_{LS} = 4$ ($Y_{MAX} = 5.27$ g/100g DM).

2.1.7. Statistical analysis

All experiments were repeated 3 to 4 times according to the repeatability of the results.

All error bars displayed in the graphs correspond to the standard deviation over the 3 or 4 repetitions.

In part 3.3.2, the breakdown energy E_B has been measured as a function of inter-electrode distance d_{gap} . All pulses have been recorded during a treatment composed of 300 pulses. The error bars of E_B represent the standard deviation over the recorded pulses of the treatment, and not the discrepancy over several treatments.

2.2. Shock wave and post breakdown bubble characterization experiment

In the previous section, the experimental apparatus aimed at studying the impact of several parameters (treated volume, energy per pulse, inter-electrode gap) on polyphenols extraction. The experimental apparatus described in this section aims at characterizing the impact of some of these parameters (inter-electrode gap, energy per pulse) on the electric arc formation, and on the physical phenomena related to it. The physical phenomena studied here are those assumed to lead to the fragmentation of the raw matter, namely the shock wave amplitude and the post-discharge bubble volume.

2.2.1. Experimental device

The experimental device used for the electric arc characterization is presented in figure 4. A HVPG (1) based on a capacitor discharge (capacitance=150 nF) delivers high voltage pulses to a pair of point-to-point electrodes (2). These electrodes are immersed in an open water tank (3) (dimensions of the water tank: 30 x 50 x 18 cm). This water

tank is itself placed on an optical bench. The electrodes and the water tank are made up from aluminum. A high voltage probe (Tektronix P6015A, bandwidth = 75 MHz) and a current probe (1 mΩ shunt, T.M. Research Products, bandwidth = 48 MHz) allow us to record electrical profiles of pulses.

With this point-point electrode system, the electric field at the point tip is strongly enhanced as compared to the rod – plane electrode system used for extraction experiments. The inception of the electric arc was thus greatly favoured. As a consequence, the duration of the pre-breakdown phase was considerably reduced ($< 1 \mu s$), and the corresponding pre-breakdown energy E_{PB} became negligible compared to the pulse energy E_0 . Consequently, the breakdown energy E_B was equal to E_0 in these experiments.

The power supply was used to control the energy per pulse E_0 , by changing the initial charging voltage of the capacitor.

Two windows (4) are placed on two opposite sides of the tank as showed on figure 4, hence allowing visualization of the electric arc and post-breakdown bubble. A pressure probe (5) is fixed on a third wall of the water tank, facing directly the electric arc. This pressure probe records the pressure of the shock wave produced by the electrical breakdown in the water.

Finally, the tank is filled with deionized water (conductivity $\sigma = 80 \mu S/cm$).

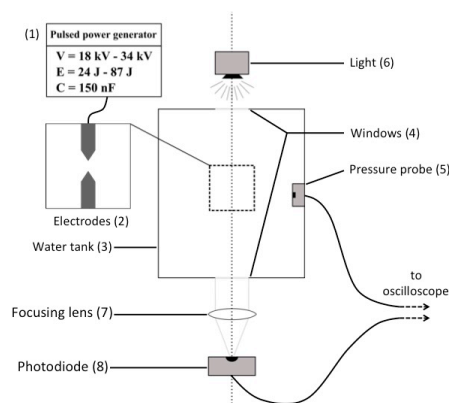


Figure 4: experimental apparatus used to visualize and measure the post breakdown bubble and the shock wave amplitude.

2.2.2. Visualization and bubble maximum radius measurement

Using the device presented in figure 4, it is possible to visualize the whole phenomenon using fast shadow-photographic recording: a light source (6) was used to illuminate the inter-electrode gap (2), and a high-speed video camera (EOS-S Motion™) allowed to obtain recordings at up to 32000 frames per seconds (fps).

In figure 5-A, a series of pictures is extracted from a video recording at 8000 fps. These pictures show the inter-electrode gap (a), the electric breakdown (b), the expansion of a bubble (c) and (d), the collapse of the bubble (e) and (f) and the rebound of the collapsing bubble (g) and (h). In picture (g), we can observe that the water volume surrounding the inter-

electrode gap is filled with small bubbles. These bubbles correspond to a micro-cavitation process, induced by the propagation of the “secondary” shock wave generated by the collapse of the bubble. This phenomenon of micro-cavitation also exists after the “primary” shock wave induced by the electrical arc, as previously observed in (Boussetta et al., 2013), but it cannot be observed on figure 5 since the camera was saturated by the intense arc light.

The bubble maximum radius observed on figure 5A/d) was measured more precisely with the optical method showed on Figure 4. A lens focuses the light coming from the water tank onto a photodiode (8). The photodiode generates a signal proportional to the received light intensity. The attenuation of the transmitted light induced during the expansion and collapse of the bubble provides a time-resolved measurement of the bubble size. On figure 5-B, the sign of the photodiode signal was inverted, in order to provide a positive-going signal proportional to the bubble projected surface. On this figure, the breakdown light emission (b), the expansion-collapse of the bubble (c – f), the microcavitation (g), and the rebounds of the bubble (h) are visible.

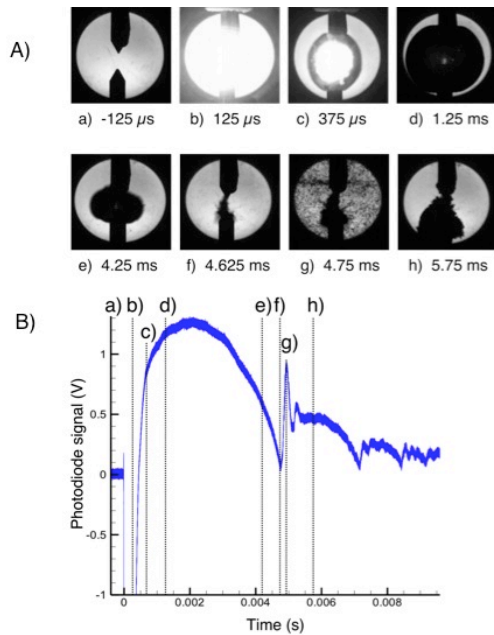


Figure 5: A) images of the post-breakdown vapor bubble created by a 30 kV and 67.5J discharge with a 10mm inter-electrode gap. These images were extracted from a video clip at 8000 frames per second. B) Signal recorded by the photodiode and hence to the bubble’s size. The time corresponding to the images of figure 5-A) are indicated on the photodiode record.

Using this technique, it is possible to measure precisely the bubble’s lifetime, which corresponds to a full expansion-collapse cycle. Using Rayleigh’s model of a cavitation bubble, it is possible to calculate the bubble’s maximum radius from the bubble’s lifetime with the following formula:

$$R_m \approx (\tau_b / 1.83) * (P_\infty / \rho_\infty)^{0.5} \quad (4)$$

Where R_m is the maximum radius in m, τ_b is the bubble lifetime in s, P_∞ is the undisturbed pressure in the water tank in Pa, and ρ_∞ is the undisturbed density of water in the water tank in kg/m^3 . P_∞ and ρ_∞ are known, as $P_\infty = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ MPa}$ and $\rho_\infty = 1000 \text{ kg/m}^3$. A very good agreement has been found between the bubble’s maximum radius as seen from the high-speed video and calculated using formula (4). The bubble has been considered spherical in order to calculate its volume.

2.2.3. Shock wave amplitude measurement

In this paper, “shock wave” refers to the high-pressure wave generated by the formation of the electric arc. This pressure wave is allegedly a shock wave travelling faster than the speed of sound in the vicinity of the electric arc. During its propagation, it rapidly attenuates and becomes a pressure wave recorded by the pressure probe.

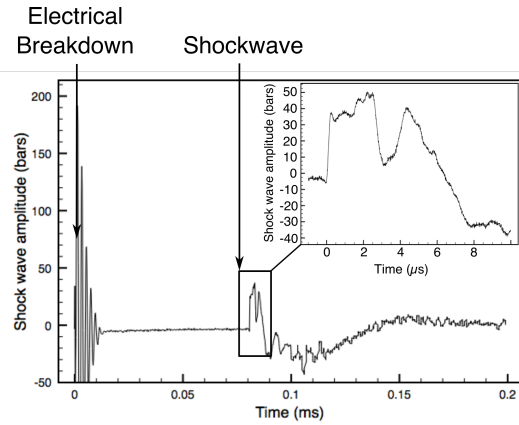


Figure 6: Signal transmitted by the pressure probe and converted into pressure, showing the electrical parasites due to the breakdown and the shock wave.

A polyvinylidene fluoride (PVDF) shock sensor made by Piezotech was used to record this very transient shock wave. This kind of sensor has already been used for the same purpose in (Martin, 2013) and (Lukes et al., 2014). The sensor was mounted 12 cm away from the electric arc. A recording of the shock wave is presented in figure 6. At the very beginning of the record, a series of damped oscillations can be seen. These oscillations correspond to a parasitic signal induced when powerful oscillations of the current and voltage occur during the electrical breakdown. The shock wave reaches the sensor 80 μs after breakdown. The rise time of this shock wave has constantly been 200 ns.

As it can be seen on figure 6, the profile of the shock wave is composed of several successive pressure peaks. The amplitude of only the first peak was considered here. The following peaks certainly result from the superposition of the actual shockwave pressure with acoustic reflections occurring within the probe holder and water tank.

3.3. OPTIMISATION DE L'EXTRACTION DES POLYPHÉNOLS PAR DEHT : ÉTUDE DES PARAMÈTRES LIÉS AU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

2.2.4. Statistical analysis

All experiments have been repeated 6 times. Each error bars represent the discrepancy between these 6 repetitions.

3. Results and discussion

3.1. Effect of the treated volume

Figure 7 shows the polyphenol yield index for different suspension volumes (water + grape seeds) using the same treatment cell (inner diameter = 11cm). Full squares correspond to $R_{LS} = 2$ and empty squares correspond to $R_{LS} = 4$. In an inset, the same results are given in g per 100g of dry matter.

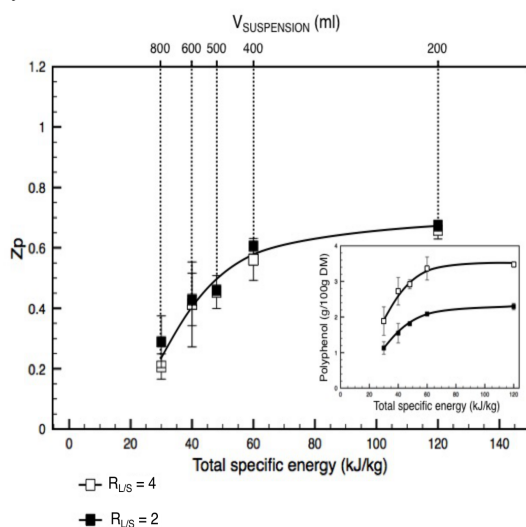


Figure 7: Polyphenol yield as a function of the specific energy (kJ/kg) given in polyphenol yield index Z_p , and in g/100g of dry matter in the insert. Squares and full lines represent the results for a fixed energy (100 pulses, 24 kJ) and a volume varying from 200mL to 800 mL (full squares: $R_{LS} = 2$; empty squares: $R_{LS} = 4$). Crosses and dashed lines represent results for a fixed volume (500 mL) and varying energy (0-300 pulses, 0-72 kJ) and a $R_{LS} = 4$.

In both cases, 5 different volumes were tested: 200, 400, 500, 600 and 800 mL, which correspond to specific energies going from 120 to 30 kJ/kg. The HVED treatment was made of 100 consecutive pulses. The energy of each pulse being 240 J, the total energy injected during the treatment was 24 kJ. The mass considered was the mass of the suspension (water + grape seeds).

The first thing that can be noted is that when results are given in g/100g DM (in the insert), the polyphenol yield is significantly lower when $R_{LS} = 2$ as compared to when $R_{LS} = 4$. However, when both values are converted into Z_p , the results are almost identical. This tends to show that the difference in polyphenol yield observed when the liquid/solid ratio changes is only due to diffusion conditions.

It can also be observed that the polyphenol yield increase with increasing specific energy for both R_{LS} . This can be explained by the assumption that the efficiency of the fragmentation of

raw matter by a HVED is related to the distance between raw matter and the electric arc. Hence, for a smaller volume, the raw matter is proportionally closer to the electric arc and the treatment is more efficient.

Yet, it must be noted that polyphenol yield tends to reach a plateau for volumes below 400 ml, regardless of R_{LS} . For example, for $R_{LS} = 2$: $Z_p(200\text{mL}) - Z_p(400\text{mL}) = 0.07$ while $Z_p(400\text{mL}) - Z_p(600\text{mL}) = 0.18$. This shows that below and above a definite volume, the treatment loses in efficiency. In this experiment, this definite volume is 400 mL.

