

Table des matières

Dédicace	ii
Remerciements	iii
Résumé	v
Abstract	v
Table des matières	vi
Liste des figures	xi
Liste des tableaux	xv

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....1

Bibliographie	4
---------------------	---

CHAPITRE I : LES ENJEUX DE L'EAU ET LES TECHNOLOGIES INNOVANTES DE DÉPOLLUTION5

I.1 Les enjeux de l'eau	5
I.1.1 Généralité sur l'eau	5
I.1.2 La pollution de l'eau	7
I.1.2.1 Définition	7
I.1.2.2 Sources de la pollution.....	7
I.1.2.3 Effet sur l'environnement	8
I.1.2.4 Traitement de l'eau	10
I.2 Les technologies innovantes de dépollution de l'eau	11
I.2.1 Procédé Hydrothermale d'oxydation optique (<i>HOO</i>).....	12
I.2.2 Procédé électrochimique d'oxydation [15;16]	13
I.2.3 Procédés d'oxydation avancés	15
I.2.3.1 Procédés chimique d'oxydation avancés	16
I.2.3.2 Procédés photochimiques d'oxydation avancés	18
I.2.3.3 Procédés catalytiques d'oxydation avancés	21
I.2.3.4 Autres procédés d'oxydation avancés	22
I.2.3.5 Avantages et inconvénients de procédés innovants de traitement de l'eau	22
I.3 Procédé Plasma	24
I.3.1 Différents types de plasma	25
I.3.1.1 Plasma thermique ou plasma chaud	26
I.3.1.2 Plasma tiède ou effluvage électrique	27
I.3.1.3 Plasma froid ou Plasma hors équilibre thermique.....	27
I.3.1.3.1 Décharge glidarc	27

I.3.1.3.1 Décharge à barrière diélectrique	29
I.3.2 Caractérisation des plasmas non-thermiques à pression atmosphérique	34
I.3.2.1 Interaction au sein du plasma	34
I.3.2.2 Composition chimique d'un plasma d'air humide	35
I.3.2.3 Composition chimique d'un plasma d'oxygène humide	38
I.3.3 Traitement de l'eau polluée par plasma froid : Etat de l'art.....	38
I.3.3.1 Comparaison des performances des réacteurs	39
I.3.3.2 Principaux paramètres influençant les décharges.....	42
Biographie.....	44
 CHAPITRE II : MATÉRIEL ET MÉTHODES	50
II.1 Matériel utilisé	50
II.1.1 Réacteur glidarc	50
II.1.1.1 Mode de fonctionnement du réacteur glidarc	50
II.1.1.1.1 Dispositif expérimental du réacteur glidarc batch première génération	51
II.1.1.1.2 Dispositif expérimental du réacteur glidarc batch deuxième génération.....	52
II.1.1.2 Quantification de l'énergie	53
II.1.2 Réacteur DBD	54
II.1.2.1 Description du réacteur	54
II.1.2.2 Quantification d'énergie dans le réacteur utilisé	55
II.2 Choix des polluants.....	58
II.3 Méthode d'analyse	59
II.3.1 Analyse en phase liquide	59
II.3.1.1 Mesure des espèces réactives générées dans le liquide	59
II.3.1.2 Détermination de la concentration résiduelle en polluant et taux de dégradation	61
II.3.1.2.1 Mesure par HPLC.....	61
Principe	61
Mode opératoire	62
II.3.1.2.2 Mesure de carbone organique total (COT)	64
Principe	65
Mode opératoire	65
II.3.1.2.3 Mesure de spectrophotometre UV	65
Principe	66
Mode opératoire	66
II.3.2 Analyse en phase gazeuse	67
II.3.2.1 Mesure des oxydants totaux.....	67

II.3.2.2 Mesure des NO _x et d'ozone	68
II.5 ANNEXE	69
Annexe II- 1 : Glidarc	69
Annexe II-2 : DBD pointe/plan	70
Annexe II-3 : Dosage spectrophotométrique des nitrites par la méthode au réactif de Griess.	70
Mode opératoire	71
Annexe II-4 : Dosage spectrophotométrique des nitrates par la méthode au réactif de Griess.	71
Mode opératoire	72
Annexe II-5 : Protocole de mesures des oxydants totaux en phase gazeuse	73
Bibliographie	74
 CHAPITRE III. ETUDE COMPARATIVE DE LA PERFORMANCE DU RÉACTEUR GLIDARC BATCH PREMIÈRE ET DEUXIÈME GÉNÉRATION.. ERREUR ! SIGNET NON DÉFINI.	
III.1 Etude des espèces réactives stables créées dans le réacteur plasma glidarc en circulation et analyse du transfert en phase liquide	76
III.1.1 Caractérisation des espèces stables gazeuses créées par la décharge	77
III.1.2. Caractérisation du transfert gaz-liquide	78
III.1.2.1. Choix des conditions opératoires	78
III.1.2.2 Etude du transfert des espèces stables générées par la décharge en présence de l'eau distillée	79
III.1.2.2.1 Mesure des espèces stables générées par la décharge en présence de l'eau dans le réacteur	79
III.1.2.2.2 Mesures des espèces générées par la décharge dans l'eau distillée	81
III.1.2.2.3 Bilan matière	84
III.1.2.3. Etude du transfert des espèces stables gazeuses générées par la décharge en présence de la solution du phénol	87
III.1.2.3.1 Mesure des espèces stables générées par la décharge en présence du phénol dans le réacteur	87
III.1.2. 3.2 Analyse en phase liquide	88
III.2. Etude d'élimination du phénol	89
III.2.1. Analyse UV-visible	90
III.2.2. Analyse par HPLC	91
III.2.3. Analyse de COT	95

III.3. Etude comparative des deux réacteurs étudiés	95
III.3.1. Comparaison de l'efficacité du transfert gaz-liquide	95
III.3.2. Comparaison des espèces issues du transfert dans la phase liquide	97
III.3.3. Comparaison de l'efficacité énergétique des deux réacteurs utilisés	98
III.3.4. Coût énergétique du traitement	100
Bibliographie	103
CHAPITRE IV : ETUDE NUMÉRIQUE DE LA CONVERSION DU PHÉNOL	105
IV.1 Généralité sur le phénomène de transfert de matière	105
IV.1.1 Loi de Henry	105
IV.1.2 Modèle de transfert	106
IV.1.2.1 Théorie de la pénétration développée par Higbie (1935)	106
IV.1.2.2 Modèle de renouvellement de surface proposé par Danckwerts (1951)	106
IV.1.2.3 Modèle du film	107
IV.1.2.4 Modèle de double film proposé par Lewis et Whitman (1924)	107
IV.1.3 Transfert de matière au sein d'une tranche de jet liquide	108
IV.2 Description du modèle	109
IV.2.1 Modélisation du système étudié	109
IV.2.2 Notion du cycle	110
IV.2.3 Détermination du diamètre du jet	110
IV.2.4 Géométrie étudiée	112
IV.2.5 Condition limite à l'interface gaz-liquide	113
IV.3 Détermination de l'épaisseur du film	114
IV.4 Modèle cinétique	119
IV.5 Modélisation du transfert des espèces stables gazeuses générées par la décharge et comparaison avec les résultats expérimentaux	121
IV.6 Modélisation de l'élimination du phénol et comparaison avec les résultats expérimentaux	122
Bibliographie	127
CHAPITRE V: ETUDE PARAMÉTRIQUE DE LA CONVERSION DE L'ACIDE ACÉTIQUE PAR LE PLASMA DBD POINTE/PLAN	128

V.1 Etude paramétrique de la conversion de l'acide acétique avec le générateur de haute fréquence	128
V.1.1 Caractérisation électrique	129
V.1.2 Etude de stripping.....	131
V.1.3 Influence de l'agitation sur le taux de conversion.....	132
V.1.4 Etude de la température sur l'évolution du taux de conversion	132
V.1.4.1 Variation de la température par rapport au temps de traitement	133
V.1.4.2 Simulation de l'influence de la température sur le stripping du polluant.	134
V.1.4.3 Calcul des évolutions de concentrations en phases liquide et gaz des flux de transferts des matières (Φ).....	135
V.1.5 Etudes d'élimination d'acide acétique.....	138
V.1.5.1 Influence du débit d'argon.....	138
V.1.5.2 Influence du temps de traitement sur l'efficacité de conversion	138
V.2 Traitement d'acide acétique avec le générateur de basse fréquence	141
V.2.1 Caractérisation de la décharge électrique	141
V.2.2 Etude paramétrique d'élimination d'acide acétique	144
V.2.2.1 Variation de la température par rapport au temps de traitement	144
V.2.2.2 Influence du débit gazeux sur la dégradation du polluant.....	145
V.2.2.3 Influence du temps de traitement sur l'efficacité de la dégradation	146
V.3 Comparaison énergétique des générateurs utilisés	148
Annexe V: Détermination de l'énergie par période pour générateur de basse fréquence	151
Bibliographie	153
Conclusion générale et perspectives	154

Rapport-gratuit.com 
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

« Si tu veux avoir ce que tu n'as jamais eu, fait ce que tu n'as jamais fait »

Proverbe Bantou

Listes des figures

Figure I-1: Répartition de l'eau douce sur terre	5
Figure I-2 : Partage de l'eau dans le monde.....	6
Figure I-3 : Utilisation de l'eau dans le monde [3].....	7
Figure I-4 Principe de l'oxydation anodique indirecte avec médiateur chimique	14
Figure I-5 : Photo d'un plasma naturel: la foudre Figure I-6 : Plasma artificiel : Gligarc	25
Figure I-7 : Différents types de plasma.....	26
Figure I- 8 : Phase caractéristique de l'évolution de décharge glidarc	28
Figure I-9 : Différentes systèmes d'électrodes couramment utilisées en DBD	30
Figure I-10 : Tension de claquage obtenue pour différents gaz en fonction de p.d	31
Figure I-11 : Représentation d'une avalanche d'électrons entre deux électrodes	32
Figure I-12 : Schématisation des étapes de développement d'un filament de plasma à pression atmosphérique [55].	33
Figure I-13 : Échelle de temps de processus élémentaires dans un processus plasma froid [55].....	34
Figure II-1 : Electrodes et évolution de l'arc glidarc	51
Figure II- 2 : Dispositif expérimental du traitement dans le réacteur batch première génération	53
Figure II- 3 : Dispositif expérimental du traitement en circulation.....	53
Figure II-4 : Schéma du processus de traitement de l'eau par une décharge DBD pointe/ plaque	55
Figure II-5 : Schema de montage.....	57
Figure II-6: Courbe de Lissajous.....	57
Figure II-7 : Dispositif expérimental de mesure d'énergie	58
Figure II-8 : Principe de HPLC.....	63
Figure II-9 :Etalonnage d'acide acétique Figure II-10: Chromatogramme d'acide acétique	64
Figure II-11: Etalonnage du phénol Figure II-12: Chromatogramme du phénol	64

Figure II-13: Mesure de COT.....	65
Figure II-14 : Principe de spectrophotomètre UV-Visible.....	66
Figure II-15: Spectre UV-Visible du phénol ($10^{-3}M$).....	67
Figure II-16: Dispositif de mesures des oxydants totaux en phase gazeuse	67
Figure II-17: Dispositif utilisé pour mesures de l'ozone et NOx.....	68
Figure II-18 : Dispositif Glidarc première et deuxième génération.....	69
Figure II-19 : Réacteur DBD pointe/plan	70
Figure II-20 : Droite d'étalonnage des nitrites	71
Figure II-21. Abaque d'étalonnage pour le dosage des nitrates ($Abs = f(C)$).	72
Figure III-1 : Transfert de NOx en présence de l'eau.....	79
Figure III-2 : Transfert d'ozone en présence de l'eau.....	80
Figure III-3 : Transfert des oxydants totaux en présence de l'eau.....	80
Figure III-4: Evolution du pH par rapport aux temps d'exposition par plasma glidarc.....	83
Figure III-5 : Transfert des NOx en présence du phénol et l'eau.....	87
Figure III-6 : Transfert d'ozone en présence du phénol	88
Figure III-7 : Espèces mesurées dans l'eau et dans la solution du phénol.....	89
Figure III-8 : Spectre du phénol en fonction du temps de traitement	90
Figure II-9 : Variation de la couleur du phénol par rapport au temps de traitement	91
Figure III-10 : Chromatogramme du phénol traité.....	91
Figure III-11 : Détermination de sous produits d'oxydation du phénol par HPLC.....	92
Figure III-12 : Taux de conversion du phénol par rapport au temps avec des débit gazeux variés	94
Figure III-13: Variation du COT en fonction du temps de traitement	95
Figure III-14 : Comparaison de l'efficacité énergétique des deux réacteurs étudiés.....	99
Figure IV-1: Modèle du film	107
Figure IV-2: Modèle du double film.....	108
Figure IV-3: Représentation du transfert de matière au sein d'une tranche de jet.....	109

Figure IV-4 : Tranche de jet d'eau modélisée.....	110
Figure IV-5: Détermination du diamètre de la tranche d'eau	111
Figure IV-6: Section du jet d'eau.....	112
Figure IV-7: Spectre UV du Benzène	Figure IV-8 : Chromatogramme du benzène ...115
Figure IV-9: Spectre UV du phénol	Figure IV- 10: Chromatogramme du phénol ..115
Figure IV-11 : Taux d'élimination en stripping par rapport aux épaisseurs du film	117
Figure IV-12 : Profil de concentration de N_2O_4 dans l'eau exposée au plasma de part et d'autre de l'interface.....	120
Figure IV-13: Profil de concentration de stripping sans décharge du phénol de part et d'autre de l'interface.....	121
Figure IV-14 : Comparaison des espèces azotées obtenues par Comsol et expérimentalement.	122
Figure IV-15: Comparaison de l'élimination de phénol par modèle et expérimental	123
Figure IV-16: Pourcentage de conversion du phénol par rapport aux espèces réactives utilisées dans le modèle	124
Figure V-1: Oscilloscopie de tension appliquée par le générateur et tension de la décharge	129
Figure V-2: Courbe de Lissajous.....	130
Figure V-3: Evolution de la température en fonction du temps	133
Figure V-4: Concentration restante d'acide acétique par rapport au temps de traitement ..	136
Figure V-5: Chromatogramme d'influence du temps de traitement sur le taux de conversion	139
Figure V-6 : Eau distillée traitée avec plasma DBD pointe plan.	140
Figure V-7: Taux de conversion en fonction de temps de traitement	140
Figure V-8: Oscilloscopie de tension appliquée par le générateur et tension de la décharge	142
Figure V-9: Courbe de Lissajous.....	143
Figure V-10: Evolution de la température par rapport au temps de traitement	144
Figure V-11: Influence du débit gazeux sur la dégradation de l'acide acétique.....	145

Figure V-12: Influence du temps de traitement sur la concentration en acide acétique	146
Figure V-13: Influence de temps de traitement sur l'efficacité de la dégradation	147
Figure V-14: Comparaison de l'efficacité d'énergie de deux générateurs étudiés	148
Figure V-15: Influence de la capacité sur l'efficacité par période	151
Figure V-16: Courbe de Lissajous pour 1 nF	152
Figure V-17: Courbe de Lissajous pour 0.5 nF	152
Figure V-18: Courbe de Lissajous pour 2 nF	152
Figure V-19: Courbe de Lissajous pour 3 nF	152

Liste des tableaux

<i>Tableau I-1 : Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau [12]</i>	<i>15</i>
<i>Tableau I-2 : Principaux procédés d'oxydation avancés</i>	<i>16</i>
<i>Tableau I-3 : Avantages et inconvénients des procédés innovants de dépollution.....</i>	<i>23</i>
<i>Tableau I-4 : Principaux types de réactions intervenant en phase plasma [56].....</i>	<i>35</i>
<i>Tableau I-5 : Efficacité énergétique pour différents géométrie du réacteur</i>	<i>40</i>
<i>Tableau II-1 : Caractéristiques des polluants utilisés</i>	<i>59</i>
<i>Tableau II-2 : Paramètres mis en œuvre pour l'analyse HPLC des polluants modèles</i>	<i>62</i>
<i>Tableau III-I : Espèces générées dans la phase gazeuse</i>	<i>77</i>
<i>Tableau III-2 : Influence du débit de circulation sur la conversion du polluant (Polluant modèle : carmin indigo 10^{-4} mol/L).....</i>	<i>78</i>
<i>Tableau III-3 : Paramètres de traitement.....</i>	<i>79</i>
<i>Tableau III-4 : Espèces mesurées dans l'eau</i>	<i>81</i>
<i>Tableau III-5 : Comparaison numérique et expérimental des concentrations de H^+</i>	<i>84</i>
<i>Tableau III-6 : Comparaison des espèces transférées du gaz vers liquide aux espèces mesurées en phase liquide à 10 min de traitement.....</i>	<i>85</i>
<i>Tableau III-7: Caratéristiques des sous produits obtenust.</i>	<i>93</i>
<i>Tableau III-8: Comparaison de l'efficacité du transfert dans les deux réacteurs étudiés à 10 min de traitement.....</i>	<i>95</i>
<i>Tableau III-9: Comparaison de nombres de moles des espèces mesurées dans l'eau dans les deux réacteurs étudiés à 10 min de traitement.....</i>	<i>97</i>
<i>Tableau III-10: Coût énergétiques de traitement dans les réacteurs utilisés.</i>	<i>100</i>
<i>Tableau III-11 : Coût énergétique d'un flux de DCO égale à 45kg/j par jour.....</i>	<i>101</i>
<i>Tableau IV-1: Concentration des espèces générées par la décharge</i>	<i>114</i>
<i>Tableau IV-2: Stripping des solution traitées</i>	<i>116</i>
<i>Tableau IV-3: Paramètres de la simulation.....</i>	<i>116</i>
<i>Tableau IV-4: Paramètres de la modélisation.....</i>	<i>118</i>
<i>Tableau IV-5: Les différentes réaction mises en jeu dans la simulation.....</i>	<i>119</i>

<i>Tableau V-1: Paramètre électrique de générateur basse fréquence.....</i>	<i>129</i>
<i>Tableau V-2: Valeurs obtenues après stripping.....</i>	<i>129</i>
<i>Tableau V-3: Influence de l'agitation sur l'élimination de l'acide acétique</i>	<i>130</i>
<i>Tableau V-4: Elimination expérimentale et par modélisation de l'acide acétique, avec et sans agitation.....</i>	<i>134</i>
<i>Tableau V-5: Influence de débit d'argon sur le traitement</i>	<i>136</i>
<i>Tableau V-6 : Influence de la capacité sur l'énergie</i>	<i>148</i>

Introduction générale



Introduction générale

La terre est occupée dans sa grande partie par l'eau. Les réserves aquatiques terrestres se chiffrent à environ 14.10^{17} m^3 , dont 97,2 % sont contenus dans les mers et les océans. L'eau douce ne représente qu'une faible part de ce total (2,8%) [1]. L'eau douce est donc considérée comme une richesse rare. C'est un élément vital dont l'importance au niveau planétaire est sans cesse rappelée. Si la molécule est assurée de subsister à profusion sauf en milieux arides, sa qualité nécessaire à une utilisation saine par la nature et l'humanité, est en grand péril. Parmi les nombreux dangers qui menacent l'eau, la pollution par les activités humaines et industrielles constitue un sujet de préoccupation majeur de nos sociétés développées.

La gravité et l'étendue des problèmes causés par les rejets deviennent de plus en plus inquiétantes, la communauté scientifique consciente de la situation pousse les gouvernements à mettre en place une réglementation de plus en plus stricte en matière de rejets de polluants.

Dans ce contexte, un vaste sujet d'études pour réduire cette pollution à la source si possible, dans les effluents si nécessaire avec des traitements curatifs appropriés, est développé.

Plusieurs moyens conventionnels de traitement de l'eau ont été développés et ont permis de lutter efficacement contre les polluants. Cependant, le développement des industries a entraîné l'apparition des polluants émergents et récalcitrants, résistants aux procédés classiques de dépollution. Il est donc évident de s'orienter vers l'emploi de technologie innovante de dépollution plus efficace et énergétiquement économique. Les procédés d'oxydation avancés basés sur la génération *in situ* d'entités très réactives et très oxydantes, les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ [2 ; 3] ont été développés. Parmi ces procédés, le procédé plasma obtenu à température et pression ambiante est de plus en plus utilisé pour la dépollution des effluents liquides à cause de son efficacité, car il permet la minéralisation en milieu aqueux des molécules organiques toxiques pour l'homme et pour l'environnement. Parmi ces procédés, le plasma glidarc et le plasma à décharge à barrière diélectrique ont montré leurs capacités dans l'élimination des polluants organiques récalcitrants.

Le laboratoire de chimie minérale de l'université de Yaoundé 1, mène depuis quelques années des recherches sur la dépollution des effluents en utilisant le procédé plasma glidarc de dépollution. Deux réacteurs glidarcs batch, première et deuxième génération, sont utilisés. L'utilisation de l'air comme gaz plasmagène et la forte puissance du générateur favorisent la production massive des NO_x qui réduit l'efficacité du procédé. L'alternative est donc de

s'orienter vers le réacteur DBD qui utilise une puissance énergétique modérée avec argon comme gaz vecteur.

L'objectif principal de ces travaux de Thèse en cotutelle réalisés entre le laboratoire de Chimie minérale de l'université de Yaoundé 1 (Cameroun) et l'équipe Procédés Plasmas Microsystème (2PM) de l'université Pierre et Marie Curie (France), est de comparer la performance de réacteur glidarc première et deuxième génération et d'étudier l'élimination d'un polluant récalcitrant dans un procédé innovant DBD.

Au laboratoire de Yaoundé 1, nous avons mené l'étude sur la caractérisation de transfert de matière dans les deux réacteurs glidarcs en se basant sur le phénomène stripping. Ce modèle de transfert sera ensuite couplé à un modèle cinétique en phase liquide afin de déterminer dans quelle mesure le transfert de matière limite l'efficacité du procédé. D'autre part, l'étude paramétrique de la conversion de l'acide acétique dans le réacteur plasma DBD pointe/plan, en utilisant le générateur de haute et basse fréquence a été réalisée dans l'équipe 2PM (Ex Laboratoire de génie de procédés plasma et traitement de surface (LGPPTS)) de l'Université Pierre et Marie Curie.

Ce travail est structuré autour de 5 chapitres, le premier chapitre présente les enjeux de l'eau et les techniques innovantes de dépollution, le deuxième chapitre expose le matériel et méthodes utilisés, enfin, les trois derniers chapitres sont consacrés aux résultats obtenus.

Le chapitre 1 intitulé les enjeux de l'eau et les techniques innovantes de dépollution, exposera les différentes problématiques liées à l'utilisation l'eau. Des moyens de protection, de prévention et de traitement de la pollution seront présentés. L'accent sera mis sur les procédés d'oxydation avancés, principalement le plasma glidarc et DBD.

Le chapitre 2 recense les différents matériels utilisés dans le cadre de cette thèse. Le choix du polluant modèle et les réacteurs utilisés seront présentés. Les méthodes analytiques de quantification des espèces réactives en phase gaz et liquide seront établies. En fin, les techniques de mesure de la concentration des solutions traitées seront aussi présentées.

Le chapitre 3 est consacré à l'étude comparative de la performance de réacteurs glidarc de la première et deuxième génération. Dans ce contexte, les résultats des travaux effectués précédemment dans notre équipe par Dr Iya-sou sur la dégradation du phénol par glidarc de « première génération » seront donc retenus pour comparer avec ceux qui seront effectués

dans le réacteur en circulation dit de « deuxième génération ». De ce fait, il sera question de caractériser le transfert de matière dans le réacteur en circulation et d'analyser la performance d'élimination du polluant modèle, le phénol, par les analyses en UV-visible et en HPLC. L'étude d'élimination du carbone organique total par COT sera faite suivie d'étude d'efficacité énergétique.

Le chapitre 4 sera consacré à la modélisation du phénomène de transfert de matière dans le réacteur glidarc en circulation. Le logiciel de simulation *COMSOL multiphysics 5.1* sera utilisé pour évaluer le transfert de matière. Le module « chemical énergie » qui permet la résolution des équations mathématiques de la diffusion dépendant de temps sera utilisé. Cette modélisation a pour but de confirmer ou infirmer les mécanismes de dégradation proposés dans le chapitre 3 sur l'élimination du phénol. De plus, elle permet de donner une estimation de la concentration des espèces à longue durée de vie quantifiées dans la phase liquide, mais aussi de voir quelles sont les espèces qui interviennent majoritairement dans l'élimination du polluant utilisé.

En fin, le chapitre 5 concerne l'étude paramétrique d'élimination de l'acide acétique dans le réacteur DBD pointe/plan avec argon comme gaz plasmagène. Cette étude sera réalisée en utilisant le générateur de haute et de basse fréquence. La caractérisation électrique de deux générateurs sera effectuée. Ensuite l'étude d'influence du débit d'argon sur la conversion du polluant sera effectuée. La performance d'élimination de l'acide acétique sera étudiée par des analyses en HPLC. L'efficacité énergie des deux générateurs sera déterminée. Enfin, l'étude comparative de la performance de deux générateurs étudiés sera réalisée.

Bibliographie

- [1] I. Shiklomanov, *A world of salt*, in: *UNEP*, 1999
- [2] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical Processes for Water Treatment, *Chem. Rev.*, 93, 1993, 671-698.
- [3] M. Prados, H. Paillard, P. Roche, Hydroxyl radical oxidation processes for the removal triazine from natural water, *Ozone-Science & Engineering*, 17, 1995, 183-194.

Chapitre I

Les enjeux de l'eau et les techniques innovantes de dépollution



Chapitre I : Les enjeux de l'eau et les technologies innovantes de dépollution

L'eau est nécessaire pour de nombreux usages dont l'utilisation dépend de sa quantité et sa qualité. Mais certains usages peuvent avoir un impact sur la ressource et compromettre à la fois le bon fonctionnement du milieu naturel et les autres utilisations qui en dépendent. Préserver l'eau, tout en conciliant l'ensemble des usages avec les besoins du milieu naturel, est donc un enjeu d'intérêt général. Le présent chapitre qui dresse un état de l'art sur la problématique liée à l'utilisation de l'eau, est composé de deux parties : La première partie présente une revue de littérature sur les enjeux de l'eau, s'appesantira sur la problématique de la pollution de l'eau ; la seconde partie présentera les différentes technologies innovantes de dépollution de l'eau. Un accent particulier sera mis sur le procédé plasma de dépollution.

I.1 Les enjeux de l'eau

I.1.1 Généralité sur l'eau

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes. Suivant l'évolution de la température, on la retrouve sur trois états physiques : Solide, liquide et gazeux. De nombreuses études faites sur l'eau [1] révèlent que 97,2% de l'eau de la planète est salée (mers et océans), donc impropre à la consommation domestique, industrielle et agricole. L'eau douce ne représente que 2,8% de volume total, dont la majeure partie (99,4%) se trouve confiner dans la glace ou dans des nappes souterraines. Cette ressource, bien qu'une infime partie constituée par des eaux superficielles et souterraines soit directement accessible, il se trouve qu'elle est très inégalement répartie (Fig. I-1), devenant ainsi un enjeu géopolitique majeur.

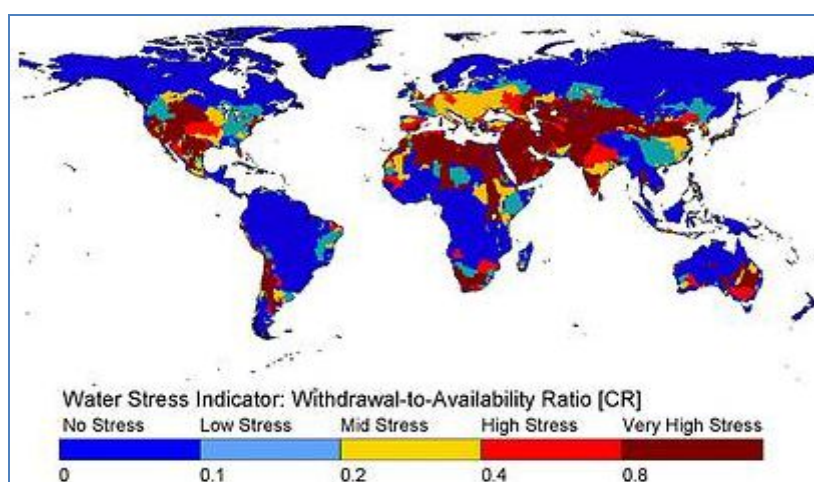


Figure I-1: Répartition de l'eau douce sur terre.

Une dizaine de pays seulement se partage les 2/3 de la ressource en eau (Fig. 2). Un rapport des Nations Unies [2] a établi que neuf pays (le Brésil, la Colombie, la Russie, l'Inde, le Canada, les États-Unis, l'Indonésie, le Congo et la Chine) se partagent 60% du débit annuel mondial de l'eau. 37 pays dans le monde connaissent un stress hydrique extrêmement élevé : conséquence, les tensions régionales s'aggravent, notamment dans le bassin méditerranéen, où la pression sur la ressource en eau se fait plus forte [3].

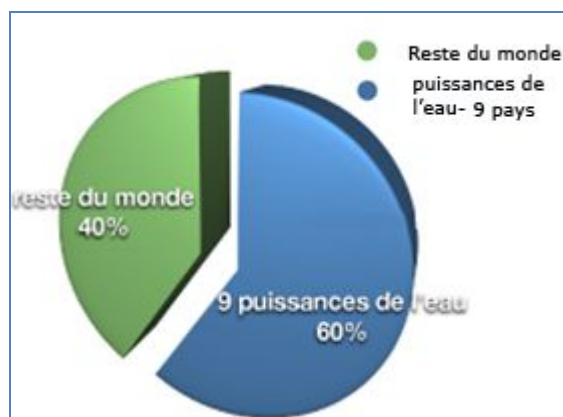


Figure I-2 : Partage de l'eau dans le monde

Bien qu'inégalement réparti à la surface de la Terre, le stock global des ressources en eau douce est menacé par les besoins, qui augmentent et qui en font un enjeu central. En effet, le vingt-et-unième siècle est caractérisé par un progrès technique considérable, accompagné d'un boom démographique sans précédent. Ces deux facteurs ont contribué à une forte consommation mondiale en eau qui est passée de 400 à 7000 milliards de mètre cube. Cette consommation varie d'une zone à une autre et par secteur d'activité. Les pays dont l'indice de développement humain est le plus faible qui connaissent les forts taux de croissance démographique (principalement Afrique) ont un usage d'eau principalement domestique, tandis que dans les pays développés, avec une croissance démographique ralentie, l'usage est essentiellement industriel et agricole.

Notons que dans le monde, comme en témoigne la figure 3, l'agriculture consomme 70% de l'eau douce, principalement dans l'irrigation, ce qui risque de pâtir d'un phénomène inquiétant : le déséquilibre croissant dans l'accès à l'eau dont la consommation globale va doubler. 22% sont consommés par les activités industrielles dont les plus gourmandes en eau sont notamment la métallurgie, l'agroalimentaire, les raffineries du pétrole et l'industrie de la pâte à papier. L'usage domestique de l'eau ne représente qu'une infime partie (8%).

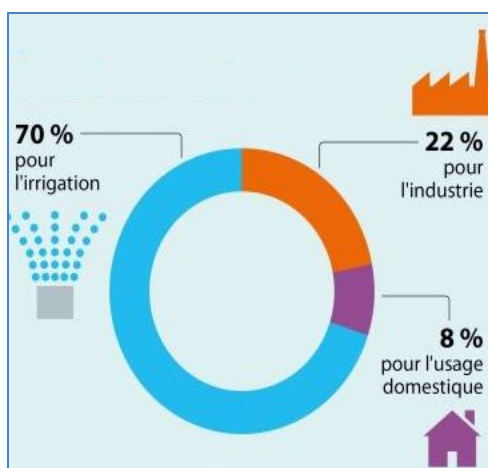


Figure I-3 : Utilisation de l'eau dans le monde [3]

L'utilisation abusive et non contrôlée de cette ressource expose donc l'humanité à un grand danger. En effet, les eaux usées industrielles, agricoles et domestiques sont, dans la plus part de temps, déversées dans l'environnement sans traitement adéquat préalable, ce qui pose donc un problème de pollutions sévères qui doit être analysé avec beaucoup d'attentions.

I.1.2 La pollution de l'eau

I.1.2.1 Définition

La pollution est la contamination de l'air, de l'eau ou du sol (par des substances chimiques, organiques ou radioactives) altérant la santé de l'homme, la qualité de la vie ou le fonctionnement naturel des écosystèmes [4]. Une eau polluée est donc une eau qui a subi, du fait de l'activité humaine, directement ou indirectement ou sous l'action d'un effet biologique ou géologique, une modification de son état ou de sa composition qui a pour conséquence de la rendre impropre à l'utilisation à laquelle elle est destinée. Compte tenu de la complexité liée à sa définition, la pollution de l'eau ne peut provenir que de diverses sources.

I.1.2.2 Sources de la pollution

La pollution de l'eau est essentiellement due aux activités humaines ainsi qu'aux phénomènes naturels. L'origine naturelle de la pollution de l'eau est due soit par l'érosion, qui par l'usure des roches, entraîne les éléments toxiques tels que les métaux lourds, les substances indésirables et tout autre polluant dans les eaux superficielles par ruissellement et dans les eaux souterrains par infiltration, soit par les éruptions volcaniques, caractérisées par l'entraînement des coulées de laves dans l'eau lors des éruptions volcaniques, de façon à engendrer des concentrations inhabituelles en métaux toxiques, à l'exemple de l'arsenic, du sélénium et bien d'autres. Les glissements de terrain et les ouragans constituent aussi les

sources de la pollution de l'eau par les phénomènes naturels. L'origine anthropique de la pollution est liée à la présence des êtres humains et de leurs manières à vouloir simplifier la vie à travers les innovations technologiques et scientifiques. Selon leur origine, on peut distinguer trois catégories à savoir: la pollution domestique, agricole et industrielle.

- ❖ La pollution domestique est due principalement aux rejets domestiques (eaux de lavages, huiles de vidanges, matières fécales, etc.). C'est la cause principale de l'augmentation du phosphore dans les eaux usées, substance responsable, avec les nitrates des phénomènes d'eutrophisation.
- ❖ La pollution agricole est caractérisée par l'utilisation abusive d'engrais chimiques et l'élevage industriel, qui chargent les nappes phréatiques en phosphates et en nitrates.
- ❖ La pollution industrielle est la plus impressionnante de toutes les sources de la pollution. Celle-ci est due à sa grande diversité liée au développement de l'industrie et surtout à la variété des activités industrielles. Nous pouvons donc citer entre autres :
 - ✓ Les colorants provenant des industries textiles.
 - ✓ Les hydrocarbures provenant des industries pétrolières, les transports ferroviaires ou aériens, etc.
 - ✓ Les matières radioactives provenant des centrales nucléaires et du traitement des déchets radioactifs.
 - ✓ Les cendres volantes des centrales thermiques alimentées au charbon et des cimenteries.

Ces pollutions, par leurs natures, ont donc des effets néfastes sur l'environnement.

I.1.2.3 Effet sur l'environnement

L'eau est notre bien commun, notre patrimoine, le sens même de la vie. Cependant, lorsqu'elle est polluée, elle devient néfaste pour l'environnement et dangereuse dans la perturbation de l'écosystème. Ces perturbations se font ressentir sur le milieu naturel et sur la santé humaine.

Sur le milieu naturel en effet, la pollution du milieu aquatique due aux matières organiques biodégradables provoque une surconsommation d'oxygène pour son élimination, son excès pouvant diminuer l'autoépuration de l'eau. L'apport massif des éléments nutritifs tels que phosphore (sous forme de phosphate), azote (ammonium, nitrates et azote gazeux), carbone (gaz carbonique) et autres éléments minéraux, provenant essentiellement des activités

humaines, de l'agriculture et de l'industrie entraînent la croissance anarchique d'algues et de plantes aquatiques, provoquant ainsi le processus d'eutrophisation. Le milieu aquatique peut aussi être perturbé par des apports aux effets divers à savoir : l'augmentation de la turbidité de l'eau (lavage de matériaux de sablière ou de carrière...), modification de la salinité (eaux d'exhaure des mines de sel...), augmentation de la température (eaux de refroidissement des centrales nucléaires...). La pollution de l'eau a des effets très négatifs sur la santé humaine. L'absorption d'une eau polluée expose le sujet à des maladies hydriques très graves telles que le choléra qui est le plus redoutable. De plus, la poliomyélite, la typhoïde, d'innombrables gastro-entérites et les diarrhées sont causées par les bactéries et virus contenus dans l'eau polluée. La pollution chimique a également de graves conséquences sur l'homme du fait de ses effets cumulatifs. Des substances chimiques toxiques mal éliminées par l'organisme y demeurent et ne manifestent leur nocivité qu'après un temps assez long et de manière quasi irréversible. Le plus souvent, ces matières toxiques s'attaquent au tube digestif, provoquant des diarrhées plus ou moins graves et douloureuses. Plusieurs s'attaquent au foie, voire au système nerveux (arsenic, mercure). Les nitrates qui sont par ailleurs suspectés cancérigènes empoisonnent le sang et perturbent le système d'échange d'oxygène chez l'homme.

L'humanité est donc exposée aux conséquences fâcheuses de la pollution de l'eau. Un rapport des Nations Unies [2] est éloquent : 80 pays souffrent de pénuries ponctuelles, 28 pays souffrent de pénuries régulières, 1,5 milliards d'habitants n'ont pas accès à l'eau potable, 2 milliards d'habitants sont privés d'installations sanitaires, 1,6 million d'enfants meurent chaque année de diarrhée, due principalement à la mauvaise qualité de l'eau et au manque d'assainissement.

Au vu des résultats alarmants, bon nombre d'Etats se sont alignés dans la politique internationale de protection de l'environnement à travers l'adhésion aux textes internationaux facilitant la mise en œuvre du droit à l'eau en adoptant au fur et à mesure leur propre droit relatif à l'eau. Ainsi, Les Etats-Unis (Massachusetts et Pennsylvanie) ont reconnu le droit des peuples d'accéder à une eau salubre ; en Europe, le règlement européen (CE) 850/2004 du 29 avril 2004 a vu le jour ; en Afrique, précisément en République centrafricaine, l'Etat s'est adhérent aux principes de la gestion en eau que sont la précaution, la prévention, la participation, la planification et la coopération, le pollueur-payeur et le préleveur-payeur [5].

Parallèlement aux palliatifs politiques, les chercheurs se sont investis au développement des procédés de protection et de traitement de l'eau.

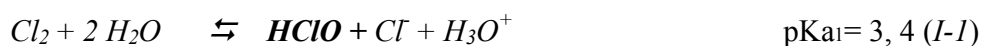
L'eau constitue donc une denrée rare et doit être préservée des substances toxiques portant atteinte à la santé humaine et aux écosystèmes. Elle doit être préservée de la pollution par une utilisation raisonnée et des traitements efficaces et durables de la ressource exploitée avant rejet.

I.1.2.4 Traitement de l'eau

Le traitement de l'eau implique presque toujours la mise en œuvre de plusieurs techniques et procédés, simultanément ou successivement. Il implique à la fois l'épuration de rejet et la purification de l'eau pour la rendre propre à la consommation humaine. Un procédé de traitement est choisi en fonction de la nature et de l'origine de la pollution visée, c'est dire de la propriété physico-chimique des polluants contenus dans l'effluent à traiter et de leur concentration. Pour Degremont [6], le traitement de l'eau se fait en trois grandes étapes:

- La première étape consiste à éliminer les polluants insolubles de grandes tailles par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...).
- La deuxième étape permet la neutralisation des MES (Matières en suspension) par la décantation. Cette étape est souvent accompagnée de la floculation/coagulation.
- La troisième étape est le traitement biologique, qui réalise la dégradation de contaminants par des microorganismes et comprend notamment les procédés anaérobies et aérobies.

Pour l'eau de consommation, ces étapes doivent être suivies de la désinfection, permettant la neutralisation des éventuels micropolluants. Le chlore est l'un des produits utilisés pour la désinfection de l'eau potable où il est employé essentiellement sous forme de chlore gazeux ou d'hypochlorite de sodium (eau de Javel). Dans l'eau, le chlore libre est présent sous trois formes acido-basiques: l'acide hypochloreux ($HOCl$), l'ion hypochlorite (ClO^-) et l'ion chlorure (Cl^-).



L'acide hypochloreux, majoritaire en milieu acide, possède l'action biocide la plus efficace. En effet, il ne porte pas de charge électrique et sa forme ressemble à celle de l'eau. Il traverse

alors la membrane cytoplasmique, contrairement à l'ion hypochlorite qui lui, ne pénètre pas du fait de sa charge négative [7 ; 8]. A l'intérieur de la cellule, *HOCl* bloque toute activité enzymatique, entraînant ainsi la mort cellulaire [9]. De plus, il a un pouvoir oxydant favorable à la dégradation de composés organiques [10]. Le chlore présente, cependant, un inconvénient majeur. Cette molécule peut réagir avec certaines molécules organiques pour former des organochlorés [11,12].

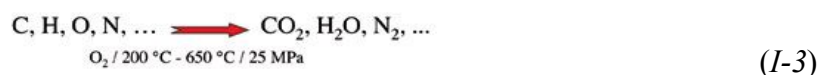
Ces techniques de traitements, citées précédemment, ont permis de lutter efficacement contre les pollutions communes. Cependant, le développement des industries a entraîné l'apparition des polluants émergents et récalcitrants, résistants aux procédés classiques de dépollution, qui se retrouvent directement dans l'eau de consommation. Ces polluants émergents regroupent les contaminants chimiques ou biologiques, sans statut réglementaire clairement défini. Il s'agit bien souvent de molécules, pas nécessairement d'usage nouveau, mais nouvellement identifiées, pour lesquelles les données concernant leurs présences, leurs devenir dans l'environnement et leurs impacts potentiels sur la santé ou l'environnement sont parcellaires. Parmi ces polluants émergents sont notamment concernés des médicaments soumis ou non aux prescriptions médicales (antibiotiques, pharmaceutiques, hormones) à usage humain ou vétérinaire, des produits d'usage quotidien (détergents, désinfectants, antioxydants...) et des produits d'origine industrielle (retardateurs de flamme, nanoparticules). Le nombre de molécules concernées évolue en permanence tant au niveau des produits parents que de leur produits de dégradation (naturels ou issus de traitement). Il devient alors urgent de s'orienter vers l'emploi de technologies innovantes de dépollution plus adaptées aux composés organiques réfractaires ou toxiques.

I.2 Les technologies innovantes de dépollution de l'eau

Les technologies innovantes de dépollution tiennent la grande promesse de fournir les alternatives pour une meilleure protection de la santé publique et de l'environnement. En fonction des principes et des réactifs mis en jeu, nous pouvons les classer en trois familles : la famille des procédés Hydrothermales Oxydation Option (*HOO*), les Procédés Électrochimiques d'Oxydation (P.E.O) et les Procédés d'Oxydation Avancée (POA). Le choix d'une méthode doit faire intervenir non seulement les considérations d'ordre technique liées par exemple à l'efficacité relative des divers procédés possibles, mais aussi l'aspect économique portant sur l'estimation des frais d'investissement, de fonctionnement et d'exploitation [13]

I.2.1 Procédé Hydrothermale d'oxydation optique (HOO)

Ce procédé consiste à « brûler sans flamme » des déchets organiques aqueux dans une enceinte confinée qui permet le contrôle des effluents. C'est une solution écologiquement satisfaisante car il permet d'obtenir des produits finaux non toxiques (dioxyde de carbone, eau, azote). Les émissions gazeuses de dioxine, d'oxydes d'azote ou de soufre et de poussières acides sont inexistantes [14]. HOO est perçu comme une alternative à l'incinération qui est accusée de la propagation de dioxine et son incapacité à traiter des polluants très toxiques. Cette technique se focalise sur deux paramètres : la température pour activer les réactions, la pression pour obtenir une solubilité totale de l'oxygène. On parle d'oxydation sous-critique (oxydation voie humide) ou supercritique selon la pression et la température critique de l'eau (218,3atm et 374,1°C).



Le coût élevé de l'installation de ce procédé pose problème pour son élaboration, cependant, il est constitué de procédés tels que : Le procédé d'oxydation catalytique à l'air humide (oxydation par voie humide) et Oxydation par l'eau supercritique.

➤ Le procédé d'oxydation catalytique à l'air humide (oxydation par voie humide)

Ce procédé utilise l'air comme élément oxydant, qui est mélangé avec l'effluent à traiter et passé dans un catalyseur, sous haute pression (15-60 bars) et haute température (120-310°C). Il est capable de transformer tout composé contaminant de façon ultime en dioxyde de carbone et en eau, et peut également détruire des composés inorganiques oxydables, tels que le cyanure et l'ammoniaque. Les composés organiques (et certains produits inorganiques) sont oxydés dans la phase liquide lors du contact avec l'air sous pression largement supérieure à la pression de saturation de l'eau. Cela permet au mécanisme d'oxydation d'avoir lieu à des températures inférieures à celles nécessaires dans un incinérateur [14].

➤ L'oxydation par l'eau supercritique [14]

Pour ce procédé, le déchet est ajouté à l'eau dans l'état supercritique ($P > 218 \text{ atm}$ et $T > 374^\circ\text{C}$). Le procédé utilise des températures de 400-600 °C sous une pression de l'ordre de 250 atm. Dans ces conditions la diffusivité moléculaire est fortement augmentée, l'eau solvate

d'avantage tout substrat organique et les transferts de masse sont très rapides. Seules les vitesses des réactions contrôlent la cinétique d'oxydation. Enfin l'eau supercritique est miscible avec les gaz tel que O_2 . Le processus est effectué en une seule étape, et autoentretenu par addition de substrat. Les réactions d'initialisation sont:



L'avantage de ce procédé est le traitement de grands nombres de déchets, et le fait d'opérer en système clos est un atout pour des déchets hautement toxiques. La température ne permet pas la formation de NO_x . De plus, l'oxydation est très rapide en raison de la présence d'une seule phase de très faible viscosité. Cependant ce procédé nécessite des techniques de haute pression.

I.2.2 Procédé électrochimique d'oxydation [15;16]

L'oxydation du polluant considéré a lieu dans le compartiment anodique d'une cellule divisée où la solution contaminée est traitée en utilisant des anodes de Pt, PbO_2 ou SnO_2 à forte surtension pour O_2 . Cette oxydation est soit directe soit indirecte (assistée par un médiateur chimique oxydant électrogénéré).

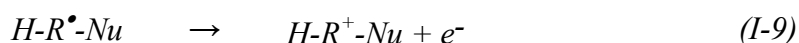
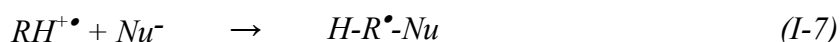
➤ Oxydation directe

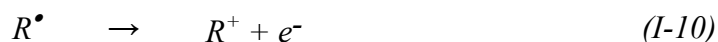
L'oxydation anodique s'effectue en présence d'un électrolyte support. Elle se déroule en deux étapes.

La première étape est la perte d'un électron qui donne un radical-cation $RH^{+\bullet}$

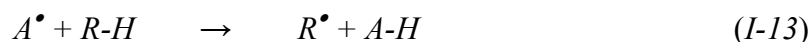


Le radical-cation très réactif réagit avec un nucléophile Nu^- (I-7) ou une base B^- (I-8) du milieu. Le radical formé cède un deuxième électron à l'anode (I-10).





L'oxydation de l'anion de l'électrolyte support A^{-} (I-12) peut aussi conduire à la formation du radical A^{\bullet} très réactif susceptible d'attaquer directement les liaisons C-H du substrat (I-12).



La matière organique oxydée en R^{\bullet} , R^{+} , RO^{\bullet} et ROO^{\bullet} subit ensuite des dégradations ultérieures en présence d'oxygène et le processus se reproduit jusqu'à la minéralisation. Leur combustion en CO_2 , N_2 , sulfate, etc. s'accompagne le plus souvent d'esters, des amines, des aromatiques et bien d'autres composés plus ou moins toxiques.

➤ Oxydation indirecte (utilisation d'un médiateur chimique électrogénéré)

Le procédé consiste à générer une espèce très oxydante (Ox) par oxydation anodique de sa forme réduite stable (Red) présente dans l'anolyte. On peut utiliser par exemple une anode sacrificielle de Fe ou Al capable de fournir en continu au milieu les ions Fe^{2+} ou Al^{3+} . Les espèces oxydantes générées peuvent attaquer le substrat suivant le schéma de la figure 4.

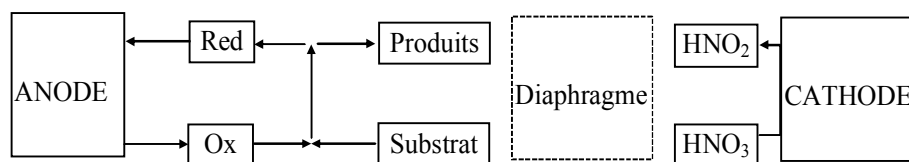


Figure I-4 Principe de l'oxydation anodique indirecte avec médiateur chimique

La minéralisation complète du substrat mettra fin à ce processus. Les systèmes les plus étudiés sont les couples Ag^{2+}/Ag^{+} , $E = 1,98V/ENH$ [7;11] et Co^{3+}/Co^{2+} , $E = 1,83V/ENH$ [17]. L'électrolyte utilisé est l'acide nitrique concentré (3 à 6 mol.L⁻¹). L'anode est le plus souvent en platine.

Ce procédé met en œuvre des techniques basées sur des réactions (électro)-chimiques dont l'efficacité est largement améliorée par l'emploi de matériaux modernes plus performants. Il permet de diminuer la charge organique des effluents mais génère en même temps une grande quantité de boue résiduaire qui nécessitera un traitement ultérieur.

Le procédé d'oxydation anodique n'est pas attractif économiquement car il réclame des potentiels d'oxydation élevés fortement consommateurs d'énergie électrique.