3.2. Effect of the energy per pulse

3.2.1. Bubble and shockwave characterization

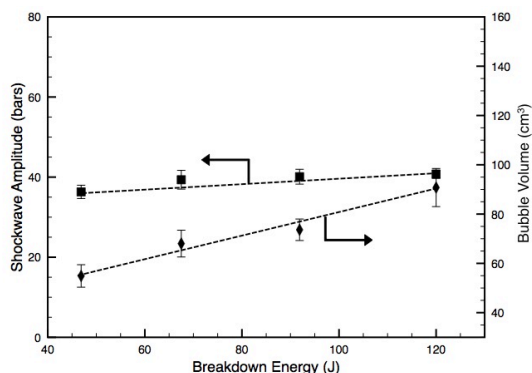


Figure 8: Evolution of the post-breakdown bubble maximum volume in cm^3 (diamonds) and of the shock wave amplitude in bars (squares) as a function of breakdown energy.

Figure 8 shows the evolution of the bubble maximum volume (in cm^3) and the evolution of the shock wave amplitude (in bars) as a function of the breakdown energy E_B . In this experiment, E_B and E_0 are always the same. Four different energies per pulse have been tested by changing the capacitor voltage, from 46 J to 120 J. The inter-electrode gap has been kept at $d_{gap} = 5$ mm.

This shows that increasing E_B induces an increase in the post-discharge bubble's volume. For $E_B = 46$ J, the bubble volume is 54 cm^3 , and for $E_B = 120$ J, the bubble volume is 91 cm^3 . This corresponds to a maximum radius of, respectively, 23.6 mm and 27.9 mm.

This figure also shows that the shockwave amplitude marginally increases when increasing the energy per pulse. It goes from $P = 36.3$ bars when $E_B = 46$ J to $P = 40.7$ bars when $E_B = 120$ J.

Hence, increasing the energy per pulse increases the size of the post-breakdown bubble, but has no large effect on the shockwave amplitude, at least within these energy ranges.

3.2.2. Polyphenol extraction

As described in part 2.1.5, in extraction experiment the energy per pulses has been changed by varying the number of capacitors connected to the generator. It means that the energy has been changed without changing the initial voltage (40

kV). 3 different energies per pulse (E_0) have been tested: 60 J, 120 J and 240 J. The total treated volume has been set to 500mL and $d_{gap} = 5$ mm. With this short inter-electrode gap, E_B is roughly the same as E_0 throughout the treatment, since the prebreakdown energy E_{pB} remains small compared to E_0 .

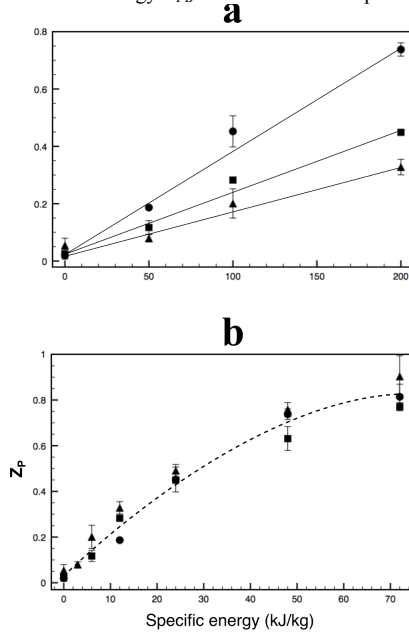


Figure 9: a) Polyphenol yields as a function of the number of pulses for 3 different values of energy per pulse. b) Polyphenol yields as a function of the specific energy (kJ/kg) for 3 different values of energy per pulse. Maximum number of pulses: 300 for 240J/pulse; 600 for 120J/pulse and 1200 for 60 J/pulse. Triangles represent 60 J/pulse, squares represent 120 J/pulse and circles represent 240J/pulse. Treated volume: 500 mL, $R_{LS} = 4$.

Figure 9-a shows the polyphenol yield (in Z_p) as a function of the number of pulses for all three E_0 . For an equivalent number of pulses, the treatment is more effective for greater values of E_0 . This is consistent with the results of the bubble characterization part 3.2.1. An increase in E_0 results in an increase of post-discharge bubble's volume, and to some extent in a minor increase of the shock wave's amplitude. Polyphenol extraction seems primarily related to the bubble's maximum volume rather than to the shockwave amplitude.

On figure 9-b, the polyphenol yield is given as a function of the total specific energy for all three different values of E_0 . A different number of pulses is applied according to each energy per pulse, in order to attain the same total energy in the three cases. Moreover, the pulse frequency is changed in order to have the same duration of treatment in each case. For example, for 240 J/pulse, the frequency is 1 Hz and the maximum number of pulses is 300. For 120 J/pulse, the frequency is 2 Hz and the maximum number of pulses is 600. The results show that for a same quantity of injected energy, the polyphenol yield is roughly the same, regardless of the energy per pulse. According to these results, reducing the energy per pulse can result in the same polyphenol yield if the total injected energy is the same. This is an interesting result

for a scale up, as it shows that the same efficiency can be attained using smaller pulse energies E_0 , and hence smaller generators.

3.3. Effect of the inter-electrode distance

3.3.1. Bubble and shockwave characterization

Figure 10 shows the evolution of the bubble maximum volume and of the shock wave amplitude when the inter-electrode gap d_{gap} is changed. It can be observed that both the shock wave amplitude and the radius of the post-discharge bubble increase as d_{gap} increases and seem to reach a maximum at $d_{gap} = 18$ mm. For a 2.5 mm gap, the shock wave amplitude is 31.5 bar and the bubble's maximum volume is 53 cm³, and for an 18 mm gap, these values increase to 73 bar and 120 cm³.

This large increase, despite a constant value of E_B can be explained by the increase in the arc resistance R_{ARC} with d_{gap} . Indeed, R_{ARC} is directly proportional to the arc's length. The energy available at breakdown E_B divides into the energy spent in the arc E_{ARC} and the energy spent in the electrical circuit E_C . According to equation (2), the proportion of energy spent in the arc increases with R_{ARC} . In that respect, E_{ARC} increases with d_{gap} . Hence, the amplitude of the vapour bubble and of the shock wave presumably depend essentially on E_{ARC} .

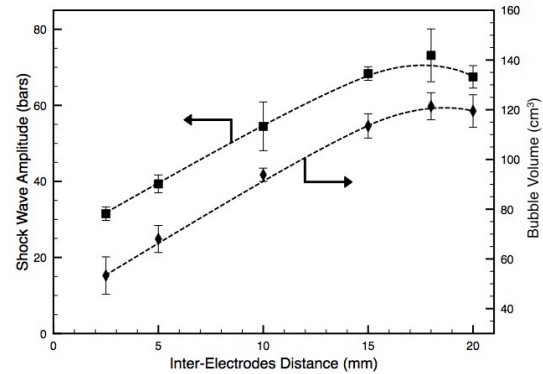


Figure 10: Evolution of the post-breakdown bubble maximum volume in cm³ (diamonds) and of the shock wave amplitude (bars) as a function of the inter-electrode gap (in mm), for a voltage $U=30$ kV and a breakdown energy of 67.5J.

It must be remembered that in this experiment, the value of E_B doesn't change when d_{gap} increases: it remains equal to the initial energy E_0 .

3.3.2. Polyphenol extraction

Figure 11-a and 11-b show the effect of a change in the inter-electrode gap d_{gap} on the polyphenol yield index Z_p . The results for 4 different inter-electrode distances are displayed: 2.5 mm, 5 mm, 10 mm and 20 mm.

3.3. OPTIMISATION DE L'EXTRACTION DES POLYPHÉNOLS PAR DEHT : ÉTUDE DES PARAMÈTRES LIÉS AU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

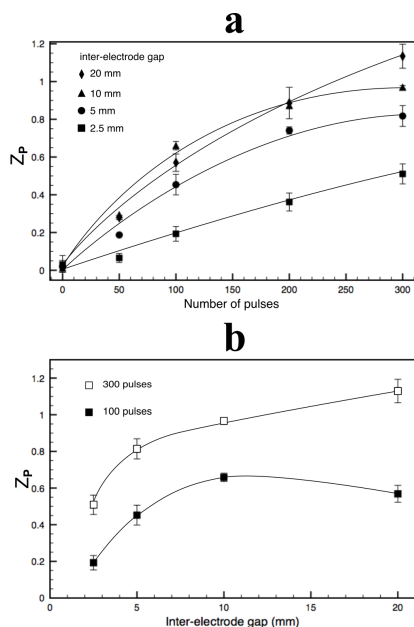


Figure 11: Results of polyphenol (Z_p) for different d_{gap} (500mL, $R_{LS} = 4$). a) Evolution of Z_p as a function of the number of pulses (240J/pulse), for 4 different d_{gap} : 2.5mm (squares), 5mm (circles), 10mm (triangles) and 20mm (diamonds). b) Evolution of Z_p as a function of d_{gap} (in mm) after 100 pulses (full squares) and after 300 pulses (empty squares).

Figure 11-a and 11-b show the polyphenol yield index (Z_p) for different inter-electrode distances d_{gap} . Figure 11-a shows Z_p as a function of the number of electric pulses, going from 0 to 300 pulses, for all 4 inter-electrode gap values. Figure 11-b shows Z_p as a function d_{gap} after 100 and 300 pulses. Figure 11-a shows that Z_p increases consistently with an increasing number of pulses, regardless of the inter-electrode distance. It also shows that the increase in Z_p is faster when d_{gap} is increased. After 300 pulses, Z_p increases from 0.51 for $d_{gap} = 2.5$ mm to 0.97 for $d_{gap} = 10$ mm. This is consistent with the arc characterization results, as increasing the inter-electrode gap results in an increase in the shock wave and vapour bubble amplitude.

For a 20 mm gap, Z_p is lower after 100 pulses than for a 10 mm gap, but is higher after 300 pulses. This can be seen in figure 11-b. For a 20 mm gap and after 300 pulses, the value of Z_p even reaches 1.13. The experiment has been repeated 4 times to confirm the fact that in these conditions, the value of Z_p exceeds 1. As a reminder, $Z_p=1$ corresponds to the maximum polyphenol yield obtained with a liquid solid extraction of grinded grape seeds in 40°C water. Therefore, according to these results, extraction of polyphenol using HVED in these conditions is more effective than performing a liquid-solid extraction after grinding grape seeds.

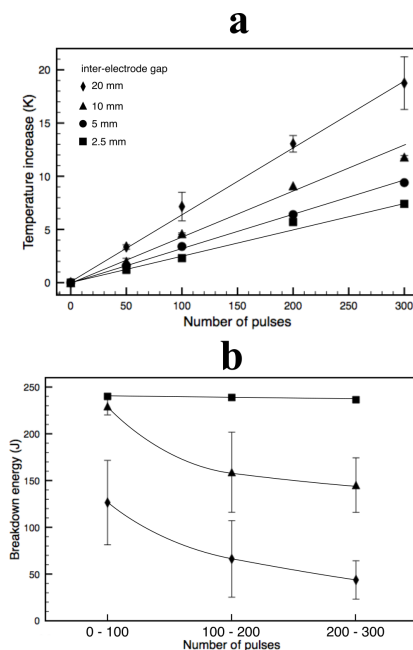


Figure 12: a) Temperature increase (in °C) of the water - grape seed mixture (500 g, $R_{LS} = 4$) as a function of the number of pulses (240J/pulse) for 4 different inter-electrode distances: 2.5mm (squares), 5mm (circles), 10mm (triangles) and 20mm (diamonds). b) Evolution of the breakdown energy (in J, $E_0 = 240$ J) as a function of the number of pulses for 3 different inter-electrode distances: 2.5mm (squares), 10mm (triangles) and 20mm (diamonds). The values of breakdown energies are averages over 100 pulses.

Figure 12-a shows the increase in temperature during the extraction experiment for all 4 inter-electrode distances. The initial temperature was always around 20 or 21°C. This figure shows that the temperature increases with an increasing number of pulses, and this increase is greater for larger inter-electrode gaps. After 300 pulses, the temperature roughly reaches 30°C for a 10 mm gap, while it reaches 40 °C for a 20 mm gap.

Figure 12-b shows the breakdown energy E_B for 3 different d_{gap} : 2.5 mm, 10 mm and 20 mm. The values of E_B presented in this figure are averages from 0 to 100 pulses, 100 to 200 pulses, and 200 to 300 pulses. Unlike the results presented in figure 10, E_B is not always the same as E_0 , the initial energy injected by the generator. This is due to the rod-plane electrode geometry. This geometry is indeed much more robust than a point-to-point geometry, but results in a lower electric field. In addition, this electric field decreases when the gap is increased. The inception of the electric arc hence requires a longer pre-breakdown duration, and correspondingly a larger amount of energy E_{PB} dissipated during this phase. Figure 12-b shows that a larger inter-electrode gap results in a lower E_B .

For a short 2.5 mm gap, E_B remains identical to the initial energy E_0 (240 J) throughout the treatment. For a 10 mm gap, E_B remains approximately 240 J during the 100 first pulses of a treatment, but later decreases down to 145 J for the last 100 pulses. For a 20 mm gap, E_B begins at 126 J for the 100 first pulses, and decreases down to 44 J for the last 100 pulses.

The decrease of E_B during the treatment is due to the fact that breakdown initiation is strongly facilitated when undamaged grape seeds are located within the inter-electrode gap. Undamaged seeds contain gas pockets that get easily ionized when the field is applied, leading to much reduced pre-breakdown duration. During the treatment, grape seeds are crushed by the HVED, the probability of getting undamaged seeds becomes lower, and the duration of the pre-breakdown phase consequently increases. Moreover, the electrical conductivity of the liquid media increases during the treatment, leading to an enhanced energy loss during the pre-breakdown phase. Both phenomena contribute to a higher energy consumption during the pre-breakdown phase, and hence a lower E_B . Since the pre-breakdown energy is mostly dissipated by Joule heating, this explains why the temperature increase is higher for larger inter-electrode gaps.

Due to these phenomena, E_B is lower for a 20 mm gap than for a 10 mm gap. However, the polyphenol yield remains almost the same after 100 pulses, and is even superior with a 20 mm gap after 300 pulses. This shows that at large gaps, the decrease of the available breakdown energy E_B due to a larger energy loss E_{PB} is compensated by a better efficiency of E_B to producing mechanical effects (i.e. bubbles and shockwave), as shown in Figure 10.

In the following paragraph, an attempt will be made to further explain these results.

There are mainly two kinds of phenomena associated with the electric arc:

- those related to the pre-breakdown phase, that are similar to pulsed electric field, namely Ohmic heating and electroporation. These phenomena logically tend to increase the diffusion and are directly proportional to the pre-breakdown duration and energy E_{PB} .
- those related to the breakdown phase, namely the shock wave (figure 6) and the expansion-collapse of a vapor bubble (figure 5). These phenomena are supposedly responsible for the fragmentation of the raw matter and are proportional to E_{ARC} .

In this experiment, when 100 pulses are applied, only 7 minutes have passed. With a 20 mm inter-electrode gap, the temperature is only 4 °C higher than with a 10 mm gap. In these conditions, the polyphenol yield is nearly the same, suggesting that E_{ARC} is roughly the same in both cases.

After 300 pulses, 20 minutes have passed and the difference in temperature between 20 mm and 10 mm gap is larger. In these conditions, we may suppose that the difference in polyphenol yield could be due to enhanced diffusion condition.

The pre-breakdown energy E_{PB} supposedly does not takes part in raw matter fragmentation, and thus that it should be minimized in order to optimize fragmentation. However, the results presented in this paper show that E_{PB} could however also participate to the process efficiency, probably because of increasing temperatures and supposedly because of electroporation. These results also show that at large gaps, the combination of E_{PB} (improving diffusion conditions), and of E_{ARC} (resulting in raw matter fragmentation), can even lead to

better yields than a liquid/solid extraction of grinded grape seeds in 40°C water.

4. Discussion

This study improved the understanding of the impact of several parameters on both the extraction using high voltage electrical discharges (HVED) and on the physical phenomena induced by HVED in water.

The main results of this study are that the total electric energy, which is initially injected into the treatment cell, can be divided into three energies: the pre-breakdown energy (E_{PB}) and the breakdown energy (E_B). E_B itself consists of the energy spent into the electric arc (E_{ARC}) and in the electric circuit ($E_C = E_B - E_{ARC}$). The partition of E_B into the circuit and the arc depends of the electrical resistance of both the circuit (R_C) and the arc (R_{ARC}) following formula (2). The fragmentation of the raw material is very likely to be due to E_{ARC} . Therefore, it is possible to improve the extraction by HVED by increasing E_{ARC} , either by increasing E_B or by increasing the resistance of the arc.

In this study, E_B has been changed by changing the energy per pulse E_0 . An augmentation of E_B leads essentially to an increase of the size of the post-breakdown bubble, the shock wave amplitude being only marginally affected by E_B . Increasing E_B leads to an increase in polyphenol yield for a fixed number of pulses. Though, an interesting result is that for a fixed energy injected into the system, roughly the same polyphenol yield is obtained regardless of the energy per pulses.

The resistance of the arc has also been changed by changing the inter-electrode distance d_{gap} . The study on physical phenomena revealed that the amplitude of these phenomena increases when the inter-electrode distance increases.

In the context of polyphenol extraction, increasing d_{gap} increases the arc resistance but also increases the pre-breakdown phase. This results in higher E_{PB} , and therefore lower E_B . For d_{gap} lower than 10mm, polyphenol yields increase when d_{gap} increases, consistently with the results on physical phenomena. For d_{gap} greater than 10mm, E_B drops significantly, especially after 100 pulses. Just after 100 pulses, the yield is approximately the same for 10mm and 20mm gaps. This can be explained, as the drop in E_B between $d_{gap} = 10$ mm and 20 mm should be roughly compensated by the increase of the arc resistance. Though, after 300 pulses, the yield is superior for a 20mm gap than for a 10 mm gap. This has been interpreted as the positive effect of E_{PB} on diffusion, E_{PB} being greater for a 20mm gap. Indeed, E_{PB} contributes to ohmic heating and to electroporation, similarly to a pulse electric field treatment. For 100 pulses, the contribution of diffusion is supposedly marginal but for 300 pulses, it becomes significant. It has even been found that polyphenol yields are ~13% greater with a HVED treatment, after 300 pulses and with a 20 mm gap, as compared to mechanical grinding of the grape seeds followed by a solid-liquid extraction in water at 40°C for 20 minutes. This tends to show that in such a case, the combination of PEF and arc treatment that occurs when applying HVED is more effective than a simple mechanical grinding treatment.

3.3. OPTIMISATION DE L'EXTRACTION DES POLYPHÉNOLS PAR DEHT : ÉTUDE DES PARAMÈTRES LIÉS AU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Finally, it has been shown that increasing the total treated volume logically results in a decrease in polyphenol yield when the same treatment is applied. It has also been shown that below a certain volume, the treatment seems to lose in efficiency. In this paper, this volume has been found to be 400 mL for a treatment cell of 11 cm diameter. It has also been shown that increasing the liquid/solid ratio (R_{LS}) results in a significant increase of polyphenol yield in g/100g of dry matter. However, when the yield results have been converted in Z_p , it appears that the results are very similar for $R_{LS} = 2$ and $R_{LS} = 4$. This means that the difference in polyphenol yield observed in g/100g DM for the two R_{LS} are supposedly due to a difference in diffusion condition.

References

- Azrague, K., Bonnefille, E., Pradines, V., Pimienta, V., Oliveros, E., Maurette, M.-T., & Benoit-Marquié, F. (2005). Hydrogen peroxide evolution during V-UV photolysis of water. *Photochemical & Photobiological Sciences: Official Journal of the European Photochemistry Association and the European Society for Photobiology*, 4(5), 406–408. <http://doi.org/10.1039/b500162e>
- Barba, F. J., Parniakov, O., Pereira, S. A., Wiktor, A., Grimi, N., Boussetta, N., ... Vorobiev, E. (2015). Current applications and new opportunities for the use of pulsed electric fields in food science and industry. *Food Research International*, 77, 773–798. <http://doi.org/10.1016/j.foodres.2015.09.015>
- Boussetta, N., Lanoisellé, J. L., Bedel-Cloutour, C., & Vorobiev, E. (2009). Extraction of soluble matter from grape pomace by high voltage electrical discharges for polyphenol recovery: Effect of sulphur dioxide and thermal treatments. *Journal of Food Engineering*, 95(1), 192–198. <http://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.04.030>
- Boussetta, N., Lesaint, O., & Vorobiev, E. (2013). A study of mechanisms involved during the extraction of polyphenols from grape seeds by pulsed electrical discharges. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 19, 124–132. <http://doi.org/10.1016/j.ifset.2013.03.007>
- Clements, J. S., Sato, M., & Davis, R. H. (1987). Preliminary Investigation of Prebreakdown Phenomena and Chemical Reactions Using a Pulsed High-Voltage Discharge in Water. *IEEE Transactions on Industry Applications*, IA-23(2). <http://doi.org/10.1109/TIA.1987.4504897>
- E. Vorobiev, N. L. (2009). *Pulsed-Electric-Fields-Induced Effects in Plant Tissues: Fundamental Aspects and Perspectives of Applications in Electrotechnologies for Extraction from Food Plants and Biomaterials*. *Food Biotechnology*. <http://doi.org/10.1007/978-0-387-79374-0>
- FAOSTAT. (2014). Retrieved November 30, 2017, from <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>
- Leighton, T. G. (1994). The Acoustic Bubble. *The Journal of the Acoustical Society of America*. <http://doi.org/10.1121/1.410082>
- Locke, B. R., Sato, M., Sunka, P., Hoffmann, M. R., & Chang, J. S. (2006). Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(3), 882–905. <http://doi.org/10.1021/ie050981u>
- Lukes, P., Sunka, P., Hoffer, P., Stelmashuk, V., Pouckova, P., Zadinova, M., ... Benes, J. (2014). Focused tandem shock waves in water and their potential application in cancer treatment. *Shock Waves*, 24(1), 51–57. <http://doi.org/10.1007/s00193-013-0462-7>
- Martin, J. (2013). *Etude et caractérisation d'onde de pression générée par une décharge électrique dans l'eau. Application à la fracturation électrique de roches*. Université de Pau et des Pays de l'Adour. Retrieved from <http://www.theses.fr/2013PAUU3024/document>
- Pinelo, M., Rubilar, M., Jerez, M., Sineiro, J., & Núñez, M. J. (2005). Effect of solvent, temperature, and solvent-to-solid ratio on the total phenolic content and antiradical activity of extracts from different components of grape pomace. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(6), 2111–2117. <http://doi.org/10.1021/jf0488110>
- Scalbert, A., Manach, C., Morand, C., Rémésy, C., & Jiménez, L. (2005). Dietary polyphenols and the prevention of diseases. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 45(4), 287–306. <http://doi.org/10.1080/10408690590906>
- Sun, Y., Timoshkin, I. V., Given, M. J., Wilson, M. P., Wang, T., MacGregor, S. J., & Bonifaci, N. (2016). Impulsive Discharges in Water: Acoustic and Hydrodynamic Parameters. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 44(10), 2156–2166. <http://doi.org/10.1109/TPS.2016.2583066>

3.3.3 Résultats complémentaires

Dans cette partie seront présentés des résultats se situant dans la continuité de l'article ci-dessus. Ces résultats portent sur l'impact de l'inductance du circuit et de la géométrie de la cellule sur l'efficacité d'extraction.

3.3.3.1 Impact de l'inductance sur l'efficacité d'extraction et discussion sur le rôle de l'onde de choc

L'impact de l'inductance du circuit L_C sur l'amplitude de l'onde de choc P_{MAX} et sur le volume maximum de la bulle de vapeur V_{MAX} a été étudié partie 2.2.2.6. On a pu observer qu'augmenter L_C sans changer la résistance du circuit R_C a pour effet de diminuer P_{MAX} sans diminuer V_{MAX} .

Dans la partie 2.2.2.6, pour changer L_C sans changer R_C , un fil haute tension additionnel été connecté en série entre la cellule d'essais et le générateur. Différentes valeurs d'inductances ont été obtenues en enroulant plus ou moins le câble sur lui-même.

Cette même expérience a été réalisée avec le générateur qui a servi aux expériences d'extraction par DEHT dans cette partie (générateur Basis). En faisant varier P_{MAX} sans changer V_{MAX} , on espère pouvoir distinguer l'effet de l'onde de choc de celui de la bulle de vapeur sur l'extraction.

Le fil connectant le générateur et la cellule a donc été remplacé par un fil haute-tension de longueur 1,7 m. Ce fil a été plus ou moins enroulé sur lui-même pour obtenir différentes valeurs de L_C . La Figure 3.16 montre les différentes configurations de L_C et de R_C ainsi obtenues. L'inductance et la résistance du circuit ont été calculées selon la méthode décrite partie 2.2.2.2, à partir de la période et de l'atténuation des oscillations de courant, en mettant les électrodes en contact l'une avec l'autre.

La configuration 1 est la configuration initiale. Dans cette configuration, $R_C = 0,18 \Omega$ et $L_C = 4 \mu\text{H}$. On remarque que l'inductance du générateur Basis est 5 fois

3.3. OPTIMISATION DE L'EXTRACTION DES POLYPHÉNOLS PAR DEHT : ÉTUDE DES PARAMÈTRES LIÉS AU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

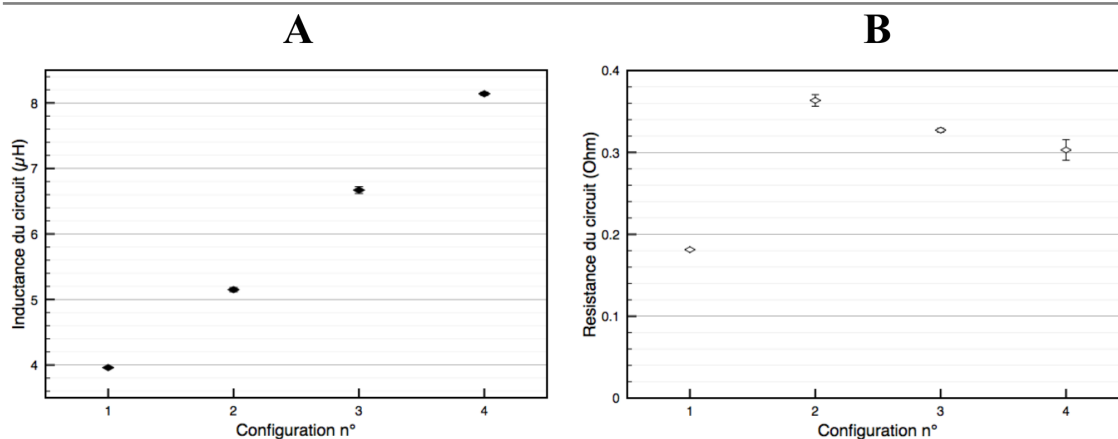


FIGURE 3.16 – Valeur de l'inductance du circuit L_C (A) et de la résistance du circuit (B) dans les 4 configurations d'inductance circuit utilisées dans cette étude

plus élevée que celle du générateur utilisé au chapitre 2 (0,8 μH), probablement à cause d'une topologie de câblage et de type de condensateur différents. Les configurations 2, 3 et 4 sont celles obtenues en rajoutant le fil haute-tension de 1,7 m. Les inductances obtenues sont $L_C = 5,2 \mu\text{H}$, $6,6 \mu\text{H}$ et $8,2 \mu\text{H}$.