I.2.3 Procédés d'oxydation avancés

Les procédés d'oxydation avancés (POA) sont des alternatives pour les polluants réfractaires aux procédés classiques de dépollution. Ils sont basés sur la génération *in situ* d'entités très réactives et très oxydantes, les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ [18 ; 19]. En effet, comme nous montre le tableau 1, le radical $\cdot\text{OH}$ ($E^\circ = 2,8 \text{ V/ESH}$ à 25°C) est l'espèce chimique ayant le pouvoir d'oxydation le plus élevé des oxydants chimiques utilisés en milieu aqueux. C'est l'espèce la plus oxydante après fluor ($E^\circ = 3,03 \text{ V/ESH}$ à 25°C). Si l'ozone montre une certaine sélectivité dans les réactions d'oxydation en attaquant préférentiellement un type de liaison dans la molécule [20 ; 21], les radicaux hydroxyles sont relativement non sélectifs, et réagissent rapidement avec la plupart des composés organiques (par exemple, constantes de vitesse de l'ordre de 10^7 à $10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$). Cette propriété est intéressante dans le cas du traitement des eaux usées, car elles ont, la plupart du temps, une composition très hétérogène. Cette forte réactivité implique une durée de vie éphémère et des concentrations instantanées très faibles dans le milieu. Notamment, sa réaction avec les alcènes et les composés aromatiques est très rapide, les constantes de vitesse étant de l'ordre de 10^8 - $10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ [22 ; 23]. Le pouvoir oxydant de $\cdot\text{OH}$ augmente en milieu acide car en milieu basique, il se transforme en base conjugué (O^-). $\cdot\text{OH}$ présente un caractère électrophile marqué. Son absorption maximale est à 225 nm et son coefficient d'extinction molaire est de $540 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 188 nm [24]. Les radicaux hydroxyles sont donc des entités qui diffusent peu (longueur de diffusion environ 0,2nm), le coefficient de diffusion dans le liquide étant de l'ordre de $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [12].

Tableau I-1 : Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau [12]

Oxydant	HO^\cdot	O_3	H_2O_2	HO_2^\cdot	MnO_4^-	ClO_2	Cl_2	O_2
Potentiel d'oxydation (V/ESH)	2,8	2,07	1,77	1,70	1,67	1,50	1,36	1,23

Les POA peuvent être classés selon la phase de réaction (homogène ou hétérogène) ou selon les méthodes employées pour produire des radicaux HO^\bullet . Les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives et instables, ils doivent être produits de façon continue au moyen de réactions chimiques, photochimiques électrochimiques ou électrique. Une classification des principaux procédés de production de ces radicaux est donnée dans le tableau ci-dessous.

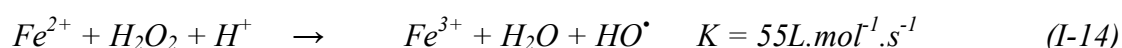
Tableau I-2 : Principaux procédés d'oxydation avancés

Procédés chimiques	Procédés photochimiques	Procédés catalytique	Autres procédés
O_3 O_3 / H_2O_2 $H_2O_2 / Fe^{2+} (Fe^{3+})$	H_2O_2 / UV O_3 / UV $O_3 / H_2O_2 / UV$ $H_2O_2 / Fe^{2+} (Fe^{3+}) / UV$ Fe^{3+} / UV <i>Photocatalyse</i>	Ozonation catalytique	Sonochimie Radiolyse Irradiation sous vide Procédé Plasma

I.2.3.1 Procédés chimique d'oxydation avancés

- **Procédé fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)**

Fenton, en 1894, rapporta que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide. Des travaux ultérieurs ont montré que la combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} formait un oxydant efficace pour une grande variétés de substrats organiques, notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides, aromatiques polycycliques [25 ; 26]. Quarante ans plus tard, Haber et Weiss, (1934) identifiaient le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction présentée ci dessous et communément appelée réaction de Fenton.



Le traitement des effluents par le procédé Fenton se fait généralement en quatre étapes : ajustement du pH, oxydation, neutralisation et coagulation/précipitation. Ce procédé est efficace à un pH compris entre 2,5 et 4 [27]. En effet, en dessous du pH 2,5 trois mécanismes vont diminuer l'efficacité de la réaction : (i) la formation de complexe ferreux, (ii)

l'inhibition de la réaction entre Fe^{2+} et H_2O_2 [28], (iii) l'accroissement à faible pH du rôle de piègeur de radicaux du peroxyde d'hydrogène. D'autre part, au-delà de pH 5, la formation de complexes ferriques peut également inhiber la réaction.

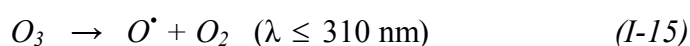
Il est aussi limité par le manque de régénération du catalyseur et nécessite un apport constant en réactif. Ce qui contraint à approvisionner en continu le milieu en peroxyde d'hydrogène et peut alourdir les coûts de traitement.

• Ozonation

Contrairement à l'oxygène, l'ozone est un oxydant puissant ($E^\circ (O_3/O_2) = 2.07 \text{ V}$). Il réagit avec les substances organiques dissoutes soit par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et des composés aromatiques soit par réaction indirecte des radicaux libres produits au cours du processus chimique.

Il se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique (par une irradiation de longueur d'onde $\lambda \leq 310 \text{ nm}$) (I-15) et doit être produit impérativement sur le site avant son utilisation.

Sous atmosphère humide, l'atome d'oxygène réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles (I-16). En phase aqueuse, l'oxygène se recombine pour produire du peroxyde d'hydrogène (I-17). L'action du rayonnement solaire sur les molécules d'oxygène génère l'ozone (I-18). Bien que le but original de l'oxydation avec de l'ozone soit la désinfection de l'eau potable, l'ozone dégrade les substances organiques (détergents, hydrocarbures chlorés, phénols, pesticides et hydrocarbures aromatiques) dissoutes par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et composés aromatiques ou par réaction indirecte des radicaux libres [24 ; 29].



Ce procédé essuie des critiques, non seulement sur le coût énergétique élevé pour son application mais aussi, dans la génération de sous-produits de dégradation récalcitrants et

toxiques [30 ; 31 ; 32]. De plus l'ozonation est limitée par la très faible solubilité de O_3 dans l'eau : environ $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ à 293 K [33 ; 34]. Son transfert de masse et sa courte durée de demi-vie dans l'eau (20 minutes) sont des facteurs limitant. L'ozonation catalytique serait une technique prometteuse pour améliorer les rendements de dégradation de composés peu sensibles à l'action de l'ozone moléculaire.

- **H_2O_2**

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 appelé communément eau oxygénée) est obtenu par électrolyse de peroxodisulfate. Il est intrinsèquement moins réactif que les radicaux hydroxyles, son potentiel standard est de 1,76 V/ENH en milieu acide et peut se comporter comme oxydant et réducteur puisque le degré d'oxydation de l'oxygène y est intermédiaire entre H_2O et O_2 . D'après le potentiel normal, H_2O_2 est un oxydant assez fort, mais la réaction est souvent lente. Les propriétés réductrices de H_2O_2 ne sont importantes qu'en milieu alcalin, si l'on considère le seul couple O_2/H_2O_2 ($E^\circ = 0,69 \text{ V/ENH}$ sous pression atmosphérique d'oxygène). Le procédé de désintoxication au peroxyde d'hydrogène est applicable aux cyanures métalliques et organiques, quelle que soit la concentration. Cependant la cinétique est lente, mais augmente en présence de cyanures de métaux lourds ou cations métalliques (sels de cuivre et de zinc) [13 ; 35 ; 36].

- **H_2O_2/O_3**

Dans le but d'améliorer l'efficacité de l'oxydation par l'ozone, des études ont montré qu'il est possible de lui associer le peroxyde d'hydrogène. C'est la peroxonation. L'interaction entre le peroxyde d'hydrogène et l'ozone conduit à la formation des radicaux hydroxyles selon l'équation (I-19) [37]:



Le peroxyde d'hydrogène réagit très rapidement sous sa forme ionisée (HO_2^- , $pK_a = 11,6$) sur l'ozone pour former des radicaux libres (HO^\bullet , HO_2^\bullet).

Il est constaté que malgré une amélioration due aux radicaux hydroxyles, ce système reste tributaire de la vitesse lente de la réaction (I-19). En plus, la faible solubilité de O_3 et la forte consommation énergétique sont des facteurs limitant pour ce procédé.

I.2.3.2 Procédés photochimiques d'oxydation avancés

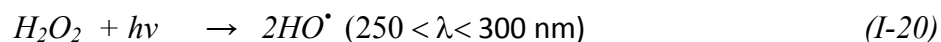
Les procédés photochimiques sont utilisés pour la dégradation des polluants organiques. Ils nécessitent l'emploi d'une source artificielle de rayonnement [38] (généralement des lampes à

haute pression de mercure ou arc à xénon) ou l'irradiation par des rayonnements solaires [18]. La plupart de ces méthodes requière une durée de traitement longue avec une quantité d'énergie importante. Il est difficile d'obtenir la minéralisation complète des polluants par ce procédé. L'efficacité de la dégradation par photochimie est considérablement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs homogènes ou hétérogènes. Examinons quelques procédés photochimiques d'oxydation avancée.

- **Photochimie conventionnels**

- ✓ **Photolyse de H_2O_2 (H_2O_2/UV)**

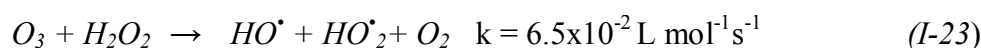
La photodécomposition du peroxyde d'hydrogène génère des radicaux hydroxyles par simple irradiation $UV \leq 300 \text{ nm}$ (I-20). Son moindre efficacité est due au faible coefficient d'extinction UV de H_2O_2 . Dans un système à réacteur fermé, le gain en efficacité pour des eaux de forte absorption UV, sera limité malgré une hausse de la concentration en peroxyde. De plus, ce réactif est extrêmement instable lorsqu'il est concentré et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique ($98,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Par ailleurs, la production des radicaux est affectée par les conditions de milieu telles que la température, le pH, la concentration en H_2O_2 et la présence de consommateurs de radicaux (H_2O_2 lui-même en forte concentration). [18 ; 39]



Le procédé H_2O_2/UV est souvent utilisé pour la décontamination des eaux souterraines, pour l'élimination des cyanures présents dans les nappes phréatiques, et pour l'élimination des polluants tels que trichloréthylène (TCE), tétrachloréthylène, benzène etc. Cette association permet également d'assurer un effet rémanent dans le cas d'une décontamination bactérienne.

- ✓ **Photolyse de l'ozone (O_3/UV)**

La photolyse de l'ozone en solution aqueuse génère H_2O_2 qui initialise sa décomposition en radicaux hydroxyles. Ainsi, l'irradiation UV accroît la dégradation des polluants par formation des radicaux HO^\bullet . L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées [41 ; 41]. Aux inconvénients de l'ozonation s'ajoute les limitations de l'irradiation : les caractéristiques spectrales et de transmittivité de la lampe, les types de polluants et la turbidité de la solution qui empêche les rayonnements de pénétrer dans la solution lorsque celle-ci est trop importante [37 ; 42].



En milieu fortement basique, l'ozone est rapidement décomposé en radicaux hydroxyles et en ions radicaux superoxydes $O_2^{\bullet-}$.

✓ Photo-peroxonation ($UV/O_3/H_2O_2$)

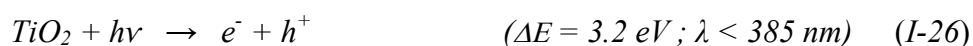
Dans ce système, l'irradiation à 254 nm permet à la fois la photolyse de H_2O_2 et de l'ozone [43]. H_2O_2 et la lumière UV sont utilisés pour activer l'ozone dans des eaux à pH neutre, faisant de l'ozonation un procédé d'oxydation avancé.

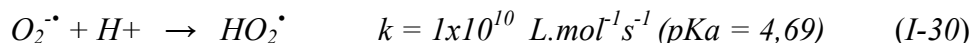


La réaction globale d'oxydation est donc le résultat d'un effet synergique dû à l'ensemble des réactions : ozonation, photo décomposition directe et décomposition radicalaire. Ce dernier aspect est d'autant plus prononcé que la concentration de H_2O_2 est grande. Le coefficient d'absorption molaire de l'ozone ($\epsilon_{254 \text{ nm}} = 3\,600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) est beaucoup plus élevé que celui de H_2O_2 ($\epsilon_{254 \text{ nm}} = 18,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), ce qui permet de réduire l'effet de filtres internes provoqués par des composés tels que les aromatiques par rapport au système H_2O_2/UV . Ce procédé est lui aussi limité par la faible solubilité de O_3 et de sa réactivité lente sur H_2O_2 .

• Photocatalytique

Dans ce procédé, les semi-conducteurs sont beaucoup plus utilisés comme catalyseur car ils permettent la conversion des énergies photonique en énergie chimique [43 ; 44]. Parmi les photo-catalyseurs les plus communément rencontrés, on peut citer : TiO_2 , ZnO , et bien d'autres. Le TiO_2 présente une stabilité photochimique et une activité photo catalytique favorable au traitement des composés organiques. L'excitation des électrons à la surface du semi-conducteur par les photons UV, d'énergie supérieure à l'énergie d'activation (ΔE) du semi-conducteur crée des trous déficitaires en électrons (h^+) dans les couches de valence et libère des électrons libres (e^-) dans la bande de conduction (I-26). Les radicaux hydroxyles sont produits par oxydation de l'eau (I-27) ou des ions hydroxyles (I-28) obtenus à partir de l'eau adsorbée sur la surface du semi-conducteur irradié, alors que les radicaux hydroperoxydes sont obtenus des radicaux anions superoxide $O_2^{\bullet-}$ (I-29) formés à partir de O_2 (I-28).





I.2.3.3 Procédés catalytiques d'oxydation avancés

Ces procédés sont basés sur l'utilisation des catalyseurs afin d'améliorer l'efficacité du traitement. Ces catalyseurs ont pour propriété d'accélérer les vitesses des réactions chimiques tout en n'altérant pas durant le processus. On distingue deux grands types de catalyse : la catalyse homogène et la catalyse hétérogène.

- **Catalyse hétérogène [45]**

On parle de catalyse hétérogène quand le catalyseur se trouve sous forme solide et le milieu réactionnel sous forme liquide ou gazeuse. Les différentes étapes catalytiques se passent en surface du catalyseur:

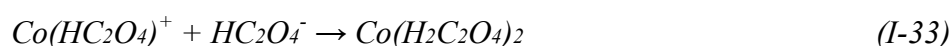
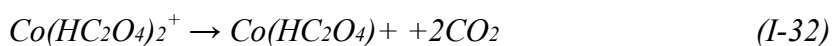
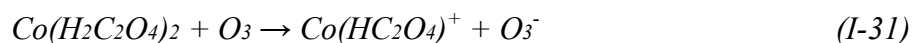
- ✓ Chimisorption: c'est une absorption chimique au cours de laquelle les espèces s'absorbent par réaction chimique sur certains sites de la surface du catalyseur appelés sites actifs. Plus il y a de sites actifs, plus la vitesse de réaction est élevée. La chimisorption permet de diminuer la hauteur de la barrière d'activation de la réaction.
- ✓ Réaction superficielle : au cours de cette réaction, les espèces chimisorbées se transforment.
- ✓ Désorption : les produits formés se détachent du catalyseur ce qui en permet sa régénération.

En phase hétérogène, les catalyseurs métalliques sont souvent utilisés pour la décomposition de l'ozone, principalement dans le procédé d'ozonation catalytique. Ces catalyseurs métalliques peuvent être déposés sur différents supports, entre autre le charbon actif, zéolithe, SiO_2 , Al_2O_3 , ...

Il est ressorti des études menées, que l'utilisation d'un support seul (sans dépôt) ne permet pas de décomposer l'ozone, excepté le charbon actif.

- **Catalyse homogène**

La catalyse est dite homogène quand le catalyseur se retrouve dissocier complètement dans la solution à la fin de la réaction. Les catalyses homogènes interviennent également dans le procédé d'ozonation catalytique. Les métaux de transition sont le plus souvent utilisés car l'ozone présente une bonne interaction avec ces derniers. Ainsi, certains auteurs [45] ont étudié la stabilité de l'ozone aqueux en présence de sulfates de métaux tels que *Cr(III)*, *Fe(II)*, *Fe(III)*, *Co(II)*, *Ni(II)* et *Cu(II)*. Il en ressort qu'à pH = 3, l'espèce la plus efficace pour la dégradation de l'ozone est le *Co(II)*. L'étude faite sur l'effet de l'ion cobalt (II) sur l'ozonation catalytique de l'acide oxalique a montré une quasi-minéralisation de l'acide. Les équations mises en jeu sont décrites ci-dessous :



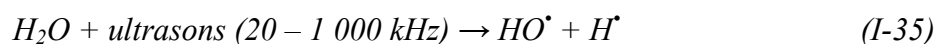
I.2.3.4 Autres procédés d'oxydation avancés

Cette catégorie englobe les autres procédés faisant intervenir les radicaux hydroxyles, entre autre :

- **Procédés ultra-son** : Des espèces HO^\bullet , H^\bullet , sont produites par un rayonnement de forte énergie (rayon- γ) exposé aux solutions à traiter. La rupture résulte de l'excitation électronique de la molécule d'eau (H_2O) ou du phénomène d'ionisation [46].



- **La sonochimie** : Dans ce procédé, le radical hydroxyle est produit dans l'eau par application d'une onde sonore à une fréquence supérieure au seuil de l'audition humaine ($f > 20$ kHz) (I-34) [46].



- **Procédés plasma**: Utilisés dans nos études, ces procédés seront analysés ultérieurement.

I.2.3.5 Avantages et inconvénients de procédés innovants de traitement de l'eau

Les procédés de traitement de l'eau ont chacun, des avantages et des inconvénients. Quelques uns sont récapitulés dans le tableau I-3.

Tableau I-3 : Avantages et inconvénients des procédés innovants de dépollution

Procédés	Exemple	Avantage	Inconvénient
Procédé Hydrothermale d'oxydation optique (HOO)	Oxydation catalytique à l'air humide	<ul style="list-style-type: none"> -Traitement efficace des effluents liquides et/ou trop concentrés pour être dégradés biologiquement. -Minéralisation à basse température de la matière organique. -Obtention des produits finaux non toxiques 	Installation relativement coûteuse.
	L'oxydation par l'eau supercritique	<ul style="list-style-type: none"> - Le processus est effectué en une seule étape - Traiter un grand nombre de déchets - Obtention des produits finaux non toxiques 	<ul style="list-style-type: none"> -Installation coûteuse -Pression élevée -Apport des additifs
Procédé électrochimique d'oxydation	Oxydation directe	<ul style="list-style-type: none"> -Elimination efficace des composés organiques sans ajout supplémentaire de réactifs chimique 	<ul style="list-style-type: none"> -Sous produit de dégradation toxique - Limité par apport d'oxygène
	Oxydation indirecte	<ul style="list-style-type: none"> -Production continu Fe^{2+} ou Al^{3+}. -Minéralisation complète du polluant 	<ul style="list-style-type: none"> -Génération d'une grande quantité de boues résiduaire -Nécessite un post-traitement -énergétivore
Procédé chimique d'oxydation avancé	Procédé fenton	<ul style="list-style-type: none"> -Oxydant puissant -Décoloration rapide -Minéralisation des colorants organiques 	<ul style="list-style-type: none"> -Coût élevé -Apport constant de H_2O_2 -Régénération incomplète des catalyseurs
	Ozonation O_3	<ul style="list-style-type: none"> -Traitement de gros volumes -Diminution nette de la coloration 	<ul style="list-style-type: none"> -Produits d'oxydation inconnue -Efficacité limitée de certains colorants -Le transfert de masse d'O_3 limitée réaction -Coût de fonctionnement très élevés

	H_2O_2/O_3	<ul style="list-style-type: none"> -Taux de minéralisation élevé -Pas de production de NO_x, ni d'aérosol -Amélioration de la biodégradabilité 	<ul style="list-style-type: none"> -Coût de fonctionnement élevé -Apport constant de H_2O_2 -Le transfert de masse d'O_3 limite la réaction
Procédé photochimique d'oxydation avancé	O_3/UV	<ul style="list-style-type: none"> -Oxydant puissant -Formation relativement simple -Possibilité de Former H_2O_2 	<ul style="list-style-type: none"> -Coût élevé du traitement -Le transfert de masse d'O_3 limite la réaction -Dégradation plus lente que les radicaux OH° -Faible pénétration des rayonnements UV dans des eaux troubles
	H_2O_2/UV	<ul style="list-style-type: none"> -Source importante et directe de radicaux hydroxyles -100% de rendement quantique de la photolyse obtenus 	<ul style="list-style-type: none"> -Transport, stockage et manipulation de H_2O_2 Efficacité et durée de vie des lampes UV limitée -Production de sous-produits inconnus
	UV/TiO_2	<ul style="list-style-type: none"> -Installation simple -Dégradation efficace des composés organiques -Peut fonctionner à la lumière visible. -Actif sur un large spectre de molécules 	<ul style="list-style-type: none"> -Turbidité de la solution -Nécessite la récupération du catalyseur après réaction -Efficacité et durée de vie des lampes UV limitées.
Procédé catalytique d'oxydation avancé	Ozonation catalytique	<ul style="list-style-type: none"> -Minéralisation quasi-totale du polluant - S'appuie sur un procédé existant à l'échelle industrielle (générateur d'ozone) 	<ul style="list-style-type: none"> -Dépendance au pH -Dépendance à l'adsorption et décomposition de l'ozone -Nécessite des aditifs
Procédé Plasma	Décharge glidarc, DBD, couronne...	<ul style="list-style-type: none"> -Dégradation rapide et efficace - Oxydants utilisés produits in situ - Peu coûteux car aucun produit chimique n'est nécessaire - Non-sélectifs - Regroupent plusieurs procédés en un seul (O_3, O_3/UV, H_2O_2/UV, etc.) 	<ul style="list-style-type: none"> -Effluents faiblement concentrés - Risque de corrosion des électrodes

I.3 Procédé Plasma

Le plasma se définit comme étant un mélange gazeux globalement neutre du point de vue électrique contenant outre les photons, des particules chargées (ion ou électron) et des

particules neutres (molécules, atomes et radicaux) le plus souvent dans des états excités [47]. Dans la nature, le plasma constitue le quatrième état de la matière après les états solides, liquides et gazeux. Naturellement, on les rencontre sous de nombreuses formes : éclair (foudre) (Fig. I-5), vent solaire, mais il peut également être créé en laboratoire (Fig. I- 6). Pour cela, l'application d'une haute tension à un gaz permettra son excitation pour former des ions, radicaux, etc. La température des électrons et des ions formés caractérisent les différents types de plasma.

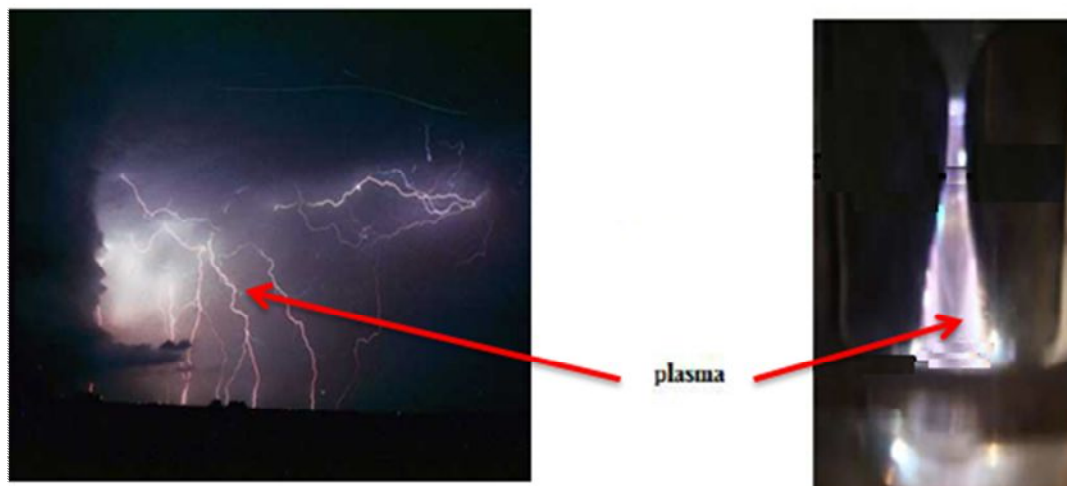


Figure I-5 : Photo d'un plasma naturel: la foudre **Figure I-6 :** Plasma artificiel : Gligarc

I.3.1 Différents types de plasma

Du point de vue macroscopique, on distingue trois grands types de plasma (Fig.7). Plasma chaud appelé plasma thermique et Plasma froid dit hors équilibre thermique. Entre ces deux types de plasmas, existe un autre milieu intermédiaire appelé parfois plasma « tiède » ou éffluage électrique obtenu à température modérée et à pression proche de la pression atmosphérique et dont les propriétés présentent des analogies avec les deux autres cas limites.

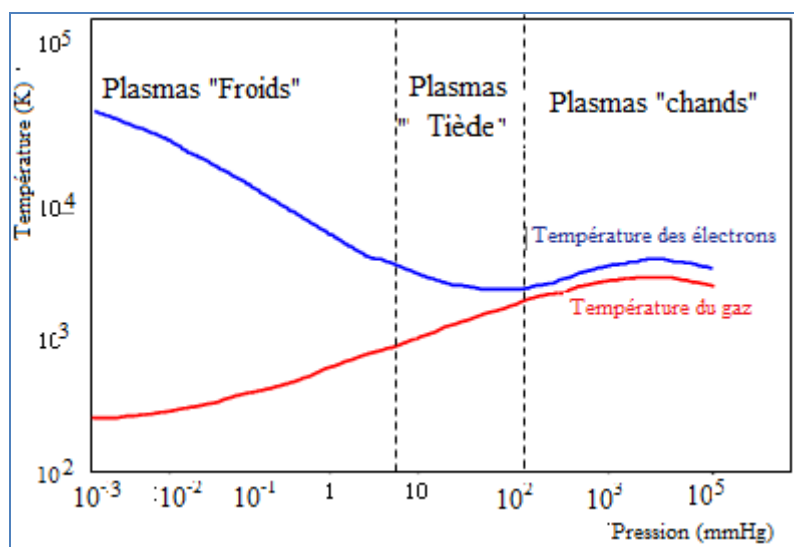


Figure I-7 : Différents types de plasma

I.3.1.1 Plasma thermique ou plasma chaud

Dans les plasmas à l'équilibre thermodynamique, qu'on qualifie de « plasmas thermiques » tous les éléments présents (électrons, ions, molécules) ont sensiblement la même énergie et par conséquent la même température. Autrement dit, la température des électrons (T_e) et la température des gaz (T_g) sont sensiblement égales ($T_e \approx T_g$). Ces dernières sont très élevées. Elles peuvent en effet atteindre une valeur de plus de 10^6 K si le gaz est totalement ionisé. Ils sont ordinairement réalisés sous pression élevée, par exemple dans les torches à plasma, et peuvent être employés en incinération, métallurgie, sidérurgie, cimenterie et même en pétrochimie pour la transformation des résidus pétroliers en produits intermédiaires valorisables. On rencontre ce type de plasmas dans les étoiles ou les arcs électriques comme la foudre [48].

En laboratoire, les plasmas thermiques peuvent être créés par :

- ✓ Des décharge d'arc électrique alimentées par un générateur de haute intensité (> 10 A), avec une chute de tension à la cathode relativement faible (environ 10V).
- ✓ La torche à plasma est une décharge où il y a un écoulement de plasma. Il existe différents types de torche à plasma (par arc, par couplage inductif, par micro onde). Un arc électrique est généré entre une électrode en tungstène positionnée le long d'une deuxième électrode tubulaire en cuivre qui sert à approvisionner en gaz plasmagène [49]

- ✓ Des décharges micro-ondes : dans ce type de décharge, l'enceinte dans laquelle se trouve le gaz plasmagène est placée dans une cavité résonnante dans laquelle se trouve une antenne qui émet un flux de micro-ondes (fréquence > 200 MHz) en communiquant de l'énergie au gaz qui est porté à l'état de plasma. Les plasmas générés par micro-ondes sont générés sans électrodes [50] et peuvent être obtenus à des pressions assez élevées et être énergétiques.

I.3.1.2 Plasma tiède ou effluage électrique

L'effluage électrique regroupe diverses techniques qui permettent de générer un plasma à pression atmosphérique tout en conservant une température macroscopique proche de la température ambiante. En effet, autour de la pression atmosphérique, l'équilibre ETL n'est pas rigoureusement réalisé ; les plasmas intermédiaires obtenus, appelés parfois "plasmas tièdes", présentent des caractéristiques proches d'un plasma thermique sans que l'effet thermique soit trop sensible, puisque la température macroscopique du gaz reste voisine de l'ambiante. Ces aspects sèment de la confusion quant à la qualification de ce plasma. Ce qui fait que certains auteurs le qualifient du plasma froid [51].

I.3.1.3 Plasma froid ou Plasma hors équilibre thermique

Dans les plasmas hors équilibre thermodynamique, les différentes particules (électrons, ions, atomes, molécules) ont des énergies moyennes très différentes. L'énergie moyenne des électrons (typiquement de plusieurs eV, 1eV correspond à 11600 K) est supérieure à celle des particules lourdes (atomes, molécules, radicaux), tandis que la température du gaz reste proche de la température ambiante, d'où l'appellation de plasma « froid ». Ils sont obtenus à pression atmosphérique et sont faiblement ionisés ($0 < \alpha_i < 10^{-4}$). Les électrons accélérés par le champ électrique entrent en collision inélastique avec les espèces lourdes et leur transmettent leurs énergies cinétiques pour donner les espèces réactives [50]. L'emploi de ces plasmas en dépollution connaît actuellement un essor, du fait de la commodité de leur mise en œuvre. Ce type de plasma regroupe les décharges électriques telles que la décharge couronne, la décharge luminescente à pression atmosphérique, les décharges immergées, les décharges à barrière diélectrique (DBD), et la décharge d'arc électrique rampant ou « glidarc » [51].

- ✓ Décharge couronne : Elle se définit comme étant l'ensemble des phénomènes électriques, optiques et acoustiques qui se produisent entre deux électrodes de

courbures non symétrique (pointe-plan, fil-cylindre, etc.) auxquelles on applique une différence d.d.p de quelques kV en tension continue.

- ✓ Les décharges luminescentes : elles peuvent être définies comme une décharge à courant continu auto-entretenu à fort champ électrique et chute de potentiel entre 100 V et 500 V.
- ✓ Décharge glidarc et à barrière diélectrique faisant l'objet de notre étude, sont analysées ci-dessous.

I.3.1.3.1 Décharge glidarc

Elle est obtenue entre au moins deux électrodes reliées à une source de haute tension permettant d'alimenter une DDP de l'ordre de 10 KV. Un arc électrique, formé au minimum d'écartement des électrodes portées à la haute tension, est poussé par le flux gazeux et glisse le long des électrodes jusqu'à éclater en panache et être remplacé par un nouvel arc qui le court-circuite [52] (Fig.I-8). Ce type de décharge proposé et développé pour la première fois par l'équipe du Professeur Czernichowski à l'université d'Orléans [17 ; 24] est préalablement utilisée pour le traitement de gaz avant de trouver des applications dans de nombreuses chaîne de dépollutions industrielles.

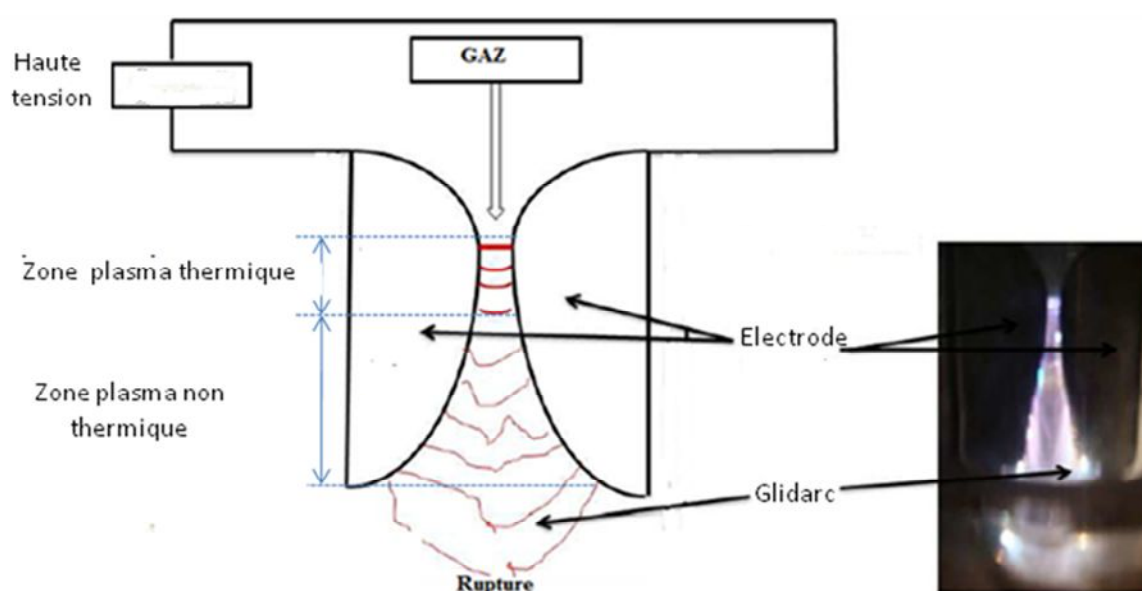


Figure I-8 : Phase caractéristique de l'évolution de décharge glidarc

La décharge glidarc a des caractéristiques semblables à celles de décharge couronne en régime streamers, sauf que glidarc nécessite une puissance énergétique plus élevée et donc produire une quantité bien plus grande d'espèces actives [53]. En outre, le bilan énergétique montre que 80% de l'énergie totale mise en jeu dans la décharge est dissipée pendant la phase hors équilibre [54].

L'avantage de glidarc est l'acquisition simultanée de deux propriétés : celle d'un plasma thermique en équilibre et celle d'un plasma hors équilibre. Ces deux zones distinctes peuvent être délimitées dans l'espace par rapport au point d'amorçage de la décharge électrique où nous avons en général un plasma thermique tandis qu'à proximité de la zone d'extinction de l'arc, le plasma est froid. Ces aspects sèment de la confusion quant à la qualification de ce plasma. Ce qui amène certains auteurs à le qualifient du plasma tiède ou effluvage électrique [51].

I.3.1.3.2 Décharge à barrière diélectrique

Ce type de décharge consiste à utiliser une couche diélectrique (alumine le plus souvent ou céramique) couvrant l'une des deux électrodes (Fig. I-9). La couche diélectrique permet d'éviter le passage à un régime d'arc électrique et assure un fonctionnement transitoire de la décharge. Ceci résulte de l'accumulation des charges sur le matériau isolant. Ces charges, de même polarité que l'électrode opposée provoquent une chute du champ et une extinction de la décharge [54].

Un grand intérêt est aujourd'hui porté aux décharges à barrière diélectrique du ainsi à son champ d'application très large: génération d'ozone, élimination de composés organiques volatils (COV), traitement d'effluents gazeux au niveau des pots catalytiques, activation et traitement de surface, laser CO₂, écrans plasmas.... On trouve en outre ce procédé dans de nombreux domaines industriels : électronique, textile, emballage, automobile. Les Différentes configurations d'électrodes, ayant toutes en commun l'insertion d'une couche diélectrique couvrant au moins l'une des deux électrodes.

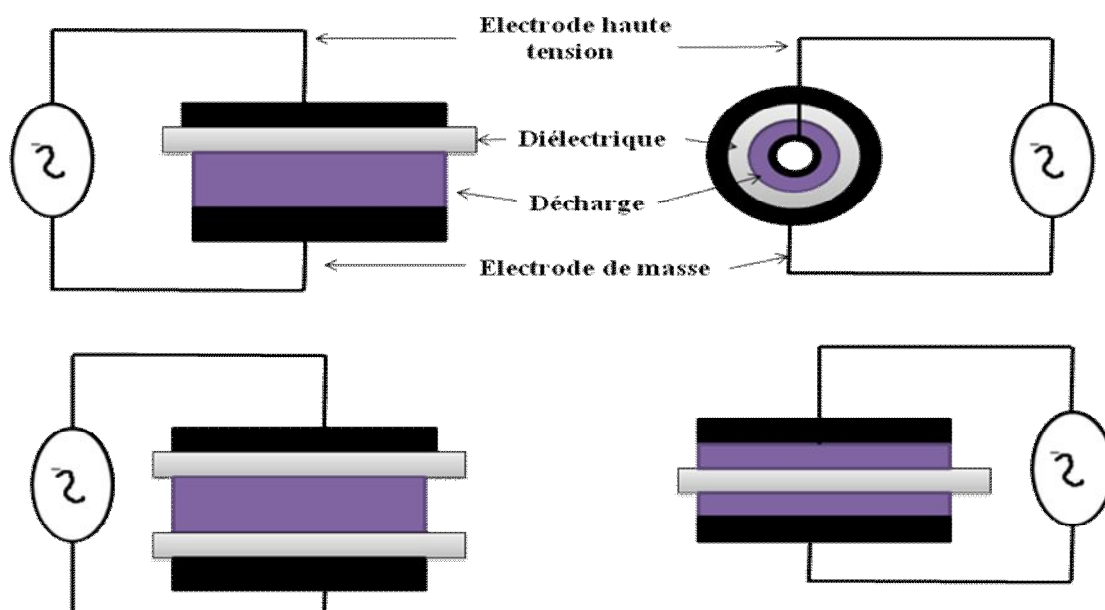


Figure I-9 : Différents systèmes d'électrodes couramment utilisées en DBD

De nombreux chercheurs se sont intéressés à ce type de décharge au cours des dernières décennies, permettant une meilleure compréhension des nombreux phénomènes physiques et chimiques intervenant dans celle-ci. La notion de tension claquage, d'avalanche électronique et de streamer sont les principales caractéristiques de DBD.

➤ Tension de claquage

Pour une distance inter-électrodes donnée et un gaz donné, cela signifie qu'il faut appliquer une tension minimale pour laquelle les collisions électroniques puissent augmenter le nombre de porteurs de charge. Cette tension s'appelle la tension de claquage. La relation qui lie la valeur de cette tension de claquage à la pression du gaz et à la distance inter-électrodes est la loi de Paschen. Cette loi est représentée par la courbe caractéristique $U_c = f(p.d)$, où p est la pression du gaz et d la distance inter-électrode et dépend de la nature du gaz introduit. La figure I-10 représente les courbes de Paschen obtenues respectivement dans le cas de l'air et de l'hélium ainsi que celles obtenues dans le cas d'autres gaz.

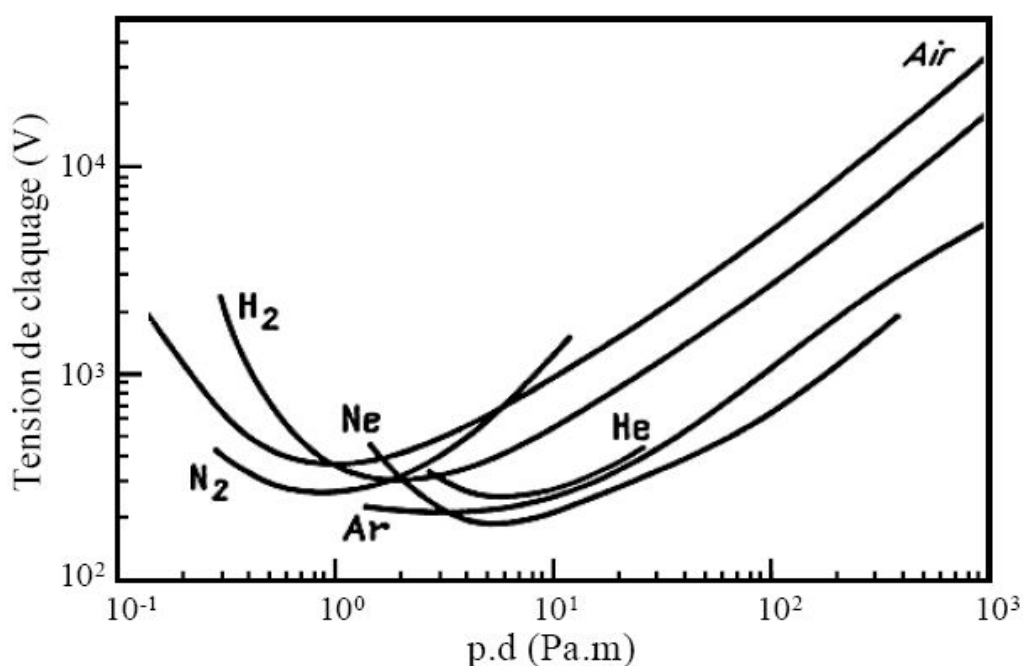


Figure I-10 : Tension de claquage obtenue pour différents gaz en fonction de $p.d$

Pour un gaz à pression atmosphérique ($p = 1,013 \cdot 10^5$ Pa), les courbes de Paschen passent par un minimum pour une distance inter-électrodes d'environ $10 \mu m$ ($p.d = 0,5$ à 5 environ). Cela signifie que, pour la production de décharges à pression atmosphérique dans des conditions d'utilisation usuelles ($d \geq 1 mm$), la tension de claquage est une fonction croissante de la distance inter électrode.

➤ De l'Avalanches électroniques au « streamer »

Pour qu'une avalanche électronique soit possible il faut que l'électron puisse acquérir, grâce au champ appliqué, une énergie au moins égale à l'énergie d'ionisation du gaz sur la longueur de son libre parcours moyen. L'amorçage d'un plasma peut être décrit par la théorie de Townsend [55]. Elle repose sur la multiplication d'avalanches électroniques, avec comme source d'électrons secondaires l'émission par impact à la cathode (Fig. 10).

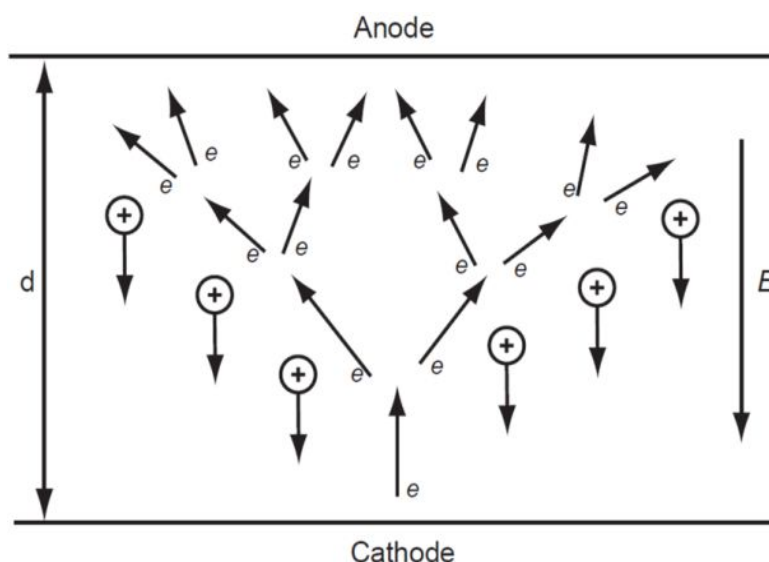
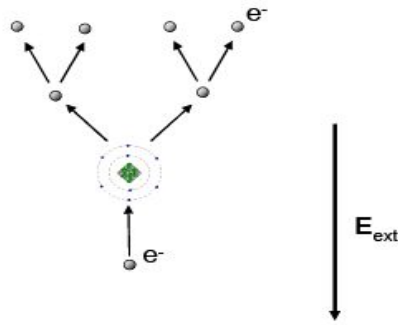


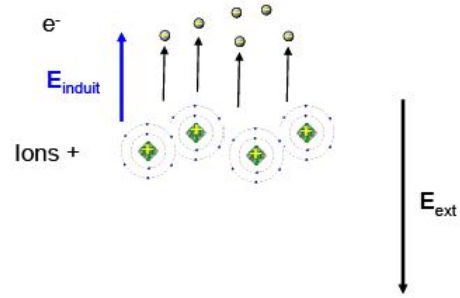
Figure I-11 : Représentation d'une avalanche d'électrons entre deux électrodes

En appliquant une tension aux bornes des électrodes, on génère un champ électrique dans l'espace inter-électrode, les électrons germés (libres dans le gaz ou produits par photo-ionisation) sont accélérés dans le champ électrique inter-électrode (champ Laplacien) et gagnent une énergie cinétique supérieure au seuil d'ionisation des molécules ou atomes du gaz [55].

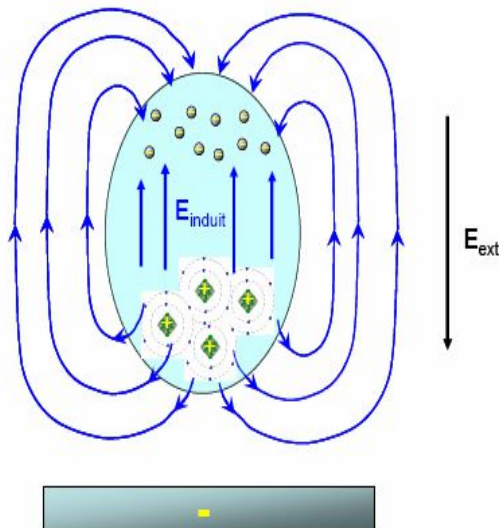
Le développement de l'avalanche électronique s'acquiert après l'acquisition de la quantité de charge atteignant 10^8 électrons (soit environ 10^{-11} C), le champ induit devient du même ordre de grandeur que le champ appliqué. Une fois ce champ établi, la zone de séparation de charge va pouvoir se propager en sens inverse des électrons, créant un filament appelé « streamer ». En effet, la zone de séparation de charge qui devient dès lors « la tête du streamer » constitue un dipôle électrique. Les lignes de champs de ce dipôle renforcent localement le champ électrique appliqué au voisinage immédiat de la tête (étape 3 sur la Figure I-12). Les électrons présents entre la tête du streamer et la cathode, sont alors fortement accélérés. Ces avalanches secondaires en amont du streamer permettent de créer de nouvelles charges qui à leur tour vont régénérer la charge d'espace un peu plus près de la cathode. Les électrons des avalanches secondaires dérivent et viennent neutraliser les charges positives à l'emplacement initial de la charge d'espace.



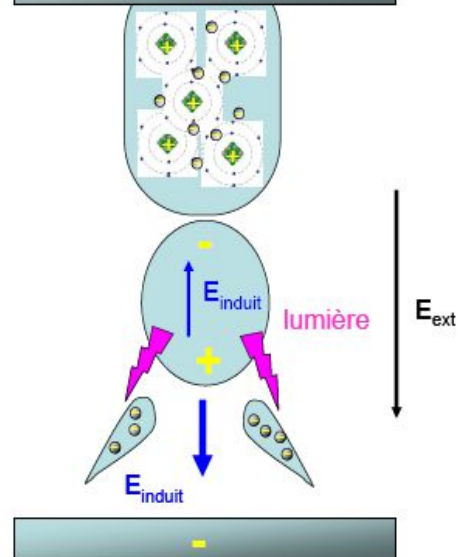
1 : Avalanche électronique



2. Les électrons sont plus mobiles que les ions



3 : Le champ créé par la zone de séparation de charge est égal au champ extérieur



4. Le champ induit renforce les avalanches en amont. La photo ionisation ensemence en électrons

Figure I-12 : Schématisation des étapes de développement d'un filament de plasma à pression atmosphérique [55].

Par ailleurs, la barrière diélectrique joue un rôle essentiel dans les processus d'extinction puis d'amorçage des filaments dans une DBD. En effet, une DBD est alimentée par une alimentation périodique sinon, elle s'éteint. Ceci est dû au fait que lorsque les filaments parviennent à la surface du diélectrique, les charges qu'ils transportent se déposent en surface

et écrantent le champ extérieur. Ce dépôt de charge annihilant le champ dans l'espace gazeux, éteint rapidement les filaments ce qui explique leur temps de vie très court dans une DBD. Le rôle des charges adsorbées ne s'arrête cependant pas qu'à l'extinction des filaments. Quelle que soit l'alimentation utilisée, les charges restent suffisamment longtemps sur la surface isolante pour être encore présentes lorsque l'alimentation change de polarité. Le champ qu'elles induisent vient alors renforcer le champ extérieur appliqué.

I.3.2 Caractérisation des plasmas non-thermiques à pression atmosphérique

I.3.2.1 Interaction au sein du plasma

L'existence simultanée des charges et des espèces neutres le plus souvent dans des états excités fait de plasma le réceptacle d'avalanches des processus qui évoluent par rapport au temps (Fig. I-13). Les différents types de réactions élémentaires qui se produisent au sein du plasma sont résumés en termes d'excitation, d'ionisation, de dissociation, de recombinaison, etc. (Tableau I-4).

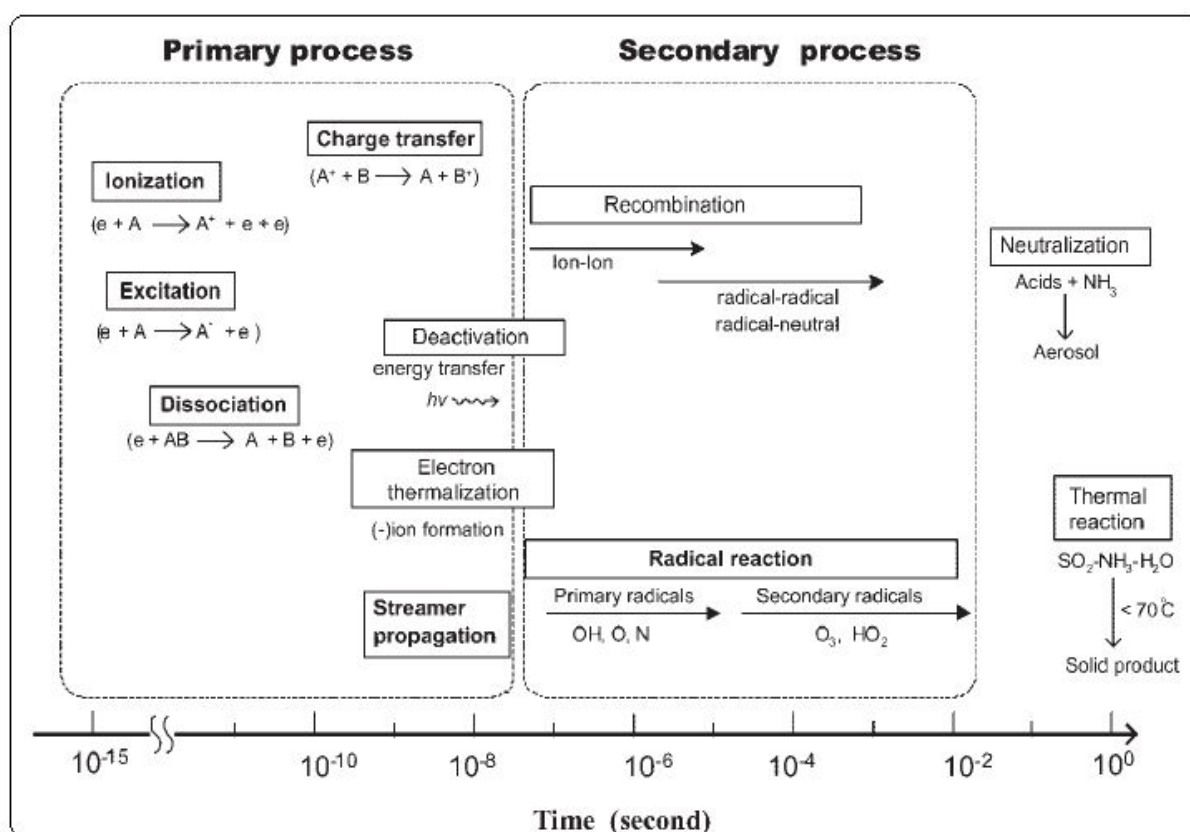


Figure I-13 : Échelle de temps de processus élémentaires dans un processus plasma froid [55]

Tableau I-4 : Principaux types de réactions intervenant en phase plasma [56].

Type de réaction	Forme	Réaction
Excitation	Par particule lourde Par photon Par électron Par transfert	$A + B \rightarrow A^* + B$ $A + h\nu \rightarrow A^*$ $A + e^- \rightarrow A^* + e^-$ $A + B^* \rightarrow A^* + B$
Désexcitation		$A^* \rightarrow A + h\nu$
Ionisation	Par particule lourde Par photon Par attachement	$A + B \rightarrow A^+ + B + e^-$ $A + h\nu \rightarrow A^+ + e^-$ $A + e^- \rightarrow A^-$
Transfert de charge		$A + B^+ \rightarrow A^+ + B$
Dissociation	Par photon Par électron Par transfert	$A_2 + h\nu \rightarrow A + A$ $A_2 + e^- \rightarrow A + A + e^-$ $A_2 + B \rightarrow A + A + B$
Recombinaison	Entre atomes Electron/ion ion/ion Entre radicaux ion/molécule	$B + A + A \rightarrow B + A_2$ $e^- + A^+ \rightarrow A + h\nu$ $A^- + B^+ \rightarrow AB$ $R^\bullet + H^\bullet \rightarrow RH$ Polymérisation $A^+ + B \rightarrow AB^+$

La réactivité du milieu plasmagène dépend des paramètres suivants :

- ✓ Composition du gaz plasmagène
- ✓ Pression et température du gaz plasmagène
- ✓ Tension appliquée (responsable de l'intensité du champ électrique)
- ✓ Géométrie des électrodes (responsable de la forme des lignes de champ)

La nature de gaz plasmagène est un paramètre nécessaire à la compréhension de la présence des espèces dans le plasma froid. Ainsi, nous allons nous intéresser à la composition chimique d'un plasma d'air humide et de l'oxygène.

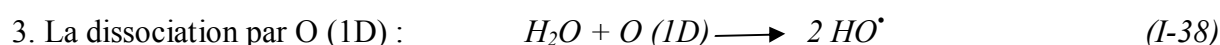
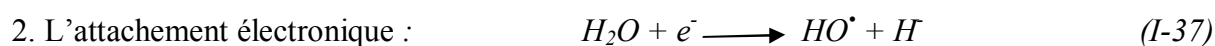
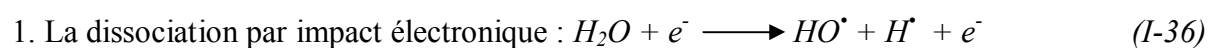
I.3.2.2 Composition chimique d'un plasma d'air humide

L'air étant composé principalement de 21 % de dioxygène et 79 % de diazote, les espèces présentes dans le plasma d'air humide dérivent donc de N₂, O₂ et H₂O. La trace de l'ozone

peut être signalée, dans le plasma non-thermique, mais la présence d'eau et de la température des gaz [50] ne sont pas favorable à la production d'ozone. L'analyse spectroscopique a établi en outre l'existence des radicaux HO^\bullet et NO_x^\bullet [56]. Ces radicaux sont produits à partir des réactions dont nous énumérons quelques unes.

✓ Production des radicaux HO^\bullet

La présence de la vapeur d'eau dans le gaz plasmagène favorise la formation et la réactivité de HO^\bullet [57]. Ce radical peut être produit en solution suite au contact des espèces à courte durée de vie produites dans la décharge (radicaux, molécules excitées, électrons, radiations UV) avec la surface de la solution [47]. Trois processus essentiels gouvernent la production de ce radical considéré comme l'un des plus puissants oxydants chimique.



➤ Production des radicaux NO_x^\bullet

La production de NO_x^\bullet est possible grâce à la présence de N_2 et O_2 dans l'air humide. Les réactions suivantes expliquent la formation de NO_x^\bullet dans la décharge [45].



Les radicaux NO_x^\bullet peuvent aussi être obtenus par les réactions suivantes.

1. A partir des molécules d'azote excitées par vibration :



2. oxydation directe de l'azote atomique ou moléculaire par HO^\bullet :



Les deux dernières équations illustrent le fait que la présence de NOx^{\bullet} dans le milieu est nocive pour la formation d'espèces radicalaires oxydantes. En effet, celles-ci consomment des espèces radicalaires telles que HO^{\bullet} .

En outre, si le taux de NOx dépasse 0,1 %, la production d'ozone devient minoritaire par rapport aux réactions de formation des NOx . Dans ce cas-là, l'ozone formé est détruit par les NOx selon la réaction suivante:



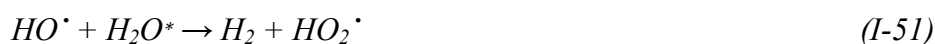
Ce phénomène, découvert pour la première fois par Andrews et Tait en 1860 [45], est appelé phénomène d'empoisonnement de la décharge. Il est donc nécessaire de limiter la formation de cette espèce. Pour cela, il faut limiter la dissociation de N_2 (réactionnel I-40). Une des possibilités est de limiter l'énergie de la décharge. Les énergies de dissociation de N_2 et O_2 étant respectivement de 945,42 kJ.mol⁻¹ et 498,40 kJ.mol⁻¹ à 298 K [58] il est théoriquement possible en maîtrisant l'énergie de la décharge de ne dissocier que le dioxygène.

Notons enfin, la formation de l'acide nitrite et nitrate par la transformation de NOx en phase aqueuse selon la réaction suivante :



I.3.2.3 Composition chimique d'un plasma d'oxygène humide

Dans un plasma d'oxygène humide, les espèces présentes initialement, avant amorçage de la décharge, sont le dioxygène et l'eau. On pourra donc s'attendre à la formation d'espèces radicalaires telles que HO^{\bullet} , HO_2^{\bullet} et O^{\bullet} [45].



La réaction (I-52) est toutefois une réaction globale, issue de plusieurs réactions intermédiaires.

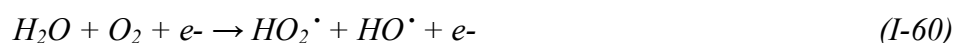
Des molécules à plus longue durée de vie peuvent se former, telles que H_2O_2 et O_3 .



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



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



Les espèces créées dans la décharge vont par la suite se transférer de la phase gazeuse vers la phase liquide afin de participer au processus de la dégradation du polluant modèle.

I.3.3 Traitement de l'eau polluée par plasma froid : Etat de l'art

L'utilisation du plasma froid pour la dépollution des effluents a pris un essor impressionnant ces dernières décennies. De nombreux réacteurs ont été développés pour le traitement des effluents contaminés parmi lesquels, les réacteurs pour électrolyse à décharge lumineuse de contact, les réacteurs pour décharge couronne pulsée, les réacteurs glidarc et DBD.

L'efficacité énergétique est un facteur déterminant dans le processus de minéralisation du polluant. Elle consiste à diminuer et optimiser les consommations d'énergie d'un procédé tout en maintenant son efficacité. C'est donc un facteur déterminant dans l'appréciation de la performance du réacteur. Celle-ci est calculée par :

$$E = \frac{C * \% \text{ dégradation}}{DE} (\text{mol} / \text{joule})$$

Avec :

C : concentration du polluant (mol/L)

% dégradation : pourcentage de la dégradation du polluant

DE : Densité d'énergie (J/L)

L'efficacité énergétique en g/kWh est donnée par :

$$E = \frac{C * \% \text{ dégradation} * V}{P * t} (\text{g} / \text{kwh})$$

Avec :

C : Concentration du polluant (g/L)

% dégradation : Pourcentage de la dégradation du polluant

P : Puissance du générateur (kW)

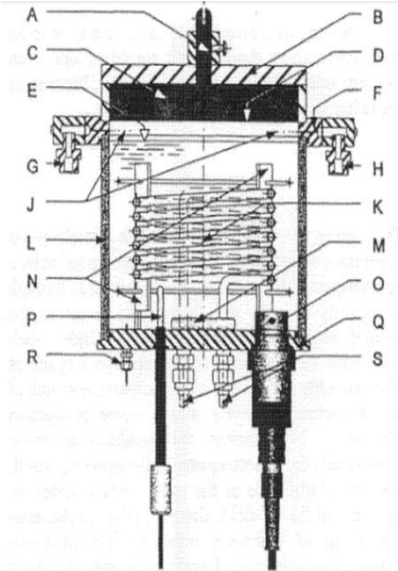
T : Temps du traitement (Heure)

Dans la partie qui suit, nous allons nous intéresser à la performance de certains réacteurs spécialisés dans le traitement de l'eau.

I.3.3.1 Comparaison des performances des réacteurs

Dans cette partie, seules les performances de quelques réacteurs glidarc et DBD seront étudiées. Le tableau I-5 présente efficacité énergétique du réacteur DBD film tombant, réacteur DBD point/plan, réacteur glidarc semi batch et glidarc « spray » à deux électrodes.

Tableau I-5 : Efficacité énergétique pour différents géométrie du réacteur

Types du réacteur	Description du réacteur	Polluant /Gaz	Efficacité de dégradation Mole/joules	Réf.
 <p>Réacteur DBD à film tombant</p>	<p>A : HV Electrode ; B : Reactor cover ; C :Silicone elastomer; D: Teflon membrane; E: Water level; F:Electrode/tank interface and gas distributor; G: Gas intake fitting; H: Effluent gaz fitting; J: Has distributor orifices; K: Coolin water oil; L: Glass tank; M: Stirrer bar; N: Baffles; O: Dissolved O₃ probe; P: Thermistor probe; Q: Grouded base plate; R: Sampling and filling port; S: Cooling water inlet and oulet</p>	<p>Acide acétique Co=0,1mM Argon</p>	<p>$7,8.10^{-9}$</p>	<p>[59]</p>
<p>Réacteur DBD pointe/plan développé par Katayama et al</p>	<p>Ce réacteur est constitué de deux tubes de verres montés de façon coaxiale, et des électrodes métalliques sont fixées sur les surfaces intérieures et extérieures des tubes qui agissent comme des barrières diélectriques. La décharge est générée à l'intérieur de bulles de gaz inerte</p>	<p>Acide acétique C₀= 0,17 mM Argon</p>	<p>$1,2.10^{-8}$</p>	<p>[59]</p>

<p>Glidarc semi Bach</p>	<p>Réacteur en pyrex équipé d'un système de refroidissement ; Volume de gaz : 800L/h diamètre de buse : 1mm distance inter-électrode 3mm, Distance électro-solution : 2cm ; Deux électrode en aluminium ; Générateur haute tension : 10kV ; Fréquence : 40kHz Puissance : 1,5kW ;</p>	<p>Bisphénol, C₀ = 0,120mM Air</p>	<p>6,66.10⁻¹¹</p>	<p>[60]</p>
<p>Glidarc « spray » à deux électrodes</p>	<p>Le réacteur « spray » : un cylindre de 105 mm ; Volume : 2,5 L ; Distance inter-électrodes: 3mm La solution à traiter est introduit dans la décharge sous forme de « spray » par l'entremise d'un atomiseur ayant un diamètre de 0,33 mm.</p>	<p>Phénol, C₀ = 2,12mM Air</p>	<p>3.10⁻⁹</p>	<p>[61]</p>

Il ressort de ce tableau que l'efficacité énergétique varie en fonction du type du réacteur, de la nature du polluant et du gaz plasmagène utilisés. Ainsi, les réacteurs DBD semblent être énergétiquement plus efficaces que glidarc. Cependant, le réacteur DBD pointe/plan est énergétiquement plus efficace que DBD à film tombant. Par ailleurs, quelque soit la géométrie du réacteur, l'utilisation d'argon comme gaz plasmagène donne de bons résultats par rapport à l'air. Ceci se justifie par le fait que l'argon empêche la production des NO_x susceptibles de consommer les radicaux HO^\bullet responsable de la dégradation des polluants. En fin, la différence d'efficacité entre les deux réacteurs glidarc s'explique par la nature de l'air interfaciale. En effet, l'utilisation d'atomiseur pour injecter le polluant dans la décharge augmente l'aire interfaciale et le temps du séjour du polluant dans la décharge pour le glidarc « spray ».

I.3.3.2 Principaux paramètres influençant les décharges

- ✓ **La température :** Il a été démontré que la température critique de l'ozone est dans l'ordre de 69°C [62]. L'élévation de la température réduit donc de manière substantielle le processus de génération de l'ozone, contrairement à la formation de NO_x qui est favorisée [55]. La formation de NO_x a pour conséquences la réduction de $\cdot OH$ responsable de la dégradation des polluants.
- ✓ **Puissance injectée :** L'augmentation de la puissance injectée provoque dans le plasma une augmentation de la concentration en électrons et une augmentation de leur énergie. Un nombre supérieur de collisions ont donc lieu avec les autres composés présents, provoquant une augmentation de la concentration en espèces réactives, dont les radicaux O° et $\cdot OH$ qui sont les principaux responsables de la dégradation des polluants [62]. L'augmentation de l'énergie provoque donc, en plasma seul, une augmentation des taux de conversion [56]. L'effet semble être le même sur la minéralisation, puisqu'une augmentation de l'énergie provoque une augmentation de la sélectivité en CO_2 .
- ✓ **La nature de gaz :** Elle influence notablement le rendement de la dégradation par plasma. Ainsi pour la dégradation du phénol en présence d'argon, d'oxygène et de l'air, les auteurs ont prouvé que la meilleure dégradation du phénol est obtenue dans l'argon. Par ailleurs, l'utilisation d'oxygène plutôt que d'air, présente de meilleurs résultats, car plus d'ozone y est produit [45]. Par ailleurs, Katayama et al [59] ont étudié l'influence d'argon et de néon sur la dégradation d'acide acétique par analyse combinée de spectroscopie optique d'émission et de fluorescence induite par laser (LIF). Il en découle que les radicaux hydroxyles sont formés en plus grande quantités dans le néon que dans l'argon. Ces radicaux se trouvent majoritairement à l'état fondamental dans le néon, contrairement à l'argon où les radicaux hydroxyles sont surtout à l'état excité. Le néon permet une meilleure décomposition de l'acide acétique, comparé à l'argon : un traitement à 4,8 kV et 10 kHz mène à un taux de décomposition de $10 \mu gTOC.min^{-1}$ dans le néon contre $6 \mu gTOC.min^{-1}$ dans l'argon. Cela s'explique par la plus grande quantité de radicaux hydroxyles formés dans le néon.

- ✓ **Le pH:** Des études ont prouvé que la production de $\cdot OH$ est plus favorable en milieu acide que basique. En effet, en étudiant la décoloration du Chicago Sky Blue selon différents pH (3,5 ; 7,5 ; 10,3), il en ressort que les pH les plus acides permettent une meilleure décomposition du colorant. Ainsi, pour pH 3,5, la décoloration est trois fois plus rapide qu'à pH 10,3. La justification se trouve dans la production des ions HCO_3^- et CO_3^{2-} à pH supérieur à 7, inhibiteur des radicaux hydroxyles, diminuant ainsi leur efficacité pour la dégradation du polluant [45]. Notons également qu'à pH alcalin, les radicaux $HO\cdot$ se trouvent sous forme $O\cdot^-$, très nucléophile et réagissant beaucoup plus lentement que les radicaux $HO\cdot$.

Conclusion

Ce chapitre qui fait l'objet de la synthèse bibliographie nous a présenté les enjeux sur l'utilisation de l'eau ainsi que les différentes pollutions y sont relatives. Des différents moyens de protection, de prévention et de traitement de la pollution ont été présentés. L'accent a été mis sur les procédés innovants de dépollution, chacun présentant des avantages et des inconvénients. Il est à noter que le procédé d'oxydation avancé (POA) est un alternatif pour les polluants réfractaires car il produit des radicaux hydroxyles $\cdot OH$ ayant un pouvoir d'oxydation plus élevé. Ce chapitre a également détaillé que parmi les POA, le procédé plasma est à envisager car peu coûteux et ne nécessite aucun produit chimique. Enfin, l'étude sur la performance des réacteurs a montré que les réacteurs DBD sont énergétiquement appréciables que les réacteurs glidarc.

Bibliographie

- [1] I. Shiklomanov, *A world of salt*, in: UNEP, 1999.
- [2] <http://www.teteamodeler.com/ecologie/developpement-durable/ressources/eau/eau-pays.asp> [En ligne] 07février 2015
- [3] Étude publiée le 12 décembre 2013 par le *World Resources Institute* (WRI))
- [4] Encarta 2009
- [5] S. C. DEHOU, *Etude des propriétés d'adsorption des oxyhydroxydes de fer déposés sur un support naturel (la brique) : «Application à l'élimination du fer dans les eaux de forages en République Centrafricaine»*, Thèse de Doctorat, Université Lille 1, (2011), pp 157.
- [6] Degrémont, Mémento technique de l'eau.
- [7] H.J. Sips, M.N. Hamers, Mechanism of the bacterial action of myeloperoxidase: increased permeability of the Escherichia coli cell envelope, *Infect. Immun.*, 31 (1981) 11–16.
- [8] C. Venkobachar, L. Iyengar and A.V.S. Prabhakara Rao, Mechanism of disinfection: effect of chlorine on cell membrane functions, *Water Res.*, 11 (1977) 727–729.
- [9] J.M. Albrich and J.K. Hurst, Oxidative inactivation of Escherichia coli by hypochlorous acid, *FEBS Lett.*, 144 (1982) 157–161.
- [10] J.L. Acero, F. J. Benítez, F. J. Real, M. González, Chlorination of organophosphorus pesticides in natural waters, *J. Haz. Mat.*, 153 (2008) 320-328.
- [11] S. A. Wilks, H. Michels and C. W. Keevil, *Int J Food Microbiol* 105 (3) (2005).445-454
- [12] J. W. Costerton, P. S. Stewart and E. P. Greenberg, *Science* 284 (1999), 1318-1322
- [13] E. Hnatiuc, techniques électriques de mesure et de traitement des polluants, *Ed.Tec & Doc.* Paris, (2002) p.159-203
- [14] J. Fanmoe « *Interactions plasma d'arc Glissant/ solution aqueuse : application a la décomposition de composés organiques* » “ thèse de doctorat en co-tutelle, université de ROUEN (2005)

- [15] B.J. Piersma, E Gileadi dans «Modern Aspects of electrochemistry», (J.M. O'Bockris), 4, Plenum, New York, 1966, Chap2
- [16] A.C. Almon, B.R. Buchanan, «Electrochemical oxidation of organic waste», *WSRC-MS-90-263*, CONF-9011146-7
- [17] A. Paire, Note technique SPHA/94-10, Juin 1994
- [18] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical Processes for Water Treatment, *Chem. Rev.*, 93 (1993) 671-698.
- [19] M. Prados, H. Paillard, P. Roche, Hydroxyl radical oxidation processes for the removal triazine from natural water, *Ozone-Science & Engineering*, 17 (1995) 183-194.
- [20] R. G. Chapman, E. Ostuni, M. N. Liang, G. Meluleni, E. Kim, L. Yan, G. Pier, H. S. Warren and G. M. Whitesides, *Langmuir* 17 (4) (2001) 1225-1233.
- [21] J.-B. D. Green, T. Fulghum and M. A. Nordhaus, *Biointerphases* 6 (4) (2011) CL2-CL43.
- [22] G.V. Buxton, C.L. Grennstock, W.P. Helman, A.B Ross, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\text{OH}\cdot/\text{O}\cdot^-$) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) 513-886.
- [23] W.R Haag., C.C.D Yao, Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 1005-1013.
- [24] S. Chiron, A. Fernandez-Alba, A. Rodriguez, E. Garcia-Calvo "Pesticide chemical oxidation : state-of-the-art". *Wat. Res.*34,2 (2000) 366-377
- [25] J.T. Spadaro, L. Isabelle, V. Renganathan "Hydroxyl radical mediated degradation of azo dyes : evidence for benzene generation". *Envir. Sci. Techn.*, 26, (1994), 1389-1383.
- [26] J.B. De Heredia, J. Torregrosa, J.R. Dominguez, J.A. Peres Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent. *Chemosphere*, 45, (2001), 85-90.
- [27] H. Gallard, J. D. Laat, B. Legube, Effect of pH on the oxidation rate of organic compounds by $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}$. Mechanisms and simulation, *New J Chem*, 7 (1998) 263-268

- [28] J. Sanz, J. I. Lombrana, A. M. D. Louis, M. Ortueta, F. Varona, Microwave and fenton's reagent oxidation of wastewater, *Environmental Chemical letter*, 1 (2003) 45-50
- [29] Y. M. Slokar & A. Majcen Le Marechal "Methods of decoloration of textile wastewaters Dyes and Pigments" *Vol. 37 No.4* (1998), 335-356
- [30] A. Yediler, D. Lienert, M. Koch, A. Kettrup, et al. "Appropriate technologies for the minimization of environmental impact from industrial wastewaters – textile industry, a case study (AZ: II/72 146)". *Final report. Submitted to Volkswagen-Foundation, Germany*, 2000.
- [31] A.B.C. Alvares, C. Dlapar, S.A. Parsons. Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters - a review". *Env. Techn.*, 22, (2001), 409-427.
- [32] N.H. Ince, G. Tezcanli "Reactive dyestuff degradation by combined sonolysis and ozonation". *Dyes and pigments*, 49, 1, (2001), 145-153.
- [33] D.R. Lide, «Handbook of Chemistry and Physics», 79th edn, Cleveland (OH): Chemical Rubber Co, ISBN 0-8493-9720-0, Solubility of selected gases in water, 8 (1999), 86-89.
- [34] D.R. LIDE Hanbook of chemistry and physics, Solubility of selected gases in water, 79e Ed., Cleveland (OH): *Chemical Rubber Co.* (1999) p. 8-86.
- [35] T. Ichihashi, A. Hasegawa, K. Unoki, H. Matsuura, T. Mitsuzuka, *Recod'87*, 23-2 (1987), p777-780.
- [36] N.I. Sax, R.J. Lewis, «Dangerous Properties of Industrial Materials», *VIIème édition, III, Van Nostrand Reinhold, NewYork*, (1989), p1910
- [37] J. Staehelin, and J. Hoigné, Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ion and hydrogen peroxide, *Environ. Sci. and Techn.*, 16 (1982) 676-680.
- [38] J. Kochany, R. J. Maguire, Sunlight photodegradation of metolachlor in water, *Journal of Agriculture and Food's Chemistry*, 42 (1994) 406-412
- [39] R. Atkinson, W.P.L. Carter, «Kinetics and mechanisms of the gas-phase reaction of ozone with organic compounds under atmospheric conditions», *Chem. Rev*, 84 (1984) 437-470.

- [40] R. Sauleda, E. Brillas "Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation with Fe^{2+} and UVA light". *App. Cat. B: Env.* 29 (2001) 135-145.
- [41] P.C. Singer, M.D. Gurol, «Dynamics of ozonation of phenol – 1 Experimental observations», *Waters Res*, 17, 9 (1983), 1163-1171.
- [42] R. Hernandez, M. Zappi, J. Colucci, R. Jones, Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. *J. Hazard. Mat.*, 92 (2002) pp. 33-50.
- [43] G.R. Peyton, W.H. Glaze, Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation, Part 3. Photolysis of aqueous ozone, mechanism of photolytic ozonation, *Environ. Sci. Technol.*, 22 (1988) pp. 761-767.
- [44] E. Mena, A. Rey, B. Acedo, F.J. Beltran, S. Malato, On ozone-photocatalysis synergism in black-light induced reactions: Oxidizing species production in photocatalytic ozonation versus heterogeneous photocatalysis., *Chemical Engineering Journal*, Vol. 204-206 (2012), pp. 131-140.
- [45] D. Gumuchian, *Développement et étude d'un procédé d'oxydation avancée de traitement de l'eau pour composés organiques résistants par couplage plasma/catalyse*, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris (France), 2014, pp.268
- [46] M. Haddou, *Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse*, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III Paul Sabatier (France), 2010, pp.196.
- [47] I. Djakaou, *Élimination de solutés organiques polluants d'effluents liquides par plasma non thermique : comparaison de processus mis en jeu à l'interface liquide-plasma dans les procédés Glidarc et DBD*, Thèse de Doctorat en cotutelle, Université Pierre et Marie Curie, Paris (France), 2012, pp.251.
- [48] A.V. Engel., Ionized gases: Arc discharge, American vacuum society classics, *American Institute of Physics*. (1994).
- [49] K. Jüttner, U. Galla, H. Schmieder "Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry". *Electrochem. Act.*, 45, (2000), 2575-2594.

- [50] S.A Djepang, *Etude des propriétés réactives en décharge continue et post décharge du plasma glidarc : application à l'élimination de trois colorants textiles (noir eriochrome T, bleu de bromophénol et bleu de méthylène)*, Thèse de Doctorat/PhD, Université de Yaoundé I, 2014, pp. 209.
- [51] J.S. Chang., ., P.A. Lawless, T. Yamamoto., Corona discharge processes, *IEEE,Trans. Plasma. Sci.* (1991), 19(6), p 1152-1165.
- [52] M. Prados., H. Paillard., P. Roche., Hydroxyl radical oxidation processes for the removal triazine from natural water. *Ozone-Sci. Eng.* (1995), 17,183-194.
- [53] A.A. Fridman, A. Petrousov, J. Chapelle ; J.M Cormier, A. Czernichowski, H. Lesueur, J. Stevefelt, Modèle physique de l'arc glissant. *J. Phys.III.* (1994), 4, p 1449-1465.
- [54] J.-L., Brisset, *Décharges électriques glissantes à la pression atmosphérique et leurs applications à l'environnement*, Union des professeurs de physique et de chimie. France, (2009).Vol 103.
- [55] J.R. ROTH, J.RAHEL, X. DAI, D. M. SHERMAN, The physics and phenomenology of one Atmosphere Uniform Glow Discharge Plasma (OAUGDP™) reactors for surface treatment applications, *Journal of Physics D: Applied Physics* (2005), 38: 555–563.
- [56] E.B. Tsaï, *Application de décharges électriques à pression atmosphérique dans l'air humide à la destruction de composés de haute toxicité et mise au point d'un dispositif de traitement pour des composés organiques volatils*, Thèse de doctorat Ph.D, Université de Rouen, France. (2006), pp.155
- [57] B. Benstaali, P. Boubert, B.G. Cheron, A. Addou, J.L. Brisset, Density and rotational temperatures measurements of the NO° and HO° radicals produced by a gliding arc in humid air and their interaction with aqueous solution. *Plasma Chem.Plasma Proc.* (2002), 22, 553-571.
- [58] O. Lesage, *Développement d'un procédé d'oxydation avancée pour le traitement d'effluents aqueux contaminés par des polluants réfractaires : Etude d'un procédé de décharge plasma à pression atmosphérique couplé à un catalyseur supporté*, Thèse de Doctorat en cotutelle, Université Pierre et Marie Curie (2014), pp. 263

- [59] H. Katayama, H. Honma, N. Nakagawara, K. Yasuoka, Decomposition of Persistent Organics in Water Using a Gas-Liquid Two-Phase Flow Plasma Reactor. 6 (2009), *IEEE transactions on Plasma Science*, Vol. 37
- [60] F.Abdelmalek, R.A.Torres, E.Combet, C.Petrier,C.Pulgarin, A.Addou, Séparation and Purification Technology 63 (2008): 30-37
- [61] J.H.Yan, C.M.Du, X.D.Li, B.G.Cheron, M.J.Ni and K.F.Cen, plasma Chemistry and Plasma Processing, 26, (2006) : 1090-005-8723-6
- [62] Modeling and Applications of Silent Discharge Plasmas. B. Eliasson, U. Kogelschatz. 2 (1991), *IEEE Transactions on Plasma Science*, Vol. 19, pp. 309-323.
- [63] N. Dubus, *Contribution à l'étude thermique d'un réacteur à décharge à barrière diélectrique*, Thèse de Doctorat, Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers (2009), pp. 299

Chapitre II

Matériel et Méthodes



Chapitre II : Matériel et méthodes

Le présent chapitre est focalisé sur la présentation de matériel et de la méthodologie utilisée pour aboutir aux objectifs escomptés.

Dans la première partie, les dispositifs plasmas utilisés seront décrits, principalement le plasma glidarc utilisé au laboratoire de chimie minérale de l'Université de Yaoundé 1 et le plasma à décharge à barrière diélectrique (DBD) développé au sein de l'équipe 2PM (Ex LGPPTS) de l'UPMC Sorbonne. Ensuite, les différents polluants utilisés seront présentés. Les techniques et méthodes d'analyse utilisées aussi bien en phase liquide qu'en phase gazeuse seront enfin détaillées.

II.1 Matériel utilisé

II.1.1 Réacteur glidarc

Le réacteur glidarc première et deuxième génération (en circulation) ont été utilisés, dans le cadre de ce travail, pour le traitement du phénol. Le mode de fonctionnement de ces deux types de réacteurs et la quantification de l'énergie utilisée seront présentées.

II.1.1.1 Mode de fonctionnement du réacteur glidarc

Le dispositif utilisé comporte deux électrodes (en aluminium) à profil divergent, disposées symétriquement par rapport à la buse (1mm de diamètre) d'alimentation en gaz. Ces deux électrodes sont reliées à une source de haute tension permettant d'alimenter une DDP de l'ordre de 10 kV. Un arc électrique, formé au minimum d'écartement (3mm) des électrodes portées à la haute tension, est poussé par le flux gazeux (800Lh^{-1}) et glisse le long des électrodes jusqu'à éclater en panache et être remplacé par un nouvel arc qui le court-circuite. La figure II-1 schématise les électrodes et l'évolution de l'arc glidarc.

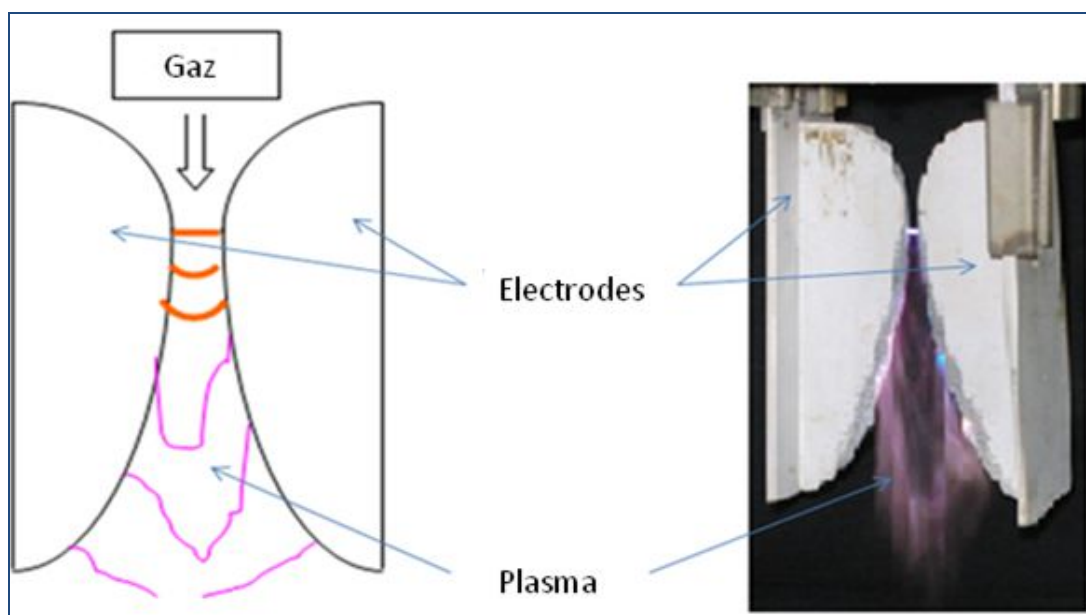


Figure II-1 : Electrodes et évolution de l'arc glidarc

Le gaz employé est de l'air provenant directement d'un compresseur. L'air passe dans un barboteur rempli d'eau afin de s'humidifier avant de passer à travers un débitmètre à bille monté en série, travaillant dans une gamme de 0 à 1000 L/h. Par ailleurs, le fonctionnement à pression atmosphérique de l'arc glissant n'induit qu'un accroissement limité de la température macroscopique de la cible, et en opérant dans un réacteur à double paroi à pyrex équipé d'un système de refroidissement par simple circulation d'eau, la température du milieu réactionnel ne dépasse pas une trentaine de degré. Un réfrigérant est également fixé au couvercle du réacteur afin de condenser les vapeurs, évitant ainsi la perte de la solution.

II.1.1.1.1 Dispositif expérimental du réacteur batch première génération

Le dispositif glidarc première génération permet de centraliser les espèces diffusantes vers la cible à traiter et de condenser les vapeurs d'eau, ce qui limite l'évaporation de la cible liquide d'où la possibilité d'envisager des traitements de longue durée. En plus, il est efficace et bien adapté pour le traitement des effluents. Les paramètres mécanique et géométrique cités précédemment dans le mode et fonctionnement du réacteur sont maintenus sauf que la distance électrode solution est fixée à 4 cm. Le dispositif expérimental du traitement en réacteur batch première génération est décrit par la figure suivante (Fig. II-2)

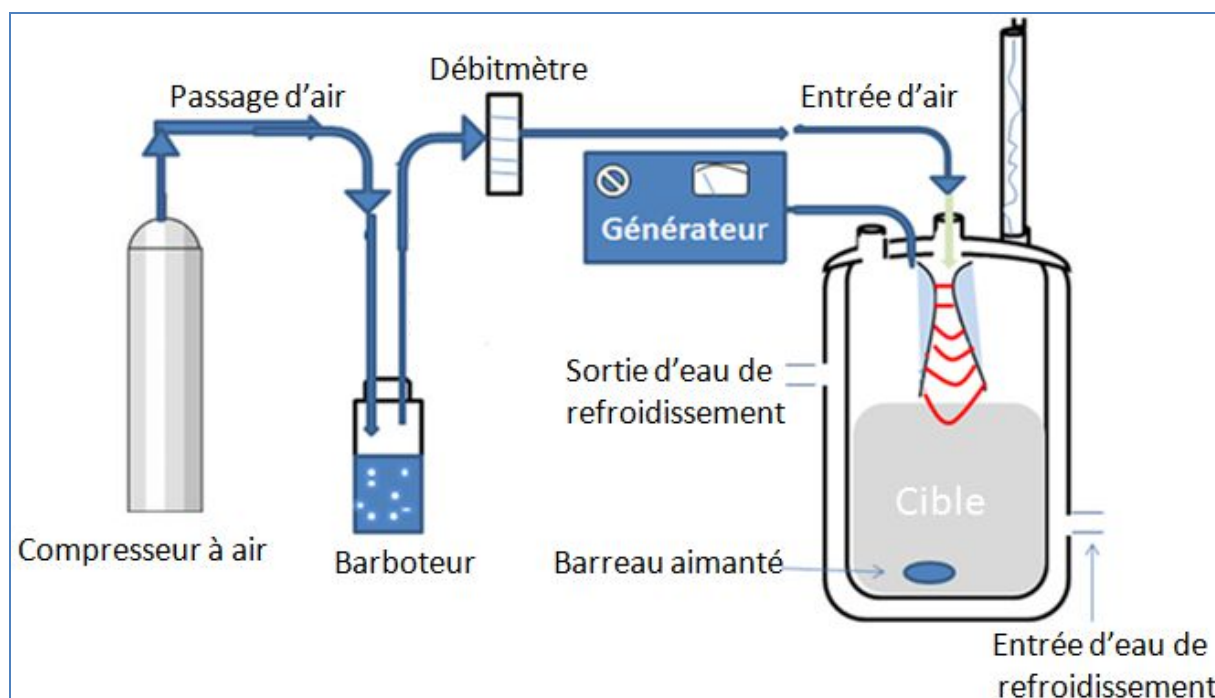


Figure II-2 : Disposition expérimental du traitement en réacteur batch première génération

II.1.1.1.2 Dispositif expérimental du réacteur batch deuxième génération

Dans le souci de traiter une très grande quantité d'effluent liquide, de maximiser l'efficacité du procédé « glidarc » et surtout de se rapprocher d'une application industrielle, le mode de traitement réacteur batch deuxième génération dit en circulation a été développé. Dans ce type de réacteur, La solution cible est propulsée sous forme de jet plat à travers le plasma à l'aide d'une pompe (débit de la solution 10 et 15 ml.s^{-1}). Ce mode de traitement en recyclage a cet avantage de maintenir un bon contact entre les espèces réactives du plasma et la cible.

Les paramètres géométriques et mécaniques du réacteur utilisé sont identiques à ceux du réacteur de la première génération utilisé par Djakaou [1] (diamètre de buse 1,5mm ; distance inter-électrode : 3mm, débit d'air : 800L/h), mis à part la distance électrode-cible.

La figure II-3 montre le dispositif expérimental du traitement en circulation.

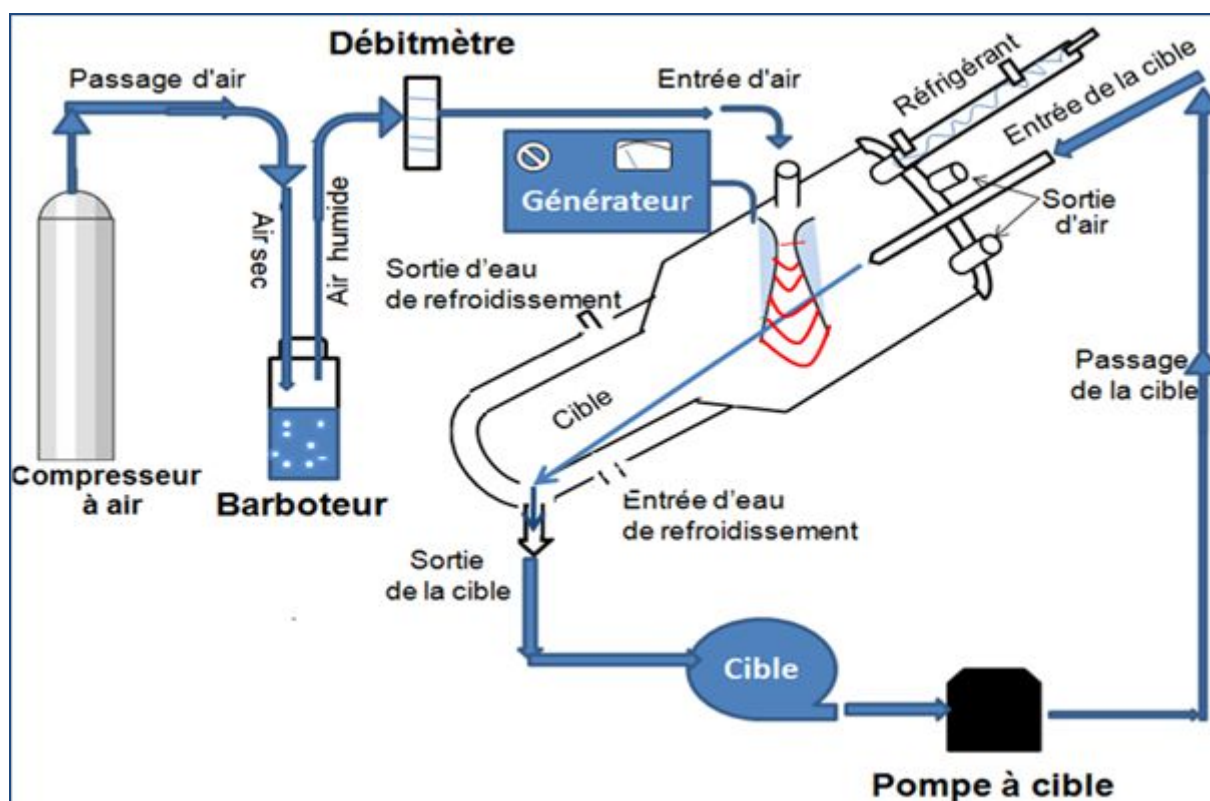


Figure II- 3: Dispositif expérimental du traitement en circulation

II.1.1.2 Quantification de l'énergie

Par manque de dispositif adéquat pour la mesure d'énergie, nous nous sommes focalisés sur les travaux antérieurs [2 ; 3] afin de calculer la densité d'énergie consommée par le réacteur. Il en résulte que la puissance P déposée dans la décharge est dans l'ordre de 100 W.

A cet effet, la densité d'énergie dans le liquide est déterminée par:

$$DE = \frac{P \times t}{V_{\text{solution}}} \text{ (J/L)} \quad \text{II-1}$$

P : Puissance (100W);

t : Temps de traitement (s);

V : Volume de la solution traitée (L).

Il en découle que la densité d'énergie varie en fonction du temps de traitement.

II.1.2 Réacteur DBD

Le réacteur DBD utilisé dans ce travail est un réacteur pointe/plan, permettant la mise en œuvre de techniques de caractérisation *in-situ* de la décharge. Il permet de traiter un volume de solution par une décharge plasma ayant lieu en un faisceau de micro-décharges.

II.1.2.1 Description du réacteur

Le réacteur utilisé est composé d'un cylindre de verre de 170 mL de volume (diamètre intérieur: 3,4 cm, diamètre externe: 4,2 cm, longueur: 21,5 cm). L'électrode haute tension est un cylindre de 19 cm de hauteur, 0,6 mm de diamètre avec une extrémité conique placée à 5 mm au-dessus de la surface de la solution à traiter. Elle est reliée à un générateur de haute fréquence de marque calvatron. La pâte d'argent sur le côté extérieur du réacteur en verre joue le rôle de diélectrique, sur lequel est connectée l'électrode de masse. Un distributeur de gaz PERTECH équipé de débitmètres massiques permet de contrôler les débits de gaz plasmagènes. Le volume de la solution à traiter est de 11 mL. La figure II-4 donne un aperçu général du réacteur.

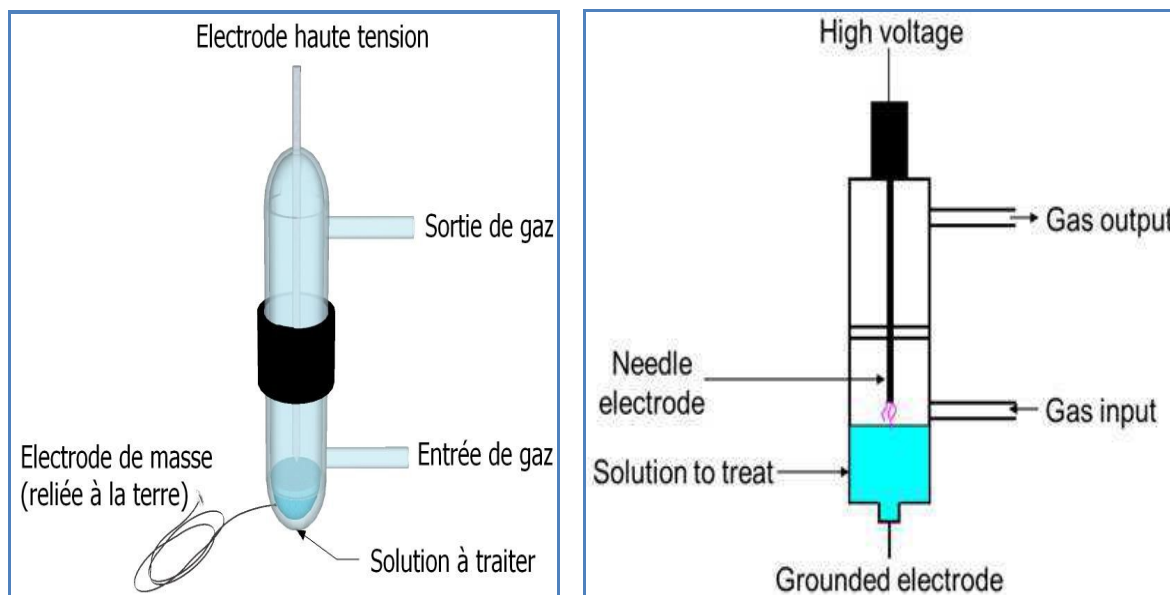


Figure II-4: Schéma du processus de traitement de l'eau par une décharge DBD pointe/plaque.

Le gaz plasmagène utilisé étant l'argon, avant le traitement, il est judicieux de s'assurer de l'absence de l'air dans le réacteur qui pourrait empoisonner la décharge. A cet effet, le réacteur a été purgé par le gaz utilisé pendant un temps déterminé par l'équation suivant [4].

$$Q \times t = \frac{1}{k} \times V \times \ln \frac{C_i - C_o}{C_f - C_o} \quad \text{II-2}$$

Avec :

Q : débit gazeux (mL/mn)

t : durée de la purge (mn)

k : constante de mélangeage estimée à 0.75 %

V : volume du réacteur (170 mL)

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

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

C_f: concentration finale souhaitée du polluant (0.1 %)

A cet effet, 10 min est estimée comme durée nécessaire pour évacuer les traces d'air présent initialement dans le réacteur.

II.1.2.2 Quantification d'énergie dans le réacteur utilisé

La quantification de l'énergie injectée est faite grâce à la méthode de Lissajous. Le schéma de montage est donné par la figure II- 5.

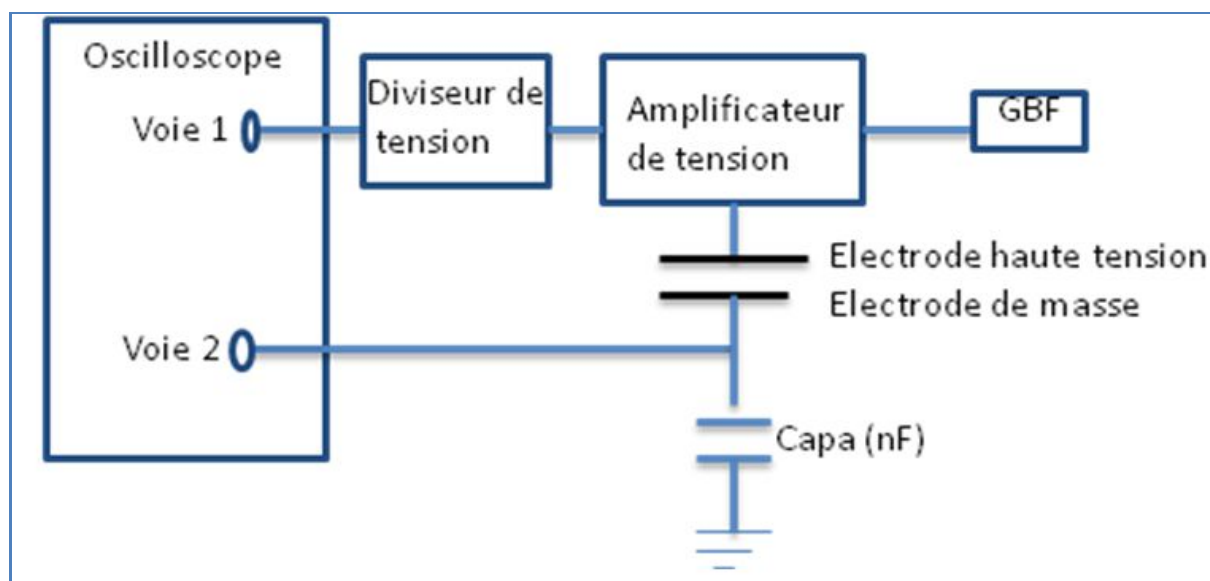


Figure II-5: Schéma de montage

Les tensions appliquées à l'électrode haute-tension et mesurées aux bornes de la capacité pendant une période ont été enregistrées par un oscilloscope (Lecroy Waverunner) relié à un ordinateur grâce au logiciel Labview, ce qui permet d'enregistrer les données électriques au cours des traitements et de suivre en direct l'évolution de la densité d'énergie. L'amplificateur de tension connectée à l'oscilloscope permet de diviser la tension par 1000 afin de le protéger de forte tension.

La puissance instantanée consommée par la décharge est donnée par la relation II-3

$$P(t) = U_1(t) \times C \left(\frac{dU_2}{dt} \right) \quad \text{II-3}$$

$P(t)$: Puissance instantanée (J.S⁻¹)

$U_1(t)$: Tension instantanée apportée au système en voie 1 (V)

U_2 : Tension instantanée apporté par le générateur en voie 2 (V)

C : Capacité (F)

En intégrant sur une période, la puissance moyenne de la décharge P est donnée par la relation suivante :

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T P(t) dt = f \int_0^T U_1(t) \times C dU_2 \quad \text{II-4}$$

En tenant compte de la division de tension en voie 1 :

$$P = 1000 \times f \times C \int_0^T U_1(t) \times dU_2 \quad \text{II-5}$$

f est la fréquence du signal sinusoïdale (Hz), $\int_0^T U_1(t) \times dU_2$: est la surface de la courbe de

Lissajous, l'équation II-5 devient :

$$P = 1000 \times C \times f \times S_{\text{Lissajous}} \quad (\text{w}) \quad \text{II-6}$$

$S_{\text{Lissajous}}$: Surface de la courbe de Lissajous (V²)

La courbe de Lissajous (Figure II- 6) est obtenue en traçant la courbe de la tension mesurée aux bornes de la capacité (voie 2) en fonction de tension imposée par le générateur (voie 1). La surface de la courbe de Lissajous est déterminée en utilisant la méthode de triangle qui consiste à calculer l'air d'un élément de surface et de l'intégrer sur l'étendue de la surface de Lissajous. Logiciel Excel a été utilisé dans notre travail pour le traitement des données.

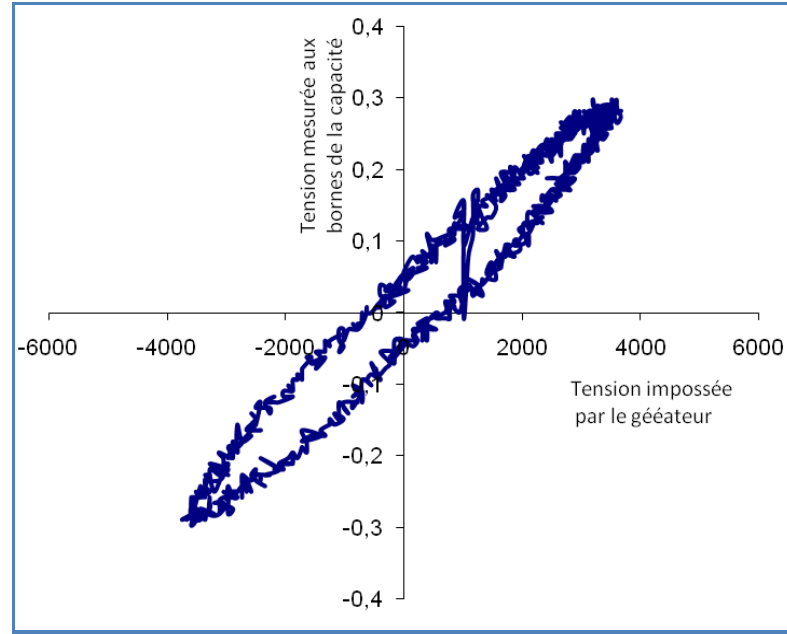


Figure II-6 : Courbe de Lissajous

La puissance consommée par la décharge est calculée par :

$$P = E_p \times f \quad \text{II-7}$$

E_p = Energie par période

Par identification de l'équation II-4 et II-3, E_p se détermine par :

$$E_p = 1000 \times C \times S_{Lissajous} \quad (FV^2) \quad \text{II-5}$$

La densité d'énergie consommée par le réacteur est donnée par la relation II-1 (II-1.2.2) que nous rappelons ici :

$$DE = \frac{P \times t}{V_{solution}} \quad (J/L)$$

$V_{solution}$: volume de solution à traiter (L); P : puissance (w); t : Temps de traitement (s).