On remarque qu'en ajoutant le fil de 1,7 m, R_C augmente de manière importante par rapport à la configuration 1, avec $R_C > 0,3 \Omega$.

On a pu voir partie 2.2.2.6 pour $R_C = 0,46 \Omega$, que lorsque L_C augmente de 4 μH à 8 μH , l'amplitude de l'onde de choc (mesurée à 12 cm de l'arc) diminue de $P_{MAX} = 49 \text{ bar}$ à $P_{MAX} = 36 \text{ bar}$, soit une diminution de 26,5%. On peut supposer que la diminution de P_{MAX} entre la configuration 2 et la configuration 4 est comparable. Des essais d'extraction de polyphénols à partir de pépins de raisin ont été réalisés dans ces 4 configurations, en suivant le même protocole que celui utilisé dans l'article. 100 g de pépins sont mélangés dans 400 mL d'eau distillée, et des échantillons sont prélevés après 0,50, 100 et 200 impulsions. La distance inter-électrodes est fixée à 10 mm et l'énergie par impulsion est de 240 J. L'expérience a été répétée 3 fois pour chaque configuration.

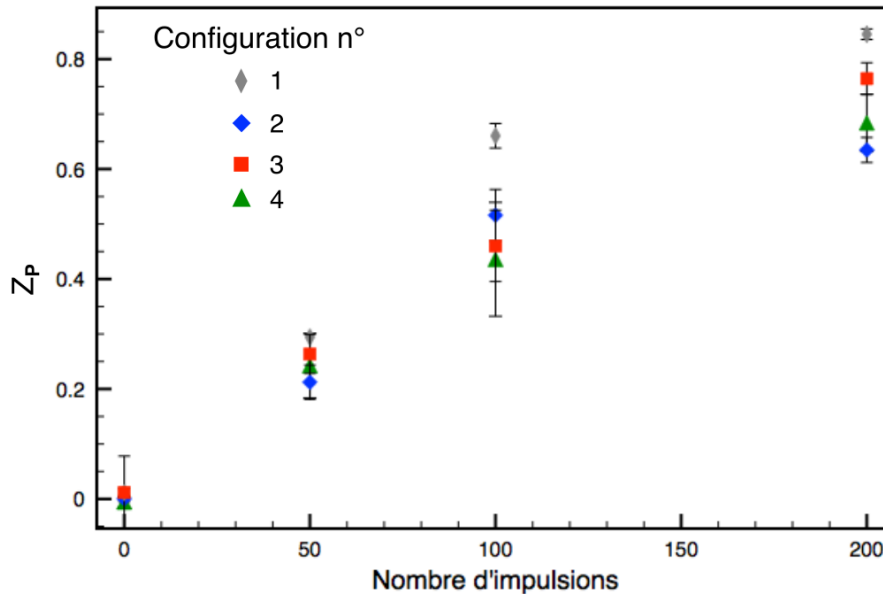


FIGURE 3.17 – Évolution de l'indice d'extraction des polyphénols Z_P en fonction du nombre d'impulsions, pour les quatre configurations de résistance et d'inductance du circuit.

Les résultats d'extraction sont présentés Figure 3.17. On peut voir qu'entre les configurations 2, 3 et 4 pour lesquelles R_C change peu, les différences en termes de cinétique d'extraction ne sont pas significatives. Ces cinétiques ne semblent donc pas dépendre de L_C . En revanche, on peut voir que pour la configuration 1, qui a un R_C significativement plus faible que les trois autres configurations, les résultats d'extraction sont supérieurs aux autres configurations dès 50 impulsions. Cette différence peut donc être attribuée essentiellement à la différence de R_C , qui a une influence sur P_{MAX} et sur V_{MAX} (cf. partie 2.2.2.6).

Si l'on considère qu'une augmentation de L_C entraîne une diminution de P_{MAX} sans changer V_{MAX} , on peut conclure que l'onde de choc joue un rôle secondaire pour la fragmentation du pépin de raisin, comparé à celui de la bulle de vapeur. On peut également considérer que le générateur utilisé, avec une inductance assez élevée, n'est pas optimisé pour produire une onde de choc maximale.

De plus, on a pu voir sur la figure 9 de l'article (partie 3.3.2), que pour un nombre

3.3. OPTIMISATION DE L'EXTRACTION DES POLYPHÉNOLS PAR DEHT : ÉTUDE DES PARAMÈTRES LIÉS AU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

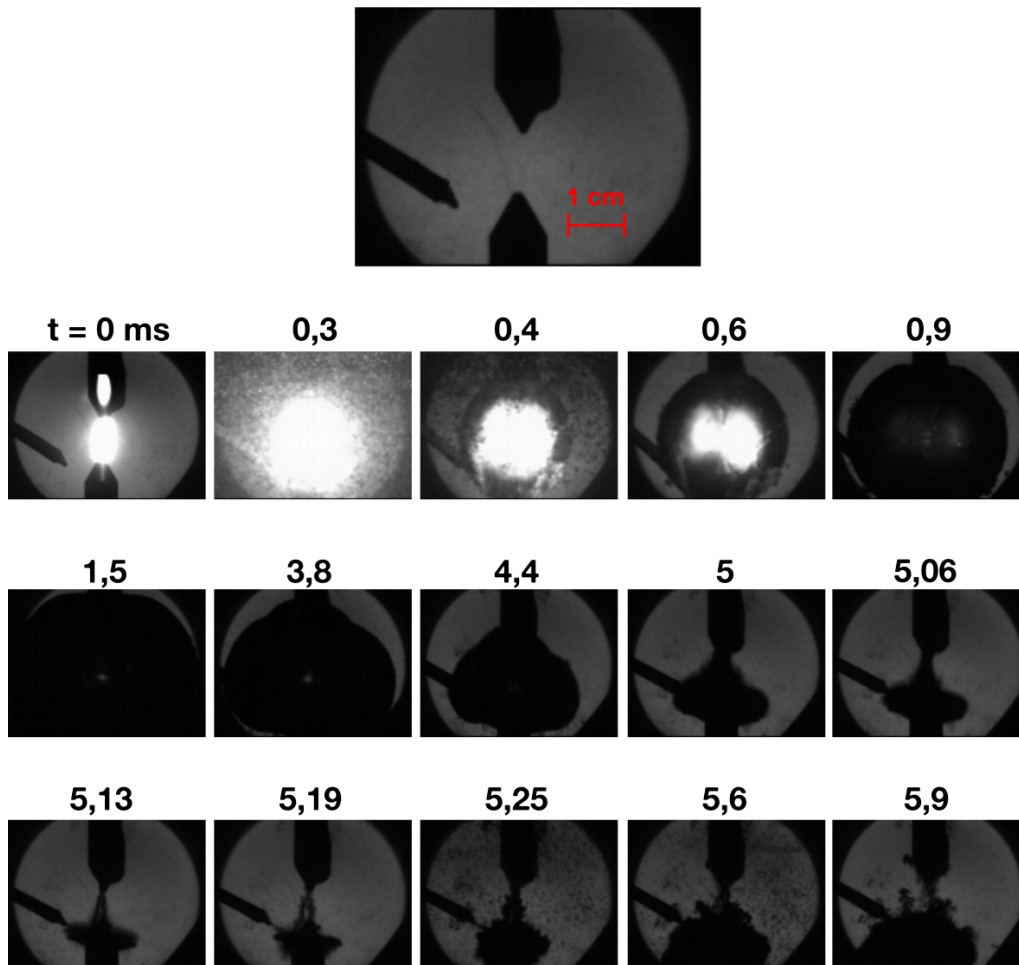


FIGURE 3.18 – Images tirées d'une vidéo à 16000 images/secondes. Un pépin est placé au bout d'une gaine plastique (à gauche de l'image), à environ 10 mm de l'arc électrique.

d'impulsions donné, changer l'énergie de claquage E_B change de manière très significative les rendements en polyphénol. Or une augmentation de E_B a pour effet d'augmenter V_{MAX} (cf. partie 2.2.2.5). Cela va également dans le sens de l'hypothèse selon laquelle les effets produits par la bulle de vapeur (agitation du liquide, implosion) jouent un rôle important dans la fragmentation des pépins de raisin.

Pour tenter de vérifier cette hypothèse, des vidéos à hautes vitesses ont été prises en utilisant le dispositif expérimental présenté partie 2.2.1. La caméra filme

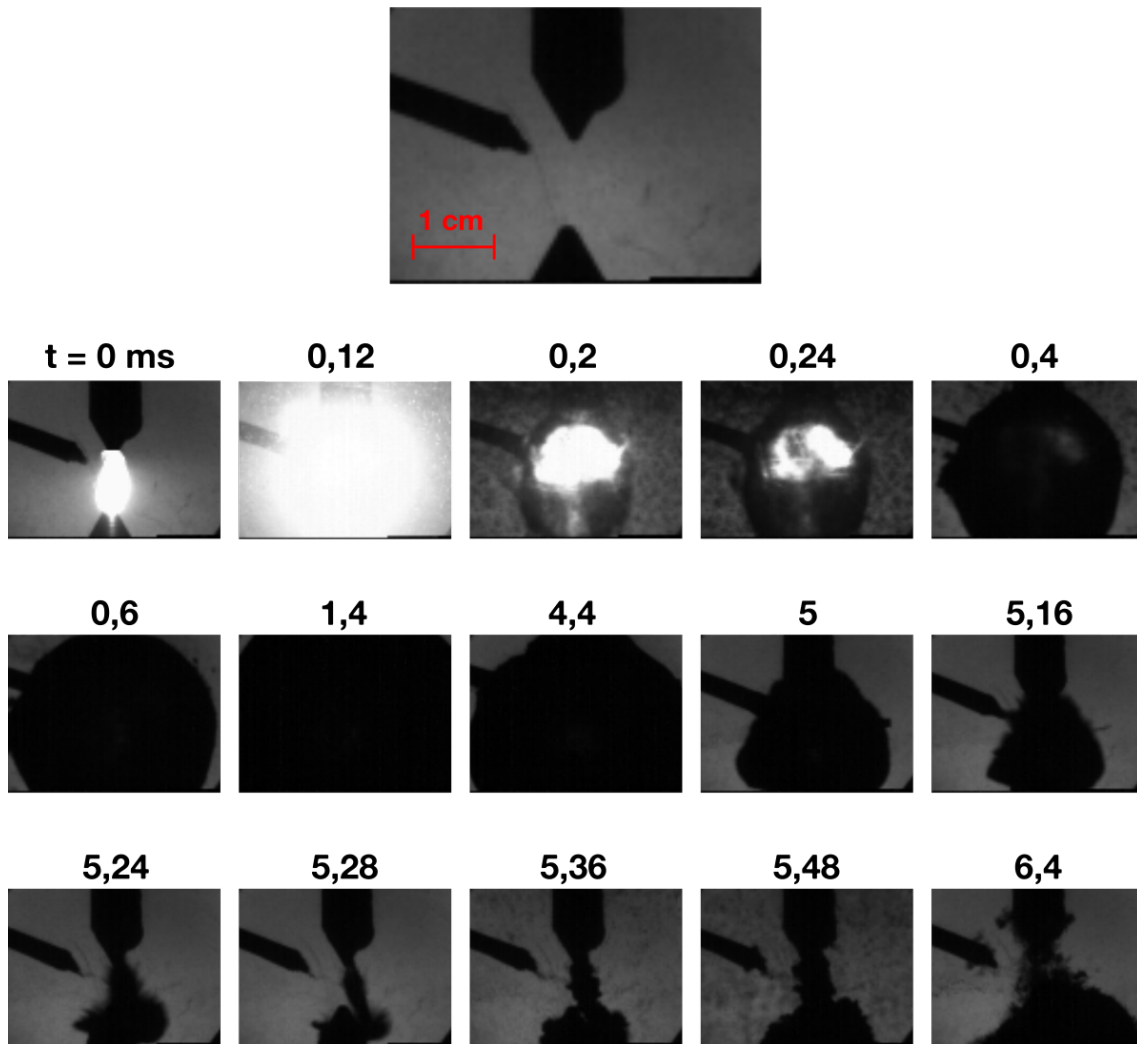


FIGURE 3.19 – Images tirées d'une vidéo à 25000 images/secondes. Un pépin est placé au bout d'une gaine plastique (à gauche de l'image), à environ 5 mm de l'arc électrique.

l'espace inter-électrode, à côté duquel est placé un pépin qui a été collé au bout d'une gaine en plastique. Ce pépin a été placé à différentes distances de l'arc électrique. Deux séries d'images extraites de ces vidéos sont présentées Figure 3.18 et Figure 3.19.