Le dispositif expérimental de mesure d'énergie est représenté par la figure suivant. Fg II-7

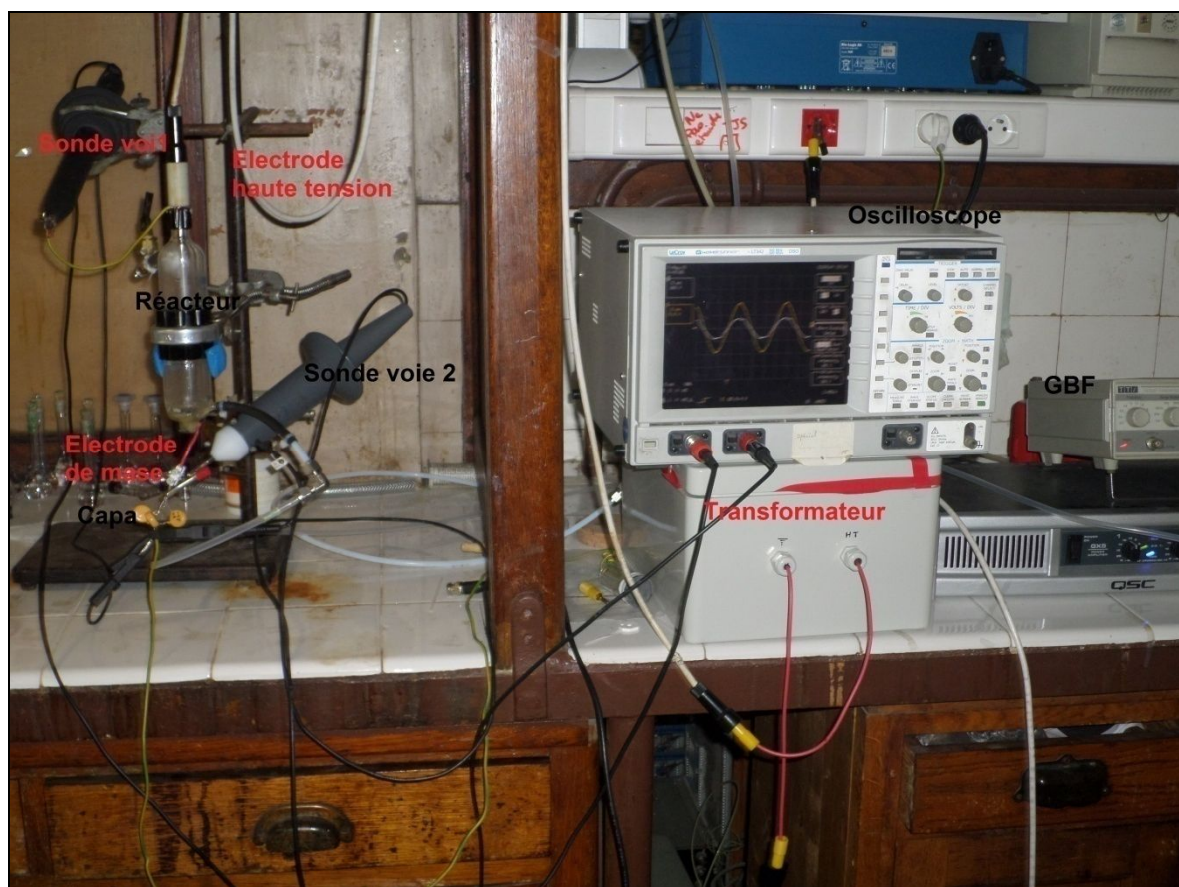


Figure II-7 : Dispositif expérimental de mesure d'énergie

II.2 Choix des polluants

Le choix des polluants a été fait par rapport aux objectifs spécifiques fixés dans ce travail : (i) comparer la performance des deux réacteurs glidarc de LCM et (ii) étudier la conversion de polluants qui ne réagissent pas avec les NOx et qui sont réfractaires aux procédés usuels existant dans l'industrie, comme l'ozonation.

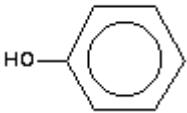
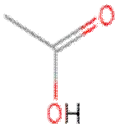
Pour la comparaison de performance de deux réacteurs glidarc, notre choix s'est porté sur le phénol, car dans les travaux de Iya-sou, cette molécule a été traitée dans le réacteur de première génération. De ce fait, cette molécule sera traitée dans le réacteur glidarc de deuxième génération (en circulation) afin de comparer les résultats à ceux déjà obtenus par Djakaou dans le réacteur batch de première génération.

S'agissant des réacteurs DBD, le polluant modèle choisi est de l'acide acétique qui est le plus souvent un sous produit de dégradation des polluants organiques. Très résistant, il a tendance à s'accumuler en solution sans se dégrader [5 ; 6]. Il présente une grande résistance à

l'ozonation ($k_{O_3} = 3,0.10^{-5} \text{ L.mol}^{-1}.s^{-1}$) [7], mais aussi et surtout, il réagit fortement avec les radicaux hydroxyles ($k = 1,6.10^7 \text{ L.mol}^{-1}.s^{-1}$) [8].

Les caractéristiques des polluants utilisés sont données dans le tableau suivant.

Tableau II-1 : Caractéristiques des polluants utilisés

Molécule	Structure	$k (O_3) \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}.s^{-1}$	$K(OH) \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}.s^{-1}$	Constante de Henry (sans unité) [11]
Phénol		10^3 [9]	10^7 [10]	70000
Acide acétique		3.10^{-5}	$1,6.10^4$	227383

II.3 Méthode d'analyse

Les analyses effectuées ont permis d'évaluer la qualité et la quantité de la cible avant et après l'exposition au plasma. Les mesures sont effectuées en phase liquide et en phase gazeuse.

II.3.1 Analyse en phase liquide

En phase liquide, les analyses sont effectuées sur les échantillons prélevés en sortie du réacteur dans les différentes gammes de temps de traitement. Les espèces réactives générées par le plasma dans la phase liquide ainsi que la qualité et la quantité de polluant après le traitement ont été déminés.

II.3.1.1 Mesure des espèces réactives générées dans le liquide

Par souci de caractérisation de transfert de matière dans notre réacteur, les oxydants totaux, H_2O_2 et les ions nitrites et nitrates ont été quantifiés.

- **Mesures des oxydants totaux**

Les oxydants totaux ont été quantifiés par la méthode au KI. Les espèces mesurées par cette méthode sont, les espèces capables d'oxyder les ions iodures (I^-) en diiode (I_2). Ces espèces ont des valeurs de potentiels supérieures à celui du couple redox I_2/I^- ($E^\circ = 0.621 \text{ V}$). On peut

trouver les éléments suivants : l'ozone ($O_3(g)/O_2(g)$ $E^\circ = 2.07 V$), le NO_2 dissous ($NO_2(g)/N_2O(g)$ $E^\circ = 1.22 V$), le NO dissous ($NO(g)/N_2O(g)$ $E^\circ = 1.59 V$), les nitrates ($NO_3^-/NO_2^-(g)$, $E^\circ = 0.84V$) et les nitrites ($NO_2^-/NO(g)$, $E^\circ = 1.20 V$) formés par réaction du NO_2 avec l'eau.

Le principe et le mode opératoire sont les suivants :

Sous agitation, verser 1 g de KI dans 50mL d'échantillon à analyser et ajouter 1 mL de H_2SO_4 (1N) et une pincée de molybdate d'ammonium ou sodium. (Temps d'agitation 5mn). Introduire une solution de $10^{-2} M$ de thiosulfate de sodium dans une burette et commencer le dosage (sous agitation). Verser cette solution jusqu'à la décoloration totale de la solution (point équivalent)

Remarque : Pour des solutions très diluées, il faut diminuer la concentration de la solution titrante (thiosulfate de sodium).

• Mesure de H_2O_2

Le peroxyde d'hydrogène a été quantifié par le dosage par la méthode colorimétrique au titane [125 ,126] qui obéit à la réaction suivante.



Il se forme un complexe jaune de formule $[TiOH_2O_2]^{2+}$ dont le maximum d'absorption est situé à 410 nm.

La méthode consiste à introduire dans une fiole jaugée de 25 mL, 2 mL d'une solution de $TiCl_4$ préparée dans H_2SO_4 , 2N (10 mL de $TiCl_4$ dans 1 L de H_2SO_4 2 N), 2 mL d'une solution d'acide sulfurique (36 N) et V_E mL de prise d'essai jusqu'au trait de jauge. L'absorbance est mesurée à 410 nm dans une cuve de 1 cm d'épaisseur après stabilisation de la coloration (≈ 20 minutes). A partir du coefficient d'absorption molaire du complexe ($\epsilon = 695 L.mol^{-1}.cm^{-1}$), déterminé par étalonnage, les concentrations en H_2O_2 dans les échantillons sont calculées à l'aide de la relation suivante :

$$[H_2O_2] = \frac{Abs.V_T}{\epsilon.V_E.l} (mol.l^{-1}) \quad II-6$$

Abs : Absorbance de l'échantillon après soustraction de la valeur du blanc ;

V_T : Volume total de la fiole jaugée (mL) ;

V_E : Volume de la prise d'essai (mL) ;

l : épaisseur de la cuve ;

ε : coefficient d'absorption molaire.

- **Mesure des nitrates et nitrites**

Les ions nitrites et nitrates ont été dosés par le système de mesure spectroquant à l'aide d'un kit commercial de réactif de griess constitué de test en tube nitrates (Merck KGaA, Allemagne) permettant d'opérer dans un domaine de mesure de concentrations variables (0,07 à 3,2 mg.L⁻¹ de NO₂⁻ et 2,2 à 88.5 mg.L⁻¹ de NO₃⁻). Protocole expérimental de dosage de nitrites et nitrates sont donnés en annexe II-3 et annexe II-4.

II.3.1.2 Détermination de la concentration résiduelle en polluant et taux de dégradation

Les concentrations résiduelles en polluant et le taux de dégradation ont été mesurées par HPLC, Spectrophotomètre UV-Visible et COT.

II.3.1.2.1 Mesure par HPLC

La chromatographie liquide haute performance (HPLC) permet la séparation ou la purification d'un ou de plusieurs composés d'un mélange en vue de leur identification et de leur quantification.

- **Principe**

Les composés à séparer (solutés) sont mis en solution dans un solvant. Ce mélange est introduit dans la phase mobile liquide (éluant). Suivant la nature des molécules, elles interagissent plus ou moins avec la phase stationnaire dans un tube appelé colonne chromatographique. Cette interaction est fonction de la polarité des produits à analyser et des deux phases (mobile et stationnaire).

La phase stationnaire (colonne) est constituée de silice (phase stationnaire polaire). Elle doit sa polarité aux groupements silanols Si-OH qui sont polaires. Pour que la séparation soit efficace, la phase mobile doit alors être apolaire. L'ensemble "phase stationnaire polaire et phase mobile apolaire" forme la chromatographie à polarité de phase normale. Les particules de silice (support) peuvent être enrobées de paraffine en C 18 pour faire une phase stationnaire apolaire. Cela peut engendrer des interactions hydrophiles parasites néfastes pour la reproductibilité des injections. L'ajout à la surface de la silice d'une fonction méthyle permet de « piéger » les fonctions silanols sous forme (Si-O-CH₃). Les phases stationnaires apolaires nécessitent des éluants polaires (acétonitrile, eau, etc.). Dans ce cas, les composés

polaires seront élués en premier. L'ensemble "phase stationnaire apolaire et phase mobile polaire" forme la chromatographie à polarité de phase inverse.

Il est intéressant de noter qu'on peut appliquer la règle "qui se ressemble s'assemble" à l'ensemble soluté - phase stationnaire : si la phase stationnaire est polaire, les composés polaires seront plus retenus que les composés non polaires. Si la phase stationnaire est apolaire, les composés apolaires seront plus retenus que les composés polaires.

Dans certains cas, il est utile de faire varier la force éluante au cours de l'analyse. Si le mélange de différents solvants varie au cours de la séparation, on réalise alors un gradient d'élution, car la meilleure force éluante pour le début de l'analyse n'est pas forcément adaptée pour une bonne séparation des solutés sortant en fin de chromatogramme.

En outre, l'ajustement de la force éluante en fonction des solutés à séparer est nécessaire. Pour cela, on peut utiliser un solvant pur ou un mélange de solvants : on dit travailler en mode isocratique.

Dans le cadre de notre analyse, Le programme d'injection est isocratique. Les injections sont réalisées à l'aide d'un injecteur automatique de marque Jasco. Les paramètres utilisés sont donnés dans le tableau II-2. Le principe de HPLC est représenté par la figure II-6.

Tableau II-2: Paramètres mis en œuvre pour l'analyse HPLC des polluants modèles

Polluants	Phases stationnaires	Phases mobiles	Débit d'éluant	Détection UV
Acide acétique	Supelcogel H pour acides organiques (4,6 mm x 250 mm)	Eau + 0,1% acide ortho phosphorique	0.2 mL.mn ⁻¹	$\lambda = 210 \text{ nm}$
Phénol	C18 (gel de silice avec un greffage d'octadécyles (18 atomes de carbone))	Eau + acétonitril (50/50)	0.8 mLmn ⁻¹	$\lambda = 254 \text{ nm}$

• Mode opératoire

L'appareil utilisé dans ce travail est de marque Varian, sensible à des concentrations de produits de 1 à 10 $\mu\text{g.mL}^{-1}$. La cible à analyser est injectée puis transportée au travers du système chromatographique. La phase mobile, poussée par une pompe sous haute pression, parcourt le système chromatographique avec un débit d'éluant varie entre 0,1 et 0,2 mL.min⁻¹ pour l'acide acétique et 0.8 mL.min⁻¹ pour le phénol et un volume injecté de 20 μL . Les

composés en solution se répartissent alors suivant leur affinité entre la phase mobile et la phase stationnaire. En sortie de colonne, grâce à un détecteur approprié, les différents solutés sont caractérisés par un pic. L'ensemble des pics enregistrés est appelé chromatogramme.

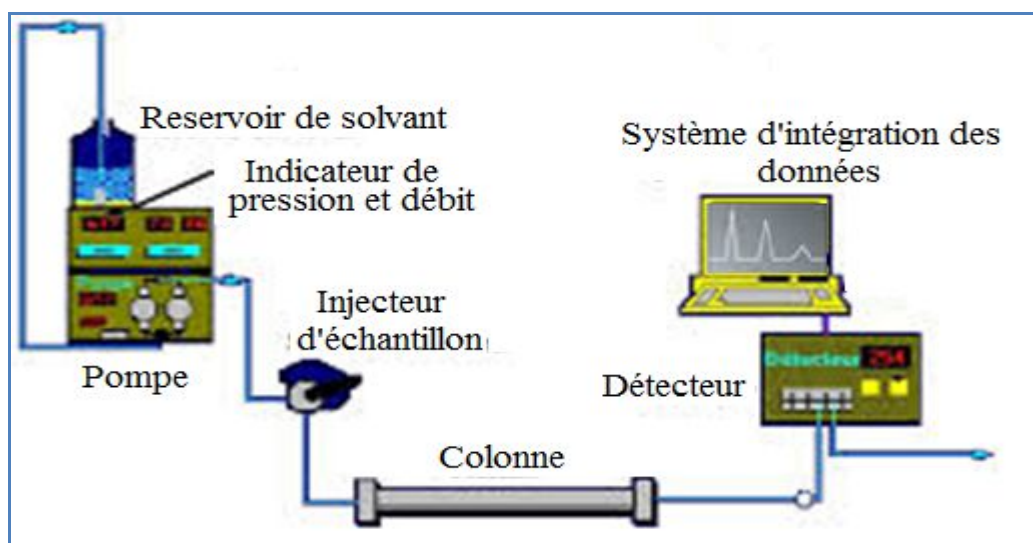


Figure II-8 : Principe de HPLC

Avant de quantifier la concentration du polluant résiduel après traitement, la courbe d'étalonnage de la cible est faite afin de vérifier la linéarité du signal en fonction de la concentration. Pour être le plus précis possible, la solution initiale de concentration C_i utilisée pour le traitement est injectée dans HPLC au même moment que les solutions traitées après un temps t . Le taux d'élimination du polluant modèle se calcule alors par :

$$T_x (\%) = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times 100 \quad \text{II-7}$$

C_i est la concentration du polluant modèle à l'état initiale ; C_t est la concentration du polluant modèle traité après un temps t .

Les schémas ci-après représentent les courbes d'étalonnage du phénol et d'acide acétique ainsi que leurs chromatogrammes.

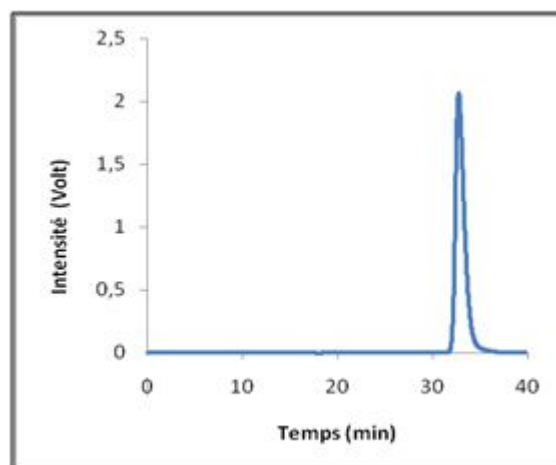
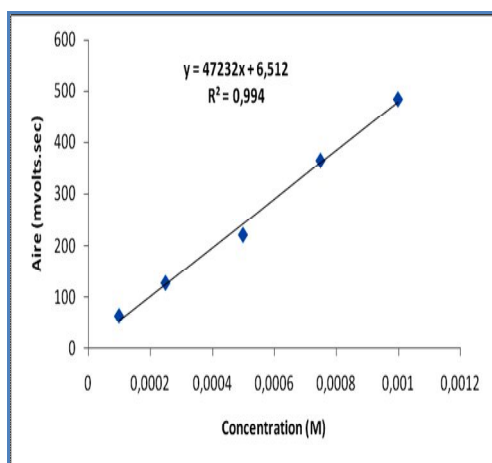


Figure II-9: Etalonnage d'acide acétique **Figure II-10:** Chromatogramme d'acide acétique

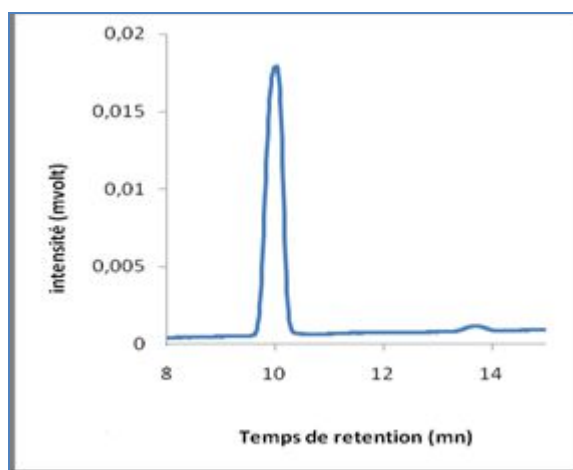
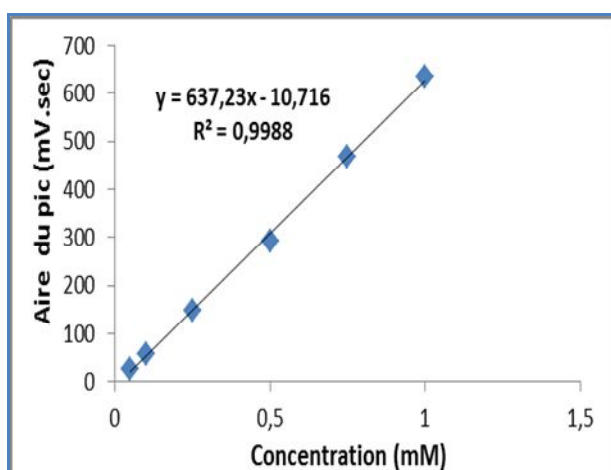


Figure II-11: Etalonnage du phénol

Figure II-12 : Chromatogramme du phénol

II.3.1.2.2 Mesure de Carbone organique total (COT)

La mesure du carbone organique total (COT) s'est avérée depuis de nombreuses années être une méthode essentielle de la mesure de la contamination organique dans les systèmes d'eau. Le carbone organique total est un paramètre global permettant d'estimer l'efficacité de la minéralisation. En effet, cette mesure donne lieu à la connaissance de la quantité de carbone (mg de carbone par litre de solution) présente sous forme organique dans une solution aqueuse.

• Principe

Le principe du dosage du carbone organique total d'un échantillon est basé sur la conversion complète des atomes de carbone du composé organique en dioxyde de carbone (CO_2), afin de doser ce gaz. La mesure du carbone organique total est réalisée dans une chambre de combustion à la température de 680°C sous un flux d'oxygène pur. La combustion totale des matières organiques et inorganiques produit une quantité de dioxyde de carbone formé, qui est dosée par spectroscopie IR à la sortie du four.

• Mode opératoire

Durant ce travail, les teneurs en COT ont été mesurées grâce à un analyseur Shimadzu Vcsh équipé d'un injecteur manuel par la méthode carbone total (TC). Les échantillons, acidifiés à 1% par de l'acide chlorhydrique pour atteindre un pH inférieur à 2, sont soumis préalablement à un barbotage d'azote exempt de dioxyde de carbone, et ce afin d'éliminer toute trace de CO_2 . Cinquante μL sont ensuite prélevés automatiquement pour être analysés. Une partie de la solution prélevée automatiquement sera utilisée pour le rinçage de seringue après chaque injection. L'appareil nous donne directement les valeurs du COT contenu dans nos échantillons en ppm.

Le schéma de la mesure de COT est représenté par la figure II-11

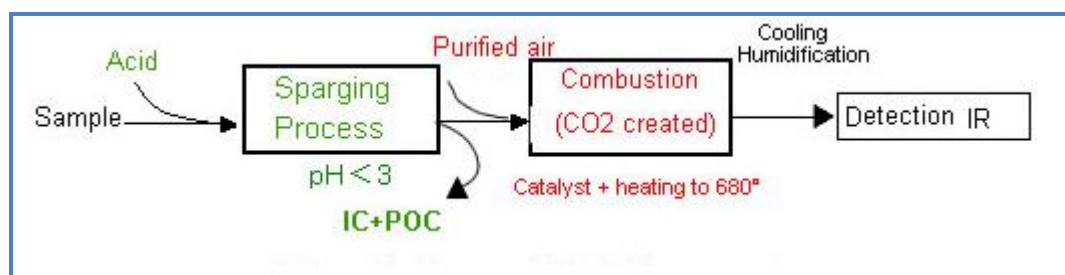


Figure II-13: Mesure de COT

II.3.1.2.3 Mesure par spectrophotomètre UV

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode de caractérisation basée sur la mesure de la densité optique d'un milieu à une longueur d'onde donnée. Un spectre d'absorption est obtenu lorsque les variations de la densité optique sont représentées en fonction des longueurs d'onde.

• Principe

Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le(s) soluté(s). L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 . La densité optique de la solution pour une longueur d'onde λ est calculée par la loi de Beer-Lambert.

$$D_{0\lambda} = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon_{\lambda} l C \quad \text{II-8}$$

$D_{0\lambda}$ est l'absorbance ou la densité optique (sans unité) de la solution pour une longueur d'onde λ ; C (en mol.m^{-3}) est la concentration de la substance absorbante ; l (en cm) est la longueur du trajet optique ; ε_{λ} (en $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) est le coefficient d'extinction molaire de la substance absorbante en solution. Il rend compte de la capacité de cette substance à absorber la lumière, à la longueur d'onde λ .

• Mode opératoire

Dans cette étude, les spectres d'absorption du polluant cible ont été enregistrés sur un spectrophotomètre (Aqualytic Spectro Direct, 330-900 nm) informatisé pour la mémorisation et le traitement des spectres. La précision est de plus ou moins 1 nm et la reproductibilité de 0,1 nm. Une cellule en quartz de 10 mm a été employée. Deux sources de lumière sont utilisées : Une lampe visible tungstène halogène et une lampe UV au deutérium. La vitesse de balayage a été fixée à 1200 nm/min. Les blancs sont réalisés dans une cellule en quartz identique à la précédente avec de l'eau déminéralisée. Le schéma de fonctionnement est représenté par la figure II-12.

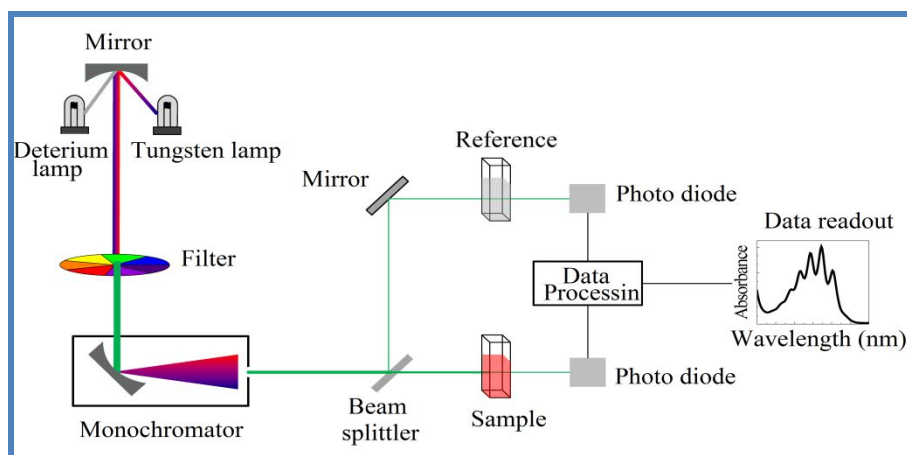


Figure II-14: Principe de spectrophotomètre UV-Visible

Le spectre UV-Visible du phénol ($10^{-3}M$) est représenté par la figure II-15.

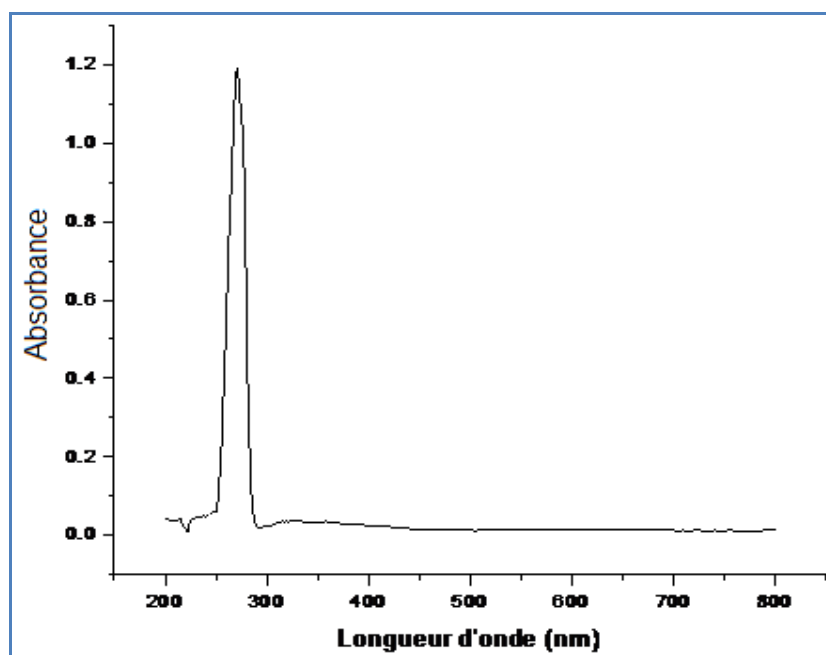


Figure II-15: Spectre UV-Visible du phénol ($10^{-3}M$)

II.3.2 Analyse en phase gazeuse

Les espèces réactives ont été quantifiées dans la phase gazeuse. Compte tenu de moyen d'analyse en notre possession, les oxydants totaux, l'ozone et NOx ont été mesurés

II.3.2.1 Mesure des oxydants totaux

La technique consiste à piéger dans deux bulleurs montés en série, contenant préalablement une solution de piégeage, les gaz en sortie du réacteur. Le dispositif expérimental de mesure en phase gazeuse est donné par la figure II-16.

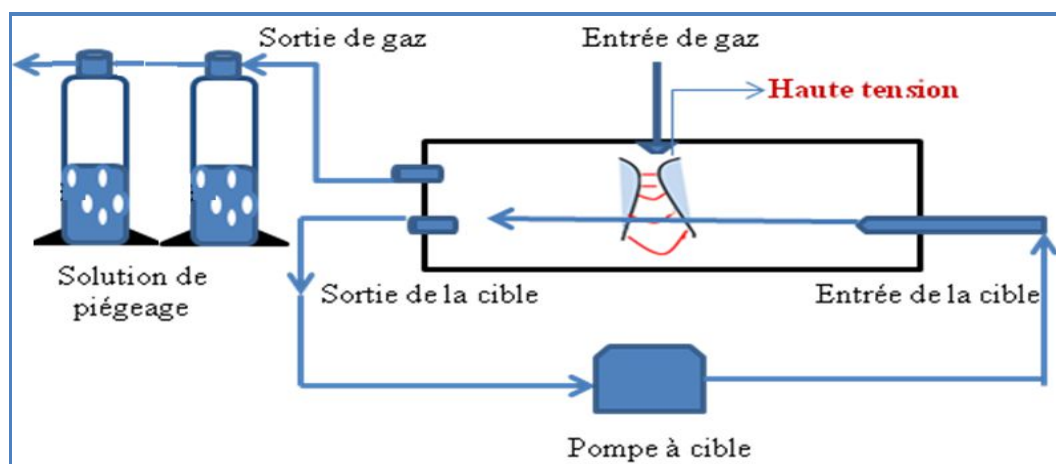


Figure II-16: Dispositif de mesures des oxydants totaux en phase gazeuse

La méthode au KI utilisée dans la phase liquide est la même utilisée pour doser les oxydants totaux en phase gazeuse. Le bulleur contient préalablement une solution de piégeage constituée d'une solution de KI, de 200 mL d'eau distillée et 50 mL d'une solution phosphatée préalablement préparée (mode de préparation en annexe II-5).

II.3.2.2 Mesure des NOx et d'ozone

Les oxydes d'azotes et l'ozone en phase gazeuse ont été mesurés par des tubes commerciaux d'analyse colorimétrique GASTEC. Le gaz en sortie du réacteur est donc aspiré à l'aide d'une pompe appropriée. Au contact du gaz plasmagène, une réaction colorimétrique se produit et le tube gastec se colore en vert pâle pour le NOx et en jaune pour l'ozone. La concentration des NOx et ozone (en ppmv) correspondantes sont lues au front coloré du tube. Le dispositif de mesure est schématisé par la figure II- 17.

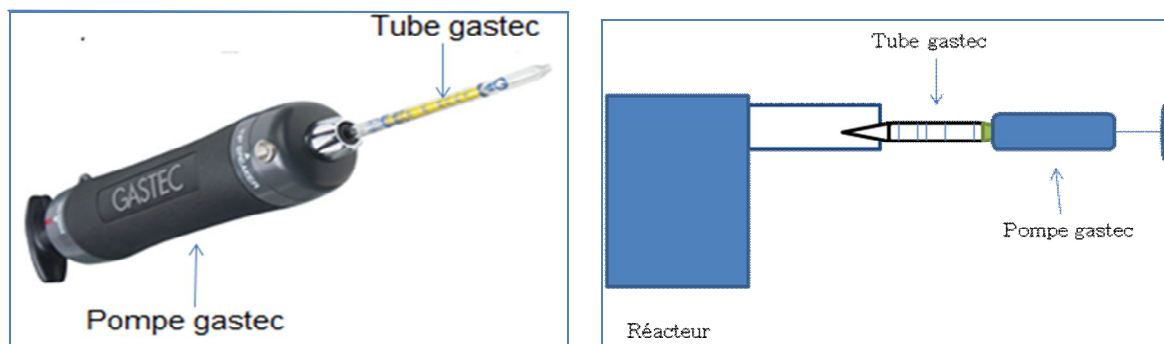


Figure II-17: Dispositif utilisé pour mesures de l'ozone et NOx

En somme, le procédé plasma glidarc et DBD utilisés ont été exposés dans ce chapitre. Le choix des polluants modèles, le phénol et acide acétique, a été expliqué ainsi que les différentes analyses effectuées en phase liquide et gazeuse. Ces analyses permettent la détermination des espèces réactives générées par la décharge dans le liquide ainsi que le gaz et aussi, la détermination des quantités de polluants restant après traitement.

II.5 ANNEXE

Annexe II- 1 : Glidarc

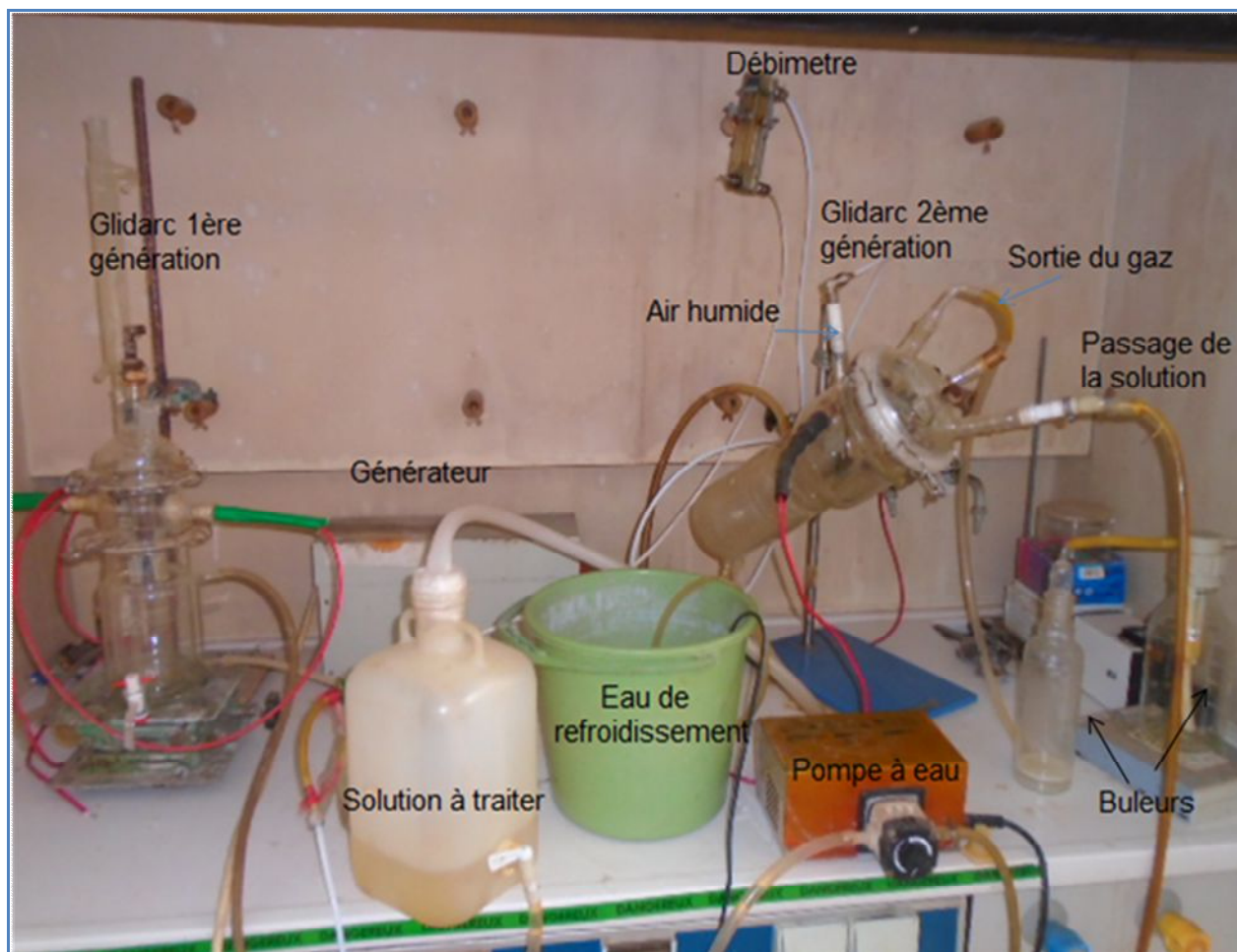


Figure II-18 : Dispositif Glidarc première et deuxième génération

Annexe II-2 : DBD pointe/plan

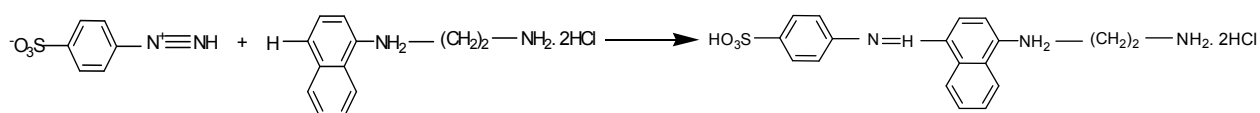


Figure II-19: Réacteur DBD pointe/plan

Annexe II-3 : Dosage spectrophotométrique des nitrites par la méthode au réactif de Griess.

Le dosage des nitrites ont été effectués à l'aide du réactif NO₂-1, poudre commercialisée par MerckKGaA (*Spectroquant*[®] Nitrite Test(Merck) (Référence: 1.14776.0001).

Dans une solution acide, les ions nitrites forment avec l'acide sullfanilique un sel de diazonium qui réagit avec le N-(naphtyl-1)-éthylènediamine dihydrochlorure (NNEDDC) pour donner un colorant azoïque rouge violet. Ce colorant est dosé par photométrie.



Mode opératoire

Pour un volume d'échantillon ($V = 5\text{ mL}$) à analyser, ajouter une microcuiller bleu arasée (dans le bouchon du flacon NO_2^-) puis agiter vigoureusement jusqu'à dissolution totale du réactif. Une coloration se développe après 10 minutes et reste stable pendant un minimum de 60 minutes passé le temps de réaction. L'échantillon préparé est introduite dans une cuve et la lecture au spectrophotomètre est effectuée à la longueur d'onde de 525 nm après passage de l'échantillon à blanc (eau distillée préparée avec NO_2^-). Le domaine de mesure pour une cuve de 10 mL pouvait contenir 0,07 à 3,28 mg/L de NO_2^- , soit $1,45 \cdot 10^{-5}$ à 0,06 mmol/L.

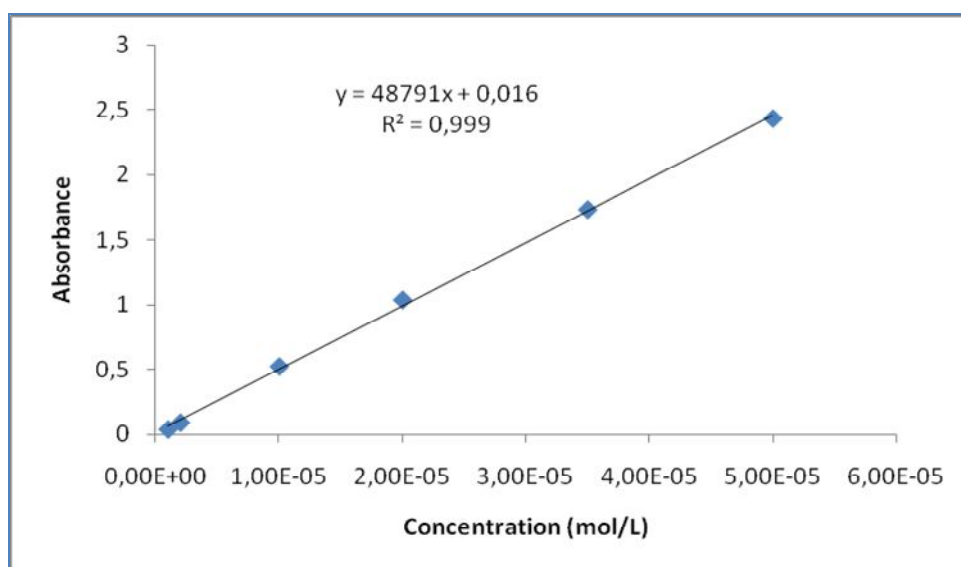


Figure II-20 : Droite d'étalonnage des nitrites

Ecart type du procédé (mg/L de NO_2^-): $\pm 0,008$

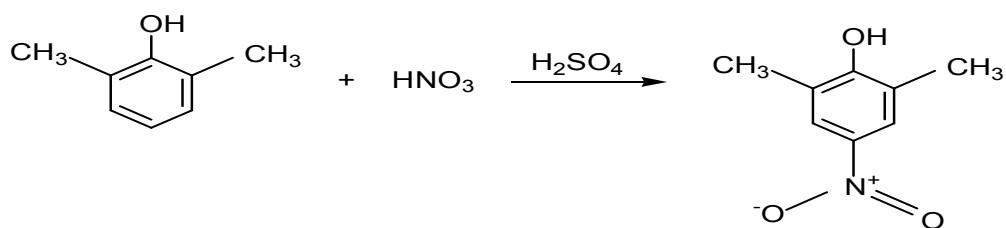
Exactitude d'une valeur mesurée (mg/L de NO_2^-): $\max \pm 0,02$

Fiabilité (mg/L de NO_2^-): $\pm 0,02$

Annexe II-4 : Dosage spectrophotométrique des nitrates par la méthode au réactif de Griess.

Le dosage des nitrates ont été effectués à l'aide d'un kit commercial contenant les réactifs NO_3^- -1 et NO_3^- -2, commercialisés par MerckKGaA (*Spectroquant*[®] Nitrite Test (Merck) (Référence: 1.14776.0001).

Dans de l'acide sulfurique concentré, les ions nitrates forment avec un dérivé de l'acide benzoïque un composé nitré rouge qui est dosé par photométrie.



Mode opératoire

Introduire dans une éprouvette une microcuiller bleu arasée (dans le bouchon du flacon NO_3^- -1). Ajouter 5mL de réactif NO_3^- -2 à la pipette et agiter vigoureusement jusqu'à dissolution totale du réactif NO_3^- -1. Faire couler lentement et avec précaution de la pipette, sur le réactif, le long de la paroi interne de l'éprouvette inclinée 1,5mL de l'échantillon. Immédiatement agiter vigoureusement en ne tenant l'éprouvette que par la partie supérieure. Laisse reposer la solution réactionnelle brûlante pendant une dizaine de minutes (temps de réaction). Introduire l'échantillon dans une cuve et effectuer la lecture au spectrophotomètre à la longueur d'onde de 515nm après passage de l'échantillon à blanc (eau distillée préparée comme l'échantillon à mesurer). Le domaine de mesure pour une cuve de 10 mL pouvait contenir 2,2 à 88,5 mg/L de NO_3^- .

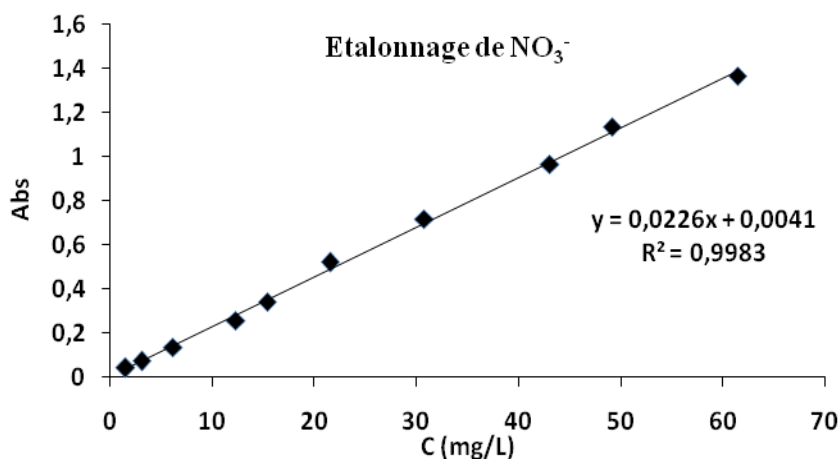


Figure II-21 Abaque d'étalonnage pour le dosage des nitrates ($\text{Abs} = f(C)$).

Ecart type du procédé (mg/L de NO_3^-): $\pm 0,18$

Exactitude d'une valeur mesurée (mg/L de NO_3^-): $\text{max} \pm 0,7$

Fiabilité (mg/L de NO_3^-): $\pm 0,5$

Annexe II-5 : Protocole mesures des oxydants totaux en phase gazeuse

Introduire 250mL de solution de piégeage dans un bulleur. Cette solution est constituée de 50 mL d'un tampon phosphaté (pH=6,8) et 200 ml d'une solution de KI (0,02M).

Solution tampon phosphatée : 1,7g de phosphate monosodique + 1,8g de phosphate disodique dans un litre d'eau distillée.

Solution de KI : 4,15g de KI à dissoudre dans 25 ml d'eau distillée (Solution mère)

Solution de piégeage : 4ml de la solution mère complété à 200mL d'eau distillée. Ajouté 50ml de la solution tampon préparée préalablement

Solution titrant : préparé une solution (10^{-1} M ou 10^{-2} M) de thiosulfate de sodium

NB : le temps de bullage est de 5 minutes.

Le principe du dosage des oxydants totaux en phase gazeuse reste le même qu'en phase liquide.

Bibliographie

- [1] D. Iya-sou, *Élimination de solutés organiques polluants d'effluents liquides par plasma non thermique : comparaison de processus mis en jeu à l'interface liquide-plasma dans les procédés Glidarc et DBD*, Thèse de Doctorat en cotutelle, Université Pierre et Marie Curie, Paris (France), 2012, pp.251.
- [2] A. Doubla, R.Burlica, E. Hniatuc, J.L.Brisset (2005) *Phys. Chem.News* 25 :135-137
- [3] L. Delair, J.L Brisset, B.G.Chéron (2001) *J High Temp Mater Proc* 5 : 381-402.
- [4] D. Gumuchian, *Développement et étude d'un procédé d'oxydation avancée de traitement de l'eau pour composés organiques résistants par couplage plasma/catalyse*, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris (France), 2014, pp.268
- [5] A review. K. H. Kim, S. K. Ihm , Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters, 2011, *Journal of Hazardous Materials, Vol. 186, pp. 16-34.*
- [6] F.J. Rivas, M. Carbajo, F.J. Beltran, B. Acedo, O. Gimeno Perovskite catalytic ozonation of pyruvic acid in water Operating conditions influence and kinetics.. 62, (2006), *Applied Catalysis B: Environmental*, pp. 93-103.
- [7] J. Hoigné, H. Bader Rate Constants of Reactions of ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water - II. (1983), *Water Research, Vol. 17, pp. 185-194.*
- [8] S. Hammami, N. Bellakhal, N. Oturana Degradation of Acid Orange 7 by electrochemically generated OH radicals in acidic aqueous medium using a boron-doped diamond or platinum anode: A mechanistic study.(2008), *Chemosphere, Vol. 73, pp. 678-684.*
- [9] J. Hoigne, H. Bader (1983) *Water Res* 17(2) :185–194.
- [10] A.K. De, B.Chaudhuri, S. Bhattacharjee, B.K.Dutta (1999) *J Haz Mat* 64(1) :91–100.
- [11] R. Sander (1999) *Compilation of Henry's law constant for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry* (Version 3). <http://www.henrys-law.org>. Accessed Nov 2008.

[12] O. Lesage, *Développement d'un procédé d'oxydation avancée pour le traitement d'effluents aqueux contaminés par des polluants réfractaires : Etude d'un procédé de décharge plasma à pression atmosphérique couplé à un catalyseur supporté*, Thèse de Doctorat en cotutelle, Université Pierre et Marie Curie, (2014), pp. 263

Chapitre III

Etude comparative de la performance du réacteur glidarc batch première et deuxième génération



Chapitre III. Étude comparative de la performance du réacteur glidarc batch première et deuxième génération

Le laboratoire de Chimie minérale de l'université de Yaoundé1 dispose de réacteurs plasma glidarc développés dans l'équipe du professeur Brisset Jean-louis, spécialisé dans le traitement des effluents liquides. Il s'agit principalement de réacteur plasma glidarc batch semi-ouvert dit de première génération, qui permet de centraliser les espèces diffusante vers la cible. Dans le souci de traiter une très grande quantité d'effluent liquide, de maximiser l'efficacité du procédé « glidarc » et surtout de se rapprocher d'une application industrielle, le mode de traitement en circulation a été développé.

Le présent chapitre vise à comparer la performance de ces deux réacteurs dans l'atmosphère d'air humide avec le phénol (1mmol/L) comme polluant modèle.

Le travail consiste donc à caractériser le transfert de matière dans ces deux réacteurs en se basant sur le phénomène stripping. Ce modèle de transfert sera ensuite couplé à un modèle cinétique en phase liquide afin de déterminer dans quelle mesure le transfert de matière limite l'efficacité du procédé.

Dans ce contexte, les résultats des travaux effectués précédemment dans notre équipe par Dr Djakaou sur la dégradation du phénol par glidarc de la première génération seront donc retenus pour comparer avec ceux qui seront effectués dans le réacteur en circulation dit de deuxième génération.

Mis à part la distance électrode-cible, les autres paramètres géométriques et mécaniques sont identiques.

Dans la partie qui suit, il a été question de caractériser le transfert de matière dans le réacteur en circulation et d'analyser la performance d'élimination du polluant modèle par les analyses en UV-visible et en HPLC, ensuite, étudier élimination du carbone organique total par COT. Enfin, nous allons étudier l'efficacité énergétique et faire une estimation sur le coût énergétique du traitement du polluant dans les réacteurs étudiés.

III.1 Etude des espèces réactives stables créées dans le réacteur plasma glidarc en circulation et analyse du transfert en phase liquide

Dans le plasma d'air humide les espèces actives dérivent de O_2 , N_2 et H_2O . Sous l'effet de la décharge, ces espèces produisent des radicaux tels que NO^\bullet et majoritairement des HO^\bullet [1].