Dans ces deux séries d'images, on peut voir le pépin au bout d'une gaine de plastique, situé à 10 mm (Figure 3.18) et 5 mm (Figure 3.19) de l'arc électrique. Dans

les deux cas, le pépin n'est pas détruit par l'onde de choc. On peut le voir à $t = 5,13$ ms sur la Figure 3.18 et à $t = 5,24$ ms sur la Figure 3.19. L'expérience a été répétée une dizaine de fois sur ce même pépin qui n'a pas subi de dégâts visibles à l'issue de ces essais.

La distance entre les électrodes était fixée à 1 cm et l'énergie de claquage à $E_B = 67,5$ J. Dans ces conditions, l'amplitude de l'onde de choc est d'environ 55 bar à 12 cm de l'arc (cf. partie 2.2.2.3). Il est possible d'estimer la pression P_{MAX} au niveau du pépin. En effet un certain nombre d'études ont montré que l'onde de choc diminue avec la distance par rapport à l'arc d_{arc} en $1/d_{arc}$ (cf. partie 1.2.2.2). D'autres études expérimentales ont montré qu'en se rapprochant suffisamment de l'arc, P_{MAX} évolue en $1/(d_{arc}^2)$. En considérant une diminution de P_{MAX} en $1/d_{arc}$, on obtient donc une estimation basse de la valeur réelle de P_{MAX} . On en déduit donc que l'amplitude de l'onde de choc vaut au minimum 660 bar à 1 cm de l'arc, et environ 1 kbar à 5 mm de l'arc. Cette expérience semble elle aussi suggérer que l'onde de choc seule n'est pas à l'origine de la fragmentation. Dans ces essais, la différence par rapport au cas du procédé DEHT est l'absence de pépins immédiatement voisins, et d'une paroi plane solide qui peut sensiblement modifier l'implosion de la bulle de vapeur.

3.3.3.2 Impact de la géométrie de la chambre de traitement

Un des éléments nécessaires à la conception d'un système à l'échelle pilote est le dimensionnement des chambres de traitement. Pour étudier l'impact de la géométrie de la cellule sur les performances d'extraction, des traitements par DEHT ont été effectués sur différents volumes de mélanges pépins - eau à ratio liquide/solide constant ($R_{L/S} = 4$), dans trois chambres de traitement de géométries différentes. Les géométries des chambres utilisées sont présentées Figure 3.20. La première chambre de traitement a un diamètre intérieur de 11 cm et une conte-

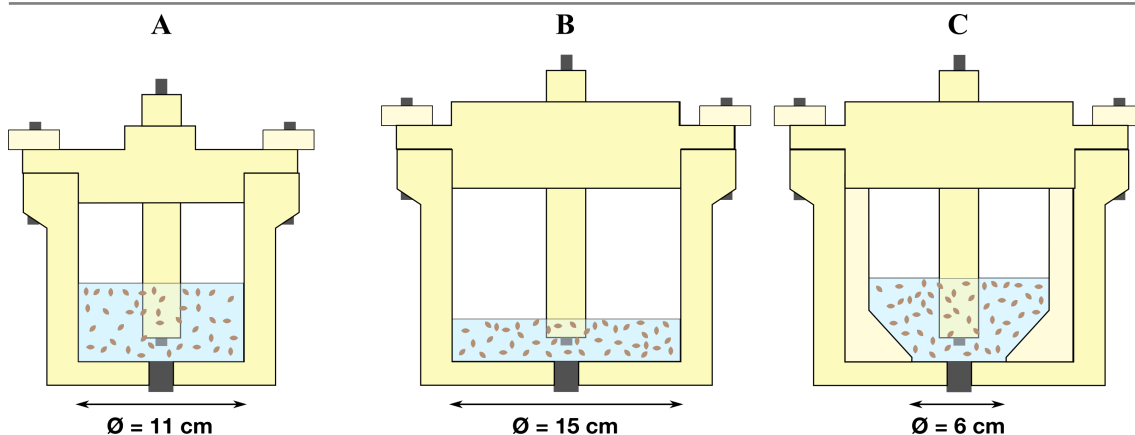


FIGURE 3.20 – Vue schématique en coupe (à l'échelle) des trois géométries de cellule de traitement utilisées dans cette étude. **A)** cellule de 1 L, diamètre intérieur : 11 cm. **B)** cellule de 5 L, diamètre intérieur : 15 cm. **C)** Cellule de 5 L avec ajout d'un cylindre à fond conique : petit diamètre : 6 cm, volume maximum : 1 L.

nance de 1 L. C'est cette chambre qui a été utilisée dans l'article précédent. La deuxième chambre possède un diamètre intérieur de 15 cm et une contenance de 5 L. La troisième géométrie de chambre de traitement correspond à la cellule de 5 L dans laquelle est inséré un cylindre en PTFE dont le fond est conique (cf. Figure 3.6). Ce cylindre est maintenu en place par le couvercle de la chambre. Le cône a un petit diamètre de 6 cm dans le fond de la cellule. Le cône fait un angle de 30° avec le fond de la cellule. La contenance de la chambre dans cette configuration est légèrement inférieure à 1 L. Ainsi, en fonction de la géométrie, la matière première est plus ou moins rapprochée de l'arc électrique.

Les différents volumes traités dépendent de la géométrie des chambres. Le volume maximum traité dépend de la contenance maximum de la cellule (1 L pour la cellule de 11 cm de diamètre et 800 mL pour la cellule à fond conique). Avec la cellule de 15 cm de diamètre intérieur, le volume minimum que l'on peut traiter est de 400 mL. En effet, pour des volumes plus petits, la hauteur d'eau n'est plus suffisante pour recouvrir entièrement l'anode, et des phénomènes indésirables peuvent apparaître (décharges couronne entre l'anode, l'air, et la surface de l'eau).

Les résultats obtenus sont présentés Figure 3.21. Les résultats pour la cellule de

3.3. OPTIMISATION DE L'EXTRACTION DES POLYPHÉNOLS PAR DEHT : ÉTUDE DES PARAMÈTRES LIÉS AU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

11 cm de diamètre sont les mêmes que ceux présentés dans l'article figure 7. On peut voir que l'efficacité du traitement DEHT augmente avec l'énergie spécifique. Ces résultats sont discutés plus en détail dans l'article, partie 3.1.

On peut comparer ces résultats à ceux obtenus avec un fond conique pour des volumes traités de 200 mL, 400 mL et 600 mL. On remarque qu'il n'y a pas de différence entre ces deux géométries pour ces trois volumes. Il n'y a donc pas de gains significatifs de rendements en polyphénols en utilisant le fond conique.

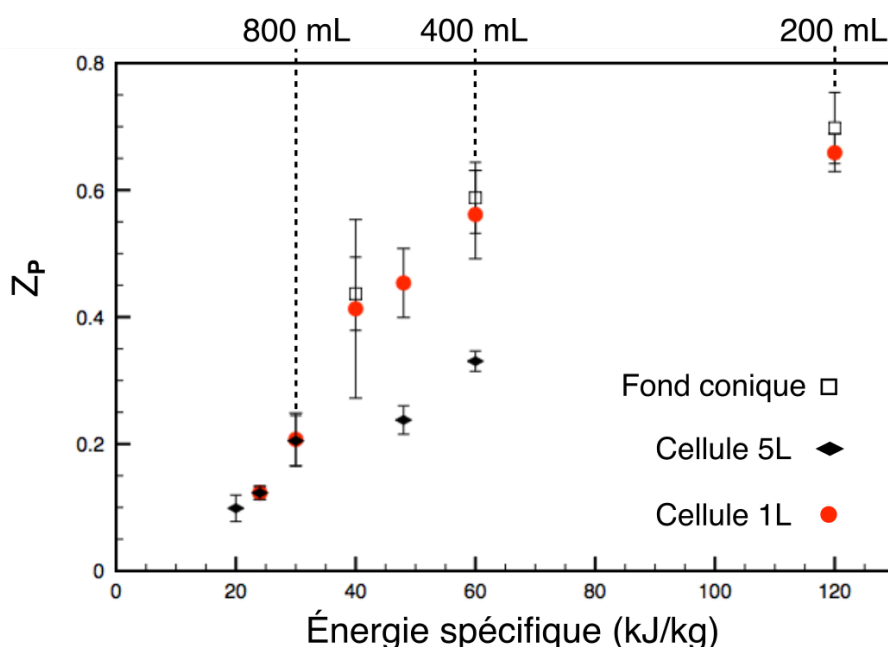


FIGURE 3.21 – Évolution de l'indice d'extraction des polyphénols Z_p en fonction de l'énergie spécifique (kJ/kg) pour différentes géométries de cellules de traitement. Traitement : 100 impulsions \Rightarrow 420 kJ.

On peut également comparer les rendements des cellules de 1 L et 5 L pour les volumes de 400 mL, 600 mL, 800 mL et 1 L. On remarque qu'il n'y a pas de différence de rendements pour des volumes de 800 mL et 1 L, mais que les rendements sont significativement plus faibles avec la cellule de 5 L pour des volumes de 400 mL et 600 mL. Il y a donc une diminution de l'efficacité lorsque le diamètre inté-

rieur de la chambre de traitement dépasse une certaine valeur, peut-être à cause d'une hauteur du mélange pépins – eau qui deviendrait trop basse, ce qui pourrait modifier l'expansion de la bulle de vapeur post-claquage.

Ces résultats sont difficiles à interpréter dans la mesure où on ne comprend pas encore les mécanismes qui conduisent à la fragmentation des pépins de raisins. Néanmoins, on peut conclure de la comparaison de la chambre de traitement de 1 L et de la chambre à fond conique qu'il est inutile de diminuer le diamètre de la chambre de traitement en dessous d'une certaine valeur. On peut également conclure de la comparaison entre la chambre de 1 L et celle de 5 L, qu'augmenter le diamètre de la cellule, à partir d'un certain point, provoque une diminution de l'efficacité du traitement.

Pour compléter cette étude, il serait intéressant de comparer différents volumes traités avec des énergies spécifiques égales. Néanmoins, pour comprendre les résultats d'une telle étude, il serait nécessaire de comprendre plus précisément par quels mécanismes le traitement par DEHT fragmente les pépins de raisin. En effet, les conditions dans lesquelles la bulle de vapeur (dont le diamètre sphérique peut atteindre plus de 5 cm dans un volume d'eau libre) se détend et implose sont certainement très différentes en présence d'une surface solide à proximité immédiate de l'arc (le fond de la cellule), ou encore quand une surface libre eau/air est proche (ce qui est le cas quand le volume à traiter a une forme de couche peu épaisse). Dans ce dernier cas, on peut imaginer que si la bulle « crève » cette surface libre, une partie importante de l'énergie puisse être perdue dans l'air au-dessus du liquide. Des études spécifiques sont donc à entreprendre dans ce sens.

3.4 Conclusions et perspectives

Dans cette partie, l'influence de l'énergie par impulsions E_0 , de la **distance inter-électrodes** d_{gap} et de l'**inductance du circuit** L_C sur l'efficacité du procédé

DEHT pour l'extraction des polyphénols à partir des pépins de raisin a été étudiée. L'effet de ces paramètres sur l'amplitude de l'onde de choc et le volume de la bulle de vapeur générés par le claquage a été étudié dans la partie 2.2 de cette thèse. La comparaison entre les résultats obtenus dans la partie 2.2 et ceux présentés ici sur l'extraction des polyphénols, ont permis de mieux comprendre l'importance des différents paramètres opératoires.

Il a été observé que pour un nombre d'impulsions constant, augmenter l'**énergie par impulsion** E_0 augmente significativement la quantité de polyphénols extraits. Cela s'explique logiquement par l'augmentation du volume de la bulle de vapeur générée, et plus modérément de la hausse de l'amplitude de l'onde de choc. Cependant, à énergie spécifique totale (kJ/kg) égale, les cinétiques d'extractions restent les mêmes quelle que soit l'énergie par impulsion. Il est donc possible d'obtenir les mêmes cinétiques d'extraction avec un grand nombre de décharges de faible énergie ou avec moins de décharges de plus forte énergie, si l'énergie totale injectée est la même. Ce résultat peut impacter le changement d'échelle du procédé, car l'augmentation de l'énergie par impulsion peut poser des problèmes pratiques (tenue mécanique de la chambre de traitement, dimensionnement du circuit électrique, etc.).

Un autre résultat important concerne l'effet de la **distance inter-électrodes**. En effet, augmenter d_{gap} jusqu'à $d_{gap} = 2$ cm a pour effet d'augmenter nettement l'efficacité de l'extraction. Cela met en évidence le fait qu'à faible distance, une grande partie de l'énergie est perdue dans le circuit électrique, car la résistance de l'arc devient faible devant celle du circuit. En augmentant d_{gap} , la résistance de l'arc augmente, conduisant à un meilleur transfert de l'énergie électrique du condensateur vers l'arc. On a vu dans la partie 2.2 que l'énergie perdue dans le circuit E_C peut représenter plus de 75% de l'énergie disponible E_B pour $d_{gap} = 5$ mm, et seulement 25% pour $d_{gap} = 18$ mm.