D'autres espèces à potentiel élevé telles que HO_2^* , H_2O_2 , NO_x et O_3 confèrent un caractère fortement oxydant au plasma d'air humide. La caractérisation des espèces actives créées par plasma est indispensable à la compréhension des mécanismes d'élimination des polluants dans le réacteur. Dans le cadre de notre étude, les espèces réactives à longue durée de vie ont été quantifiées dans la phase gazeuse et la phase liquide. Vu les moyens d'analyse en notre possession, les oxydants totaux, les NO_x et l'ozone ont été mesurés dans la phase gazeuse. Quant à la phase liquide, les oxydants totaux, les H_2O_2 et les ions nitrites et nitrates ont été quantifiés. Enfin, l'efficacité de transfert de matière de la phase gazeuse vers la phase liquide a été déterminée.

Les mesures de NO_x et O_3 dans le gaz sont effectuées à l'aide des tubes gastecs appropriés, tandis que celles des oxydants totaux (OT) sont faites en utilisant les solutions de piégeage dans les bulleurs comme décrit dans chapitre II.

III.1.1 Caractérisation des espèces stables gazeuses créées par la décharge

Les espèces réactives à longue durée de vie ont été quantifiées dans le gaz en sortie du réacteur avec des temps de traitement différent, en absence d'eau dans le réacteur. Les résultats obtenus sur les O_3 , NO_x et les oxydants totaux (OT) sont donnés dans le tableau suivant.

Tableau III-1: Espèces générées dans la phase gazeuse

Temps de traitement (min)	5	10	15	30
Ozone (ppmv)	20 (± 1)	18(± 1.4)	19(± 1)	19(± 0.8)
NO_x (ppmv)	605(± 5)	612(± 7)	580(± 4)	600(± 4)
OT (ppmv)	40.67 (± 0.8)	37.06 (± 0.6)	25.91 (± 2)	25.461 (± 0.4)

Il ressort de ce tableau que quelque soit la durée du traitement, les valeurs de NO_x sont largement supérieures à celles des oxydants totaux et de l'ozone. La production de NO_x est imputable aux fortes puissances (100 w) de cette décharge avec l'air comme gaz plasmagène [2 ; 3]. La forte production de NO_x a pour conséquence la faible production de O_3 . Les valeurs de NO_x et d'ozone obtenues sont presque la moitié de celles obtenues dans le réacteur batch

première génération par Djiakaou Iya-sou avec le même type de décharge. On devrait avoir les mêmes concentrations dans les deux réacteurs, cette différence serait due à un problème de mesures dans les travaux de Iya-sou.

Ce tableau montre, en outre, que la production des espèces présentes dans le gaz se stabilise après 10 min de traitement comme dans le cas du réacteur batch première génération. Le régime stationnaire est donc atteint avec les valeurs gazeuses de NO_x , ozone et des OT respectivement de 3.38, 0.09 et 0.205 mmol/L.

III.1.2. Caractérisation du transfert gaz-liquide

III.1.2.1. Choix des conditions opératoires

Pour une bonne efficacité de transfert de matière, l'influence du débit de recirculation de la solution a été étudiée en utilisant un colorant, le carmin indigo, facilement quantifiable par l'analyse en UV-visible en notre possession.

Une solution aqueuse de carmin indigo (10^{-4} M) a été traitée pendant 30 min avec deux débits de recirculation différents (le plus petit et le plus grand en notre possession). Les autres paramètres (Débit gazeux, distance inter électrode, diamètre de la buse) étant fixes. Chaque condition a été répétée deux fois. L'analyse spectrophotométrique a été effectuée afin de déterminer le taux de conversion du polluant. Les taux de conversion des manipulations 1 (M1) et 2 (M2) ainsi que la moyenne (M) représentant les résultats obtenus sont consignés dans le tableau III-2

Tableau III-2: Influence du débit de circulation sur la conversion du polluant (Polluant modèle : carmin indigo 10^{-4} mol/L)

Débit de circulation (mL/s)	10	15
M1 Taux de conversion (%)	10.425	2.10
M2 Taux de conversion (%)	10.2	2.01
M Taux de conversion(%)	10.31	2.05

Il en résulte que dans les gammes étudiées, le plus petit débit de circulation entraîne le taux de conversion du polluant le plus élevé. Ce qui se justifie par le fait qu'avec le faible débit, le temps de séjour de la solution dans le plasma est élevé, ce qui favorise une meilleure diffusion

des espèces radicalaire favorisant ainsi la conversion du polluant. Le débit de recirculation de 10 mL/s sera donc retenu pour notre travail.

Les paramètres de traitement utilisés, en utilisant les électrodes en aluminium, sont représentés dans le tableau suivant.

Tableau III-3: Paramètres de traitement

Polluant modèle	Débit de circulation	Diamètre de la buse	Distance inter électrodes	Débit gazeux	Puissance du générateur	Fréquence du générateur
Phénol ($10^{-3}M$)	10 mL/s	1.5 mm	3 mm	800 L/H	100 watt	40 KHz

III.1.2.2 Etude du transfert des espèces stables générées par la décharge en présence de l'eau distillée

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'étude de transfert de matière de la phase gazeuse vers la phase liquide et de déterminer la quantité des espèces transférées dans la phase liquide.

III.1.2.2.1. Mesures des espèces stables gazeuses générées par la décharge en présence de l'eau dans le réacteur

Pour étudier le phénomène de transfert de matière dans notre procédé, l'analyse des gaz en sortie du réacteur a été effectuée en faisant circuler l'eau distillée dans le réacteur. L'ozone, les oxydants totaux et les NO_x ont été mesurés. Les figures suivantes donnent l'aperçu sur le transfert des matières analysées.

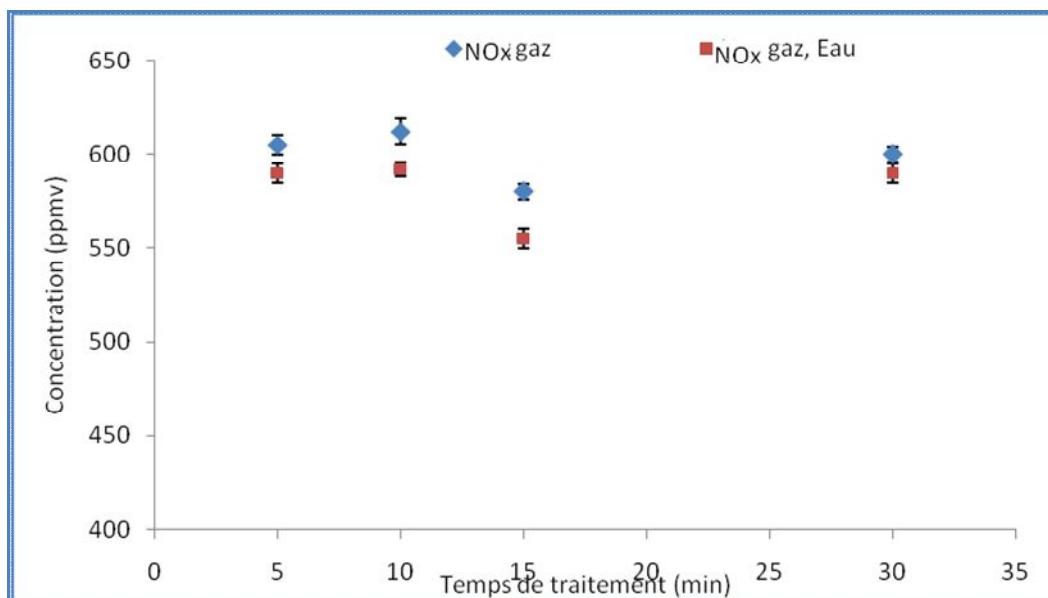


Figure III-1: Transfert de NOx en présence de l'eau

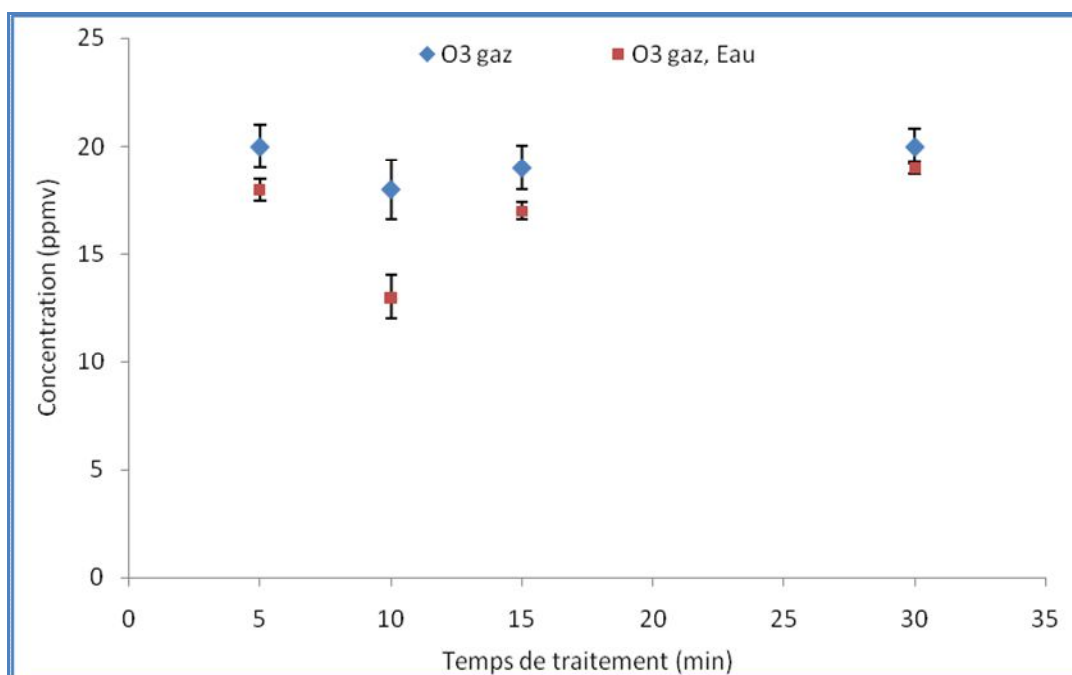


Figure III-2: Transfert d'ozone en présence de l'eau

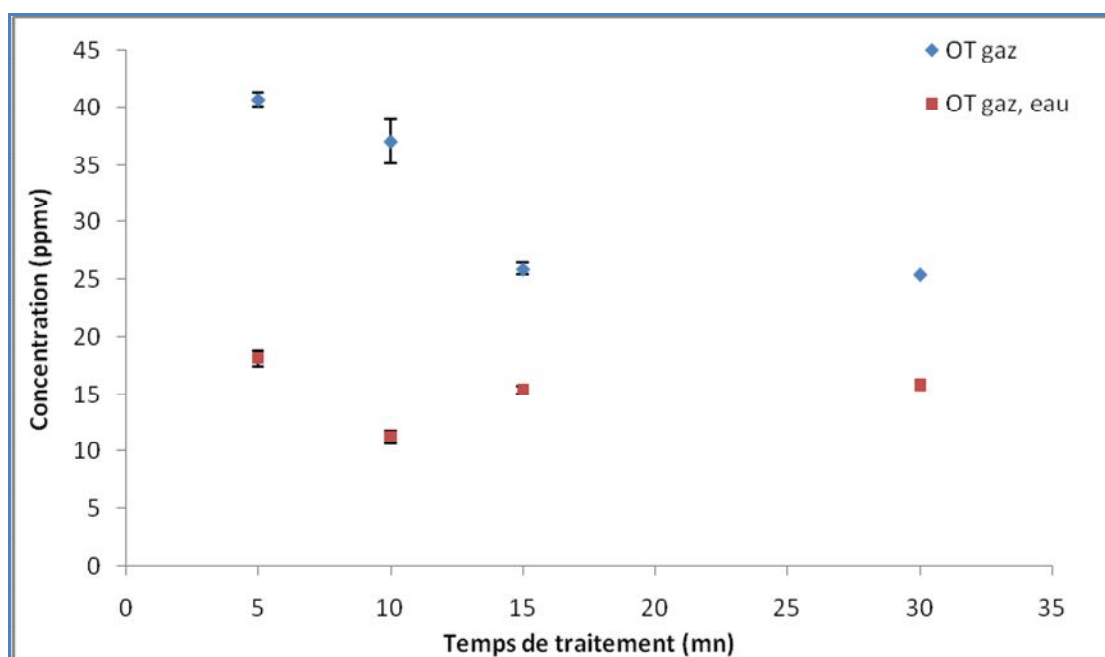


Figure III-3: Transfert des oxydants totaux en présence de l'eau

Il ressort de ces figures que la concentration des espèces réactives diminue dans le gaz quand le réacteur contient de l'eau. Cette diminution se justifie par le transfert de matière qui s'opère entre ces espèces gazeuses et l'eau circulant dans le réacteur.

III.1.2.2.2 Mesures des espèces générées par la décharge dans l'eau distillée

Les espèces mesurées dans cette phase sont le H_2O_2 , les oxydants totaux (OT), les nitrites et les nitrates. Les mesures sont effectuées sur l'eau distillée exposée au plasma.

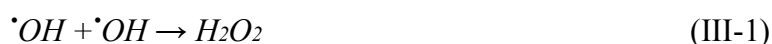
Les résultats obtenus sur les mesures des espèces réactives à longue durée de vie en présence de l'eau sont représentées dans le tableau III-4. Notons que ces valeurs représentent la moyenne des trois expériences indépendantes.

Tableau III-4: Espèces mesurées dans l'eau

Temps (mn)	5	10	15	30
H_2O_2 (mmol/L)	0.01	0.03	0.028	0.022
NO_2^- (mmol/L)	0.024	0.039	0.0544	0.084
NO_3^- (mmol/L)	0.156	0.154	0.176	0.32
OT (mmol/L)	0.35	0.46	0.48	0.62

Ces résultats montrent que la concentration des oxydants totaux est supérieure à celles de toutes les espèces quantifiées quelque soit le temps de traitement, suivi de nitrates, nitrites et eau oxygénée.

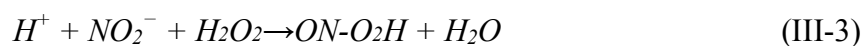
Il est évident de noter que, malgré la faible valeur de H_2O_2 , due principalement par la réaction entre cette espèce et les ions nitrites produits en abondance dans la décharge, cette dernière croît aux premiers temps de traitement. La formation de H_2O_2 est limitée par le flux de $\cdot OH$ de la phase gazeuse selon la réaction suivante :



A partir de 10 mn de traitement, la concentration de H_2O_2 tend à se stabiliser. Ceci prouve qu'il y a donc globalement autant de molécules de H_2O_2 formées que de molécules consommées à travers notamment des réactions avec l'acide nitreux (réaction II- 2)



De même, en présence du H_2O_2 , l'acide nitreux forme de l'acide peroxonitrique ($ON-O_2H$), un intermédiaire très oxydant ; mais cet intermédiaire subit une isomérisation en acide nitrite en milieu acide [4] :



Concernant les nitrites et nitrates, on constate que quelque soit le temps de traitement, les nitrates sont largement supérieurs aux nitrites et les deux évoluent progressivement par rapport au temps d'exposition.

Le NO_2 principalement sous forme dimère (N_2O_4) absorbés réagit avec la molécule de l'eau suivant la réaction III-5 pour donner naissance aux NO_3^- et NO_2^- [5,6]



Dans les travaux antérieurs [7], les auteurs se sont intéressés à la formation des NO_3^- et NO_2^- dans de l'eau distillée exposée au même type de décharge que la nôtre, ils ont obtenu une augmentation de la concentration de NO_3^- , pendant que la concentration de NO_2^- présente un maximum et tend vers zéro pour des durées d'exposition plus longues. Dans la thèse de Nzali

[8], l'exposition de l'eau distillée au plasma glidarc a donné des résultats semblables aux nôtres.

Le tableau III-4 donne également les concentrations des oxydants totaux mesurées par la méthode au KI dans l'eau distillée exposée au plasma. Il en découle que ces valeurs évoluent progressivement par rapport au temps d'exposition. Ces espèces réactives proviennent de NO^\bullet et HO^\bullet créés dans la décharge. Notons également qu'après les nitrates, les oxydants totaux sont des espèces ayant une forte concentration dans l'eau analysée.

Rappelons que les oxydants totaux mesurés ici, sont toutes des espèces capables d'oxyder (I^\bullet) en (I_2). Ce sont des espèces qui ont des valeurs de potentiel supérieures à celui du couple redox I_2/I^- ($E^\circ = 0.621\text{V}$). On peut donc citer l'ozone ($\text{O}_3(\text{g})/\text{O}_2(\text{g})$ $E^\circ = 2.07\text{ V}$), le NO_2 dissous ($\text{NO}_2(\text{g})/\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ $E^\circ = 1.22\text{ V}$), le NO dissout ($\text{NO}(\text{g})/\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ $E^\circ = 1.59\text{ V}$), les nitrates ($\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-(\text{g})$, $E^\circ = 0.84\text{ V}$) et les nitrites ($\text{NO}_2^-/\text{NO}(\text{g})$, $E^\circ = 1.20\text{ V}$) formés par réaction du NO_2 avec l'eau.

Nous avons ensuite suivi l'évolution du pH au cours d'exposition de l'eau à la décharge glidarc pendant des différents temps. La figure 4 donne l'allure de la courbe obtenue.

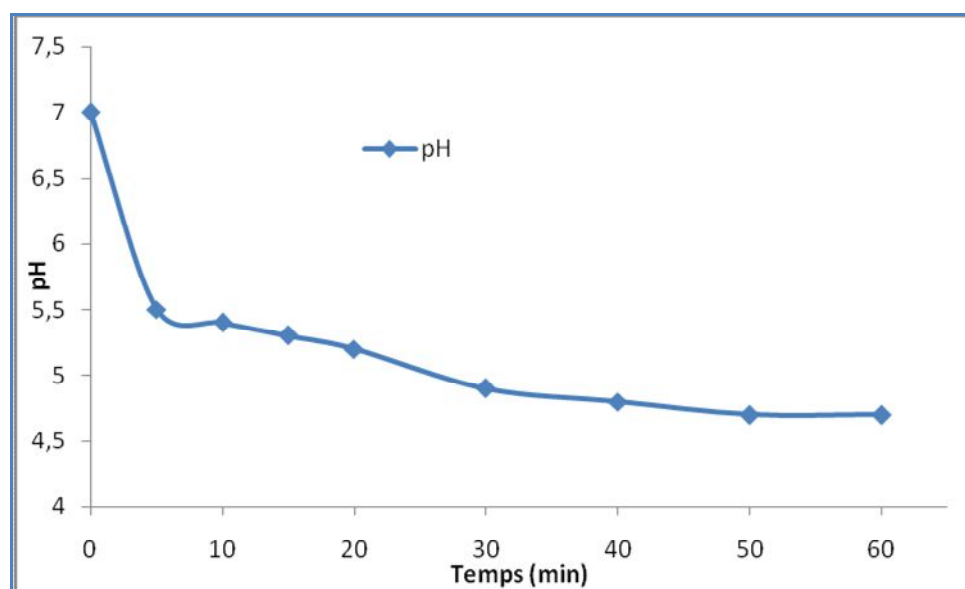


Figure III-4: Evolution du pH par rapport aux temps d'exposition par plasma glidarc

Cette figure montre qu'après 5 min d'exposition à la décharge, le pH chute de 7 à 5,5, puis observe une lente progression par rapport aux temps d'exposition pour se stabiliser au tour de 4,7 après une heure d'exposition. Plusieurs auteurs [9] ont observé le même phénomène et les

ont attribués à la production des espèces réactives, qui s'accroissent au cours du temps et qui se diffusent dans la solution exposée au plasma. Ces espèces sont notamment les NO_x qui en présence de l'eau, forment l'acide nitreux et nitrique selon la réaction suivante.



Notons que les pH mesurés dans le réacteur à circulation sont plus élevés que dans le réacteur batch de première génération. Cette différence serait due aux concentrations des espèces azotées qui sont beaucoup plus concentrées dans le réacteur batch.

La réaction III-6 ($2NO_2^* + H_2O \rightarrow NO_3^- + NO_2^- + 2H^+$) a été utilisée pour déterminer numériquement la valeur de la concentration de H⁺. Les valeurs des pH ont été utilisées pour déduire expérimentalement la concentration de H⁺ ($H^+ = 10^{-pH}$). Les concentrations numériques et expérimentales de H⁺ sont données dans le tableau suivant.

Tableau III-5 : Comparaison numérique et expérimental des concentrations de H⁺

Temps (mm)	5	10	15	30
H ⁺ calculée (mmol/L)	0.086	0.129	0.215	0.382
H ⁺ expérimental (mmol/L)	0.00316	0.00398	0.005	0.012

Il ressort du tableau III-5 que la concentration expérimentale de H⁺ est largement inférieure à celle calculée. Ce constat pourrait se justifier par certaines réactions chimiques qui pourraient consommer les H⁺ et/ou des réactions parasites avec les systèmes de recirculation en tube plastique qui pourraient réduire la concentration des ions hydroniums.

Dans la partie qui suit, l'étude de bilan matière a été faite afin de vérifier si la quantité de matière transférée en phase gazeuse se retrouve réellement en phase liquide.

III.1.2.2.3 Bilan matière

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à vérifier la validité des mesures effectuées et à comparer le nombre de moles transférées du gaz vers liquide aux nombres de moles mesurées en phase liquide.

Notons que :

$$n_{\text{espèces liquide}} = C_{\text{espèces liquide}} \times V_{\text{liquide}}$$

$$n_{\text{espèces gaz}} = C_{\text{espèces gaz}} \times V_{\text{gaz}}$$

$n_{\text{espèces liquide}}$: Nombre de moles des espèces dans la phase liquide

$C_{\text{espèces liquide}}$: Nombre de moles des espèces dans la phase gazeuse

V_{liquide} : Volume de la solution liquide : 2 L

$C_{\text{espèces gaz}}$: Concentration des espèces gazeuses transférés, notamment la différence entre la concentration en phase gazeuse en absence et en présence de l'eau dans le réacteur

V_{gaz} : 800 L / H × T (T = Temps de traitement) soit $V_{\text{gaz}} = 13,33 \text{ L} / \text{mn} \times T$

V_{gaz} = Volume du gaz à 10 min : 13.33 L × 10

$n_{\text{espèces gaz}}$: Nombre de moles des espèces gazeuses transférées, notamment la différence entre le nombre de mole des espèces transférées en phase gazeuse en absence et en présence de l'eau dans le réacteur

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant.

Tableau III-6 : Comparaison des espèces transférées du gaz vers le liquide aux espèces mesurées en phase liquide à 10 min de traitement.

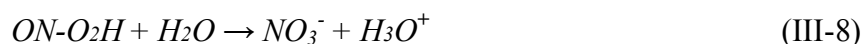
Espèces	NOx	OT
Nombre de mole gaz transférées (mmol)	0.11	0.14
Nombre de mole phase liquide (mmol)	0.38	1.14

Ce tableau montre que le nombre de moles des espèces gazeuses transférées en phase liquide est inférieur au nombre de moles des espèces mesurées dans le liquide.

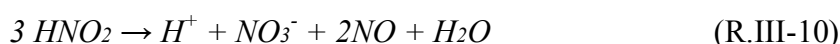
La quantité de NOx dans le gaz est sensiblement trois fois moins que dans la phase liquide, ce qui prouve que les oxydes d'azote mesurés dans l'eau ne proviendraient pas tous de NO et NO₂. En effet, le tube gastec utilisé pour la mesure de NOx en phase gazeuse quantifie

exclusivement NO et NO₂. Cependant, il existerait dans le gaz des espèces telles que N₂O₄, N₂O₃ et HNO₂ [9 ;10]. Ces espèces pourraient réagir en phase liquide pour accentuer la concentration des oxydes d'azote dans le liquide.

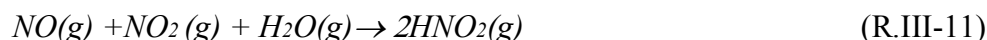
Il a été montré la présence d'une espèce azotée telle que ON-O₂H dans la phase gazeuse, formée par la réaction entre NO₂ et [•]OH (réaction 7). Une fois dans le liquide, elle pourrait se transformer en nitrate (Réaction 8) [9]



D'autre part, NO formé dans le gaz peut se recombiner avec NO₂ pour donner N₂O₃. Ce dernier s'absorbe pour former HNO₂ selon la réaction 9. Une fois formé, l'acide nitreux est instable et se décompose rapidement en NO₃⁻ et NO suivant la réaction 10 [11,12]



En outre, L'acide nitreux formé en phase gazeuse peut également s'absorber dans la solution liquide formant ainsi de NO₃⁻.



Par ailleurs, le N₂O peut exister dans la décharge [13] et pourrait aussi se transférer dans la phase liquide pour former les nitrates, augmentant ainsi la quantité de ce dernier dans le liquide.

S'agissant des oxydants totaux, la quantité dans le gaz est dix fois moins que dans le liquide.

Les espèces réactives gazeuses à courte durée de vie telles O[•] et les radiations UV pourraient conduire à la formation d'espèces oxydantes supplémentaires dans la phase liquide, illustrée par les réactions III-12.



En outre, en utilisant l'air humide comme gaz plasmagène, la langue du plasma serait humidifiée favorisant la formation de H_2O_2 (réaction 13 et 14) dans le gaz qui se transformerait aisément et rapidement dans le liquide, vu sa solubilité élevée ($1382 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{Pa}$).



III.1.2.3. Etude du transfert des espèces stables gazeuses générées par la décharge en présence de la solution du phénol

Cette étude a été réalisée afin de comprendre le rôle de la diffusion des espèces créées par plasma dans l'élimination du polluant modèle et de déterminer la concentration de ces espèces en phase liquide.

III.1.2.3.1 Mesures des espèces générées par la décharge en présence du phénol

L'analyse a été effectuée sur le gaz en sortie du réacteur en présence d'eau et du polluant dans le réacteur à des temps de traitement variés. L'ozone et les NO_x ont été quantifiés. Les résultats obtenus sont représentés par les figures suivantes.

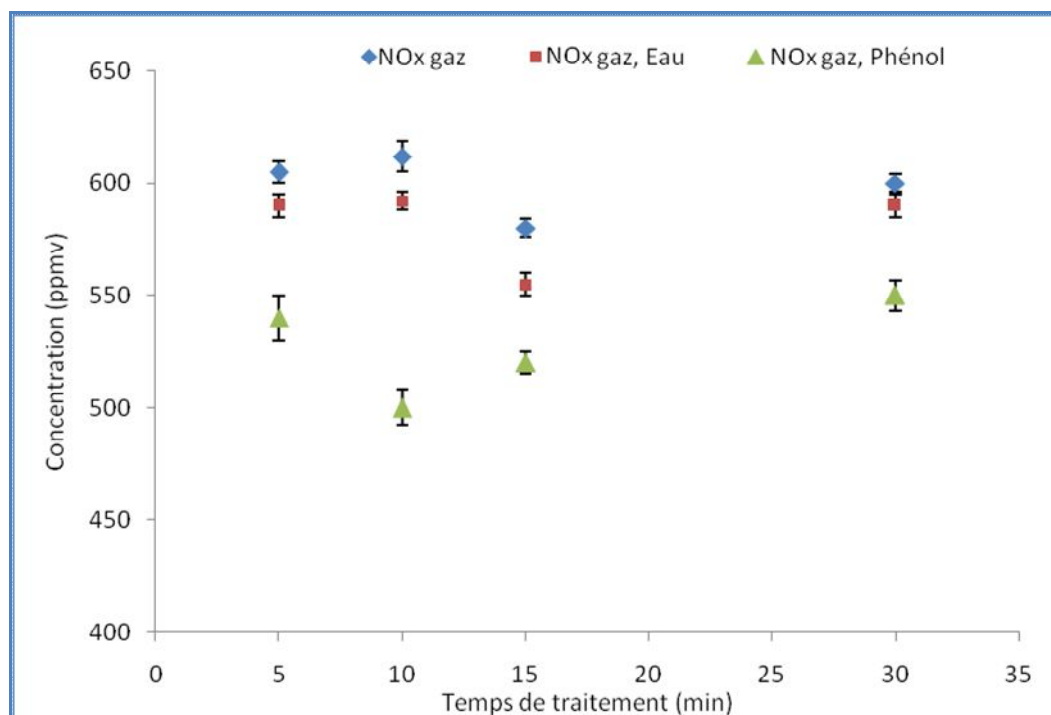


Figure III-5: Transfert des NO_x en présence du phénol et l'eau

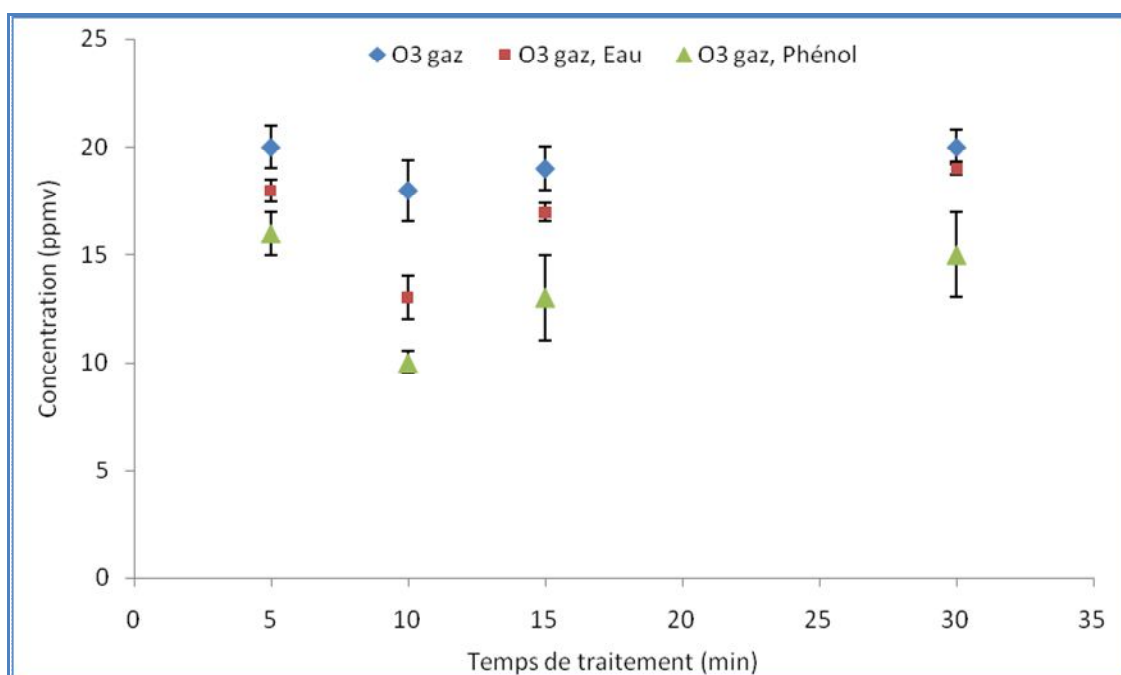


Figure III-6: Transfert d'ozone en présence du phénol

Ces figures montrent que la concentration des espèces réactives dans le gaz diminue légèrement quand le réacteur contient de l'eau. Cette diminution s'accroît quand l'eau est remplacée par le phénol. Notons qu'après 10 min de traitement, on observe 23.07% et 15,5 % de diminution de la concentration de l'ozone et de NO_x respectivement par rapport à celle obtenue en présence de l'eau. Ceci prouve qu'une partie de ces espèces peuvent réagir fortement avec le phénol. Ce qui est confirmé par la constante de vitesse de l'ozone et de NO_x par le phénol qui sont respectivement 10^3 et $10^6 \text{ M}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Des résultats similaires ont été obtenus dans le réacteur Batch.

III.1.2.3.2 Analyses en phase liquide

Dans cette partie, les ions nitrites, nitrate et les oxydants totaux ont été quantifiés dans la solution du phénol exposée au plasma aux différents temps de traitement. Les résultats obtenus, représentant la moyenne de trois expériences indépendantes, sont illustrés par la figure III-7.

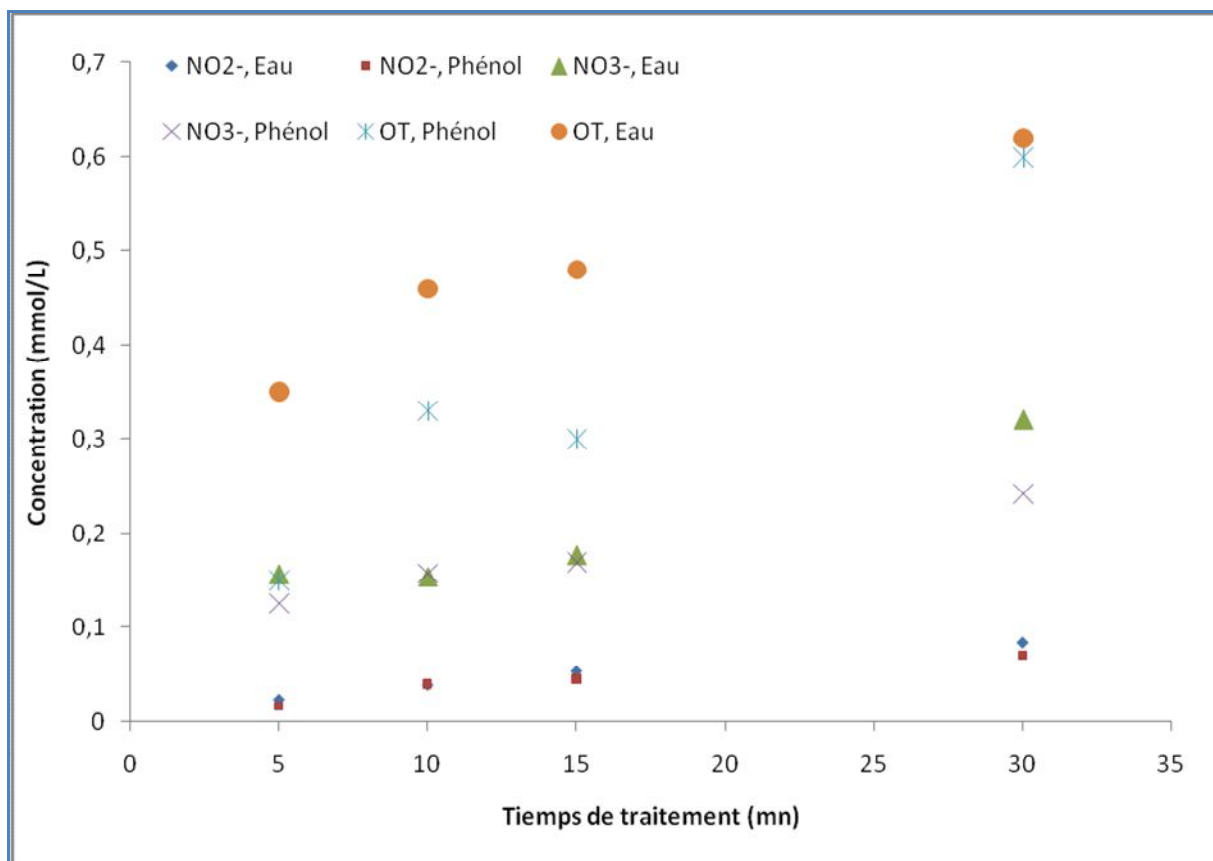


Figure III-7: Espèces mesurées dans l'eau et dans la solution du phénol

Il ressort de cette figure que la concentration de toutes les espèces quantifiées dans la solution du phénol présente une croissance progressive par rapport au temps de traitement et que les OT sont des espèces les plus concentrées mesurées dans la solution de phénol. Notons cependant que presque toutes les espèces quantifiées dans l'eau distillée sont légèrement supérieures à celles dans la solution du phénol et que seuls les oxydants totaux sont plus concentrés dans l'eau que dans la solution du phénol. Ce qui prouve que le phénol a consommé une partie de ces espèces qui participeraient à sa conversion. Cette figure montre également qu'à 10 min de traitement, la concentration des nitrates et nitrites mesurés dans l'eau et dans la solution de phénol sont égales. Cette égalité se confirme par la mesure de pH de l'eau distillée et du phénol qui sont sensiblement égaux (Eau : 5.4 ; Phénol : 5.2) à 10 min de traitement.

III.2. Etude d'élimination du phénol

La solution du phénol (10^{-3} mol/L) a été exposée à la décharge pendant 120 minutes de traitement afin d'étudier l'efficacité d'élimination de ce polluant dans le réacteur. Le spectre

de la solution traitée a été analysé par UV-Visible, le taux de conversion du polluant par HPLC, et enfin, le carbone organique total des échantillons traité a été déterminé.

III.2.1. Analyse UV-visible

L'analyse spectroscopique UV-visible des échantillons du phénol traité à des différents temps de traitement est illustrée par la figure III-8.

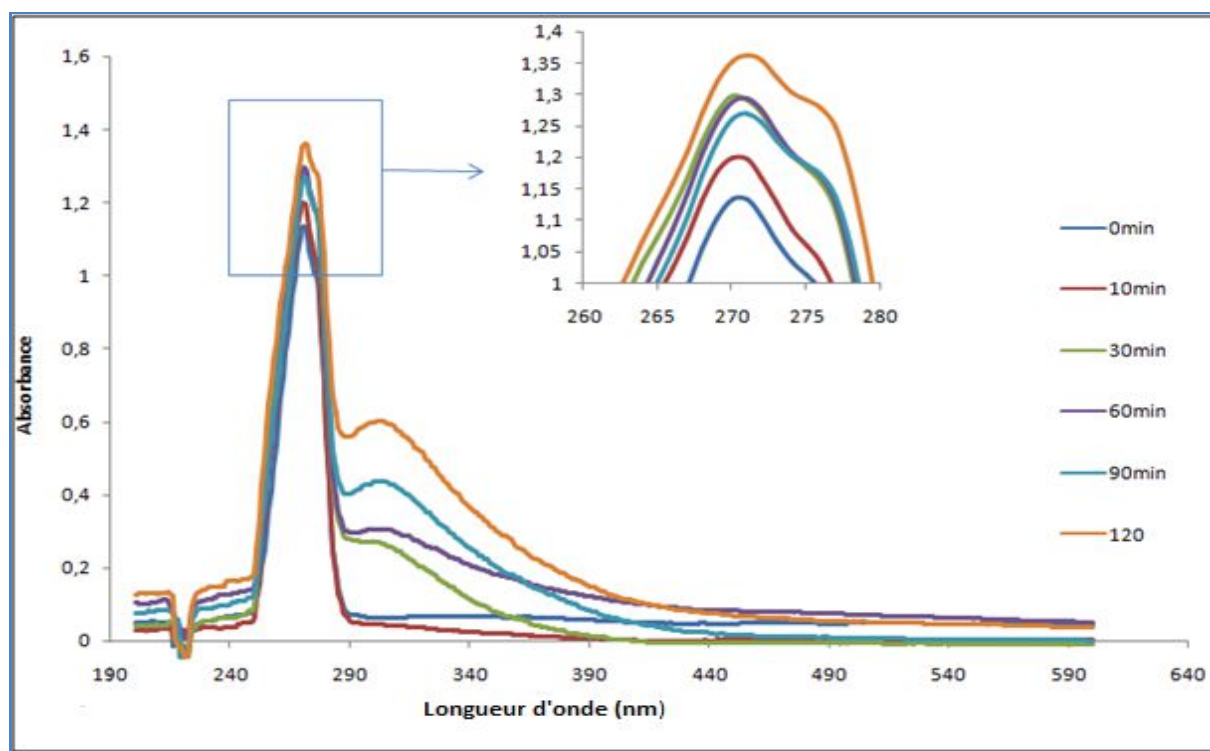


Figure III-8 : Spectre du phénol en fonction du temps de traitement

Cette figure présente une bande d'absorption dans la zone ultraviolet, principalement à longueur d'onde 271 nm, caractéristique du phénol. Cette bande augmente progressivement par rapport aux différents temps de traitement jusqu'à 120 min. Cette augmentation se traduit par le changement de la coloration de la solution qui passe d'incolore à jaune bière (Fig.III-9), comparable à celle de nitrophénol, et qui s'accroît progressivement par rapport au temps de traitement. Le changement de couleur de la solution traitée ne permet pas une analyse quantitative de la solution avec la spectroscopie UV-visible.

La figure III-8 montre également, qu'à partir de 30 min de traitement, le spectre fait ressortir un pic qui absorbe entre 300 et 320 nm et qui croît progressivement par rapport aux temps d'exposition. Les travaux antérieurs ont attribué ce pic à la présence des nitrates [12].

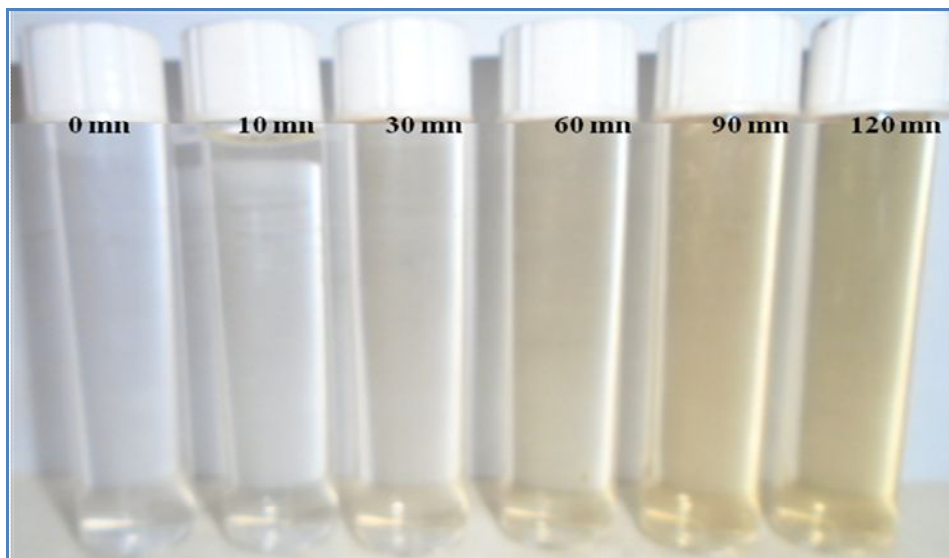


Figure II-9: Variation de la couleur du phénol par rapport au temps de traitement

III.2.2. Analyse par HPLC

Cette étude a pour but de déterminer la quantité du polluant restant après traitement. Pour ce faire, la solution du phénol traité a fait l'objet d'une analyse en HPLC. Le chromatogramme de la solution traitée est représenté par la figure III-10.

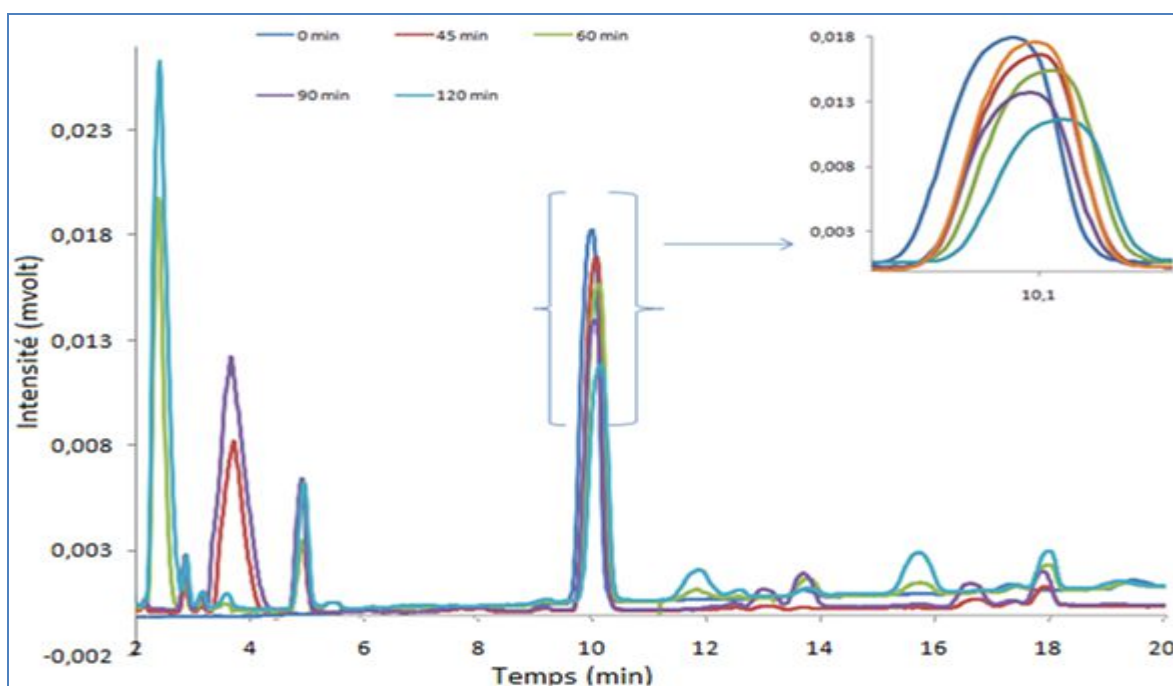


Figure III-10 : Chromatogramme du phénol traité

Ce chromatogramme montre que le temps de rétention du phénol est à la dixième minute. Il apparaît qu'au temps de rétention, le pic du phénol diminue progressivement par rapport aux temps d'exposition. Cette diminution est la conséquence logique de la conversion du phénol. Notons également l'apparition de plusieurs pics avant et après le temps de rétention du phénol, qui pourraient être attribués aux sous produits d'oxydation. Pour déterminer la nature de ces sous produits, nous avons passé les étalons de 4-nitrophénol, hydroquinone et nitrobenzène en HPLC afin de déterminer leurs temps de rétention. L'analyse en HPLC a montré que l'hydroquinone est retenue à la 5^{ème} minute, nitrophénol à la 11^{ème} minute et le nitrobenzène à la 17^{ème} minute. Les temps de rétention de ces espèces correspondraient à des pics obtenus dans l'échantillon du phénol traité (Fig. III-11). Ainsi, nous pouvons dire que parmi les sous produits de dégradation du phénol obtenu, on pourrait retrouver de l'hydroquinone, 4-nitrophénol et de nitrobenzène.

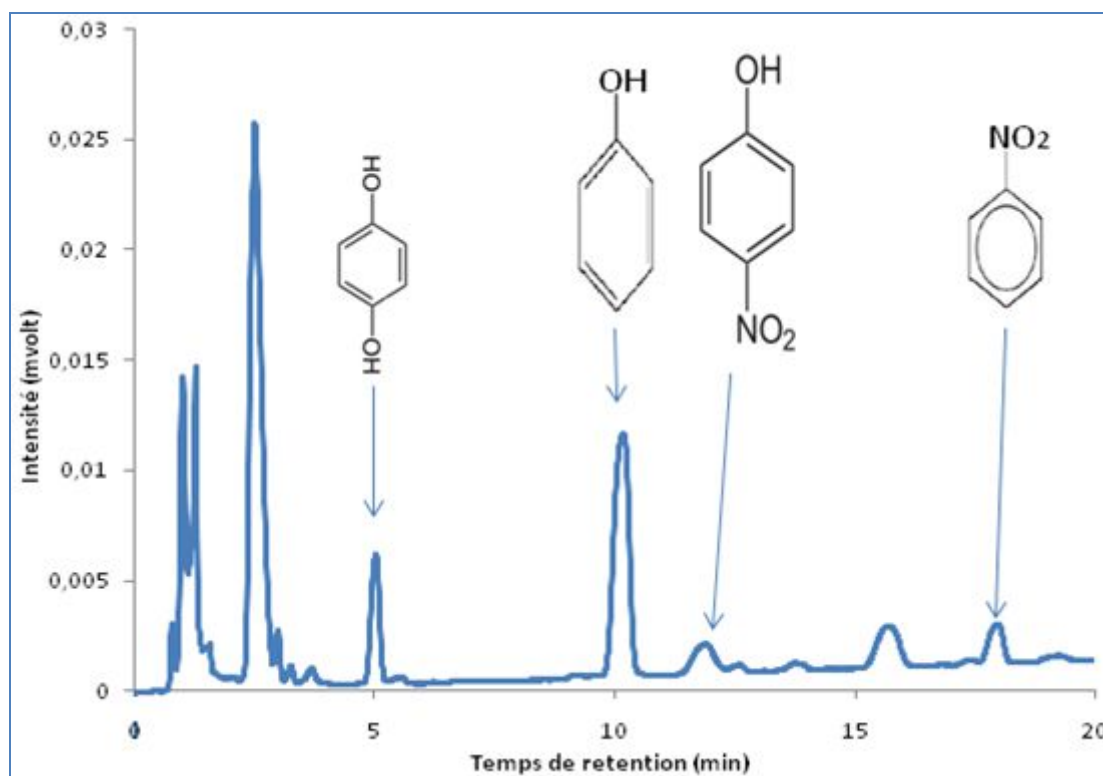

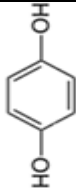
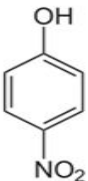


Figure III-11: Détermination de sous produits d'oxydation du phénol par HPLC

Les caractéristiques des sous produits obtenus sont données dans le tableau suivant.

Tableau III-7: Caractéristique des sous produits obtenus

Molécules	Nomenclature	Constante d'Henry (M/atm)	Nature
	Nitrobenzène	$4.7.10^1$	Très soluble
	Hydroquinone	$2.5.10^7$	Très soluble
	Nitrophénol	$7.9.10^4$	Très soluble

Les sous produits de dégradations obtenus sont tous des composés très solubles en milieu aqueux. La forte solubilité de ces composés en milieux aqueux, permet de dire que ces sous produits d'oxydation ne sont pas volatiles pour déplacer la pollution du liquide vers gaz. Des sous produits similaires ont été identifiés par Iya-sou dans le réacteur de première génération.

En outre, l'étude effectuée ne permet pas de déterminer quantitativement la concentration de ces sous produits pour se prononcer sur leur éventuel effet sur l'environnement. Mais d'une manière générale, hydroquinone est soupçonnée d'induire des anomalies génétiques et d'augmenter le risque de cancer. Le 4 nitrophénol et nitrobenzène présentent également des risques sur l'environnement. Cependant, ils peuvent être traités par des procédés complémentaires.