En augmentant d_{gap} jusqu'à 20 mm, les résultats d'extractions ont cependant mis

en évidence un autre phénomène à priori indésirable. L'augmentation de la durée de préclaquage, et par conséquent de la chute de la tension et de l'énergie disponible font que E_{ARC} n'augmente pratiquement pas entre 10 et 20 mm. Cependant, les résultats d'extraction après 300 impulsions sont meilleurs à $d_{gap} = 20$ mm qu'à $d_{gap} = 10$ mm. Cela suggère une contribution positive de l'énergie dissipée pendant la phase de préclaquage. En effet, cette énergie n'est pas utile à la fragmentation des pépins, mais elle peut contribuer indirectement à l'extraction des polyphénols. Cette énergie produit un chauffage du liquide par effet joule, et le champ appliqué pendant le préclaquage provoque un mécanisme d'électroporation. Ces deux phénomènes peuvent augmenter la diffusivité des polyphénols, et faciliter ainsi leur extraction. Il est donc possible de considérer le traitement DEHT comme un procédé combinant chauffage ohmique, champ électrique pulsé, et broyage mécanique. Une bonne maîtrise des paramètres opératoires permettrait donc de conjuguer ces différents aspects pour optimiser l'extraction.

Concernant l'influence du circuit électrique, il a été observé partie 2.2 qu'augmenter l'inductance du circuit L_C diminue l'amplitude de l'onde de choc sans changer la taille de la bulle de vapeur. Les résultats de cette étude montrent qu'une variation de L_C de 5 μH à 8 μH ne change pas les cinétiques d'extraction de manière significative. Ce résultat pose la question de la contribution réelle du rôle de l'onde de choc sur la fragmentation des pépins. Des visualisations ont également montré qu'à une distance < 1 cm, l'onde de choc ne suffit pas à fragmenter un pépin. Ces résultats semblent indiquer que le mouvement violent et l'effondrement de la bulle de vapeur pourraient jouer un rôle prépondérant. On peut établir un parallèle avec les phénomènes d'érosion dus à la cavitation, dans lequel les ondes de choc jouent un rôle secondaire par rapport à ceux des « water jet » observés pendant l'implosion.

En conséquence, il ne semble pas indispensable d'optimiser le circuit en termes d'inductance série (ce qui permettrait d'augmenter l'amplitude de l'onde de choc

initiale pendant la première oscillation du courant). En revanche, il est important de diminuer au maximum sa résistance, afin d'optimiser le transfert d'énergie vers l'arc. Ceci peut être réalisé en optimisant le choix et la forme des connexions (avec prise en compte de l'effet de peau), des condensateurs, et du système de commutation (éclateur à air).

Le fait que les mécanismes à l'origine de la fragmentation des pépins de raisin soient encore mal compris empêche d'appréhender correctement l'impact de la forme de la chambre de traitement. Il serait donc utile d'étudier cet aspect, par exemple en visualisant directement l'espace inter-électrode pendant l'extraction par DEHT avec un fort ratio liquide/solide.

Il serait également intéressant, dans une étude future, de pouvoir caractériser l'efficacité du traitement DEHT en étudiant la granulométrie de la phase solide obtenue à l'issue d'un traitement DEHT. Cela permettrait de caractériser spécifiquement l'effet mécanique des DEHT.

L'ensemble de cette étude ayant eu pour but de mieux comprendre le procédé DEHT et l'influence des différents paramètres opératoires, l'obtention du rendement maximum n'a pas été particulièrement étudiée. Il serait intéressant d'optimiser ce rendement, en combinant un traitement DEHT optimisé (en tenant compte des conclusions présentées ci-dessus), à une diffusion liquide – solide elle aussi optimisée avec ajout ou non de solvant non organique.

Conclusion générale

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet DEHT (Décharge Électrique de Haute Tension), dont l'objectif est d'adapter à l'échelle pilote le procédé DEHT pour l'extraction des polyphénols à partir de pépins de raisin. Les précédentes études sur ce sujet, ainsi que l'analyse de la littérature, ont mis en évidence à la fois le potentiel de ce procédé DEHT et la nécessité d'améliorer la compréhension du phénomène d'arc dans l'eau pour pouvoir envisager un passage à l'échelle pilote.

Les travaux de cette thèse ont été organisés selon deux axes :

- l'étude de l'arc électrique en milieu aqueux : conditions d'apparition de la décharge, modélisation, puis étude de l'influence des différents paramètres expérimentaux sur les phénomènes physiques générés par l'arc électrique (bulle de vapeur et onde de choc);
- l'étude de l'influence des différents paramètres expérimentaux sur l'efficacité d'extraction des polyphénols des pépins de raisin, et leur optimisation.

Dans cette conclusion, les principaux résultats des différentes parties sont résumés, et des propositions d'études futures sont proposées pour poursuivre ces travaux de thèse.

Etude de la phase de préclaquage : apparition de la décharge

Cette étude est partie du constat que dans la littérature, les conditions de claquage dans l'eau sont généralement définies dans les conditions expérimentales (tension, géométrie d'électrodes, conductivité etc.) utilisées dans ces études, et difficilement transposables à d'autres conditions étant donné qu'il n'existe pas de modèle prédictif de ces phénomènes comme peuvent l'être les courbes de Paschen dans les gaz. De plus, dans les études de la phase de préclaquage, la distinction n'est habituellement pas faite entre les différents phénomènes se produisant pendant cette phase. Un autre constat est que les phénomènes de préclaquage dans l'eau ont été étudiés essentiellement en géométrie pointe-plan (c'est-à-dire avec un champ très élevé $> 100 \text{ kV/mm}$ sur la pointe), très éloignée des conditions réelles d'utilisation (géométrie tige-plan, avec un champ ne dépassant pas quelques 10 kV/mm). Dans ces conditions, les phénomènes présentent des caractéristiques très différentes (retard à l'apparition, vitesses de propagation, etc.) qui ont été très peu étudiées.

La présente étude a été centrée sur les conditions d'apparition de la décharge dans l'eau, en laissant de côté la phase de propagation. Après la mise en place d'un banc de mesure, les résultats expérimentaux obtenus (visualisation, mesures optiques et mesures électriques) ont mis clairement en évidence les différents phénomènes conduisant à l'apparition de la décharge dans l'eau sous champ modéré :

- suivant l'application du champ électrique, la température de l'eau augmente par effet Joule. L'énergie dissipée dépend du champ électrique et de la conductivité. En configuration pointe-plan, la température de l'eau augmente principalement près de la pointe, dans la région de champ électrique maximum ;
- une bulle de vapeur, dans laquelle peut s'amorcer la décharge, apparaît lorsque la température de l'eau atteint localement les conditions d'ébulli-

-
- tion. Une augmentation de la conductivité ou de la tension accélère l'échauffement local, une bulle de vapeur apparaît plus rapidement ;
- l'échauffement du liquide est contrebalancé par le mouvement convectif du liquide imposé par le champ électrique (mouvements EHD). La vitesse du liquide augmente avec la tension imposée ;
 - quand une bulle de vapeur est générée, la décharge n'y apparaît qu'après que cette bulle ait atteint une certaine taille. Cette taille diminue avec la tension appliquée. On suppose qu'à l'apparition de la bulle, la pression interne est trop importante pour permettre le déclenchement de la décharge. L'expansion de la bulle est provoquée par une combinaison de vaporisation par effet joule, de détente due à un gradient de pression entre le gaz et le milieu liquide, et peut-être également de l'effet de la pression électrostatique qui s'exerce sur la bulle.

Une simulation numérique de l'échauffement de l'eau sous l'effet du champ électrique dans la géométrie expérimentale utilisée, a été réalisée. Cette simulation prend en compte la dépendance de la conductivité du liquide avec la température. La comparaison de la simulation et des résultats expérimentaux montre qu'une telle simulation peut décrire correctement la dépense totale d'énergie dans l'espace inter-électrode et l'évolution de la résistance inter-électrodes, mais ne permet pas de prévoir avec précision l'évolution locale de la température à proximité de l'électrode pointe. Cela a été attribué à la présence d'irrégularités de surface sur l'électrode pointe, et également aux mouvements convectifs EHD, qui n'ont tout deux pas pu être simulés.

Les résultats de cette étude font apparaître la complexité d'un modèle plus élaboré qui permettrait de prédire l'apparition d'une décharge dans l'eau. En plus des données de base du problème (tension, géométrie des électrodes, chute de tension, conductivité initiale), il faudrait aussi prendre en compte les irrégularités de surface de l'électrode, les mouvements EHD qui influencent l'augmentation lo-

cale de température mais aussi probablement la croissance de la bulle, l'évolution de la résistivité locale en fonction de la température, et l'évolution de la pression dans la bulle de vapeur.

Il reste donc ne nombreux axes de recherches pour pouvoir compléter un tel modèle. D'une part, il serait nécessaire de mieux caractériser l'impact des mouvements convectifs EHD, ce qui peut être fait expérimentalement avec des visualisations strioscopiques à haute vitesse. D'autre part, il faudrait pouvoir mieux décrire la croissance de la bulle de vapeur, en étudiant la diminution de la pression interne de la bulle pendant son expansion, et en évaluant l'importance de la vaporisation du liquide environnant, de l'inertie du liquide, ainsi que celle des forces électrostatiques.

Etude de la phase de claquage :

Le claquage électrique dans l'eau génère une onde de choc ainsi que la croissance et l'effondrement d'une bulle de vapeur. Ce sont ces phénomènes qui, dans le cadre de l'utilisation des DEHT comme procédé d'extraction, seraient à l'origine de la fragmentation de la matière première. L'objectif de cette étude a été en premier lieu de caractériser électriquement le circuit et l'arc, et d'évaluer l'impact de différents paramètres à la fois sur les caractéristiques électriques de l'arc, et sur l'amplitude des phénomènes physiques générés par l'arc. Les paramètres étudiés sont la distance inter-électrodes d_{gap} , l'énergie par impulsion E_0 , et l'inductance du circuit L_C . L'amplitude maximum de l'onde de choc P_{MAX} a été mesurée grâce à un capteur de pression piézoélectrique, et le volume maximum de la bulle de vapeur V_{MAX} a été calculé à partir des mesures de sa durée de vie, en se servant du modèle de cavitation de Rayleigh.

Le premier résultat obtenu concerne la **caractérisation électrique** de l'arc et du circuit. La fréquence et l'atténuation des oscillations du courant après le claquage ont permis de calculer la résistance totale $R_{TOT} = R_{ARC} + R_C$ ainsi que l'induc-

tance totale $L_{TOT} = L_{ARC} + L_C$. En mettant les électrodes en court-circuit, il a été possible de mesurer la résistance et l'inductance du circuit R_C et L_C . Connaissant R_C , il a été possible de mesurer la résistance de l'arc pour différentes distances inter-électrodes. Une méthode alternative nous a permis de retrouver des valeurs de résistance et d'inductance d'arc, à partir de mesures différentielles de tension aux bornes de l'arc. Cette méthode a permis d'évaluer l'évolution de R_{ARC} pendant la première demi-période des oscillations de tension et de courant.

La **distance inter-électrode** d_{gap} a été variée de 2.5 mm à 20 mm, pour une tension de 30 kV et une énergie initiale de $E_0 = 67,5$ J. En augmentant la distance jusqu'à 18 mm, les valeurs de P_{MAX} et de V_{MAX} augmentent respectivement de 135% et 140%. Les mesures ont montré que l'augmentation de R_{ARC} améliore la proportion d'énergie dépensée dans l'arc E_{ARC} (de 15% à 75%) et diminue celle perdue dans le circuit E_C . Tout comme P_{MAX} et V_{MAX} , E_{ARC} n'augmente plus au delà de $d_{gap} = 18$ mm.

L'**énergie par impulsions** a été variée de $E_0 = 47$ J à $E_0 = 120$ J. On a pu observer que l'augmentation de E_0 a pour effet d'augmenter V_{MAX} (de 65%) et dans une moindre mesure P_{MAX} (de 30%). Les mesures de résistances ont montré que R_{ARC} diminue quand E_0 augmente. Cette diminution explique pourquoi E_{ARC} n'augmente pas proportionnellement à E_0 . Dans nos conditions expérimentales, augmenter E_0 a surtout pour effet d'augmenter l'énergie perdue dans le circuit.

L'**inductance du circuit** a été variée de $L_C = 0,7$ μ H à $L_C = 8,3$ μ H. Il a été observé qu'à R_C constant, l'augmentation de L_C n'a pas d'effet sur V_{MAX} , et fait diminuer modérément P_{MAX} (de 27%). Ainsi, changer L_C permet de changer P_{MAX} sans changer V_{MAX} .

La mise en commun des résultats obtenus dans cette partie a permis de trouver une relation empirique entre P_{MAX} , V_{MAX} et l'énergie dépensée dans l'arc E_{ARC} . Une autre relation empirique a également été trouvée entre le courant maximum

I_{MAX} et la résistance de l'arc R_{ARC} . En connaissant R_{ARC} , R_C et E_B , il est possible de calculer $E_{ARC} = E_B * R_{ARC} / (R_{ARC} + R_C)$. Ainsi, en connaissant simplement les valeurs de I_{MAX} , E_B , L_C et R_C , il est possible de retrouver les valeurs de P_{MAX} et de V_{MAX} .

Pour pouvoir prédire les valeurs de P_{MAX} et de V_{MAX} à partir des seules caractéristiques du générateur, ce qui peut être utile pour le dimensionnement d'un générateur, des études complémentaires sont néanmoins nécessaires. Il faudrait en effet pouvoir prédire la chute de la résistance de l'arc pendant les premiers instants du claquage, ainsi que l'énergie dissipée pendant cette chute. Il s'agit d'un sujet complexe qui nécessiterait de bien caractériser le plasma d'arc. Il serait possible par exemple de suivre en temps réel l'évolution de la température de l'arc par spectrométrie optique. Il serait également intéressant d'étendre l'étude paramétrique à des énergies de claquage plus grandes, pour voir en particulier comment évolue la résistance d'arc.

Extraction des polyphénols à partir des pépins de raisin par DEHT :

L'objectif de cette partie est de comprendre l'impact de différents paramètres opératoires sur l'efficacité du procédé d'extraction des polyphénols par DEHT. La maîtrise et la compréhension de ces paramètres doivent permettre d'optimiser le procédé DEHT à l'échelle laboratoire, mais aussi de pouvoir envisager le transfert de ce procédé à l'échelle pilote.

Avant de présenter l'impact de chaque paramètre, nous allons dans un premier temps récapituler les conclusions de cette étude concernant la caractérisation de l'énergie dépensée dans une impulsion. En effet, cette caractérisation aide à comprendre l'impact des différents paramètres sur l'extraction.

Analyse de l'énergie d'une impulsion

L'énergie totale d'une impulsion E_0 peut être divisée en deux parties : (1) l'énergie dépensée pendant la phase de préclaquage E_{PB} , et (2) l'énergie dépensée pendant la phase de claquage E_B qui elle-même peut être divisée en énergie dépensée dans l'arc E_{ARC} et en énergie dépensée dans le circuit E_C .

Les résultats à la fois de l'étude de la phase de claquage (partie 2.2) et de l'extraction par DEHT montrent clairement que l'énergie de préclaquage E_{PB} ne joue aucun rôle dans la fragmentation de la matière première. L'énergie dépensée pendant la phase de préclaquage a donc principalement pour effet de chauffer le liquide, et peut provoquer un mécanisme d'électroporation caractéristique des traitements par champs électriques pulsés. Certains résultats, notamment l'effet de la distance inter-électrodes, suggère que E_{PB} peut contribuer à intensifier l'extraction.

L'énergie de claquage E_B se divise en deux parties : l'énergie dépensée dans l'arc E_{ARC} et l'énergie dépensée dans le circuit E_C . La distinction entre ces deux énergies est très importante, car l'énergie E_C est perdue dans le circuit électrique, tandis que l'énergie E_{ARC} est l'énergie à l'origine de la fragmentation de la matière première. Les résultats de la partie 2.2 ont par exemple montré que pour une distance inter-électrode de 2.5 mm, E_C représente 85 % de E_B . Une mauvaise maîtrise des paramètres peut donc conduire à une perte très importante d'efficacité énergétique.

Impact des différents paramètres sur l'efficacité du procédé

Dans cette partie sera listé l'impact des différents paramètres testés dans le chapitre 2.

Tout d'abord, la présence de pépins intacts dans l'espace inter-électrode a pour effet de faciliter considérablement le déclenchement de la décharge. Ainsi, la phase de préclaquage est considérablement plus courte en présence de pépins intacts. Ce phénomène s'explique par la présence de poches d'air à l'intérieur des pépins séchés, comme on peut le voir sur la figure 1 de la partie 3.2.2.

L'effet du **nombre d'impulsion** dont est constitué un traitement DEHT est ambigu. Dans la partie 3.2.2, il a été montré que la teneur en polyphénols à l'issue d'un traitement DEHT passe par un maximum à 100 impulsions et diminue quand on applique un plus grand nombre d'impulsion, ce qui avait été observé dans des études précédentes. Cette diminution a été attribuée à la production d'espèces oxydantes par les DEHT. Cependant, ce phénomène n'a pas été observé tout au long des études de la partie 3.3. Il y a un certain nombre d'éléments qui peuvent expliquer cette différence : générateurs électriques différents utilisés, volume de produit traité différent, évolution de la composition phénolique dans les différents lots de pépins traités. Une étude spécifique doit encore être menée pour pouvoir comprendre ce phénomène.

Concernant l'effet du nombre d'impulsion, il faut ajouter qu'au cours d'un traitement, la durée de la phase de préclaquage augmente. En effet, la matière première étant progressivement fragmentée, la probabilité de la présence d'un pépin intact près des électrodes diminue, et les conditions de claquage deviennent comparables à celles observées en l'absence de pépins.

Différents **rapports liquide/solide** $R_{L/S}$ ont été testés. Il a été observé qu'en augmentant $R_{L/S}$, la concentration en polyphénol dans l'eau diminue, et le rendement en g/100g de matière sèche augmente significativement. L'augmentation du rendement s'explique par l'amélioration de la diffusion osmotique des polyphénols. Cette hypothèse a été vérifiée partie 3.3, par la conversion des teneurs en polyphénols en indice d'extraction des polyphénols Z_P pour différents $R_{L/S}$.

Un autre effet $R_{L/S}$ est que l'impact du nombre d'impulsion sur l'augmentation de la phase de préclaquage est accentué quand $R_{L/S}$ augmente. Il peut s'agir là aussi d'une question de probabilité de présence de pépin intact entre les électrodes.

Concernant le **volume traité** et la **géométrie** de la chambre de traitement, les résultats sont difficiles à analyser car on ignore encore le mécanisme de fragmentation des pépins par les DEHT. Toutefois, on remarque qu'à énergie injectée constante, l'efficacité d'extraction diminue quand le volume augmente. Il semble également qu'il y ait une perte d'efficacité lorsque la hauteur du mélange devient trop petite. Cela peut s'expliquer par la mise en contact de la bulle de post-claquage avec l'air au dessus du mélange, ce qui doit affecter son développement.

La **distance inter-électrode** d_{gap} a un effet considérable sur l'extraction des polyphénols. En effet, en augmentant d_{gap} , on augmente la résistance de l'arc et ainsi la proportion de l'énergie dépensée dans l'arc. Ainsi, augmenter d_{gap} a pour effet d'améliorer l'extraction des polyphénols. Toutefois, à partir d'une certaine distance inter-électrode, la durée de la phase de préclaquage, et donc l'énergie dépensée pendant cette phase, augmente, ce qui a pour effet de diminuer E_B . Il faut donc trouver une distance optimale, en fonction de la géométrie des électrodes, du rapport liquide/solide etc.

L'effet de l'**énergie par impulsion** E_0 est le suivant : pour un nombre d'impulsion constant, l'efficacité de l'extraction augmente significativement avec E_0 ; pour une énergie spécifique injectée constante, l'efficacité de l'extraction reste la même quelque soit E_0 . On peut avoir ainsi la même efficacité d'extraction du procédé DEHT avec un grand nombre de décharges de faible énergie ou avec moins de décharges de plus forte énergie, du moment que l'énergie totale injectée est la même.

Finalement, on a pu observer que l'inductance du circuit L_C n'influence visiblement pas l'efficacité de l'extraction par DEHT. Comme il a été observé dans la partie 2.2 qu'une augmentation de L_C entraîne une diminution de l'amplitude de l'onde de choc, ce résultat interroge sur le rôle de l'onde de choc dans la fragmentation de la matière première.

Les résultats obtenus dans cette thèse permettent d'aborder le dimensionnement d'un système d'extraction par DEHT avec une bonne compréhension de l'impact des différents paramètres. Il est donc possible d'imaginer le paramétrage d'un système pilote :

- l'énergie par impulsion n'est pas un paramètre primordial, car c'est l'énergie totale du traitement qui est importante, et non l'énergie par impulsion. La valeur des condensateurs peut donc être choisie en fonction de ce qui est le plus adapté pour la fabrication du système pilote ;
- une tension élevée peut poser des problèmes en particulier de sécurisation du générateur et des chambres de traitement. Cependant, une tension initiale d'impulsion la plus élevée possible permet de réduire la phase de préclaquage et d'augmenter la distance inter-électrodes. Concernant la tension, il y a donc un compromis à trouver entre sécurité et efficacité du traitement ;
- afin de minimiser les pertes d'énergies dans le circuit, la résistance du circuit du générateur doit être la plus faible possible. A priori, le choix de l'inductance du circuit est assez libre, cette dernière n'ayant pas une influence significative sur l'extraction ;
- pour maximiser le transfert d'énergie vers l'arc, la distance inter-électrode doit être élevée. Néanmoins, si elle est trop élevée, trop d'énergie sera dépensée pendant la phase de préclaquage. Un compromis doit donc être trouvé ;

-
- un rapport liquide/solide $R_{L/S}$ élevé permet d'obtenir des meilleurs rendements en terme de polyphénols extraits par masse de matière sèche. En revanche, un $R_{L/S}$ faible facilite le déclenchement des décharges et diminue l'énergie de préclaquage. Pour cumuler les avantages d'un $R_{L/S}$ faible et d'un $R_{L/S}$ élevé, on peut imaginer un système où dans la chambre de traitement, un mélange eau – pépin à $R_{L/S}$ faible est traité, et où il y aurait en plus une recirculation du solvant.

Bibliographie

- AIRADO-RODRIGUEZ, D., GALEANO-DIAZ, T., DURAN-MERAS, I. et WOLD, J. P. (2009). Usefulness of fluorescence excitation-emission matrices in combination with parafac, as fingerprints of red wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(5):1711–1720.
- AITKEN, F., MCCLUSKEY, F. M. J. et DENAT, A. (1996). An energy model for artificially generated bubbles in liquids. *Journal of Fluid Mechanics*, 327:373–392.
- ALLEN, A. O., HOCHANADEL, C. J., GHORMLEY, J. A. et DAVIS, T. W. (1952). Decomposition of water and aqueous solutions under mixed fast neutron and gamma radiation. *Journal of Physical Chemistry*, 56:575–586.
- AMENDOLA, D., DE FAVERI, D. M. et SPIGNO, G. (2010). Grape marc phenolics : Extraction kinetics, quality and stability of extracts. *Journal of Food Engineering*, 97(3):384–392.
- AN, W., BAUMUNG, K. et BLUHM, H. (2007). Underwater streamer propagation analyzed from detailed measurements of pressure release. *Journal of Applied Physics*, 101(5):53302.
- ANDRES, U., TIMOSHKIN, I., JIRESTIG, J. et STALLKNECHT, H. (2001). Liberation of valuable inclusions in ores and slags by electrical pulses. *Powder Technology*, 114(1-3):40–50.

BIBLIOGRAPHIE

- BOUSSETTA, N. (2010). *Intensification de l'extraction des polyphénols par électrotechnologies pour la valorisation des marcs de champagne*. Theses, Université de Technologie de Compiègne.
- BOUSSETTA, N., LESAIN, O. et VOROBIEV, E. (2013). A study of mechanisms involved during the extraction of polyphenols from grape seeds by pulsed electrical discharges. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 19:124–132.
- BOUSSETTA, N., VOROBIEV, E., DELOISON, V., POCHÉZ, F., FALCIMAIGNE-CORDIN, A. et LANOISELLÉ, J.-L. (2011). Valorisation of grape pomace by the extraction of phenolic antioxidants : Application of high voltage electrical discharges. *Food Chemistry*, 128(2):364–370.
- BOUSSETTA, N., VOROBIEV, E., REESS, T., DE FERRON, A., PECASTAING, L., RUSCASSIÉ, R. et LANOISELLÉ, J. L. (2012). Scale-up of high voltage electrical discharges for polyphenols extraction from grape pomace : Effect of the dynamic shock waves. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 16:129–136.
- BRAGINSKI, S. I. (1958). Theory of the Development of a Spark Channel. *J. Exptl. Theoret. Phys. (U.S.S.R.)*, 34(34):1548–1557.
- BUCIĆ-KOJIĆ, A., SOVOVÁ, H., PLANINIĆ, M. et TOMAS, S. (2013). Temperature-dependent kinetics of grape seed phenolic compounds extraction : Experiment and model. *Food Chemistry*, 136(3-4):1136–1140.
- BUOGO, S. et CANNELLI, G. B. (2002). Implosion of an underwater spark-generated bubble and acoustic energy evaluation using the Rayleigh model. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 111(6):2594–2600.
- CADOT, Y., MIÑANA-CASTELLÓ, M. T. et CHEVALIER, M. (2006). Anatomical, histological, and histochemical changes in grape seeds from *Vitis vinifera* L. cv Cabernet franc during fruit development. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(24):9206–9215.