Le taux de conversion du phénol a été étudié avec le débit de recirculation de la solution de 10 ml/s et un débit dont la valeur exacte n'a pas été déterminée, mais qui est comprise entre 10 et 15ml/s. Les taux de conversion du phénol avec ces différents débits de recirculation sont représentés par l'histogramme suivant (Fig.III-12)

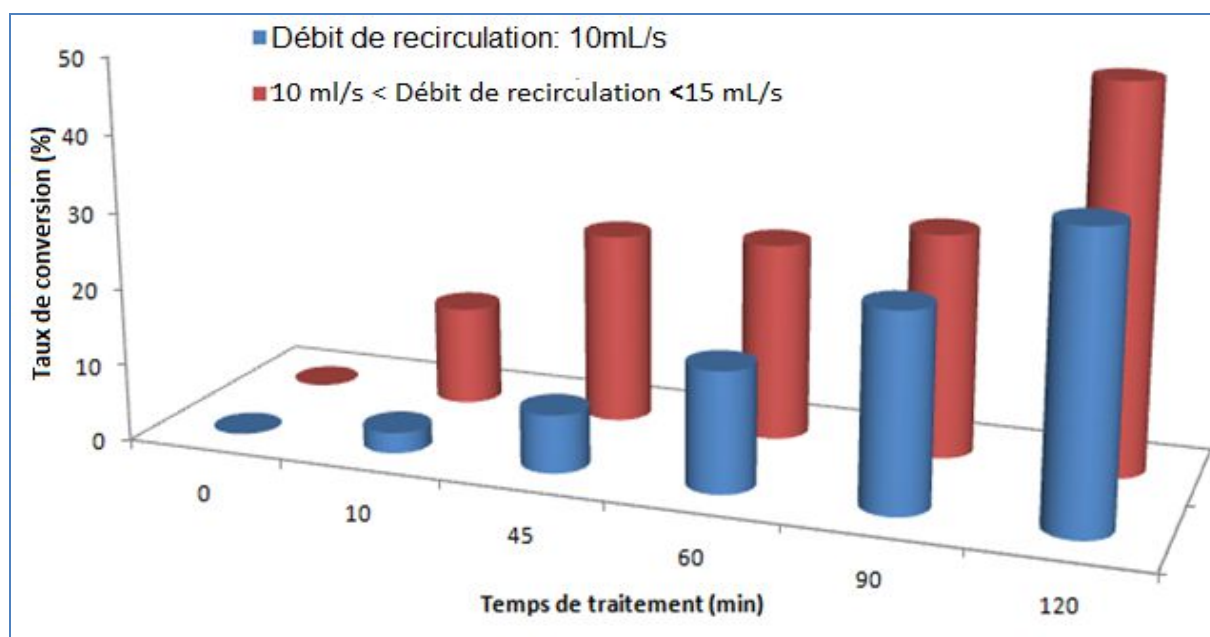


Figure III-12 : Taux de conversion du phénol par rapport au temps avec des débits gazeux variés

Cet histogramme montre que le taux de conversion du phénol croît progressivement par rapport au temps de traitement, quelque soit les débits utilisés. Ce résultat semble logique car la densité d'énergie évolue avec le temps de traitement et qu'à forte densité d'énergie, on produirait plus d'espèces réactives qui participent à la conversion du polluant. Cependant, le taux de conversion varie avec les débits utilisés et quelque soit le temps de traitement, les meilleures conversions sont obtenues avec le débit de recirculation compris entre 10 et 15 mL/s. Ce taux a atteint 49.68% après 120 min de traitement avec ce débit gazeux.

La meilleure conversion obtenue avec le débit de recirculation élevé est justifiée par le fait que l'augmentation du débit favoriserait le renouvellement rapide du volume passant sous la décharges, par conséquent, diffusion accentuée des espèces réactives. Cependant, l'étude fait précédemment sur le choix des conditions opératoires (III.1.2.1) avait montré que la conversion du carmin indigo diminue avec l'augmentation du débit de recirculation. Ce qui prouve que l'influence du débit de recirculation sur la conversion du polluant dépend de la nature de ce dernier et donc de la durée de vie et la vitesse de réaction des espèces réactives intervenant majoritairement pour sa conversion.

Malgré le faible taux de conversion obtenu, il est souhaitable d'analyser la COT afin d'évaluer la minéralisation du polluant.

III.2.3. Analyse de COT

Cette analyse permet d'estimer l'efficacité de la minéralisation du polluant après le traitement par plasma. Elle donne lieu à la connaissance de la quantité de carbone (mg de carbone par litre de solution) présente sous forme organique dans une solution aqueuse. La figure 13 donne le taux d'élimination de COT des solutions traitées avec un débit de 10mL/s.

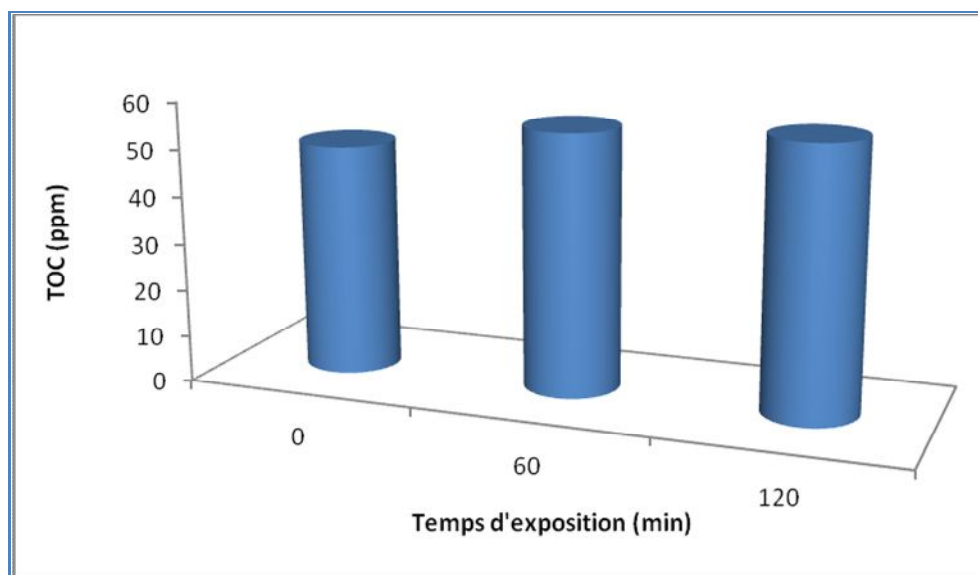


Figure III-13: Variation du COT en fonction du temps de traitement

Cet histogramme montre que la quantité du COT ne varie presque pas après traitement. Ce qui suppose que le polluant traité n'est donc pas minéralisé. Ce résultat montre que la destruction du phénol ne s'accompagne pas de sa minéralisation dans les conditions expérimentales utilisées.

III.3. Etude comparative des deux réacteurs étudiés

III.3.1. Comparaison de l'efficacité du transfert gaz-liquide

L'efficacité du transfert gaz-liquide de notre procédé a été calculée en utilisant la relation suivante.

$$E(\%) = \frac{C_{Absence\ d'eau}^{gaz\ sortie} - C_{Pr\ esence\ d'eau}^{gaz\ sortie}}{C_{Absence\ d'eau}^{gaz\ sortie}} \times 100$$

$C_{Absence\ d'eau}^{gaz\ sortie}$ est la concentration des espèces dans le gaz en sortie du réacteur (ppmv), le réacteur étant vide.

$C_{\text{gaz sortie}}^{\text{presence d'eau}}$ est la concentration des espèces dans le gaz en sortie du réacteur (ppmv), le réacteur contient de l'eau.

Cette étude a été effectuée dans les deux réacteurs quand le régime permanent est atteint, c'est-à-dire à la 10^{ème} min. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau III-8.

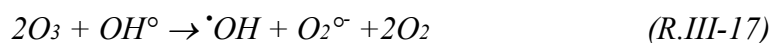
Tableau III-8 : Comparaison de l'efficacité du transfert (en %) dans les deux réacteurs étudiés à 10 min de traitement.

Réacteurs	NOx	Ozone	Oxydants totaux
Première génération	4.1	11	22
Réacteur en circulation	3.6	27.77	69.51

Ces résultats nous montrent que quelque soit le réacteur utilisé, les oxydants totaux sont beaucoup plus transférés, suivis de l'ozone et enfin des NOx. En outre, l'efficacité de transfert de NOx est sensiblement égale dans les deux réacteurs utilisés. Cependant, les transferts de l'ozone et des oxydants totaux sont respectivement 2.5 fois et 3 fois supérieurs dans le réacteur en circulation par rapport au réacteur Batch.

Il est important de rappeler que le phénomène de transfert de matière dans un système diphasique (gaz/liquide) est souvent influencé par l'aire interfaciale gaz/liquide, le coefficient de partage gaz-liquide et enfin, l'adsorption avec réaction chimique [13]. Dans le réacteur en circulation, l'homogénéisation de la solution est beaucoup plus accentuée, puisqu'elle ne repose plus seulement sur les mouvements convectifs (même si ce n'est pas visible) générés par la décharge mais aussi sur le mouvement de la solution dans le système. Ce qui a pour conséquence l'augmentation de la surface interfaciale gaz/liquide d'où l'augmentation de transfert des espèces réactives de la phase gazeuse vers la phase liquide. Dans ce type de réacteur, la phase liquide est intimement liée à la décharge, ce qui favoriserait la décomposition de l'ozone en solution par les radiations UV (réaction 16), par conséquent, accélération de son transfert du gaz vers liquide. Aussi, étant donné que dans le réacteur en circulation, la phase liquide circule dans la décharge, les espèces à courte durée de vie seraient beaucoup plus absorbées par la solution que dans le réacteur Batch. Ainsi l'action de l'UV sur l'eau oxygénée, donnée par la réaction 18 sera beaucoup plus prépondérante dans le réacteur

en circulation. De même, les espèces à courte durée de vie transférées et/ou obtenue par l'effet de l'irradiation UV favoriseraient la décomposition des oxydants totaux tels que H₂O₂ dissoutes (Réaction 18). Ce qui a pour conséquence le meilleur transfert des oxydants totaux.



III.3.2. Comparaison des espèces issues du transfert dans la phase liquide

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la comparaison du nombre de moles des espèces issues du transfert dans la phase liquide dans les deux réacteurs étudiés. Les nitrates, nitrites et les oxydants totaux ont été mis en évidence. Le tableau III-9 présente les résultats obtenus.

Tableau III-9 : Comparaison des nombres de moles des espèces mesurées dans l'eau dans les deux réacteurs étudiés à 10 min de traitement.

Réacteurs	Nombre de moles de NO ₃ ⁻ (mmol)	Nombre de moles de NO ₂ ⁻ (mmol)	Nombre de moles des oxydants totaux (mmol)
Première génération	1.28	0.0081	0.68
Réacteur circulation	0.314	0.078	0.96

Il ressort de ce tableau que, quelque soit le réacteur utilisé, les oxydants totaux se retrouvent beaucoup plus dans l'eau, suivis de nitrates et enfin des nitrites. Ce qui se justifie par le fait que l'efficacité de transfert des oxydants totaux calculée précédemment est plus élevée que celle des autres espèces quantifiées. Pour cette même raison, le nombre de moles des oxydants totaux sont beaucoup plus élevés dans le réacteur en circulation que le réacteur Batch première génération.

Ce tableau montre en outre que le nombre de moles des oxydes d'azote (NO₃⁻ + NO₂⁻) est 4 fois moins élevé dans le réacteur en circulation que dans le réacteur Batch, bien que l'efficacité de transfert de NO_x soit égale dans les deux réacteurs étudiés. Cette différence

pourrait être due à un problème de mesure des nitrates et des nitrites dans la thèse de Djakaou Iya-sou.

Il est important de noter que les NO_x, sont les principaux géniteurs des oxydes d'azote dans le liquide. Souvent représentés par NO₂ dans la phase gazeuse, ils se recombinent entre eux pour former N₂O₄. Ce dernier, une fois absorbé va s'hydrolyser pour former l'acide nitrite et l'acide nitrate selon la réaction 5 décrit précédemment.

Il a été montré qu'à pH inférieur à 2.6, HNO₂ devient très instable favorisant ainsi l'obtention des nitrates.

Rappelons ici que le pH de la solution traitée avec le réacteur Batch se stabilise au tour de 2.5 après 5 min de traitement. La conséquence logique est la forte production de nitrates. Cependant, dans le réacteur en circulation, le pH de l'eau traitée passe initialement de 6.5 à 5.5 après 5 min de traitement et se stabilise au tour de 4.7 après une heure de traitement, ce qui défavorise naturellement la production des nitrates.

Le tableau III-9 nous renseigne aussi que le réacteur Batch première génération produit moins de nitrite que le réacteur en circulation. Ceci pourrait être dû à l'instabilité de HNO₂ en milieu très acide obtenu dans ce dernier.

III.3.3 Comparaison de l'efficacité énergétique des deux réacteurs utilisés

Ce paramètre a une importance capitale pour les industriels dans le choix de procédé utilisé. Il consiste à diminuer et optimiser les consommations d'énergie d'un procédé tout en maintenant son efficacité. C'est donc un facteur déterminant dans l'appréciation de la performance du réacteur. Celle-ci est calculée par :

$$E = \frac{C \times \% \text{ dégradation} \times V}{P \times t} (g / kWh)$$

Avec :

C : concentration initiale du phénol (g /L)

% conversion du phénol

P : Puissance du générateur (kW)

t : Temps de traitement (Heure)

La figure suivante donne l'aperçu sur l'efficacité énergétique des deux réacteurs étudiés.

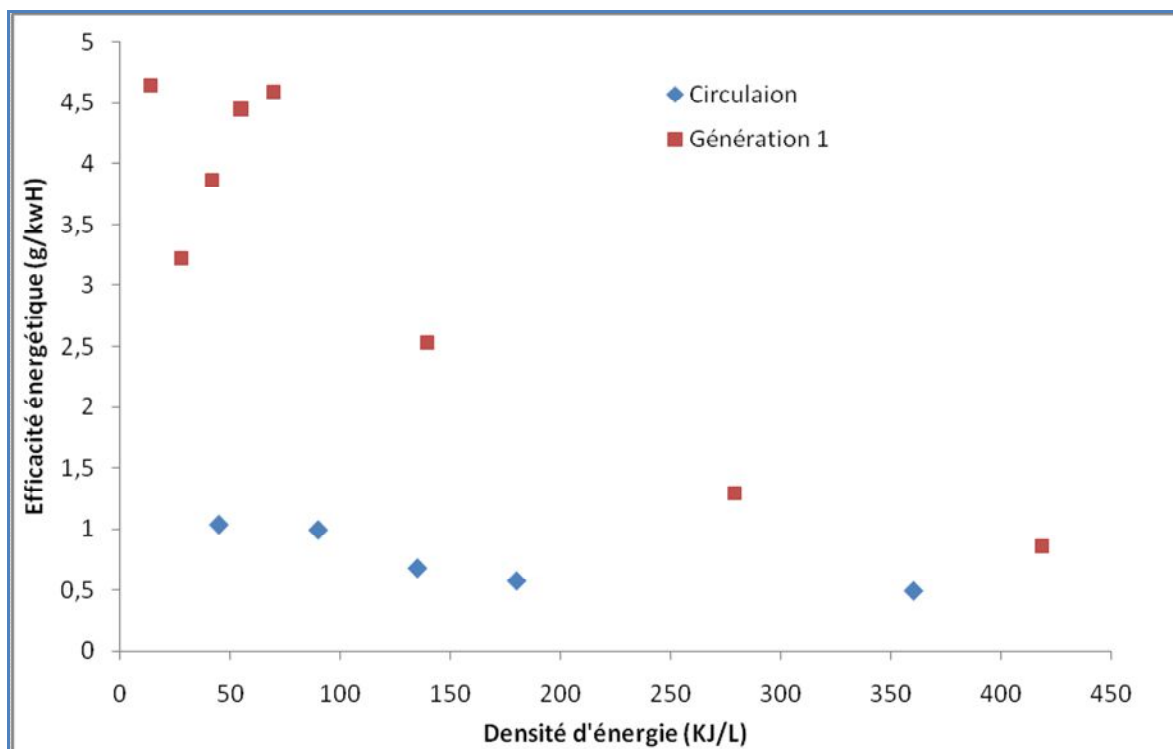


Figure III-14 : Comparaison de l'efficacité énergétique des deux réacteurs étudiés

La figure III-14 nous renseigne que dans le réacteur en circulation, plus la densité d'énergie augmente, plus l'efficacité énergétique diminue. Le même phénomène est observé dans le réacteur batch première génération sauf que dans ce réacteur, l'efficacité énergétique présente une croissance pour une densité énergétique comprise entre 28 et 69 KJ/L après une chute de 4.64 à 3.2 g/kWh. La meilleure efficacité énergétique obtenue dans le réacteur en circulation est 1.04 g/kWh avec une densité énergétique de 45 KJ/L, tandis que celle-ci est 4.64 g/kWh dans le réacteur batch avec une densité d'énergie de 14 KJ/L. Enfin, pour toutes les densités d'énergie étudiées, le réacteur Batch première génération donne de meilleurs taux d'efficacité énergétique.

Ce résultat est surprenant : le réacteur batch première génération permet une meilleure dégradation du phénol bien que son efficacité en terme de transfert de matière soit inférieure à celle du réacteur en circulation. Une hypothèse pour expliquer ce résultat est que l'influence du pH favoriserait également la meilleure conversion du phénol dans le réacteur à décharge plasma. En effet, comme dit précédemment dans la partie 3.2, le pH de la solution traitée avec batch se stabilise rapidement à 2.5 après 5 min de traitement tandis que celui de réacteur en circulation se stabilise autour de 4.7 après 120 min de traitement.

Le pH plus acide obtenu dans le réacteur batch première génération favoriserait la réaction de OH° avec le polluant, améliorant ainsi l'efficacité du procédé. En effet, plus le pH augmente, plus OH° se retrouve sous forme de $\text{O}^{\bullet -}$ très nucléophile et réagit beaucoup plus lentement. Dans des recherches antérieures [13], les auteurs se sont intéressés à la dégradation du Chicago Sky Blue à différents pH (3,5 ; 7,5 ; 10,3), il est ressorti de cette étude que les pH les plus acides permettaient une meilleure dégradation du polluant étudié. D'autre part, Peri et al [14] ont montré qu'à pH 2.3, 80% du nitrite est protoné (HONO). Ce qui augmente la vitesse de la réaction entre le phénol et cette espèce. Au contraire, L'augmentation de pH à 5,7 réduit notablement la vitesse de réaction du phénol avec les espèces azotées et donc diminue considérablement la conversion du phénol car à pH 5.7, 99% environ de nitrite est déprotoné.

En résumé, une conversion satisfaisante peut être obtenue par les techniques plasmas. Cependant, cela ne signifie pas que celles-ci soient immédiatement transposables en milieu industriel. En effet, deux points importants doivent être satisfaits pour effectuer un transfert technologique :

- les coûts énergétiques de traitement doivent correspondre à des coûts d'exploitation acceptables ;
- les sous-produits de la conversion doivent être parfaitement quantifiés, non toxiques ou traités par des procédés complémentaires.

Dans la partie qui suit, nous allons nous intéresser au coût énergétique des dispositifs utilisés, même si cela n'est pas l'objectif de notre étude.

III.3.4. Coût énergétique du traitement

D'une manière générale, l'énergie électrique consommée (W) en kWh est donnée par la relation suivante :

$$W(kWh) = P \times \Delta t$$

P : Puissance du générateur : (kW)

Δt : Temps de traitement (h)

Le coût énergétique est calculé à 10 min de traitement, quand le régime permanent est atteint au niveau de la décharge. Le prix du kWh dans les industries classées comme gros consommateurs d'énergie au Cameroun est de 0.115 € (75 FCFA) et en moyenne 0.14 € en France. Le tableau suivant nous chiffre sur le coût énergétique des dispositifs utilisés.

Tableau III-10: Coût énergétiques de traitement dans les réacteurs utilisés.

Réacteurs	Efficacité énergétique (mol/J)	Efficacité énergétique (g/kWh)	Energie consommée (kWh)	Coût énergétique au Cameroun(€)	Coût énergétique en France (€)
première génération	$7.02.10^{-9}$	2.53	0.016	0.0018	0.0022
Circulation	$2.88.10^{-9}$	1.04	0.016	0.0018	0.0022

Dans le cas de rejet dans un réseau d'assainissement collectif muni d'une station d'épuration, lorsque le flux journalier maximal apporté par l'effluent est susceptible de dépasser 45 kg/j de DCO, au bout de 10 min du traitement par plasma, l'efficacité énergétique (g/kWh) et le coût de traitement dans les deux réacteurs étudiés sont donnés dans le tableau suivant.

Tableau III-11: Coût énergétique d'un flux de DCO égale à 45kg par jour

Réacteurs	Efficacité énergétique (g/kWh)	Energie consommée (kWh)	Coût énergétique au Cameroun (€)	Coût énergétique en France (€)
Première génération	17786.5	112.48	12.65	15.46
Circulation	43269.23	665.68	74.88	91.53

En comparant ces résultats, on constate que le coût énergétique du traitement dans le réacteur en circulation est sensiblement six fois plus important que dans le réacteur batch première génération. Cette différence peut s'expliquer par l'écart important entre l'efficacité énergétique des deux réacteurs étudiés.

Par ailleurs, l'installation du dispositif première génération à grand échelle en sortie d'usine avant la liaison à une station d'épuration collective est souhaitable, non seulement à cause de sa facture énergétique peu onéreuse, mais aussi, la simplicité technologique des dispositifs plasma les rend compétitifs.

Conclusion

Ce chapitre nous a permis de caractériser le transfert de matière gaz/liquide dans le réacteur glidarc batch première génération et deuxième génération (circulation) afin de comparer leurs performances.

Cette étude a montré que, bien que l'efficacité de transfert gaz-liquide en ce qui concerne l'ozone et les oxydants totaux, soit plus importante dans le réacteur de la deuxième génération (circulation) et que l'efficacité de transfert de NO_x soit égale dans les deux réacteurs, l'efficacité énergétique en g_{phenol}/J est plus important dans le réacteur batch de première génération. Cela montre que le phénomène de transfert de matière seul n'explique pas la neutralisation du polluant. Le pH dans le réacteur pourrait être à l'origine de la différence observée. Enfin, nous avons observé que le réacteur en circulation est plus énergivore que le réacteur de la première génération. Cependant, l'installation du dispositif plasma première génération pour la dépollution des rejets est à encourager.

Bibliographie

- [1] B Benstaali, Boubert P., B.G. Chéron, A. Addou, J.L. Brisset, Density and rotation temperature measurements of NO[•] and [•]OH radicals produced by a gliding arc in humid air and their interaction with aqueous solutions, *Plasma Chem. Plasma Proc.* 22 (4) (2002) 553–571.
- [2] J.C. Charpentier, Mass-transfer rates in gas-liquide absorbers and reactors, *Advances In chemical engineering.* (1981).Vol. 11.Nancy, France: Academic Press. Inc 33.
- [3] D. Basmadjian, Mass Transfer and Separation Processes: Principles and Applications, *E CRC Press*, 2 (2011).Vol 2,512p, ISBN-13 : 978-1420051599.
- [4] D. Moussa, A. Doubla, Y. G. Kamgang, J.L. Brisset, Postdischarge Long Life Reactive Intermediates Involved in the Plasma Chemical Degradation of an Azoic Dye, *IEEE. Trans Plasma Sci.*,35, (2007), 444-453.
- [5] J. Mack, R. James, R. Bolton, *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, 1999, 128 : 1-13.
- [6] A.J. Sweeney and Y.A. Liu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, (2001), 40 :2618-2627.
- [7] K. Marouf-Khelifa, F. Abdelmalek, A. Khelifa, M. Belhadj, A. Addou, J.L. Brisset, reduction of nitrite by sulfamic acid and sodium azide from aqueous solutions treated by gliding arc discharge, *Separation and Purification Technology*, 50, (2006), 373–379.
- [8] S. Nzali, *Application des plasmas non thermiques à la dépollution des eaux résiduaires : cas de quelques rejets de la zone industrielle de yaoundé*, thèse de doctorat/Ph.D, Université de Yaoundé 1, (2012) pp. 194
- [9] J.L Brisset , D. Moussa, A Doubla, E.Hniatuc, B.Hniatuc G K Youbi, JM Herry, M. Naïtali, and MNB Fontaine, *Ind. Eng.Chem.Res.*, 2008, 47 :5761-5781.
- [10] J. Dzenkel, J. Theurich, DW Bahnemann, *Environ.Sci.Technol.*(1999) 33 (2) :294-300.
- [11] D. Vione, V. Maurino, C.Minero, E.Pelizzeti, *Chemosphere* (2001) 45 : 903-910.
- [12] C. Noers, EY Kenig, A. Gorak, *Chemical Engineering and Processing* (2003) 42: 157 178.

- [13] H. H. Kim, G. Prieto, K. Takashima, S. Katsura, A. Mizuno, *Journal of Electrostatics*, (2002) 55(1) :25-41
- [14] L. Peri, D. Pietraforte, G. Scorza, A. Napolitano, V. Fogliano, M. Minetti, *Free Radical Biology & Medicine* 39 (2005) 668 – 681

Chapitre IV

Etude numérique de la conversion du phénol



Chapitre IV : Étude numérique de la conversion du phénol

Dans cette seconde partie, une simulation numérique couplant un modèle simplifié décrivant le transfert de matière à l'interface gaz-liquide et un modèle cinétique avec les principales réactions en phase liquide et gazeuse est proposé. L'objectif principal de cette modélisation est de confirmer ou infirmer les mécanismes de dégradation proposés pour l'élimination du phénol. De plus, elle permet de donner une estimation de la concentration des espèces à longue durée de vie quantifiées dans la phase liquide, mais aussi de voir quelles sont les espèces qui interviennent majoritairement dans l'élimination du polluant utilisé.

Le Module « Chemical Engineering » du logiciel de simulation *COMSOL multiphysics 5.1* a été utilisé pour cette simulation.

IV.1 Généralité sur le phénomène de transfert de matière

Le transfert de matière d'un composé présent dans la phase gazeuse vers une phase liquide est qualifié d'opération d'absorption gaz-liquide et peut être, soit simplement physique, basé sur la solubilité du composé dans la phase liquide, soit favorisé par la présence d'une réaction chimique entre le gaz dissous et l'un des constituants de la phase liquide, ce qui a pour effet d'augmenter la quantité de matière transférée.

Le transfert de matière est régi par deux processus : le transfert par diffusion (dû à la présence d'un gradient de concentration) et le transport convectif (induit par l'écoulement d'un fluide).

Pour mieux appréhender le phénomène de transfert de matière à l'interface plasma-liquide, la compréhension des phénomènes de diffusion des espèces dans un milieu est nécessaire.

IV.1.1 Loi de Henry

Soit une espèce A présente dans le gaz en interaction avec une solution aqueuse. Le liquide réagit avec une partie des molécules A jusqu'à l'établissement de l'équilibre (réaction 1):



L'équilibre est atteint lorsque les potentiels chimiques de la même espèce A en milieu gazeux μ_G et en milieu liquide μ_L sont égaux (Eq.1):

$$\mu_{A,G} = \mu_{A,L} \quad (Eq.1)$$

En tenant compte des définitions de μ_G et μ_L , nous avons alors (Eq.2):

$$\mu_G^\circ + RT \ln P = \mu_L^\circ + RT \ln C \gamma \quad (Eq.2)$$

μ_G° et μ_L° étant les potentiels chimiques normaux dans l'état standard de l'espèce A en milieu gazeux (1atm, 298 K) et en solution infiniment diluée, γ le coefficient d'activité de l'espèce A en solution, C sa concentration, et P sa pression partielle dans la phase gazeuse. La constante de Henry K_H pour l'espèce A résultant de l'expression (2) est donnée par :

$$K_H = \frac{C \gamma}{P} = \exp\left(\frac{\mu_G^\circ - \mu_L^\circ}{RT}\right) \quad (Eq.3)$$

En considérant que la solution A est idéale ($\gamma = 1$), pour une température donnée, la concentration de l'espèce A dans le liquide est proportionnelle à sa pression partielle dans la phase gazeuse à l'équilibre thermodynamique.

IV.1.2.Modèle de transfert

Pour d'écrire le transfert d'un composé gazeux à l'interface gaz-liquide, plusieurs théories ont été développées [1].

IV.1.2.1 Théorie de la pénétration développée par Higbie (1935).

Cette théorie repose sur l'hypothèse que des éléments de liquide situés à l'interface gaz/liquide sont remplacés périodiquement par des éléments venus de l'intérieur du liquide.

Ce modèle met en évidence les hypothèses selon lesquelles :

- L'équilibre est réalisé à l'interface,
- Le cœur de la phase liquide est parfaitement mélangé, ce qui induit donc que tous les éléments du liquide ont le même temps de contact à l'interface gaz/liquide,
- Le temps de contact est court. Dans ces conditions le régime permanent n'a pas le temps de s'établir.

IV.1.2.2 Modèle de renouvellement de surface proposé par Danckwerts (1951).

Dans la théorie de Higbie, il est difficile d'admettre que tous les éléments de surface sont exposés pendant le même temps de contact, compte tenu du caractère aléatoire du mouvement turbulent. Aussi, Danckwerts propose un modèle basé sur le renouvellement de l'interface par des paquets de fluide issus du sein du fluide.

IV.1.2.3 Modèle du film

C'est le modèle le plus ancien pour décrire le transfert de matière d'un composé de la phase gaz vers la phase liquide, développé premièrement par Whitman (1923). L'originalité de ce modèle est l'étude de l'écoulement d'un fluide turbulent autour d'une surface solide. A la surface du solide, la vitesse devient nulle tandis qu'il se développe une couche (ou film) visqueuse à l'intérieur du fluide adjacent à la surface. Dans ce film est localisée toute la résistance au transfert et le transfert de quantité de mouvement se fait par diffusion. Par analogie, pour le transfert de matière gaz/liquide, un film liquide (ou gazeux) est considéré d'épaisseur δ , le transport de l'espèce A dans le film se fait uniquement par diffusion moléculaire, sous l'influence d'un gradient de concentration. En dehors du film, il n'y a pas de gradient de concentration de l'espèce A comme l'indique la figure suivante.

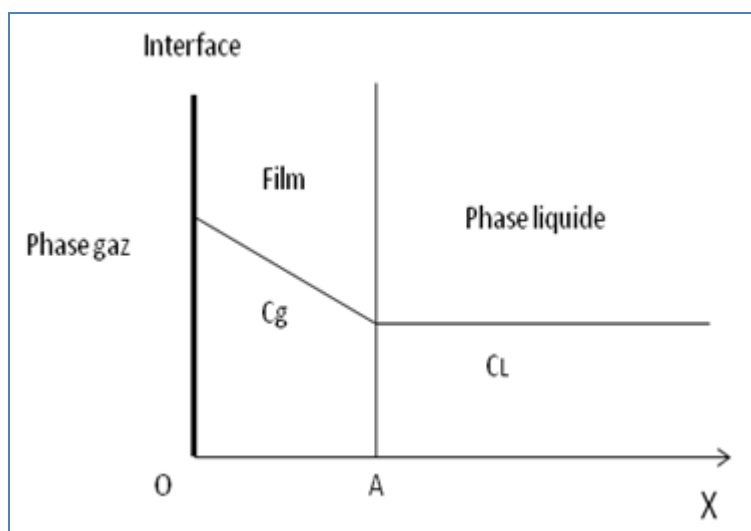


Figure IV.1 : Modèle du film

IV.1.2.4 Modèle de double film proposé par Lewis et Whitman (1924)

Ce modèle de transfert est applicable pour les systèmes diphasiques gaz/liquide ou liquide-liquide. Il est dérivé du modèle du film et s'applique aux deux fluides qui sont en contact l'un avec l'autre au niveau de l'interface. Dans le cas du système gaz/liquide, ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- Il existe entre les deux phases en contact une interface sans épaisseur physique,
- De chaque côté de l'interface se développe un film où le transport de A se fait par diffusion moléculaire,
- Chaque film est caractérisé par un coefficient de transfert, k_L du côté liquide et k_G du côté gazeux,

- A l'interface, les concentrations de l'espèce A sont à l'équilibre thermodynamique et suivent la loi de Henry,
- A l'extérieur des deux films, les concentrations sont constantes dans tout le volume liquide ou gazeux,
- Le transport à travers les deux films s'effectue en régime permanent.

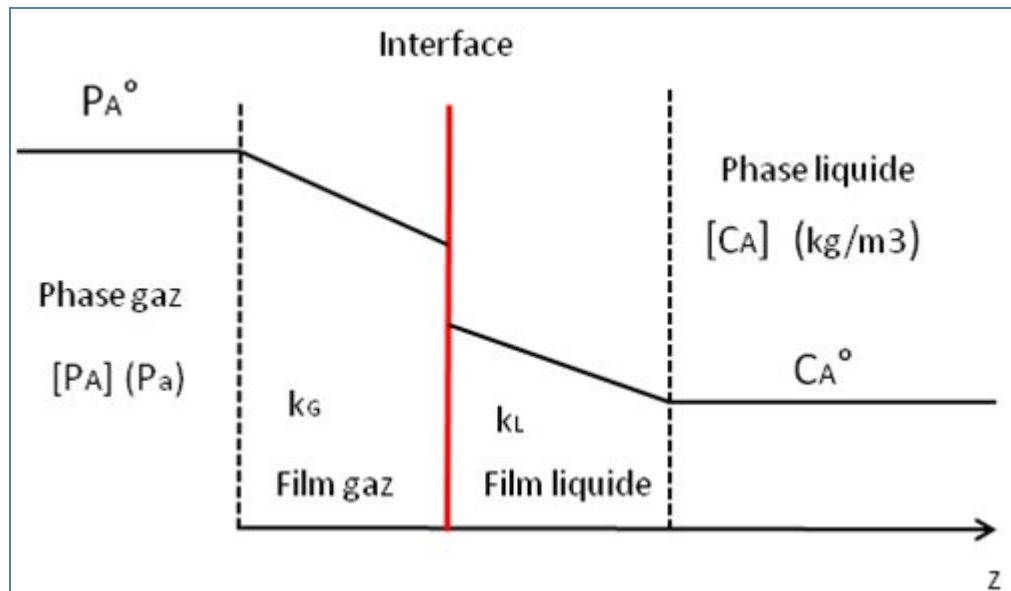


Figure V.2 Modèle de double film de Lewis et Withman

IV.1.3 Transfert de matière au sein d'une tranche de jet liquide

Le transfert de matière au sein d'une tranche de jet liquide est représenté par le modèle de film. L'originalité de ce modèle est l'étude de l'écoulement d'un fluide gaz autour de la surface de la tranche de jet d'eau. A la surface du liquide, la vitesse devient nulle tandis qu'il se développe une couche (ou film) visqueuse à l'intérieur du gaz adjacent à la surface. Dans ce film, est localisée toute la résistance au transfert. Le transport de l'espèce de la phase gaz dans le film se fait uniquement par diffusion moléculaire, sous l'influence d'un gradient de concentration. En dehors du film, il n'y a pas de gradient de concentration de l'espèce gaz.

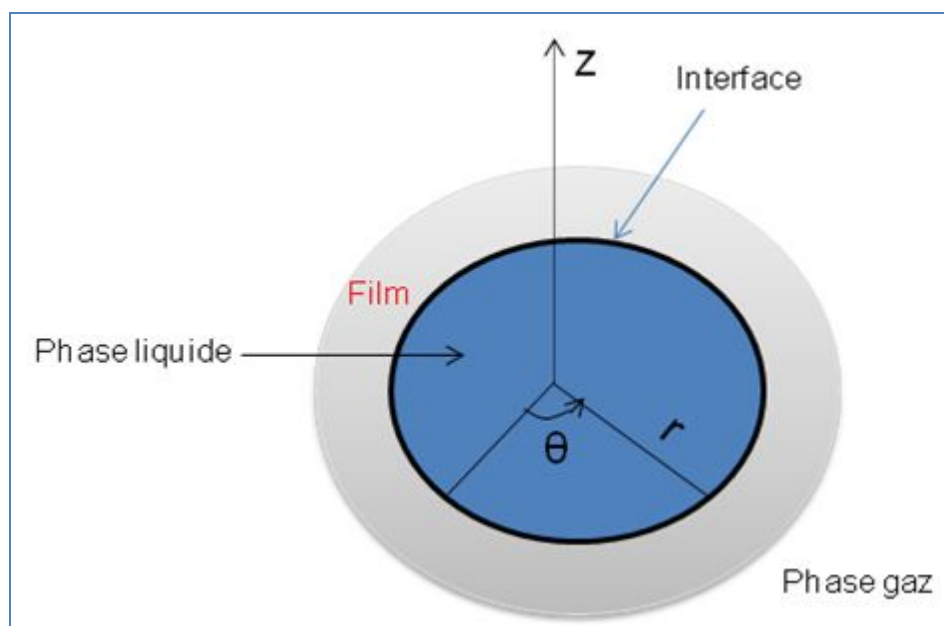


Figure IV-3: Représentation du transfert de matière au sein d'une tranche de Jet

IV.2 Description du modèle

Le logiciel de simulation *COMSOL multiphysics 5.1* a été utilisé dans la modélisation du procédé glidarc étudié, en utilisant le module « chemical engineering » qui permet de résoudre des équations de diffusion réaction dépendantes du temps. La modélisation du système étudié, le concept du cycle ainsi que les différentes hypothèses émises seront présentés dans cette partie.

IV.2.1 Modélisation du système étudié

Le réacteur utilisé permet de travailler en circulation, le système modélisé représente une tranche de jet d'eau de rayon R . Le modèle suit l'évolution de cette tranche lors de son passage dans le réacteur (Fig.IV-4). Lors du passage de la tranche dans le système, elle est soumise au flux des espèces à courte et longue durée de vie générées par la décharge.

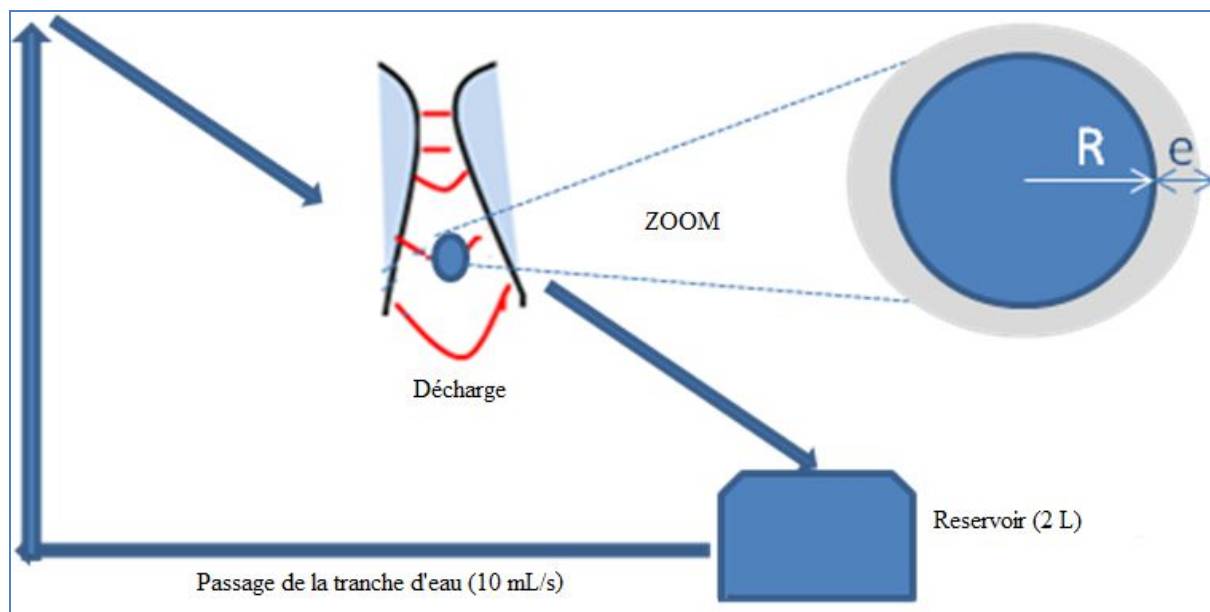


Figure IV-4 : Tranche de jet d'eau modélisée

R représente le rayon de la tranche d'eau et e l'épaisseur du film de gaz immobile autour de la tranche.

IV.2.2 Notion du cycle

Appelons ici cycle, le nombre de fois où la solution traverse tout le système, c'est-à-dire quitte le réservoir, passe dans la pompe, arrive au niveau de la décharge, puis revient au point initial dans le réservoir. Pour faciliter la simulation, nous supposons que la solution est parfaitement homogène à son passage dans le réservoir.

- La durée d'un cycle ($T_{1\text{cycle}}$) est donnée par :

$$T_{1\text{cycle}} = \frac{\text{Volume à traiter}}{\text{Débit de circulation}}$$

Dans le système étudié :

- Volume à traiter : 2 L
- Débit de circulation : 10 mL/s

- Le nombre de cycle (n_{cycle}) est donné par:

$$n_{cycle} = \frac{\text{Durée de traitement}}{\text{Durée d'un cycle}} \text{ soit } n_{cycle} = \frac{\text{Durée de traitement}}{T_{cycle}}$$

- La section de la buse de sortie de l'eau est donnée par :

$$S = \pi r^2 (cm^2)$$

- La vitesse de l'eau en sortie de la buse est calculée par :

$$v = \frac{\text{Débit de circulation}}{\text{Section}} (m/s)$$

- Le temps de séjour du jet de fluide (T_s) dans le plasma est donné par :

$$T_s = \frac{\text{Epaisseur de la zone plasma}}{\text{vitesse de la sortie d'eau}} \text{ soit } T_s = \frac{e_p}{v} (s)$$

IV.2.3 Détermination du diamètre de du jet

Le diamètre du jet d'eau a été déterminé à partir d'une photographie du jet (figure IV-5). Le diamètre est mesuré en utilisant le logiciel PowerPoint. Une portion de l'électrode (L) a été préalablement mesurée afin de permettre la détermination de l'échelle sur PowerPoint. En appliquant la règle de trois, le diamètre du jet est donc déterminé.

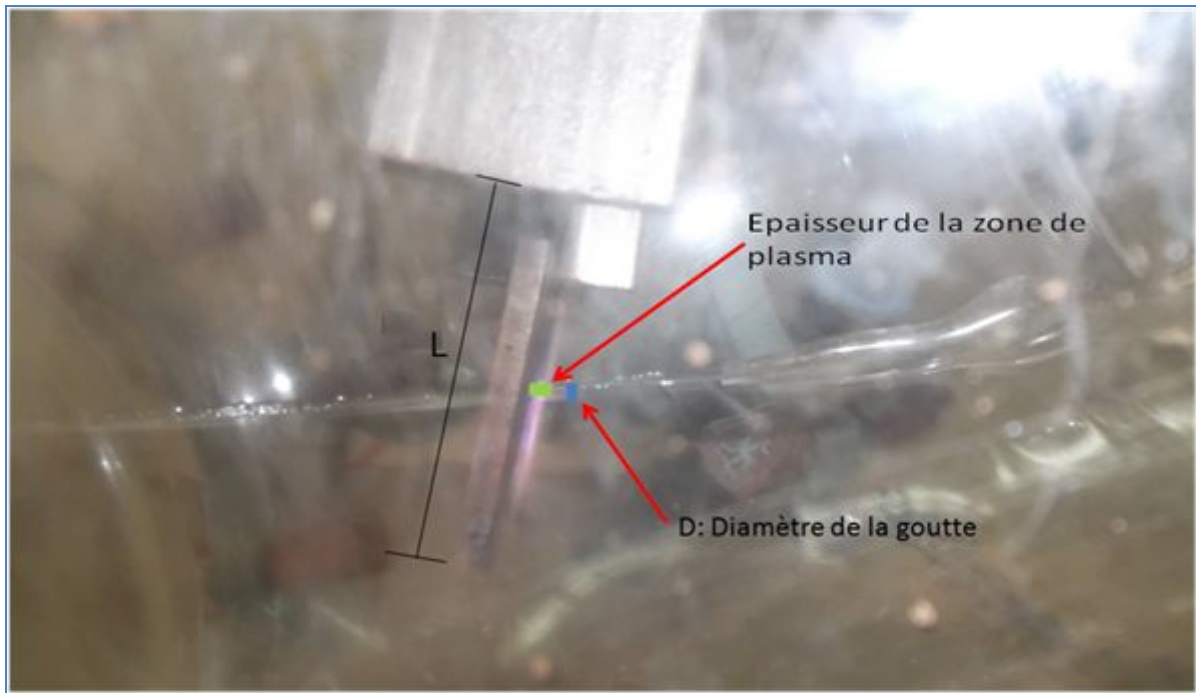


Figure IV-5 : Détermination du diamètre de la tranche d'eau

La figure IV-3 permet de déterminer le diamètre du jet (0.3 cm) en connaissant L, d'où le rayon vaut 0.15 cm. Epaisseur de la zone du plasma vaut : $e_p = 0.147 \text{ cm}$

IV.2.4 Géométrie étudiée

Le modèle géométrique 1D a été utilisé pour étudier le transfert des espèces réactives dans le système.

Le schéma ci-après représente la géométrie utilisée pour la modélisation.

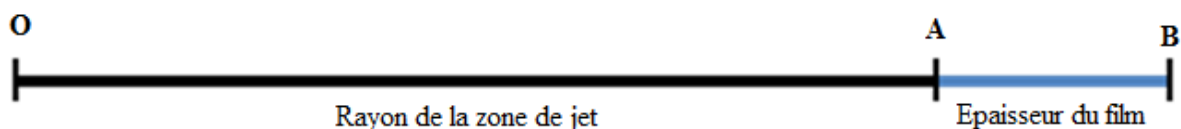


Figure IV- 6: Section du jet d'eau étudié

Cette géométrie prend en comptes deux domaines :

- La zone liquide égale au rayon de la tranche de jet (OA)
- La zone gazeuse égale à l'épaisseur du film de gaz (AB)

Le modèle utilisé à pour objectif le suivi du passage du jet dans le système étudié. Afin de simplifier le modèle, la géométrie 1D a été utilisée, ce qui revient à supposer que dans la tranche, tous les agrégats élémentaires de fluide progressent avec la même vitesse et qu'il n'y a pas d'échange de matière entre les différentes tranches. Nous estimons que le phénomène de transfert de matière dans ce système au cours d'un cycle se fasse suivant trois étapes.

- Etape 1 : Cette étape est le passage du jet dans la zone de décharge, pendant laquelle, il est exposé aux flux des radicaux $\cdot OH$, des NO_x et l'ozone. La durée de cette étape est déterminée par :

$$T_s = \frac{e_p}{v} (s) \text{ or } v = \frac{D}{S}, \quad S = \pi r^2, \text{ avec } r = 0.15 \text{ cm, la section vaut: } s = 0.07 \text{ cm}^2.$$

Avec le débit de la circulation du polluant qui vaut $D = 10 \text{ mL/s}$, la vitesse de la sortie de l'eau est: $v = 142.8 \text{ cm/s}$. La durée de cette étape vaut donc

$$T_s = 9.99 \cdot 10^{-4} \text{ soit } T_s = 1 \text{ ms}$$

- Etape 2 : C'est la suite de l'étape 1. Elle est caractérisée par le passage de la tranche d'eau dans le réacteur jusqu'à son arrivée dans le réservoir. Durant cette étape, seules les espèces à longue durée de vie (O_3 , NO_x) peuvent être transférées. Cette étape est supposée durer 2 secondes au vu de la vitesse du jet et la distance parcourue jusqu'au réservoir.
- Etape 3 : Cette étape est caractérisée par l'homogénéisation de la goutte d'eau dans le réservoir. Au cours de cette période, aucune espèce n'est transférée. La durée de cette étape est fixée arbitrairement à 100 secondes, qui est un temps suffisant pour que les concentrations s'homogénéisent.

L'équation de la diffusion-convection (Eq.4) a été résolue dans les domaines gaz et liquide à l'aide de logiciel *Comsol multiphysics 5.1* pour caractériser le transfert de matière.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} - D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial X^2} + U \frac{\partial C_i}{\partial X} = R_i \quad (\text{Eq. 4})$$

Où : C_i concentration de l'espèce i (mol/m^3),

D_i est le coefficient de diffusion de l'espèce i dans chaque domaine ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

U : vitesse du fluide (m.s^{-1})

R : terme source représentant la réaction chimique

Dans les deux intervalles étudiés, le transfert ne se fait que par diffusion, donc convection nulle ($U=0$) et l'équation 4 devient :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} - D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial X^2} = R_i \quad (\text{Eq. 5})$$

Les coefficients de diffusion moléculaires en gaz et en liquide sont respectivement $10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et $10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

IV.2.5 Condition limite à l'interface gaz-liquide

Au niveau du point A (Fig.IV-6), à l'interface gaz-liquide coté liquide, nous avons imposé le flux de matière sortant, calculé par la loi de Fick, donnée par l'équation 6.

$$\frac{\phi}{S} = -D_{\text{gaz}} \times \text{grad}(C_i^{\text{gaz}}) [\text{int erface gaz - liquide}] \quad (\text{Eq.6})$$

A l'interface côté gazeux (point A coté gaz), nous avons considéré que les concentrations dans les deux phases sont en équilibre thermodynamique. Cet équilibre est traduit par la loi de Henry :

$$C_{\text{gaz}} = \frac{C_{\text{liq}}}{H_e} \quad (\text{Eq. 7})$$

Avec : C_{gaz} et C_{liq} les concentrations respectives en mol.m^{-3} des solutés dans la phase gaz et liquide, H_e représente la constante de Henry.

Au niveau du point B, extrémité de l'épaisseur e , les valeurs des espèces gazeuses obtenues expérimentalement sont imposées. Les valeurs utilisées sont représentées dans le tableau suivant.

Tableau IV-1: Concentrations des espèces générées par la décharge

Espèces	O ₃	•NO ₂	•OH
Concentrations (mol.m^{-3})	0.00082	0.025	0.00099

La concentration de radical hydroxyle (0.00099 mol/m^3) déterminée dans les travaux de Iyasou [2] a été utilisée.

IV.3 Détermination de l'épaisseur du film

L'épaisseur e du film est déterminée en faisant l'étude de stripping simple sur un polluant très soluble, le phénol, et un polluant peu soluble, le benzène. Le phénol est choisi car c'est un composé très soluble avec une constante de Henry élevée, ($H_e=70000$) difficilement entraîné par la phase gazeuse, tandis que le benzène est peu soluble, volatile, avec une constante de Henry faible ($H_e=4.4$), facilement entraîné par la phase gazeuse.

La démarche va donc consister à faire varier l'épaisseur du film et à comparer les résultats numériques obtenus sur le taux d'élimination par stripping du phénol et du benzène aux

résultats expérimentaux obtenus. L'épaisseur qui donne les taux d'élimination numérique les plus proches de l'expérimental sera donc retenue comme l'épaisseur du film.

Les solutions de benzène (1 mmol/L) et du phénol (1 mmol/L) ont été traitées par stripping sans allumer la décharge pendant 5 min et 90 min respectivement dans des conditions identiques aux expériences (débit gazeux fixé à 800 L/h et débit de recirculation de la solution liquide de 10 ml/s). Les solutions traitées ont été analysées par UV-visible et par HPLC. Le spectre et le chromatogramme des échantillons traités sont donnés par les figures suivantes.

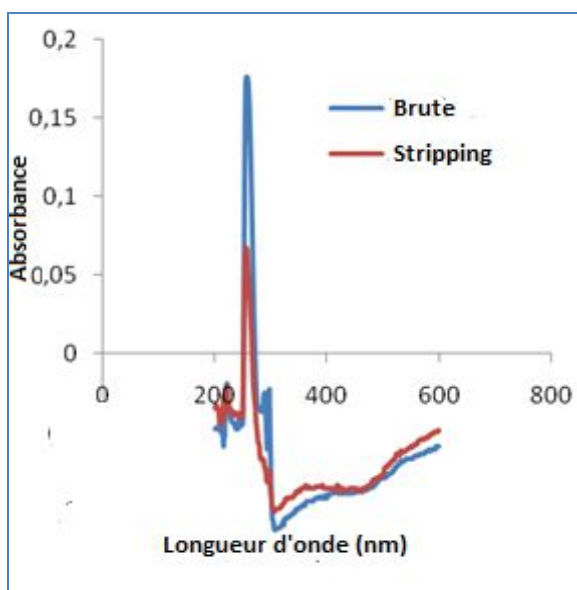


Figure IV-7: Spectre UV du Benzène

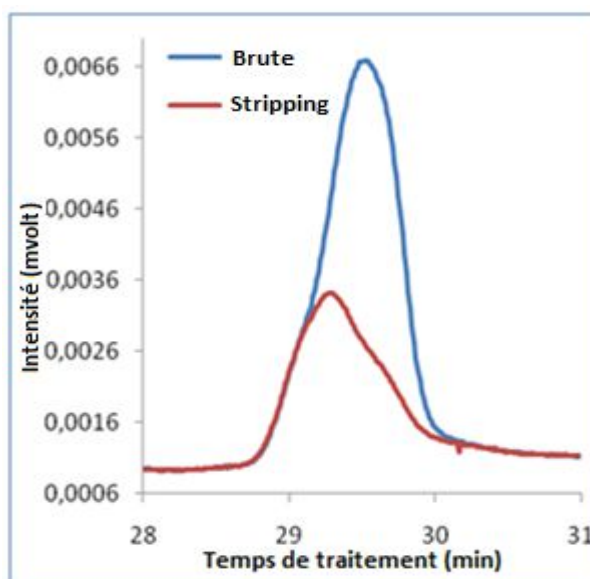


Figure IV-8 : Chromatogramme du benzène

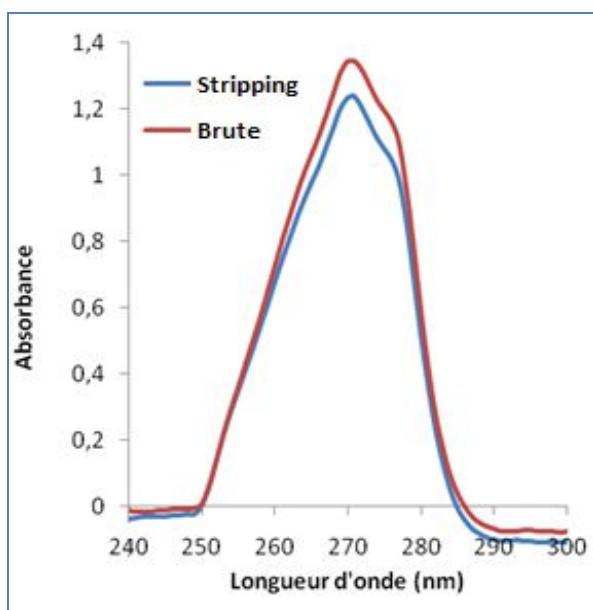


Figure IV-9: Spectre UV du phénol

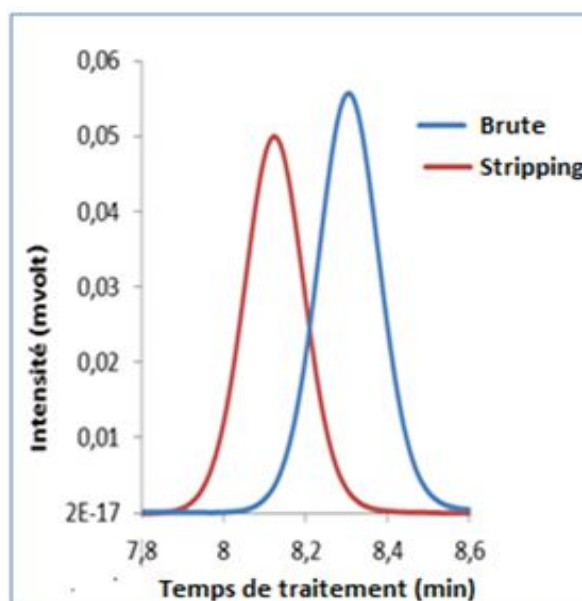


Figure IV- 10 : Chromatogramme du phénol

Ces figures montrent que les spectres et les chromatogrammes des solutions traitées diminuent après le stripping. Les solutions du phénol et du benzène sont donc entraînées par le flux gazeux auquel elles sont exposées. Les taux d'élimination par stripping du phénol et benzène sont donnés dans le tableau suivant.

Tableau IV-2 : Stripping des solutions traitées

	Phénol	Benzène
UV-visible (%)	10.8	55,70
HPLC (%)	11.9	56.74

Il ressort de ce tableau que les résultats obtenus en HPLC et en UV-visible sont sensiblement identiques. Logiquement le benzène est beaucoup plus strippé que le phénol. En effet, le phénol est un composé très soluble avec une constante de Henry élevée ($H_e=70000$) donc difficilement strippé que le benzène qui est peu soluble, ayant une constante de Henry faible ($H_e=4.4$).

Les paramètres de la simulation pour un volume de la solution traitée de 2L sont donnés dans le tableau suivant.

Tableau IV-3 : Paramètres de la simulation

Composés	Temps de traitement (min)	Nombre de cycle
Phénol	90	27
Benzène	5	2

Avec ces paramètres, nous avons fait varier l'épaisseur du film jusqu'à obtenir un pourcentage d'élimination en stripping proche de celui obtenu par la manipulation.

La courbe de l'évolution du taux de stripping par rapport aux épaisseurs du film est représentée par la figure suivante.

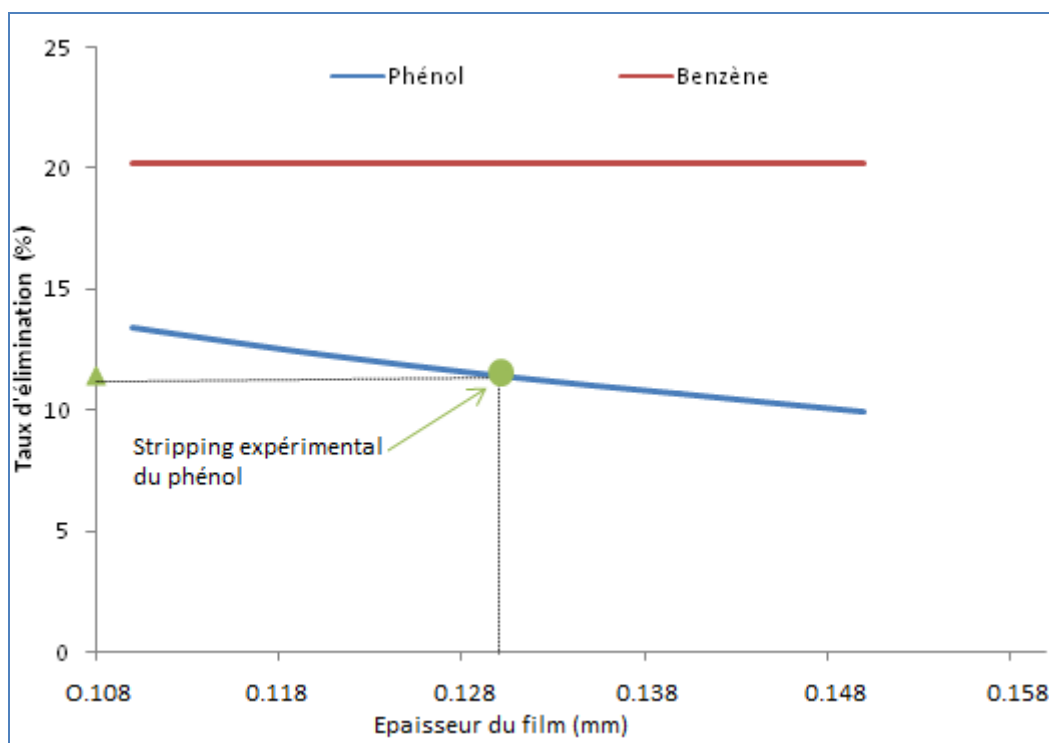


Figure IV-11 : Taux d'élimination en stripping par rapport aux épaisseurs du film

Il découle de cette figure que le taux d'élimination du phénol strippé décroît par rapport à l'épaisseur du film. En revanche, l'épaisseur du film n'a quasiment pas d'influence sur l'élimination du benzène. Ce qui prouve que l'étape limitante du transfert de matière est différente selon la nature du composé étudié.

En effet, le phénol est un composé très soluble dans la phase liquide, avec une constante de Henry élevée, ce qui signifie que toute résistance au transfert de matière est localisée dans la zone gazeuse. C'est la diffusion à travers la zone gazeuse qui contrôle le transfert de matière, par conséquent, la diminution de l'épaisseur de la zone implique l'augmentation du transfert de matière. En revanche, le benzène est un composé peu soluble dans la phase liquide, ce qui se traduit par sa faible constante de Henry, ainsi, toute résistance au transfert de matière est localisée dans la zone liquide. C'est donc la diffusion à travers la zone liquide qui contrôle le transfert de matière. Les épaisseurs testées ($0.11 \text{ mm} \leq e \leq 0.15 \text{ mm}$) impliquent l'invariabilité du transfert de matière.

Cette figure montre en outre que pour une épaisseur $e = 0.13 \text{ mm}$, l'élimination du phénol par le modèle est de 11.44%, sensiblement égal aux résultats expérimentaux. L'épaisseur du film $e = 0.13 \text{ mm}$ est donc retenue pour notre modèle. En revanche, pour cette même épaisseur, le taux d'élimination du benzène est de 20.21%, égal à la moitié du taux expérimentalement

obtenu. La différence observée entre les valeurs expérimentales et numériques du stripping de benzène pourrait s'expliquer par le fait que la méthode de détermination du rayon de la tranche de jet par l'intégration sous PowerPoint de la photo du liquide peut engendrer des incertitudes sur la valeur réelle du rayon du jet, ce qui a d'effet sur la valeur numérique de stripping de benzène. En outre, certains phénomènes physiques tels que la turbulence de la phase liquide difficile à mettre en évidence dans le modèle pourrait également influencer la valeur numérique du stripping du benzène.

Les paramètres retenus pour la modélisation sous *COMSOL multiphysics 5.1* sont donnés dans le tableau IV-4.

Tableau IV-4: Paramètres de la modélisation

Rayon du jet (mm)	Epaisseur du film (mm)	Temps de transfert (s)
1.5	0.13	2

IV.4 Modèle cinétique

Ce modèle cinétique simplifié proposé donne les différentes réactions en phase liquide et gaz mises en jeu dans la simulation. La formation des espèces à longue durée de vie et le mécanisme de conversion du polluant ont donc été abordés.

Dans les décharges plasma, les espèces réactives dépendent de la nature du gaz plasmagène utilisé. Dans le système étudié, le gaz plasmagène est de l'air humide. Dans ce type de gaz, O_2 , N_2 et H_2O sont les principales molécules présentes. La puissance générée par la générateur va donc provoquer leurs ionisations et leurs excitations en molécules fortement réactives, principalement en $\cdot OH$, $\cdot NO_2$, O_3 , et N_2O_4 . Ces espèces se trouvant en phase gazeuse peuvent se transférer en phase liquide ou réagir entre elles ou avec la molécule de l'eau pour former d'autres espèces. Elles peuvent également réagir avec le polluant pour le neutraliser. Le tableau suivant présente les différentes réactions mises en jeu.

Tableau IV-5 : Différentes réactions mises en jeu dans la simulation

Equations de réaction	Constantes de vitesse	N°	Réf.
$\cdot\text{OH}^{(g)} \rightarrow \cdot\text{OH}^{(l)}$	He= 760	R1	[3]
$\cdot\text{NO}_2^{(g)} \rightarrow \cdot\text{NO}_2^{(l)}$	He=0.3	R2	[3]
$\cdot\text{NO}_2^{(g)} + \cdot\text{NO}_2^{(g)} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4^{(g)}$	k= 6.02.10 ⁶	R3	[4]
$\text{N}_2\text{O}_4^{(g)} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4^{(l)}$	He=36	R4	[3]
$\text{O}_3^{(g)} \rightarrow \text{O}_3^{(l)}$	He=0.3	R5	[3]
$\cdot\text{OH}^{(l)} + \cdot\text{OH}^{(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2^{(l)}$	k=10 ⁻⁷	R6	[5;6]
$\text{N}_2\text{O}_4^{(l)} \rightarrow \cdot\text{NO}_2^{(l)} + \cdot\text{NO}_2^{(l)}$	k=7.10 ³	R7	[6]
$2\cdot\text{NO}_2^{(l)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^{- (l)} + \text{NO}_2^{- (l)} + 2\text{H}^+$	k=10 ⁵	R8	[7]
$\text{NO}_2^{- (l)} + \cdot\text{OH}^{(l)} \rightarrow \cdot\text{NO}_2^{(l)} + \text{OH}^-$	k=10 ⁷	R9	[6;8]
$\text{NO}_2^{- (l)} + \text{O}_3^{(l)} \rightarrow \text{NO}_3^{- (l)} + \text{O}_2$	k=5.8.10 ²	R10	[6;8]
$\cdot\text{NO}_2^{(l)} + \cdot\text{OH}^{(l)} \rightarrow \text{HOONO}^{(l)}$	k=1.2.10 ⁷	R11	[9]
$\text{HOONO}^{(l)} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}^{+ (l)}$	k=1.2.10 ⁷	R12	[10]
$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}^{(l)} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{O}^{(g)}$	He=70.644	R13	[3]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}^{(l)} + \text{OH}^{\text{rad}} \rightarrow \text{prodOH}$	k=10 ⁷ (m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	R14	[11]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}^{(l)} + \cdot\text{NO}_2 \rightarrow 4 \text{ nitrophénol}$	k=10 ⁶ (m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	R15	[12]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}^{(l)} + \cdot\text{NO}_2 \rightarrow 2 \text{ nitrophénol}$	k=2.10 ⁶ (m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	R16	[12]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}^{(l)} + \text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{pz}$	k=1.7.10 ² (m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	R17	[13]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}^{(l)} + \text{O}_3 \rightarrow \text{prodO}_3$	k=10 ³ (m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	R18	[14]

Ce tableau regroupe toutes les réactions mises en jeu lors de cette simulation avec les constantes de vitesse et aussi les constantes de Henry en SU (sans unité).

prodOH, prodO₃ et Prod_z sont respectivement les produits de réaction de phénol avec $\cdot\text{OH}$, O₃ et N₂O₄

D'après le modèle cinétique proposé, $\cdot\text{OH}$ formé dans la phase plasmagène grâce à la présence de l'eau dans le gaz utilisé se dissout en phase liquide selon la réaction 1 avec la constante de Henry de 760. Une fois dans la phase liquide, les $\cdot\text{OH}$ vont soit attaquer la

molécule du phénol (R14), soit, se recombinaient pour former de l'eau oxygénée suivant la réaction 6. Cependant, son contact avec les nitrites formés par la réaction 8 peut également produire les $\cdot NO_2$ en solution. Dans cette simulation, nous avons assimilé la valeur de NO_x (NO et $\cdot NO_2$) à celle de $\cdot NO_2$ car dans les travaux antérieurs [3], les auteurs ont prouvé que le gaz étant humidifié, NO n'est pas stable et s'oxyde rapidement en $\cdot NO_2$. Ces radicaux se trouvant dans la phase gazeuse peuvent se dimériser pour former $N_2O_4^{(g)}$ (R3). Ce dernier, une fois absorbé, va se dissocier pour former $\cdot NO_2$ en solution (R7) ou réagir avec le phénol pour donner du produit (pZ) par la réaction 17. $\cdot NO_2$ réagissent soit avec la molécule de l'eau pour donner les nitrites et nitrates (R8), soit attaquer la molécule du phénol pour former 4-nitrophénol (R15) ou 2-nitrophénol (R16). Ils peuvent aussi se combiner avec $\cdot OH$ en solution pour former $HOONO$ (R11). $HOONO$ peut se dissocier en nitrate et ion hydronium (R12). En outre, l'ozone formée dans la phase gazeuse peut se transférer en phase liquide (R5) et participer aux réactions. Elle peut réagir avec la molécule du phénol suivant la réaction 15, ou réagir avec les nitrites pour former de l'oxygène et des nitrates (R10).

Le profil de la concentration de N_2O_4 et du phénol (stripping sans décharge) de part et d'autre de l'interface est représenté par la figure.

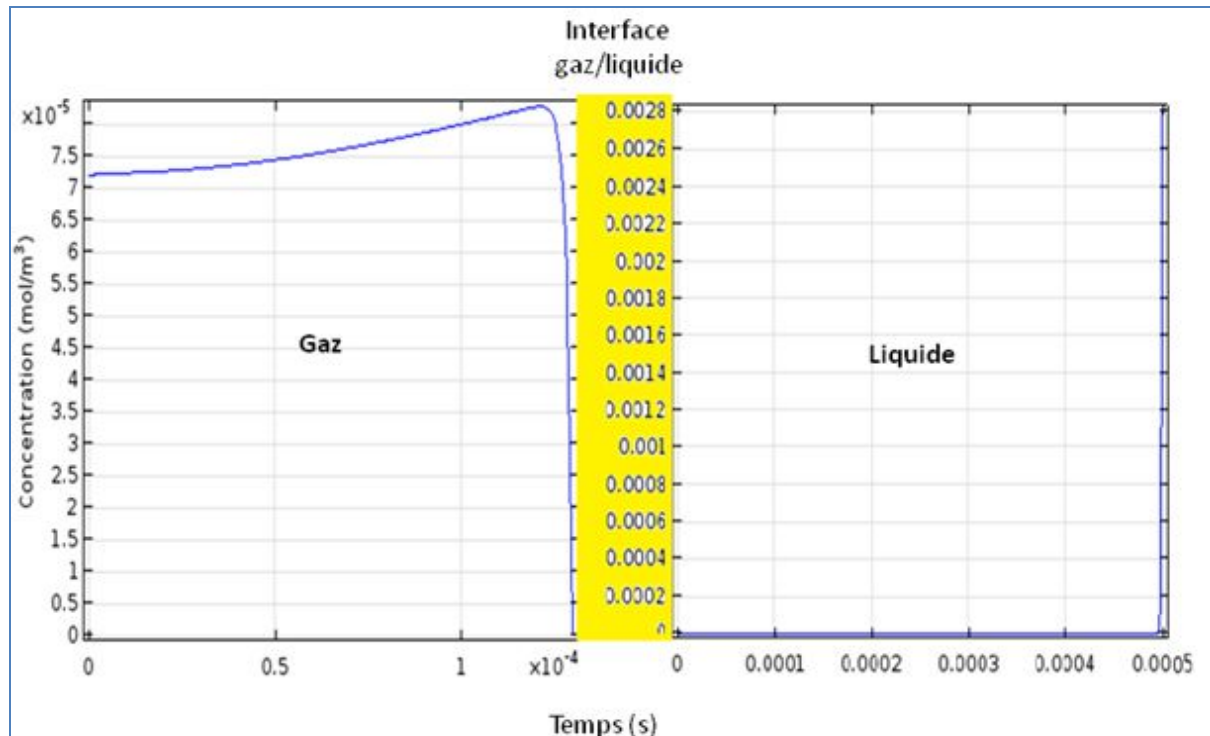


Figure IV-12 : Profil de concentration de N_2O_4 dans l'eau exposée au plasma de part et d'autre de l'interface (60mn)

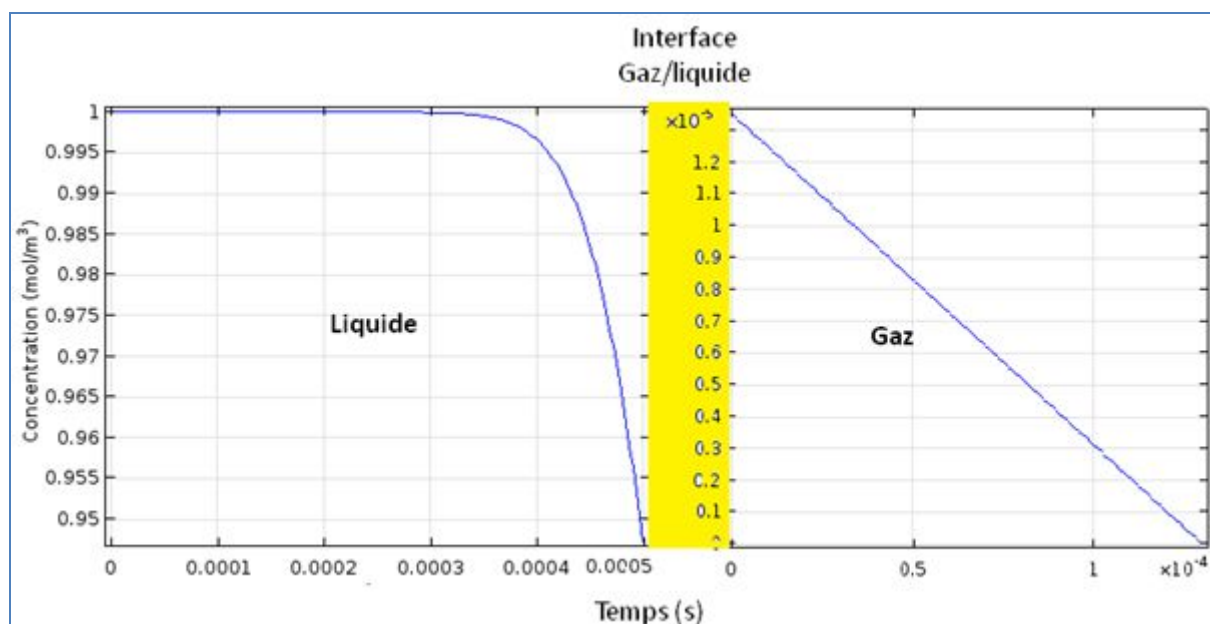


Figure IV-13: Profil de concentration de stripping sans décharge du phénol de part et d'autre de l'interface (90 min)

Les profils de concentrations de N_2O_4 dans le gaz et liquide présentent des allures paraboliques. Ce qui signifie qu'il y a transfert de cette espèce du gaz au liquide. Dans le liquide par contre, cette allure explique la consommation de N_2O_4 et cette consommation évolue par rapport au temps de traitement.

Pour le stripping du phénol sans décharge, la concentration dans la phase liquide présente également une allure parabolique, synonyme de la diminution de celle-ci et son transfert vers le gaz. Dans la phase gazeuse cependant, le profil de la concentration du phénol évolue d'une manière linéaire, justifiant l'absence de consommation de ce dernier dans la phase gaz.

IV.5 Modélisation du transfert des espèces stables gazeuses générées par la décharge et comparaison avec les résultats expérimentaux

Dans cette partie, le modèle est utilisé pour calculer la concentration des espèces azotées dans l'eau distillée exposée au plasma. La comparaison de l'évolution de la concentration de ces espèces azotées par le modèle et expérience est représentée par la figure suivante.

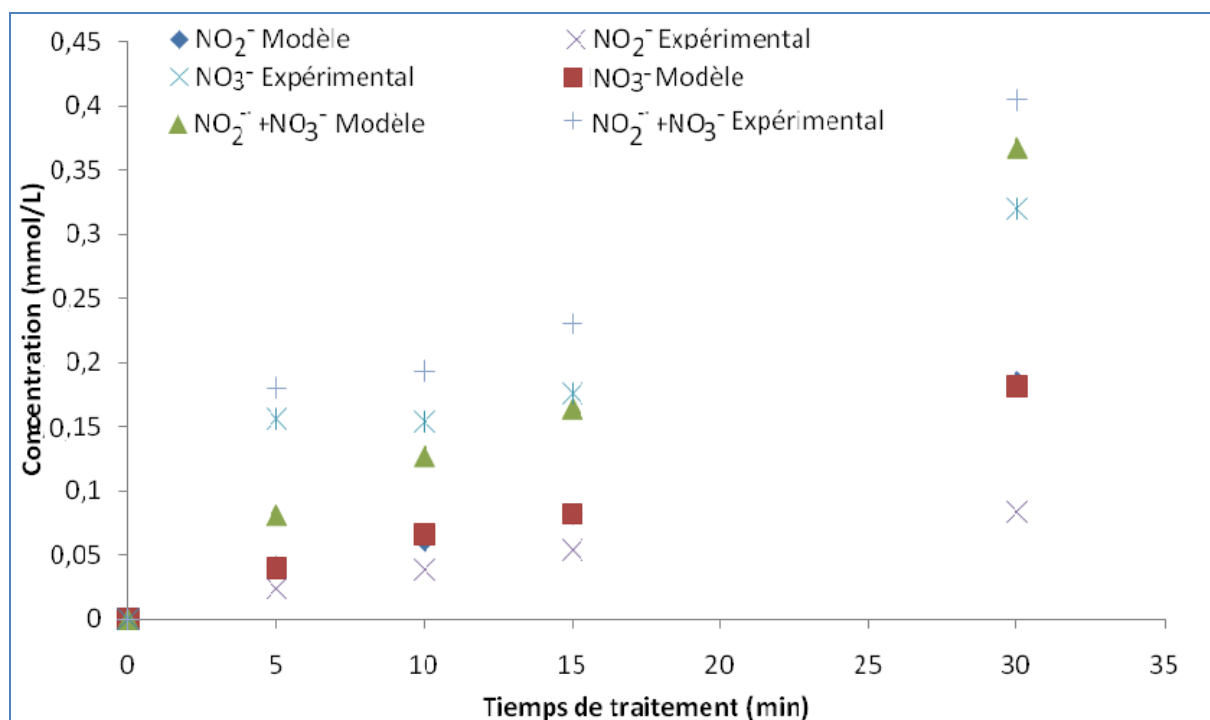


Figure IV-14: Comparaison des espèces azotées obtenues par Comsol et expérimentalement.

La concentration des espèces azotées évolue linéairement par rapport au temps dans le modèle. En revanche, expérimentalement, les concentrations en nitrates et nitrites observent une croissance rapide au début de traitement et tend à se stabiliser entre 5 et 10 min. Ce résultat pourrait être dû aux incertitudes sur les mesures expérimentales des nitrates et nitrites dans le liquide entre 5 et 10 min de traitement. Nous constatons ensuite que la concentration des nitrites et nitrates dans le modèle est quasiment identique pour tous les temps de traitement. Ce qui se justifie par le fait que dans les modèles, toutes les réactions d'oxydation de nitrite en nitrate ne sont pas mises en évidence.

Enfin, la somme de concentrations des nitrites et nitrates dans le modèle se rapproche à celle de l'expérience pour des temps supérieurs à 10 minutes. En effet, la somme des espèces azotées après 30 minutes est égale à 0.37 mmol/L dans le modèle et 0.4 mmol/L dans l'expérience. Ces résultats étant proches prouvent que le transfert des espèces azotées est bien représenté par le modèle.

IV.6 Modélisation de l'élimination du phénol et comparaison avec les résultats expérimentaux

Pour la modélisation de l'élimination du phénol, les espèces réactives générées par la décharge ont été mises en évidence. Les radicaux hydroxyles, l'ozone, N_2O_4 et $\cdot NO_2$ sont mis

en interaction avec le phénol. La figure v donne l'allure de l'élimination du phénol par le modèle.

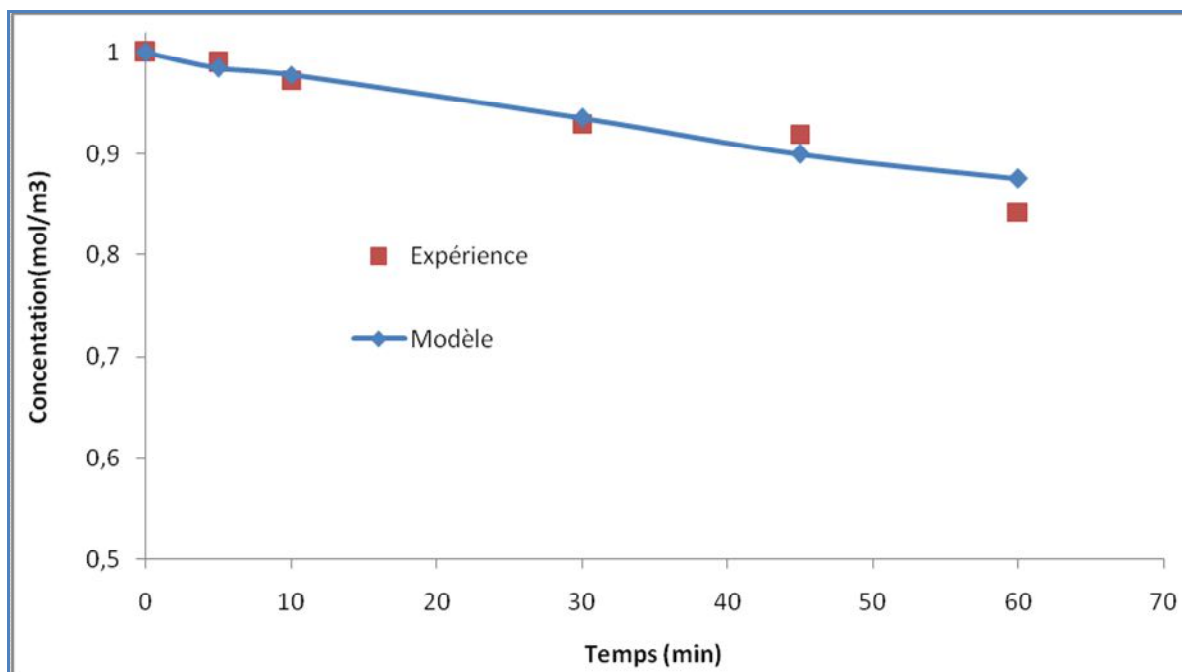


Figure IV-15: Comparaison de l'élimination du phénol par modèle et expérience

Il ressort de cette figure que le taux de conversion expérimental du phénol est sensiblement égal à celui de la simulation. Après une heure de traitement, 15,7% de conversion du phénol est obtenu expérimentalement contre 12,34% de conversion par le modèle. Cet écart entre le modèle et l'expérience pourrait s'expliquer par d'autres mécanismes de conversion du phénol par certaines espèces réactives créées par plasma dans la phase liquide, mais qui ne sont pas prises en compte dans le modèle. Il s'agirait des espèces telles que H_2O_2 , $HOONO$, N_2O_3 ...

Les résultats du modèle sont alors analysés pour déterminer le rôle de chaque espèce considérée dans l'élimination du phénol. $\cdot NO_2$, $\cdot OH$, O_3 et N_2O_4 sont des espèces mises en jeu. Rappelons que pour mieux réagir avec le phénol, trois facteurs méritent d'être mis en avant.

- La concentration dans la phase gazeuse doit être élevée
- La vitesse de réaction en phase liquide doit être élevée
- La solubilité élevée.

Le pourcentage d'élimination du phénol par les espèces mis en jeu, obtenu par le modèle, est représenté par la figure suivant.

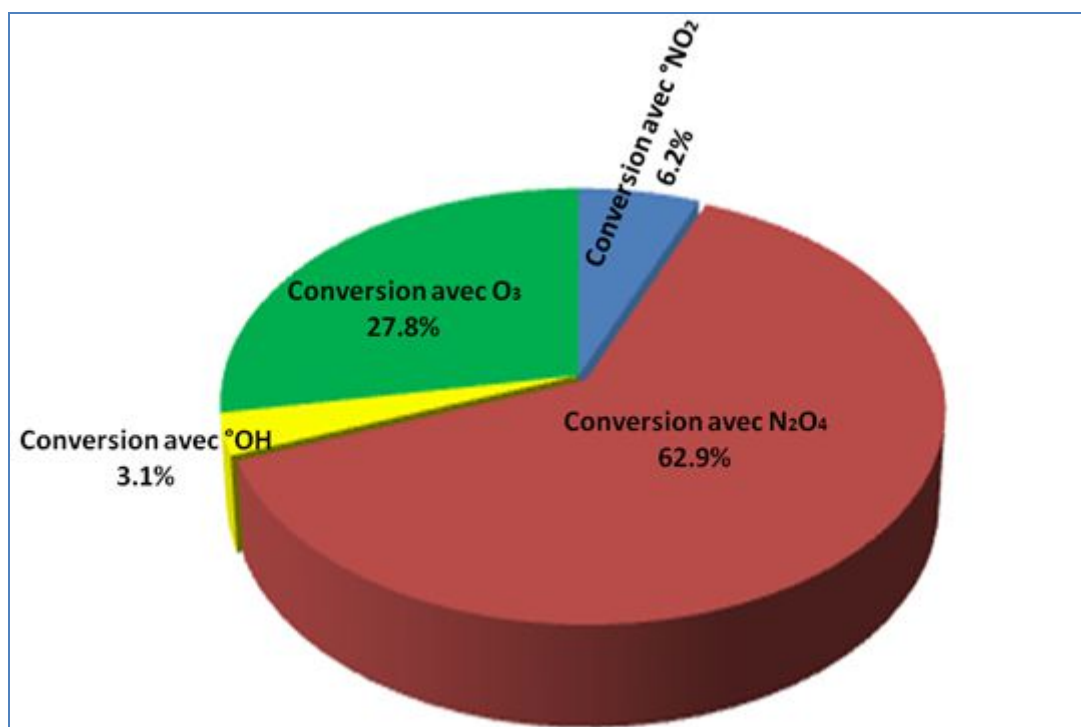


Figure IV-16: pourcentage de conversion du phénol par rapport aux espèces réactives utilisées dans le modèle

Il découle de cette figure que l'espèce qui a majoritairement contribué à l'élimination du phénol est le N_2O_4 suivie de l'ozone, NO_2 et enfin OH .

Cette figure montre que 3.1% de la conversion du phénol est fait par OH . Cette faible participation de OH peut être expliquée par (i) la faible concentration de cette espèce dans la phase gazeuse (0.001 mol/m^3), (ii) le faible temps de contact (1ms) de cette espèce avec la solution de phénol et (iii) ses réactions avec d'autres espèces en solution. En effet, dans le modèle, les radicaux OH sont en compétition avec les radicaux NO_2 pour la formation de $HOONO$ et ion NO_2^- pour donner $NO_2 + OH$ (R 9), avec une constante de vitesse respective de $1.2 \cdot 10^6$ et $10^7 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ces radicaux réagissent aussi entre eux pour former de l'eau oxygénée avec une constante de vitesse $5 \cdot 10^6 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Notons que les NO_2 ne proviennent pas tous de la réaction 9. Cependant les concentrations de $phOH$, H_2O_2 , $HOONO$, NO_2 et OH obtenues par le modèle après une heure de traitement sont respectivement 1.69 , $2.4 \cdot 10^{-4}$, $1.23 \cdot 10^{-4}$, $3.6 \cdot 10^{-5}$ et $2.4 \cdot 10^{-4} \text{ mmol/l}$. La concentration de $phOH$ étant très supérieure à celle de H_2O_2 , $HOONO$, NO_2 et OH , les réactions parasites pour la consommation de OH ne sont pas responsables de la faible participation de OH dans la

dégradation du phénol. $\cdot OH$ réagit en effet majoritairement avec le phénol. Le temps de contact entre $\cdot OH$ et le phénol serait donc à l'origine de la faible participation de ces radicaux dans l'élimination du phénol. Ce résultat montre en outre que l'élimination du phénol après 60 min par les radicaux $\cdot NO_2$ est 6.2% malgré la forte concentration de cette espèce dans la phase gazeuse. Il est intéressant de noter que dans le modèle, hormis la réaction avec le phénol, les radicaux $\cdot NO_2$ participent à de nombreuses réactions chimiques en phase liquide. En effet, ces espèces peuvent se dimeriser en N_2O_4 , avec une constante de vitesse élevée ($4.5 \cdot 10^5 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), soit réagir avec de l'eau pour donner de l'acide nitrite et acide nitrate (R8). Elles réagissent aussi avec $\cdot OH$ formant ainsi $HOONO$. Toutes ces réactions doublées de la faible solubilité ($He = 0.3$) de $\cdot NO_2$ réduisent son pouvoir agissant dans l'élimination du phénol malgré que sa vitesse de réaction avec ce polluant soit élevée. Notons aussi que dans le modèle, $\cdot NO_2$ réagit avec le phénol pour le convertir soit en 2 nitrophénol soit en 4 nitrophénol. Il en découle que la conversion du phénol en 2 nitrophénol est deux fois plus qu'en 4 nitrophénol. Ce qui se justifie par le fait que la constante de vitesse de transformation en 2 nitrophénol ($k = 2 \cdot 10^6 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) est deux fois supérieure à celle de 4-nitrophénol ($10^6 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Par ailleurs, l'ozone est l'espèce après N_2O_4 qui contribue le plus à dégrader le polluant avec une contribution de 27.8%. La faible contribution de l'ozone par rapport à N_2O_4 dans l'élimination du phénol est due au fait que sa concentration dans le gaz est faible (0.00082 mol/m^3) ainsi que sa constante de solubilité ($He = 0.3$) mais aussi par son action dans l'oxydation des nitrites en nitrates (réaction 10).

Enfin, Cette figure montre que N_2O_4 est l'espèce qui contribue majoritairement à l'élimination du phénol (62.9%). Ce qui se justifie par le fait que malgré que sa vitesse de réaction avec le phénol soit faible ($1.7 \cdot 10^2 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), N_2O_4 a une constante de solubilité assez élevée ($He = 39$). De plus, cette espèce a une concentration élevée dans le gaz vu qu'elle provient de la dimérisation de $\cdot NO_2$, espèces majoritaire en terme de concentration dans la phase gazeuse.

Conclusion

En définitif, ce chapitre nous a permis de développer un modèle simplifié du traitement en circulation. La méthode a donc consisté à (i) la validation du modèle de transfert gaz-liquide par la comparaison des valeurs théoriques et expérimentales de la concentration des nitrates et nitrites et (ii) la validation du modèle cinétique en phase liquide par la comparaison expérimentale et théorique de la conversion du phénol.

La modélisation de transfert en 1D sous *Comsol multiphysics 5.1* a permis de déterminer que les concentrations des espèces nitrogénées en solution obtenues expérimentalement se rapprochent de la valeurs numérique. Cette modélisation a également montré que la conversion expérimentale (15.7% en une heure) du phénol est sensiblement identique à celle de la modélisation (12.34%) confirmant ainsi les résultats du chapitre précédant.

Ce chapitre nous a montré en outre la faible participation des radicaux hydroxyles dans la conversion du phénol, ce qui est du par sa faible concentration dans la phase gazeuse et surtout par le faible temps de contact avec le polluant. Enfin, N_2O_4 est l'espèce qui intervient majoritairement dans la conversion du phénol, suivi de l'ozone et de NO_2 .

Bibliographie

- [1] M. Jamnongwong, *transfert de matière gaz/liquide en milieux complexes*, Thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse (2010) p.193.
- [2] D. Iyassou, *Élimination de solutés organiques polluants d'effluents liquides par plasma non thermique : comparaison des processus mis en jeu à l'interface liquide-plasma dans les procédés Glidarc et DBD*, Thèse de Doctorat en cotutelle, Université de Yaoundé I, Université Pierre et Marie Curie (2012) p. 242.
- [3] R. Sander, Air chemistry department, <http://www.mpchmainz.mpg.de/~sander/res/henry.html>, Accessed 8 april 1999
- [4] R. Radi, A. Denicola, B. Alvarez, G. Ferrer-Sueta, H. Rubbo (2000) In: *Chapter 4 Nitric oxide: biology and pathobiology. Academic Press, Waltham*
- [5] JL. Brisset, E. Hnatiuc (2012) *Plasma Chem Plasma Process* 32:655–674
- [6] D. Vione, V. Maurino, C. Minero, E. Pelizzeti (2001) *Chemosphere* 45:903–910
- [7] N. Lahoutifard, M. Ammann, L. Gutzwiller, B. Ervens, and Ch. George, *Atmos. Chem. Phys.*, 2, (2002) 215–226,
- [8] A. Daiber, M. Mehl, V. Ullrich (1998), *Nitric Oxide Biol Chem* 2:259–269
- [9] WH. Koppenol, JJ. Moreno, WA. Pryor, H. Ischiropoulos, JS. Beckman, (1992) *Chem Res Toxicol* 5:834–842
- [10] Atkinson R, Baulch D, Cox R, Hampson R, Kerr J, Troe J (1992), *J PhysChem Ref Data* 21:551–562
- [11] Y. Zhang, L. Zhou, C. Zeng, Q. Wang, Z. Wanga, SA. Gao, Y. Ji, X. Yang (2013) *Chemosphere* 93:1747–1754.
- [12] D. Vione, B. Sura, Binay K. Dutta, V. Maurino, C. Minero, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 224 (2011) 68– 70.
- [13] D. Vione · S. Belmondo · L. Carnino, *Environ Chem Lett* (2004) 2:135–139
- [14] J. Hoigne, H. Bader (1983), *Water Res* 17(2):185–194

Chapitre V

Etude paramétrique de la conversion de l'acide acétique dans le réacteur DBD pointe/plan



Chapitre V: Étude paramétrique de la conversion de l'acide acétique par le plasma DBD pointe/plan

Dans les travaux réalisés avec le réacteur glidarc, la caractérisation du transfert de matière gaz/liquide a été réalisée dans les réacteurs glidarc (« batch ») première génération et deuxième génération (« circulation »). Le gaz plasmagène utilisé étant de l'air, les espèces réactives générées en phase gazeuses sont $\cdot OH$, NO_x et ozone. Cette étude a prouvé que les NO_x sont des espèces produites majoritairement dans la phase gazeuse vu la forte puissance énergétique utilisée mais surtout à cause de l'air utilisé comme gaz plasmagène. La forte présence de NO_x réduit considérablement l'action des radicaux hydroxyles car il réagit fortement avec ceux-ci avec une constante de vitesse élevée ($k = 1.7 \cdot 10^7 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Les NO_x empêchent également l'action de l'ozone par le phénomène d'empoisonnement de la décharge. A ce titre, l'emploi de l'air comme gaz plasmagène source de production de NO_x , réduit considérablement l'efficacité du réacteur glidarc en ce qui concerne la minéralisation du polluant. Pour trouver un palliatif, nous nous proposons de travailler avec le réacteur DBD qui utilise une puissance énergétique modérée. Dans le souci d'empêcher la production de NO_x , l'argon a été utilisé comme gaz plasmagène. En outre, à la place du phénol, nous proposons de l'acide acétique comme polluant modèle. C'est un polluant très résistant, qui a tendance à s'accumuler en solution sans se dégrader, et qui ne peut être oxydé que par des oxydants très puissants comme $\cdot OH$ ($k = 1,6 \cdot 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). En effet sa réactivité avec l'ozone ou le radical $NO\cdot$ est négligeable.

Le présent chapitre vise l'étude paramétrique de la conversion de l'acide acétique dans le réacteur plasma DBD pointe/plan, en utilisant un générateur sinusoïdal de haute et basse fréquence.

Le générateur de haute fréquence a été, d'abord, utilisé dans un premier temps pour la conversion de l'acide acétique. Dans un second temps, le générateur de basse fréquence a été utilisé.

En fin de ce chapitre, les performances des deux générateurs utilisés seront comparées.

V.1 Etude paramétrique de la conversion d'acide acétique avec le générateur de haute fréquence

Avant le traitement d'acide acétique, il est judicieux de déterminer les caractéristiques électriques nécessaires pour le réacteur pointe/plan utilisé.

V.1.1 Caractérisation électrique

La méthode de Lissajous décrite dans le chapitre 2 a été utilisée afin de déterminer l'énergie consommée par le réacteur.

Les paramètres utilisés sont les suivants :

- Volume de solution à traiter : 11 mL,
- Débit d'argon 0.5 L/min
- Tension appliquée par le générateur : 12.83 kV
- Deux capacités de 1 nF montées en parallèle
- Fréquence F : 40 kHz.

Les tensions appliquées à l'électrode haute-tension et mesurées aux bornes de la capacité pendant une période enregistrées par un oscilloscope (Lecroy Waverunner) relié à un ordinateur grâce au logiciel Labview, sont données par la figure V-1. La courbe de Lissajous qui trace la tension mesurée aux bornes de la capacité en fonction de tension imposée par le générateur est donnée par la figure V-2.

Rappelons que la tension affichée par l'oscilloscope sera multipliée par mille compte tenu de la sonde diviseur de tension appliquée à la voie 1 (Cf. Chapitre 2)

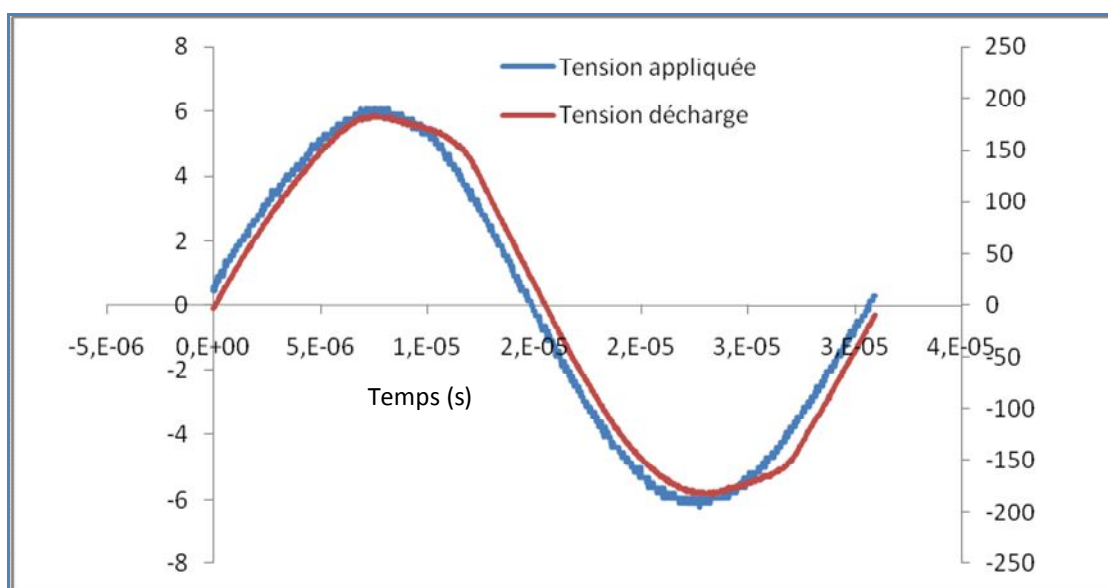


Figure V-1: Oscillogramme de la tension appliquée par le générateur et de la tension aux bornes de la capacité (V)

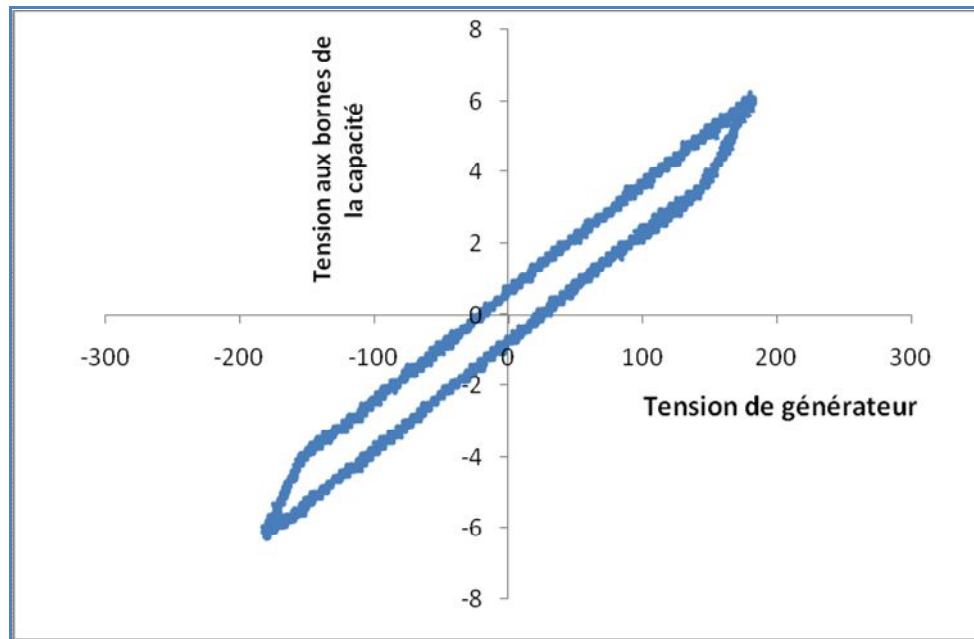


Figure V-2 : Courbe de Lissajous

La surface de la courbe de Lissajous déterminée en utilisant la méthode de triangle sous logiciel Excel est : $S = 4,66.10^5 \text{ V}^2$

Les autres paramètres sont déterminés de la manière suivante :

- **Energie par période E_p :**

$$E_p = C * S$$

C : capacité = $0,5.10^{-9} \text{ F}$; S : surface de la courbe de Lissajous : $= 4,66.10^5 \text{ V}^2$

$$E_p = 2,3.10^{-4} \text{ FV}^2 \text{ soit } 0,23 \text{ mJ}$$

- **Puissance injectée**

La puissance (P) injectée quand le signal n'est pas nul est calculée par :

$$P = E_p * F \text{ (W)}$$

E_p : Energie par période : $2,3.10^{-4} \text{ FV}^2$; F : fréquence = 40 KHz

$$P = 9,32 \text{ W}$$

Le tableau suivant récapitule les paramètres électriques utilisés pour le générateur de haute fréquence.

Tableau V-1 : Paramètres électriques pour le générateur de basse fréquence

T (kV)	Capa : C (nF)	F (kHz)	P(w)
12.83	0.5	40	9.32

V.1.2 Etude de stripping

Pour l'étude de stripping, la solution d'acide acétique (1 mmol/L) a été exposée en continu à un flux d'argon de 0,5 L/min pendant 30 min, avec et sans agitation, sans décharge électrique. Les taux d'élimination de l'acide acétique après 30 minutes de stripping sont donnés dans le tableau suivant.

Tableau V-2 : Taux d'élimination en stripping

	Après 30 min d'exposition	
Mode	Avec agitation	Sans agitation
Taux d'élimination (%)	2.5 (\pm 0,28)	6 (\pm 0,02)

Ces résultats montrent une légère diminution de la quantité d'acide acétique après 30 minutes d'exposition à l'argon, prouvant que notre polluant est entraîné modérément par le flux de gaz à température ambiante.