BIBLIOGRAPHIE

- CECCATO, P. (2009). *Filamentary plasma discharge inside water : initiation and propagation of a plasma in a dense medium*. Theses, Ecole Polytechnique X.
- CHEMAT, F., ROMBAUT, N., SICAIRE, A. G., MEULLEMIESTRE, A., FABIANO-TIXIER, A. S. et ABERT-VIAN, M. (2017). Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review.
- CHOE, E. et MIN, D. B. (2006). Mechanisms and factors for edible oil oxidation.
- CORRALES, M., TOEPFL, S., BUTZ, P., KNORR, D. et TAUSCHER, B. (2008). Extraction of anthocyanins from grape by-products assisted by ultrasonics, high hydrostatic pressure or pulsed electric fields : A comparison. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 9(1):85–91.
- DA PORTO, C. et NATOLINO, A. (2017). Supercritical fluid extraction of polyphenols from grape seed (*Vitis vinifera*) : Study on process variables and kinetics. *The Journal of Supercritical Fluids*.
- DA PORTO, C., PORRETTO, E. et DECORTI, D. (2013). Comparison of ultrasound-assisted extraction with conventional extraction methods of oil and polyphenols from grape (*Vitis vinifera* L.) seeds. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(4):1076–1080.
- DONSI, F., FERRARI, G. et PATARO, G. (2010). Applications of pulsed electric field treatments for the enhancement of mass transfer from vegetable tissue. *Food Engineering Reviews*, 2(2):109–130.
- FAOSTAT (2014). FAOSTAT.
- FIORI, L., de FAVERI, D., CASAZZA, A. A. et PEREGO, P. (2009). Grape by-products : extraction of polyphenolic compounds using supercritical CO₂ and liquid organic solvent—a preliminary investigation Subproductos de la uva : Extracción

BIBLIOGRAPHIE

- de compuestos polifenólicos usando CO₂ supercrítico y disolventes orgánicos líquidos-. *CYTA - Journal of Food*, 7(3):163–171.
- GHERENDI, F. et MANDACHE, N. (1995). Small-scale pulsed-power applications. *Pulsed Power*, pages 1182–1187.
- GUENDEZ, R., KALLITHRAKA, S., MAKRIS, D. P. et KEFALAS, P. (2005). Determination of low molecular weight polyphenolic constituents in grape (*Vitis vinifera* sp.) seed extracts : Correlation with antiradical activity. *Food Chemistry*, 89(1):1–9.
- HACKAM, R. (1971). Breakdown potential of water vapour between plane parallel electrodes. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 4(8):1134–1139.
- HERRERO, M., CIFUENTES, A. et IBANEZ, E. (2006). Sub- and supercritical fluid extraction of functional ingredients from different natural sources : Plants, food-by-products, algae and microalgae - A review.
- HIGA, O., MATSUBARA, R., HIGA, K., MIYAFUJI, Y., GUSHI, T., OMINE, Y., NAHA, K., SHIMOJIMA, K., FUKUOKA, H., MAEHARA, H., TANAKA, S., MATSUI, T. et ITOH, S. (2012). Mechanism of the Shock Wave Generation and Energy Efficiency by Underwater Discharge. *Int. Jnl. of Multiphysics*, 6(2):89–98.
- HOGG, M. G., TIMOSHKIN, I. V., GIVEN, M. J., WILSON, M. P., MACGREGOR, S. J., WANG, T., FOURACRE, R. A. et LEHR, J. M. (2012). Impulse breakdown of water with different conductivities. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 19(5):1559–1568.
- JOSHI, R. P., QIAN, J. et SCHOENBACH, K. H. (2002). Electrical network-based time-dependent model of electrical breakdown in water. *Journal of Applied Physics*, 92(10):6245–6251.

BIBLIOGRAPHIE

- KHANNA, S., VENOJARVI, M., ROY, S., SHARMA, N., TRIKHA, P., BAGCHI, D., BAGCHI, M. et SEN, C. K. (2002). Dermal wound healing properties of redox-active grape seed proanthocyanidins. *Free Radical Biology and Medicine*, 33(8):1089–1096.
- KIM, Y., KEOGH, J. B. et CLIFTON, P. M. (2016). Polyphenols and Glycemic Control. *Nutrients*, 8(1):E17.
- KUSHNER, M. J., KIMURA, W. D. et BYRON, S. R. (1985). Arc resistance of laser-triggered spark gaps. *Journal of Applied Physics*, 58(5):1744–1751.
- LAFKA, T. I., SINANOGLU, V. et LAZOS, E. S. (2007). On the extraction and antioxidant activity of phenolic compounds from winery wastes. *Food Chemistry*, 104(3): 1206–1214.
- LEBOVKA, N. I., KUPCHIK, M. P., SEREDA, K. et VOROBIEV, E. (2008). Electrostimulated thermal permeabilisation of potato tissues. *Biosystems Engineering*, 99(1):76–80.
- LEE, B. H., KIM, D. S. et CHOI, J. H. (2010). Underwater discharge phenomena in inhomogeneous electric fields caused by impulse voltages. *Journal of Electrical Engineering and Technology*, 5(2):329–336.
- LESAIN, O. (2016). Prebreakdown phenomena in liquids : propagation ‘modes’ and basic physical properties. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 49(14): 144001.
- LI, S. H., ZHAO, P., TIAN, H. B., CHEN, L. H. et CUI, L. Q. (2015). Effect of grape polyphenols on blood pressure : A meta-analysis of randomized controlled trials. *PLoS ONE*, 10(9).
- LI, X., XIAO, Y., GAO, H., LI, B., XU, L., CHENG, M., JIANG, B. et MA, Y. (2009). Grape seed proanthocyanidins ameliorate diabetic nephropathy via modulation of levels of AGE, RAGE and CTGF. *Nephron - Experimental Nephrology*, 111(2).

BIBLIOGRAPHIE

- LI, X. D., LIU, Y., ZHOU, G. Y., LIU, S. W., LI, Z. Y. et LIN, F. C. (2017). Subsonic streamers in water : initiation, propagation and morphology. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 50(25):255301.
- LIU, D., VOROBIEV, E., SAVOIRE, R. et LANOISELLÉ, J. L. (2011). Intensification of polyphenols extraction from grape seeds by high voltage electrical discharges and extract concentration by dead-end ultrafiltration. *Separation and Purification Technology*, 81(2):134–140.
- LOCKE, B. R., SATO, M., SUNKA, P., HOFFMANN, M. R. et CHANG, J. S. (2006). Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(3):882–905.
- LUTTERODT, H., SLAVIN, M., WHENT, M., TURNER, E. et YU, L. (2011). Fatty acid composition, oxidative stability, antioxidant and antiproliferative properties of selected cold-pressed grape seed oils and flours. *Food Chemistry*, 128(2):391–399.
- M. LIBRÁN, C., MAYOR, L., M. GARCIA-CASTELLO, E. et VIDAL-BROTOS, D. (2013). Polyphenol extraction from grape wastes : Solvent and pH effect. *Agricultural Sciences*, 04(09):56–62.
- MAAS, B. (1985). *Arc Current, Voltage, and Resistance in a High Energy, Gas Filled Spark Gap*. Theses, TEXAS TECH UNIV LUBBOCK DEPT OF ELECTRICAL AND COMPUTER ENGINEERING.
- MACKERSIE, J. W., TIMOSHKIN, I. V. et MACGREGOR, S. J. (2005). Generation of high-power ultrasound by spark discharges in water. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 33(5 II):1715–1724.
- MARIĆ, D., ŠKORO, N., MALOVIĆ, G. et PETROVIĆ, Z. L. (2009). Low Pressure Break-down in Water Vapour. In *XXIX International Conference on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG)*, numéro 8.

BIBLIOGRAPHIE

- MARTIN, J. (2013). *Etude et caractérisation d'onde de pression générée par une décharge électrique dans l'eau. Application à la fracturation électrique de roches*. Theses, Université de Pau et des Pays de l'Adour.
- NAUGOLNYKH, K. A. (1974). *Electrical Discharges in Water. A Hydrodynamic Description*. PN.
- NICHOLS, J. A. et KATIYAR, S. K. (2010). Skin photoprotection by natural polyphenols : Anti-inflammatory, antioxidant and DNA repair mechanisms.
- ODA, A., OKAMOTO, N. et ITOH, S. (2008). Study on the Relationship between Some Foods and Underwater Shock Wave Using the Explosion of the Detonating Fuse. *In Explosion, Shock Wave and Hypervelocity Phenomena in Materials II*, volume 566 de *Materials Science Forum*, pages 197–202. Trans Tech Publications.
- PASINETTI, G. (2010). Role of grape seed polyphenols in Alzheimer's disease neuropathology. *Nutrition and Dietary Supplements*, 2010(2):97.
- PASTRANA-BONILLA, E., AKOCH, C. C., SELLAPPAN, S. et KREWER, G. (2003). Phenolic content and antioxidant capacity of muscadine grapes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(18):5497–5503.
- PEKIĆ, B., KOVAČ, V., ALONSO, E. et REVILLA, E. (1998). Study of the extraction of proanthocyanidins from grape seeds. *Food Chemistry*, 61(1-2):201–206.
- POKORNY, J., YANISHLIEVA, N. et GORDON, M. (2001). Antioxidants in Food : Practical applications. *Woodhead Publishing in Food Science and Technology*, 1(1):1–6.
- PRASAD, A. N. et CRAGGS, J. D. (1960). Measurement of Ionization and Attachment Coefficients in Humid Air in Uniform Fields and the Mechanism of Breakdown. *Proceedings of the Physical Society*, 76(2):223.

BIBLIOGRAPHIE

- RAIN, P. (2010). *Etude des précurseurs de la rupture diélectrique des isolations composites à matrice époxyde en électrotechnique*. Habilitation à diriger des recherches, Université de Grenoble.
- RENAUD, S. et de LORGERIL, M. (1992). Wine, alcohol, platelets, and the French paradox for coronary heart disease. *The Lancet*, 339(8808):1523–1526.
- ROMPE, R., THOURET, W. et WEIZEL, W. (1944). Zur Frage der Stabilisierung freibrennender Lichtbögen. *Zeitschrift für Physik*, 122(1-4):1–22.
- ROSS, C. F., HOYE, C. et FERNANDEZ-PLOTKA, V. C. (2011). Influence of Heating on the Polyphenolic Content and Antioxidant Activity of Grape Seed Flour. *Journal of Food Science*, 76(6).
- SIKKEMA, J., de BONT, J. A. et POOLMAN, B. (1995). Mechanisms of membrane toxicity of hydrocarbons. *Microbiological reviews*, 59(2):201–22.
- ŠKORO, N., MARIĆ, D., MALOVIĆ, G., GRAHAM, W. et PETROVIĆ, Z. (2011). Electrical Breakdown in Water Vapor. *Physical Review E*, 84(5):1–4.
- SONG, X., SIRIWARDHANA, N., RATHORE, K., LIN, D. et WANG, H. C. R. (2010). Grape seed proanthocyanidin suppression of breast cell carcinogenesis induced by chronic exposure to combined 4-(methylnitrosamino)-1-(3-pyridyl)-1-butanol and benzo[a]pyrene. *Molecular Carcinogenesis*, 49(5):450–463.
- SUN, Y., TIMOSHKIN, I. V., GIVEN, M. J., WILSON, M. P., WANG, T., MACGREGOR, S. J. et BONIFACI, N. (2016). Impulsive Discharges in Water : Acoustic and Hydrodynamic Parameters. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 44(10):2156–2166.
- TARASOV, V. D., BALAKIN, V. A. et PECHERSKII, O. P. (1972). *Electrical breakdown in water by 0.5 - 1.7 MV pulses 0.5 - 5 μ s long*, volume 16.

BIBLIOGRAPHIE

- TIMOSHKIN, I. V., FOURACRE, R. A., GIVEN, M. J. et MACGREGOR, S. J. (2006). Hydrodynamic modelling of transient cavities in fluids generated by high voltage spark discharges. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 39(22):4808–4817.
- TORRES, J. L. et BOBET, R. (2001). New flavanol derivatives from grape (*Vitis vinifera*) byproducts. Antioxidant aminoethylthio-flavan-3-ol conjugates from a polymeric waste fraction used as a source of flavanols. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(10):4627–4634.
- TOURYAN, K. J., MOENY, W. M., AIMONE, C. T. et BENZE, J. W. (1989). Electrohydraulic rock fracturing by pulsed power generated focused shocks. In *7th Pulsed Power Conference*, pages 69–72.
- TOUYA, G. (2003). *Contribution to the experimental study of electrical discharges in water and associated pressure waves. Realization of a 100kJ industrial prototype to treat wastes with electrical pulsed power.* Theses, Universit{é} de Pau et des Pays de l'Adour.
- USHAKOV, V., KLIMKIN, S. M. et KOROBENIKOV, S. M. (2007). *Impulse Breakdown of Liquids.* Springer Verlag.
- XU, W. T., LI PENG, X., LUO, Y. B., WANG, J., GUO, X. et HUANG, K. L. (2009). Physiological and biochemical responses of grapefruit seed extract dip on 'Redglobe' grape. *LWT - Food Science and Technology*, 42(2):471–476.
- ZASTAWNY, H. (2005). *Etude des décharges d'arc électrique pulsées dans l'eau : application à la destruction des biofilms dans les conduites.* Theses, Université de Poitiers. UFR des sciences fondamentales et appliquées.