Il ressort en outre que le taux d'élimination sans agitation est légèrement supérieur à celui du traitement avec agitation. L'acide acétique étant un composé très soluble, la résistance au transfert se localise dans le film gazeux. L'agitation de la solution entraîne la forte turbulence de la phase liquide favorisant la diminution de l'épaisseur du film liquide, ce qui n'a pas d'influence sur le film gazeux où se localise la résistance au transfert de l'acide acétique du liquide vers gaz. Le stripping avec et sans agitation devrait en principe avoir les mêmes valeurs. Ce résultat surprenant n'est pour l'instant pas expliqué.

V.1.3 Influence de l'agitation sur le taux de conversion

Pour analyser l'influence de l'agitation sur l'efficacité de traitement, la solution d'acide acétique de concentration 1 mmol/L a été traitée pendant 30 min dans l'atmosphère argon (0,5 L/min) avec et sans agitation. Deux expériences ont été faites dans chaque cas. Les pourcentages de conversion, obtenus suite aux analyses par HPLC, sont donnés dans le tableau V-2.

Tableau V-3: Influence de l'agitation sur l'élimination de l'acide acétique

	Avec agitation (%)	Sans agitation (%)
Expérience 1	33,88	66,84
Expérience 2	33,33	66,80

Ce tableau nous informe que le pourcentage d'élimination de l'acide acétique est plus important pour l'expérience sans agitation. Notons que l'écart-type de l'expérience avec agitation ($\pm 0,38$) est plus important que pour l'expérience sans agitation ($\pm 0,03$). L'agitation de la solution provoque donc une diminution de l'élimination du polluant. Ce résultat peut paraître à priori surprenant. En effet lorsque le milieu est agité les phénomènes de transport sont plus efficaces et on pourrait donc penser que le transfert des espèces actives générées par le plasma ($\cdot OH$) dans la solution est facilité. Or c'est l'inverse qui a été observé. Il est possible alors que la température de la solution soit plus élevée lorsque le traitement est effectué sans agitation, ce qui aurait une influence sur les processus responsables de l'élimination du polluant. Par exemple, une température plus élevée pourrait favoriser le stripping de l'acide acétique justifiant ainsi le pourcentage d'élimination plus élevé pour l'expérience sans agitation. Pour appréhender ce phénomène, il est nécessaire d'analyser l'effet de la température sur le système étudié.

V.1.4 Etude de la température sur l'évolution du taux de conversion

Dans cette partie, nous allons mesurer expérimentalement l'évolution de la température de la phase liquide en fonction du temps d'exposition au plasma et faire une simulation pour montrer dans quelle mesure l'évolution de la température peut favoriser le transfert de matière.

V.1.4.1 Variation de la température par rapport au temps de traitement

La solution d'acide acétique (1 mmol/l) a été exposée au plasma pendant 45 min avec et sans agitation. La température du milieu est mesurée à l'aide d'un thermocouple. Toutes les 15 min de traitement, la décharge est éteinte pendant 10 min afin de laisser refroidir la solution. L'évolution de la température suivant le temps d'exposition est donnée par la figure suivante (Il s'agit de la moyenne de deux expériences indépendantes).

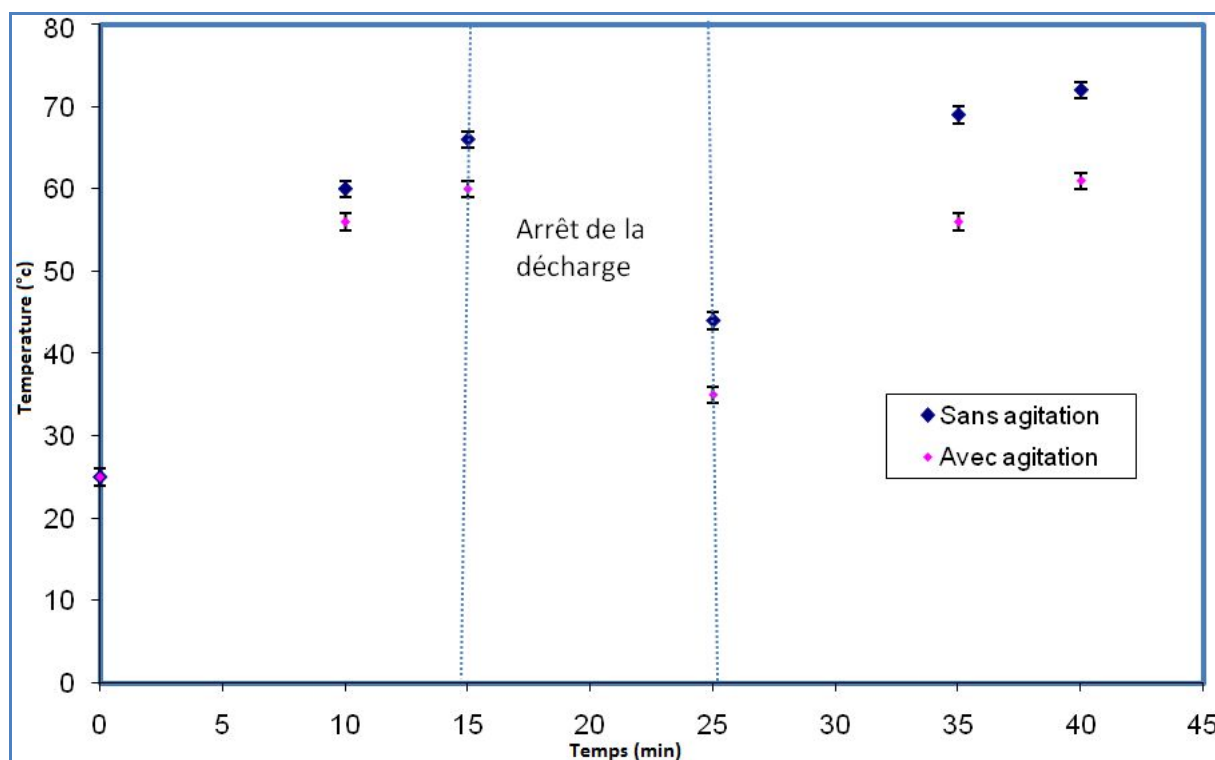


Figure V-3: Evolution de la température en fonction du temps

Il ressort de cette figure que la température du milieu évolue par rapport au temps d'exposition et que la température de la solution traitée sans agitation est supérieure à celle traitée avec agitation. Cela montre que l'agitation de solution traitée ralentit l'échauffement de la solution. En effet, l'agitation a pour effet d'homogénéiser le milieu. Le mouvement du liquide causé par l'agitation favorise l'évacuation de la chaleur générée par la décharge, ce qui a pour conséquence la diminution de la température.

V.1.4.2 Simulation de l'influence de la température sur le stripping du polluant.

Pour comprendre l'effet de la température sur le taux d'élimination de notre polluant, le transfert de l'acide acétique de la solution vers le gaz en présence de la décharge avec et sans agitation a été modélisé. Dans cette modélisation, nous considérons uniquement l'influence de la décharge sur la température de la solution. L'influence de la décharge sur l'agitation de la solution sera supposée négligeable.

A l'interface gaz-liquide, l'équilibre thermodynamique est établi. La constante de Henry permet d'établir la relation entre la concentration en phase gaz et liquide de l'acide acétique à l'interface gaz-liquide.

$$H_e = \frac{C_L}{C_g}$$

C_g : Concentration de la solution en phase gazeuse; C_L Concentration de la solution en phase liquide; H_e : constante de Henry.

La constante de Henry de l'acide acétique en fonction de la température est calculée par [1]:

$$K_{AA} = 9,3.10^3 \exp\left[6400\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right]$$

Pour décrire le transfert de l'acide acétique à l'interface gaz-liquide, nous avons utilisé la théorie de double film (Lewis et Whitman). De ce fait, le flux de matière j transféré entre un milieu liquide et un milieu gazeux s'écrit donc [2]:

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

ϕ_{GL} est le flux de matière de l'espèce j entre la phase gazeuse et liquide (mol.s^{-1}); K_G et K_L sont respectivement le coefficient de transfert de l'espèce j côté phase gazeuse (en m.s^{-1}) et côté phase liquide (m.s^{-1}); S la surface d'échange en m^2 ; P_j^∞ et P_j^* sont respectivement les pressions partielles (en Pa) de j dans le gaz et à l'équilibre thermodynamique avec le liquide de concentration C_j^∞ . C_j^∞ et C_j^* sont respectivement les concentrations (en mol.m^{-3}) de j dans le liquide et à l'équilibre thermodynamique avec le gaz de pression P_j^∞

V.1.4.3 Calcul des évolutions de concentrations en phases liquide et gaz des flux de transferts des matières (Φ)

- Le bilan en acide acétique en phase gazeuse s'écrit :

$$V_{\text{gaz}} \frac{dC_g}{dt} = \Phi - Q \times C_g$$

Q et C_g sont respectivement le débit d'argon (0,5 L/min) et la concentration en acide acétique dans la phase gazeuse.

Φ est le flux d'acide acétique transféré de la solution vers la phase gazeuse (mol.s⁻¹)

V_{gaz} est le volume de la phase gazeuse contenue dans le réacteur (L)

Si on considère que $\frac{dC_g}{dt} \cong 0$ alors :

$$\phi = Q \times C_g$$

- Le Bilan en acide acétique sur la phase liquide s'écrit:

$$V_{\text{solution}} \frac{dC_l}{dt} = -\Phi$$

V_{solution} : Volume d'acide acétique en phase liquide

C_l : Concentration d'acide acétique en phase liquide

En intégrant la constante de Henry, le bilan en acide acétique sur la phase liquide devient :

$$\phi = K_L \times S \times (C_l - C_g \times K_{He})$$

Les valeurs de $K_L \times S$ avec et sans agitation ont été déterminées à partir des résultats expérimentaux issus d'expériences de stripping (sans décharge) avec et sans agitation. En effet on suppose que la décharge n'a pas d'influence sur les mouvements de convection dans la solution. La méthodologie a consisté à faire varier $K_L \times S$ jusqu'à obtenir un pourcentage d'élimination identique à celui obtenu par l'expérience.

Les valeurs de $K_L \times S$ donnant une concentration numérique en stripping proche de l'expérience, sont $4,5 \cdot 10^{-4}$ et $5,6 \cdot 10^{-4}$ (m³/s) respectivement avec et sans agitation. Il ressort

que $K_L \times S$ obtenu sans agitation est légèrement supérieur à celui obtenu avec agitation. , car dans les valeurs expérimentales utilisées pour déterminer $K_L \times S$, le stripping sans agitation est supérieur au stripping avec agitation. Dans le modèle, on fait varier la température de la solution en se basant sur les résultats expérimentaux (figure V-3).

Après l'intégration sous Excel, le tracé de la courbe de la concentration en composé restante en solution en fonction du temps est présenté par la figure ci-dessous.

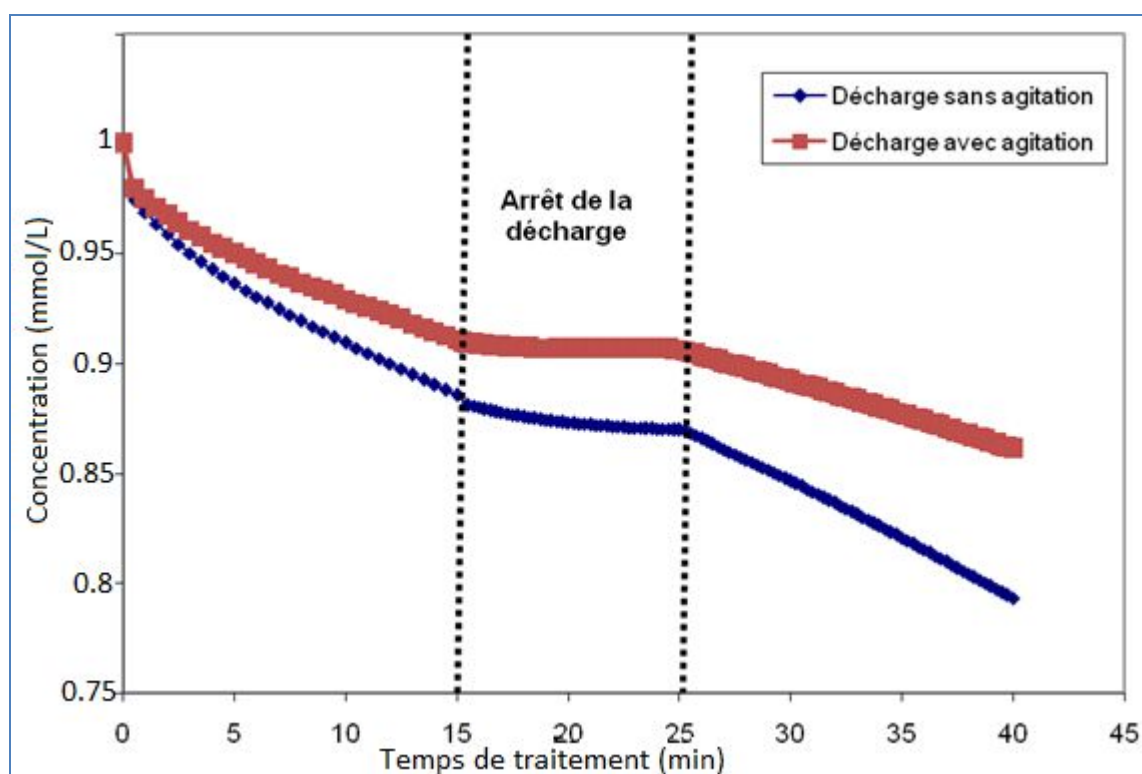


Figure V-4 : Concentration restante d'acide acétique par rapport au temps de traitement

Il ressort de cette figure que le stripping du polluant varie en fonction de l'évolution de la température. Le tableau V-4 permet d'analyser ce phénomène.

Tableau V-4 : Elimination expérimentale et par modélisation de l'acide acétique, avec et sans agitation

	Expérimental		Modélisation	
	Agitation	Sans agitation	Agitation	Sans agitation
Elimination de l'acide acétique (%)	33,88	66,84	14	21

Les résultats issus de la modélisation indiquent que le taux d'élimination du polluant avec agitation (14%) est inférieur à celui obtenu sans agitation (21%). Cette même tendance est observée avec les résultats expérimentaux (33,88% avec agitation et 66,84% sans agitation). Ainsi, le stripping de l'acide acétique peut expliquer seulement en partie l'augmentation du taux d'élimination en l'absence d'agitation. La différence observée entre les valeurs numériques et expérimentales de l'élimination de l'acide acétique peut s'expliquer par le fait que, dans le modèle, nous avons tenu compte uniquement du transfert de l'acide acétique sous l'effet de la température. En revanche, dans la réalité, en plus du transfert de l'acide acétique du liquide vers le gaz, la diffusion des espèces radicalaires générées par la décharge depuis la phase gaz vers la phase liquide intervient également dans l'élimination du polluant. Le transfert des espèces radicalaires générées par le plasma dans la phase liquide serait donc lui aussi favorisé par l'élévation de la température, le taux d'élimination avec agitation (33.88%) étant quasiment la moitié de celui obtenu sans agitation (66.84%). L'influence de la température sur la quantité d'espèces radicalaires ($\cdot OH$) pouvant s'absorber dans le liquide pourrait s'expliquer par l'augmentation de la concentration en radicaux $\cdot OH$ générés par la décharge lorsque la température augmente. En effet la température a une grande influence sur la pression de vapeur saturante de l'eau, et donc sur la concentration en eau en phase vapeur. Or, plus la concentration de l'eau en phase gaz sera élevée, plus la concentration de radicaux $\cdot OH$ générés par la décharge sera élevée.

Par ailleurs, le générateur de haute fréquence utilisé génère une puissance de 9.32 W soit 16.776 KJ d'énergie dissipée sous forme de chaleur pendant 30 minutes. Cette chaleur favorise l'élimination de notre polluant en raison (i) de l'augmentation de la concentration en $\cdot OH$ générés dans la phase gazeuse et (ii) du stripping de l'acide acétique dans une moindre

mesure. Ce transfert du polluant de la phase liquide vers la phase gazeuse pourrait cependant être un problème, la pollution étant uniquement déplacée.

V.1.5 Etudes d'élimination d'acide acétique

Dans toute la partie qui suit, l'acide acétique a été traité avec agitation pour minimiser l'effet de la température du milieu liquide. Aussi, la déchargée a été stoppée toutes les 15 min pendant 10 min pour permettre le refroidissement de la solution.

V.1.5.1 Influence du débit d'argon

L'influence du débit d'argon sur l'efficacité du traitement a été quantifiée en effectuant les mesures sur la solution d'acide acétique (1 mmol/L) traitée pendant 30 minutes avec les débits d'argon différents (0.5 L/min et 0.05 L/min). Le taux de conversion obtenu par analyse en HPLC est consigné dans le tableau V-5.

Tableau V-5: Influence de débit d'argon sur le traitement

	0,5 L/min	0,05 L/min
Expérience 1	66,84	65.84
Expérience 2	66,80	65.48

Il résulte de ce tableau que les taux de conversion sont sensiblement égaux pour 0.5 L/min et 0.05 L/min. Dans les gammes des débits testées, le débit d'argon n'a donc pas d'influence sur le taux de conversion. Par conséquent, dans la suite de notre travail, le débit d'argon de 0.05 L/min sera utilisé. Les résultats précédents ont montré que les radicaux hydroxydes étant en grande partie responsables de l'élimination du polluant utilisé. Or la concentration en radicaux hydroxyles générés par la décharge plasma est fonction de l'humidité du gaz vecteur. Ces résultats montreraient donc que dans la gamme testée les débits gazeux utilisés n'ont pas d'influence sur la concentration en vapeur d'eau au dessus de la solution, et donc sur la quantité de radicaux hydroxyde produits et le taux de conversion du polluant.

V.1.5.2 Influence du temps de traitement sur l'efficacité de conversion

L'acide acétique (1mmol/L) a été traité pendant 15, 30, 45 et 60 minutes avec 0.05 L/min d'argon avec des manipulations différentes. Notons que toutes les 15 minutes de traitement, la

décharge est arrêtée pendant 10 minutes afin de refroidir le réacteur. L'analyse des échantillons traités par HPLC donne les chromatogrammes de la figure V-5.

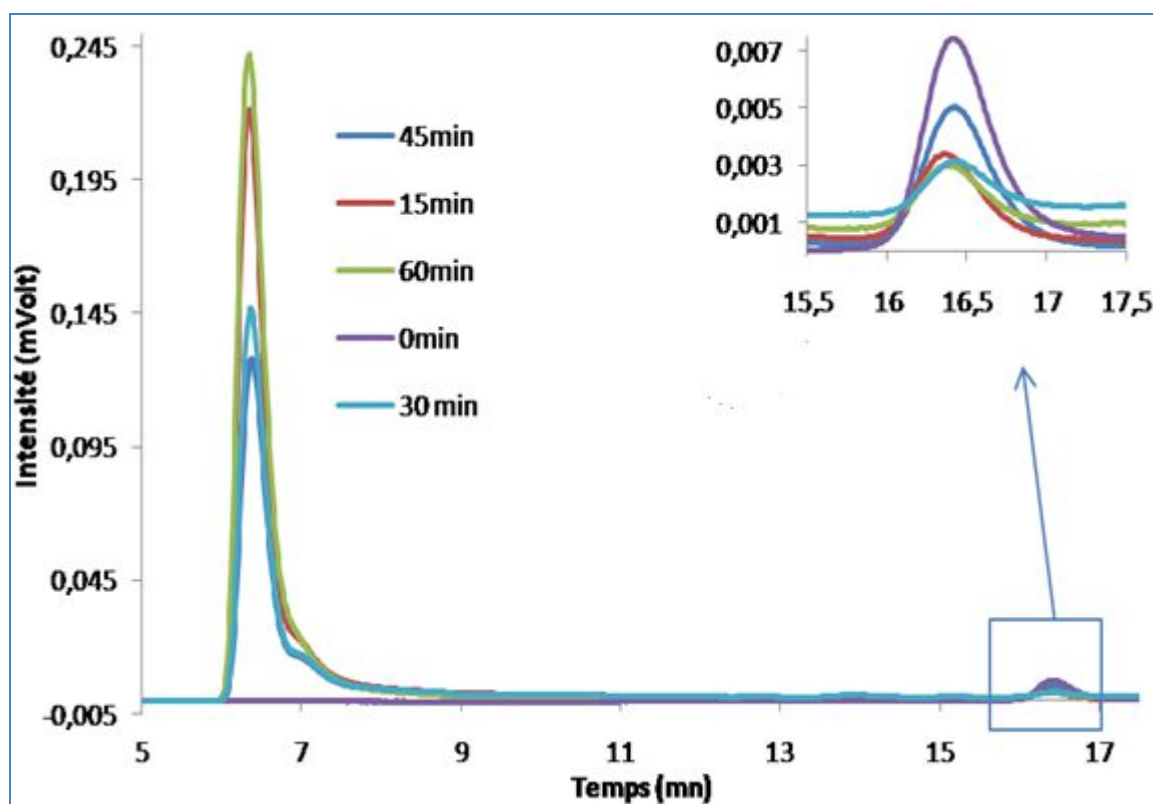


Figure V-5: Chromatogramme d'influence du temps de traitement sur le taux de conversion
(Débit d'argon 0.05 L/min ; P : 9.32 W ; V : 11 mL ; F : 40 kHz)

Ces chromatogrammes montrent que l'intensité du pic d'acide acétique (16^{ème} minute) diminue progressivement par rapport au temps de traitement, contrairement à celle du pic de la 6^{ème} minute qui s'accroît. Le pic à la 6^{ème} minute est dû aux composés non retenus par la colonne car la 6^{ème} minute correspond au temps mort de la colonne. Ces composés sont probablement les sous-produits de dégradation de l'acide acétique. Parmi ces composés il est probable que l'on trouve également des nitrates et ou nitrites car l'analyse de l'eau distillée traitée (Fig. V-6) a donné un pic à ce même temps de rétention. Le gaz plasmagène utilisé étant de l'argon, les nitrates et nitrites qui seraient présents seraient dus à des traces d'air qui persistent dans le réacteur. Le pourcentage d'élimination de l'acide acétique est représenté figure V-7.

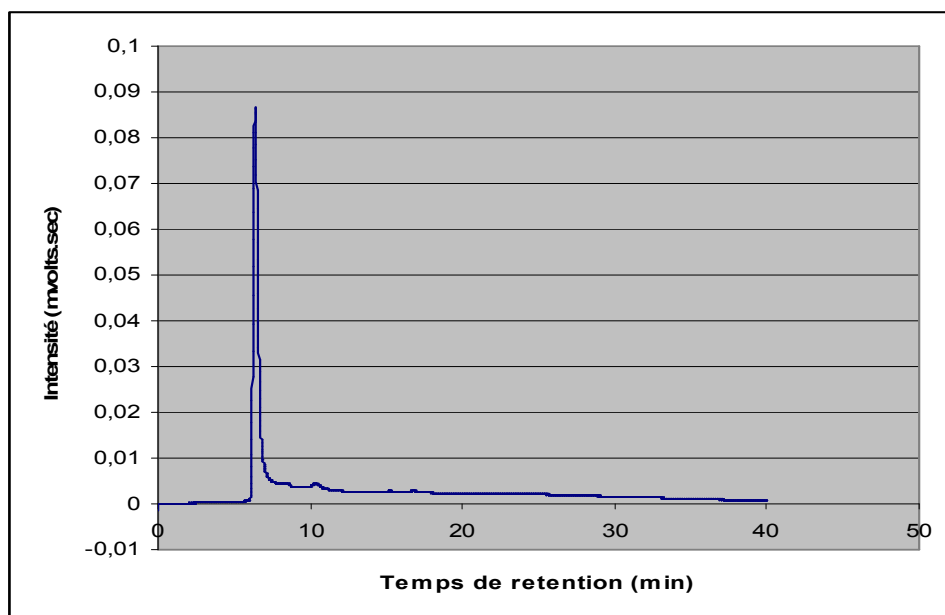


Figure V-6: Eau distillée traitée avec plasma DBD pointe plan (Débit d'argon 0.05 L/min ; P : 9.32W ; V : 11mL ; F : 40 kHz)

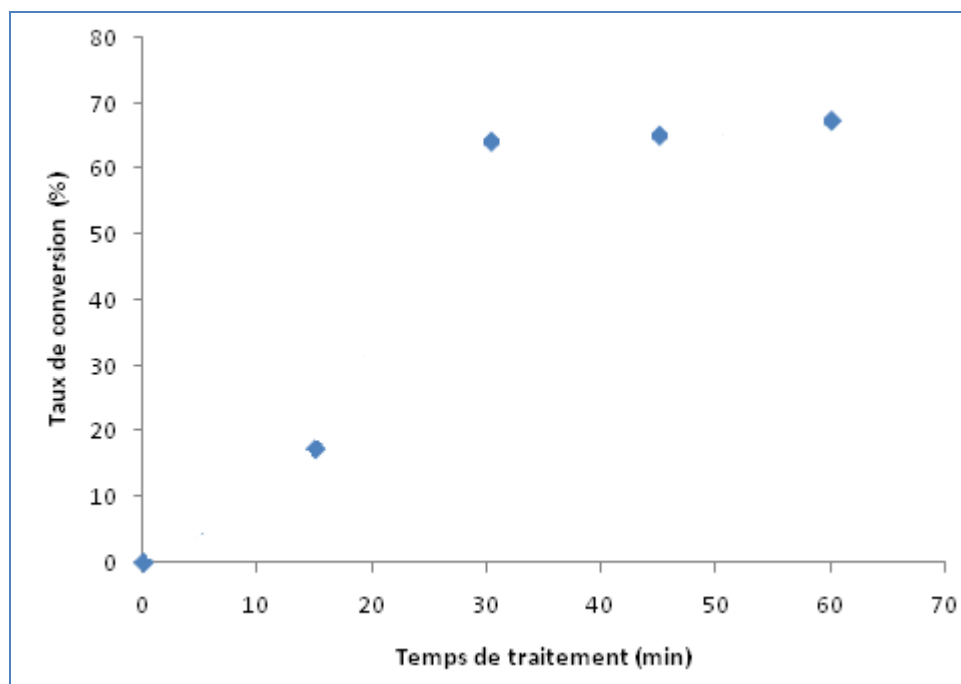


Figure V-7: Taux de conversion en fonction de temps de traitement (Débit d'argon 0.05 L/min ; P : 9.32 W ; V : 11 mL ; F : 40 kHz)

Il apparait clairement dans cette figure que le taux de conversion augmente progressivement par rapport au temps de traitement. Cette augmentation est plus accentuée aux premiers temps de traitement et le pourcentage d'élimination atteint 64,48 % après 30 minutes d'exposition. Ce taux tend à se stabiliser et a atteint 67,26 % après 60 minutes d'exposition. Cette

stabilisation se justifie par le fait qu'à partir de ce temps de traitement, la quantité de polluant contenue dans la solution est presque éliminée par la décharge. La concentration en acide acétique du milieu est devenue très faible et donc l'acide acétique est difficilement dégradé. En effet, plus la concentration de l'acide acétique est faible dans la solution, moins la réaction entre les radicaux $\cdot OH$ et l'acide acétique est favorisée en raison des réactions compétitives entre espèces radicalaires d'une part, et avec les sous produits de dégradation de l'acide acétique d'autre part.

Nous avons vu au cours de ces travaux que le traitement avec le générateur de haute fréquence dégage rapidement beaucoup d'énergie ce qui favorise l'augmentation de la température de la solution et le transfert du polluant de la phase liquide vers la phase gazeuse. A cet effet, le traitement avec agitation de la solution liquide et l'arrêt de la décharge toutes les 15 min pendant 10 min a été réalisé afin de favoriser le refroidissement de la solution.

L'un des moyens de limiter l'augmentation de la température de la solution est de travailler avec le générateur de basse fréquence. Ce générateur fournit une puissance plus faible, ce qui donnera plus de temps à la chaleur pour être évacuée et limitera donc l'échauffement de la solution et donc le transfert de l'acide acétique du liquide vers gaz.

Dans la partie qui suit, nous allons étudier la conversion de l'acide acétique avec le générateur de basse fréquence.

V.2 Traitement d'acide acétique avec le générateur de basse fréquence

Avant le traitement de la solution d'acide acétique, il est nécessaire de déterminer la caractéristique énergétique du générateur de basse fréquence.

V.2.1 Caractérisation de la décharge électrique

La méthode de Lissajous a été utilisée afin de déterminer l'énergie consommée par le réacteur.

Les paramètres utilisés sont les suivants :

- Volume de solution à traiter : 11 mL,
- Débit d'argon 75 L/min

- Tension appliquée par le générateur : 25 kV
- Deux capacités de 1 nF montées en série (Choix de la capacité en annexe)
- Fréquence F : 500 Hz.

Comme pour la haute fréquence, Les tensions appliquées à l'électrode haute-tension et mesurées aux bornes de la capacité pendant une période enregistrée par un oscilloscope (Lecroy Waverunner) relié à un ordinateur grâce au logiciel Labview, sont données par la figure V-8. La courbe de Lissajous qui trace la tension mesurée aux bornes de la capacité en fonction de tension imposée par le générateur est donnée par la figure V-9.

Rappelons que la tension affichée par l'oscilloscope sera multipliée par mille, compte tenue de la sonde diviseur de tension appliquée à la voie 1 (Cf. Chapitre 2)

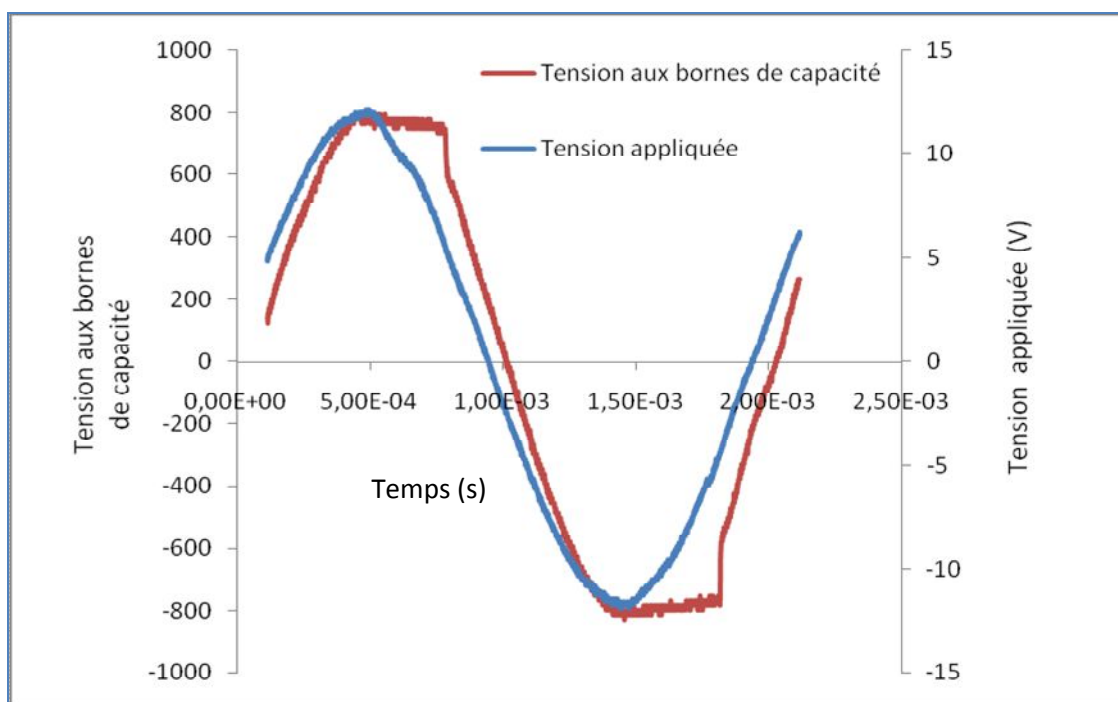


Figure V-8: Oscillogramme de la tension appliquée par le générateur et de la tension aux bornes de la capacité (V)

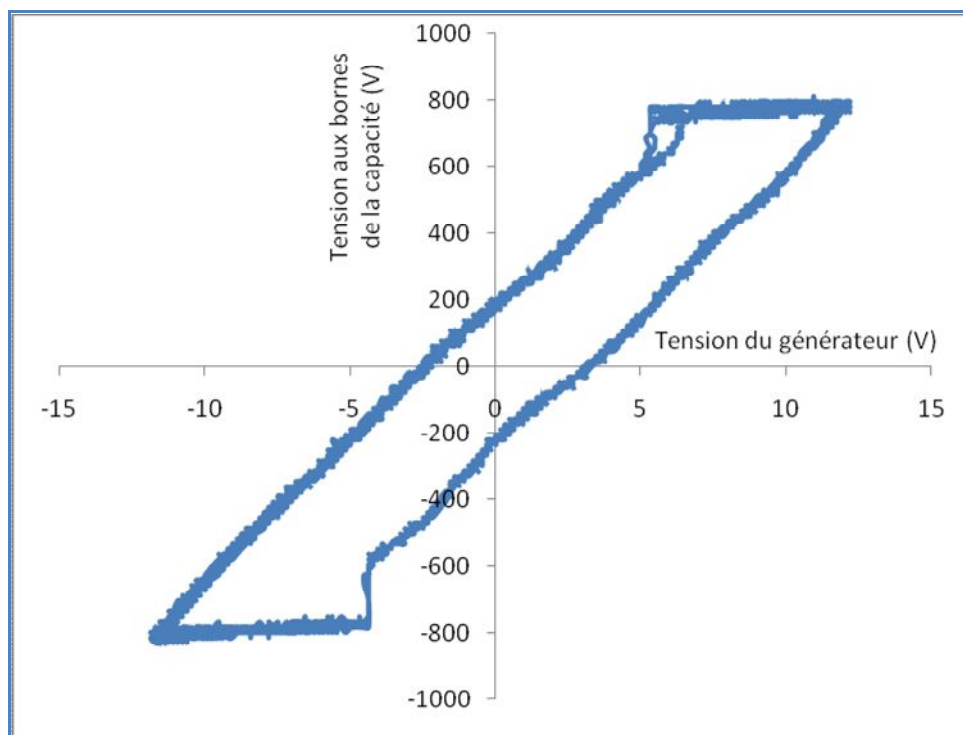


Figure V-9: Courbe de Lissajous ($U : 25 \text{ v}$; $C : 0.5 \text{ nF}$; $F : 500 \text{ Hz}$)

La surface de la courbe de Lissajous déterminée en utilisant la méthode de triangle sous logiciel Excel est : $S = 9.35 \cdot 10^6 \text{ V}^2$.

L'énergie par période est déterminée par : $E_p = S \cdot C$; $C = 0.5 \text{ nF}$; $S = 9.35 \cdot 10^6 \text{ V}^2$

$$E_p = 4.67 \text{ mJ}$$

E_p obtenue avec le générateur de base fréquence est supérieure à celle obtenue avec le générateur de haute fréquence. E_p varie en fonction de la tension appliquée par le générateur. La tension la plus importante implique une forte E_p . La tension appliquée par le générateur de base fréquence (25 kv) est supérieure à celle appliquée par le générateur de haute fréquence (12.8 kv), ce qui entraîne une E_p plus importante dans la basse fréquence. Dans les travaux de Diane Gumuchian, E_p obtenue est de 7.4 mJ, supérieure aux nôtres, car la tension utilisée est de 34 kv.

La puissance du générateur est donnée par : $P = E_p \cdot F$; $F = 500 \text{ Hz}$, $E_p = 4.6 \text{ mJ}$

$$P = 2.3 \text{ W}$$

V.2.2 Etude paramétrique d'élimination d'acide acétique

Avant le traitement d'acide acétique, il nous paraît intéressant de vérifier l'évolution de la température par rapport au temps de traitement, lorsque l'on utilise le générateur de basse fréquence.

V.2.2.1 Variation de la température par rapport au temps de traitement

Pour cette étude, l'eau distillée a été traitée pendant une heure. La température du liquide est mesurée toutes les 15 min à l'aide d'un thermocouple. Notons qu'après chaque prélèvement de la température, la décharge est stoppée pendant 10 min pour un éventuel refroidissement de la solution. La figure V-10 représente l'évolution de la température par rapport au temps de traitement.

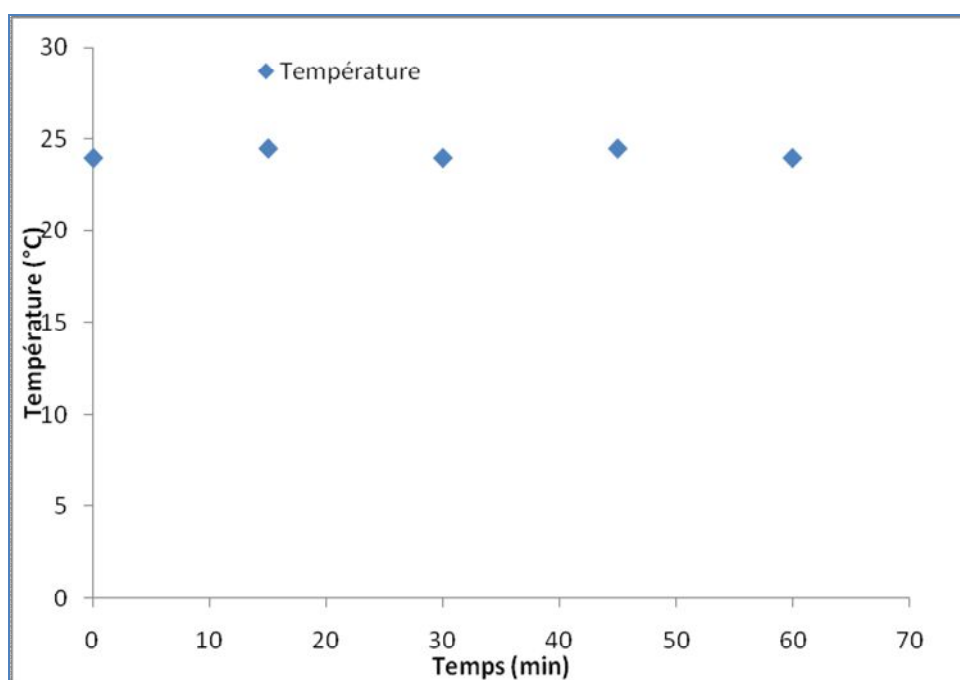


Figure V-10 : Evolution de la température par rapport au temps de traitement (Débit d'argon, 75 mL/min, F : 500 Hz, P : 2.3 W, V =11 mL, U : 25 kv)

Il ressort de cette figure qu'après 15 min de traitement, la température est passée de 24 °C à 24,5 °C. Cette variation est la même après une heure de traitement. Dans les intervalles de temps de traitement étudiés, le temps de traitement n'a quasiment pas d'influence sur la

température. Ainsi, on peut en conclure le générateur de basse fréquence permet un fonctionnement du réacteur à température ambiante.

V.2.2.2 Influence du débit gazeux sur la dégradation du polluant

L'étude d'influence du débit gazeux sur l'efficacité de la dégradation de l'acide acétique (10^{-3} M) a été effectuée en utilisant le réacteur pointe/plan. Chaque condition a été répétée deux fois. Les résultats obtenus sont représentés par la figure suivante.

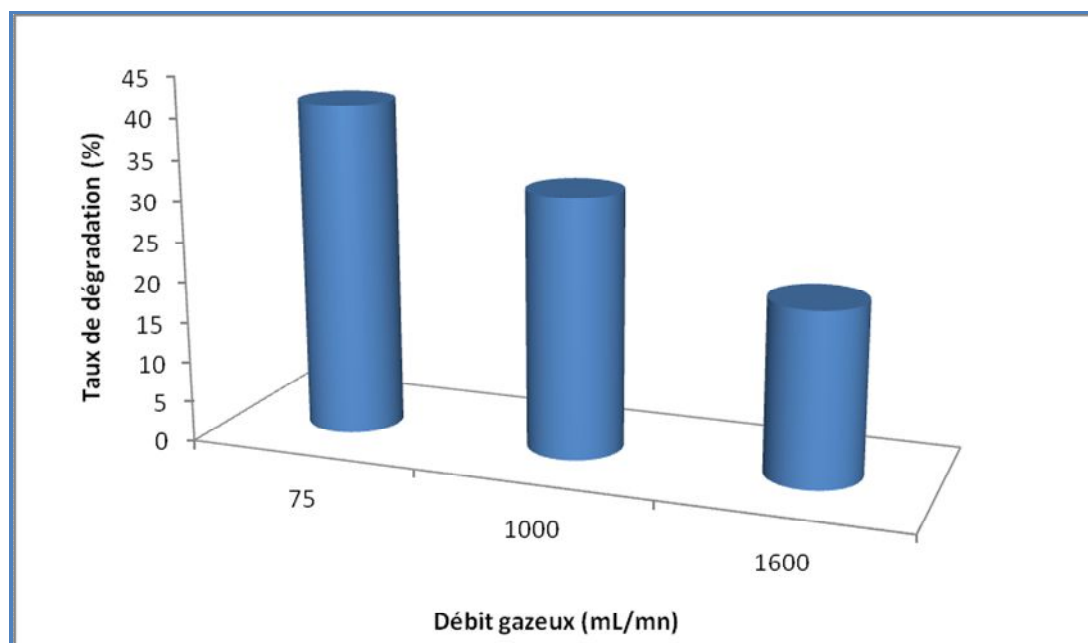


Figure V-11: Influence du débit gazeux sur la dégradation de l'acide acétique ($F : 500$ Hz, $P : 2.3$ W, $V=11$ mL, $U : 25$ kv)

Il ressort de cette figure que la dégradation de l'acide acétique dépend du débit gazeux. La meilleure dégradation (41.13%) après une heure de traitement est obtenue en utilisant le plus petit débit (75 mL/mn). Dans les gammes de débits étudiés, plus le débit est élevé, moins l'acide acétique se dégrade. Ce résultat peut se justifier par le fait qu'à plus faible débit, l'argon sera mieux humidifié, ce qui favorise la production des radicaux hydroxyles dans la phase gazeuse, qui se transfèrent ensuite en phase liquide. En effet, lorsqu'un système biphasique gaz-liquide est à l'équilibre thermodynamique, la pression de vapeur saturante de l'eau au-dessus de la solution fixe la concentration en vapeur d'eau. A faible débit, l'évaporation de l'eau serait donc suffisamment rapide pour que la pression partielle de vapeur d'eau au-dessus de la solution soit égale à la pression de vapeur saturante. Cependant, si le débit de gaz est trop important, la vitesse d'évaporation de l'eau peut devenir trop lente

pour compenser l'entraînement de la vapeur d'eau et la concentration en vapeur d'eau se retrouve fortement diminuée.

Des résultats similaires ont été obtenus dans les travaux antérieurs. En étudiant l'influence du débit gazeux sur la dégradation d'acide acétique dans l'atmosphère d'oxygène, Diane Gumuchian [3] a montré que plus le débit d'oxygène n'augmentait, moins l'acide acétique se dégradait et que la dégradation devient presque nulle après 1000 mL/mn. Elle a enfin proposé les mêmes arguments que les nôtres pour justifier la meilleure dégradation avec le faible débit gazeux. Cette tendance n'était pas la même pour le traitement avec la haute fréquence avec les débits étudiés (0.5 et 0.005 mL/mn), car la variation des débits n'avait pas d'influence sur le taux de dégradation de l'acide acétique.

V.2.2.3 Influence du temps de traitement sur l'efficacité de la dégradation

Les paramètres de l'étude précédente sont utilisés (Tension: 25 kv pic-pic ; Fréquence : 500 Hz ; Volume solution traitée: 11 mL ; Débit d'argon : 75mL/mn) sauf que les temps de traitement sont variés. Les chromatogrammes obtenus suite aux analyses par HPLC sont représentés par la figure ci-après.

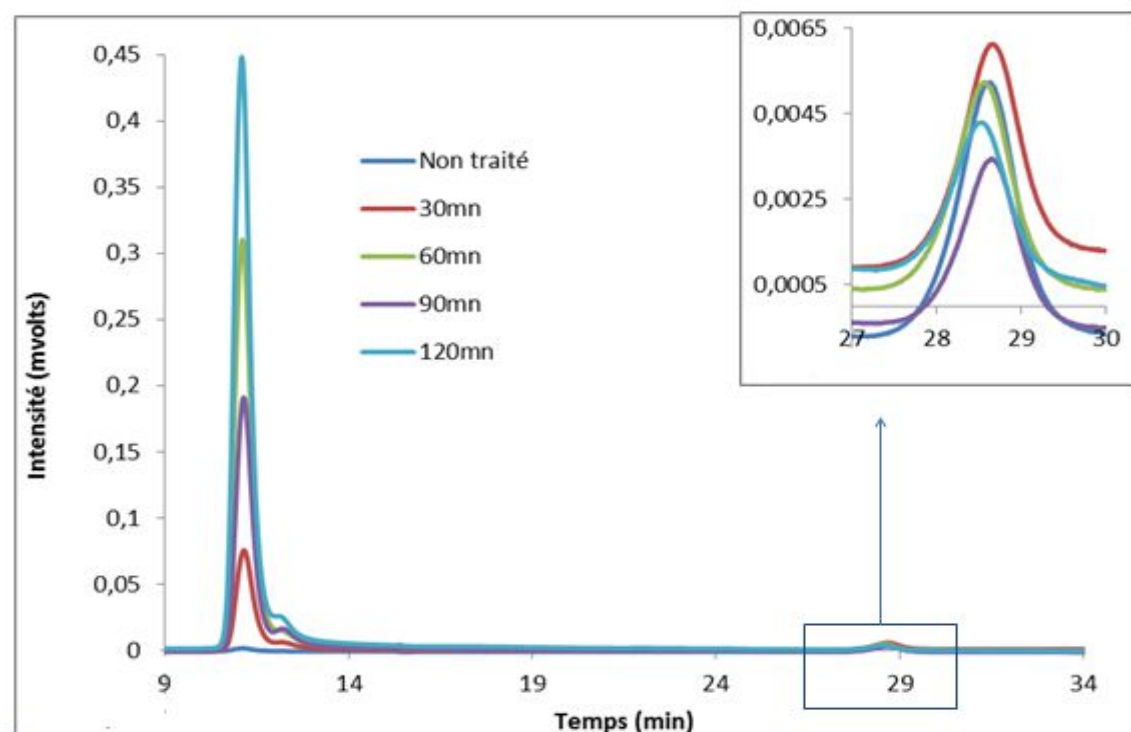


Figure V-12: Influence de temps de traitement sur la concentration en acide acétique (Débit 75 mL/min ; F : 500 Hz ; P : 2.3 W, V=11 mL, U : 25 kv)

Il ressort de cette figure que le pic d'acide acétique diminue progressivement par rapport au temps de traitement. Nous observons en outre, l'apparition d'un pic à la 12^{ème} min dont l'intensité augmente par rapport au temps de traitement. La 12^{ème} min correspond au temps mort de la colonne, ces composés seraient les espèces qui ne sont pas retenues par la colonne. Nous pouvons aussi dire, comme dans le cas du traitement avec le générateur haute fréquence, que parmi ces espèces, on pourrait trouver des composés nitrogenés car l'analyse de l'eau distillée traitée présente des pics à ce même endroit. Notons que dans le cas du générateur haute fréquence, le temps mort était obtenu à la 6^{ème} min pour le simple fait que le débit d'éluant était fixé à 0.2 ml/min tandis que celle-ci est fixée à 0.1 ml/min pour l'analyse des échantillons traités avec la basse fréquence. Le pourcentage d'élimination du polluant au cours du temps est représenté par la figure ci-dessous.

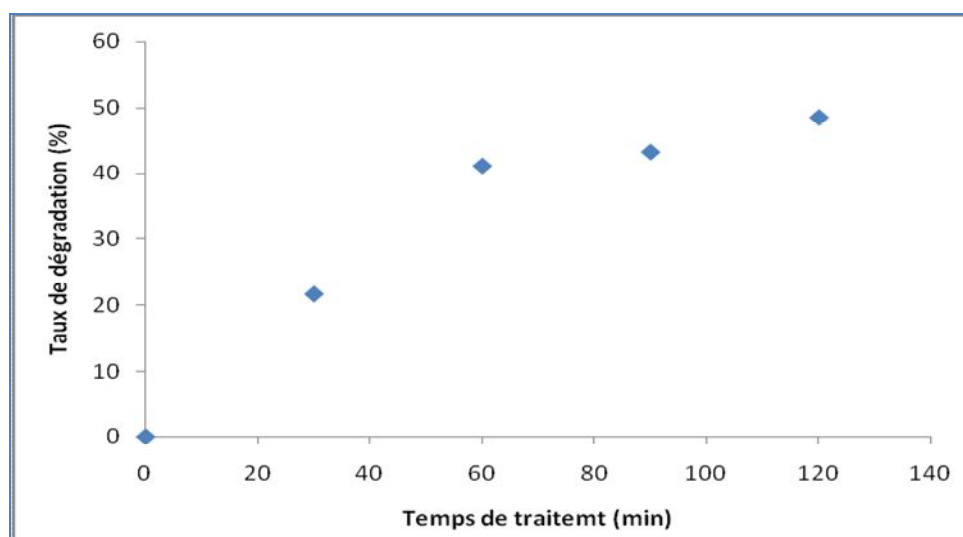


Figure V-13 : Influence de temps de traitement sur l'efficacité de la dégradation
(Débit 75 mL/min ; F : 500 Hz ; P : 2.3 W, V=11 mL, U : 25 kv)

Cette figure montre que le taux de dégradation de l'acide acétique croît progressivement par rapport au temps de traitement. Ce résultat se justifie par le fait que plus le temps de traitement augmente, plus la densité d'énergie augmente, plus les espèces réactives créées par plasma se multiplient, d'où l'obtention du taux de dégradation élevé. Après une heure de traitement (41.13 %), la dégradation est redevenue lente, jusqu'à l'obtention de 48.59 % de conversion après 120 min. Cette lenteur observée dans la dégradation après une heure de traitement se justifie par le fait qu'à cet instant de traitement, la concentration de l'acide acétique a considérablement réduit dans la solution et les espèces réactives s'attaquent

beaucoup plus au sous-produits de dégradation du polluant utilisé. Le même type d'évolution avait été observé dans le cas des expériences effectuées avec le générateur de haute fréquence.

V.3 Comparaison énergétique des générateurs utilisés

L'efficacité énergétique de deux générateurs utilisés est déterminée par la relation suivante.

$$E = \frac{C \times \% \text{ dégradation} \times V}{P \times t} (\text{g} / \text{kwh})$$

Avec :

C : concentration de l'acide acétique (g/L)

% dégradation de l'acide acétique acétique

P : Puissance du générateur (kW)

t : Temps de traitement (H)

V : Volume du polluant (L)

La figure suivante donne la comparaison de l'efficacité énergétique de deux générateurs étudiés

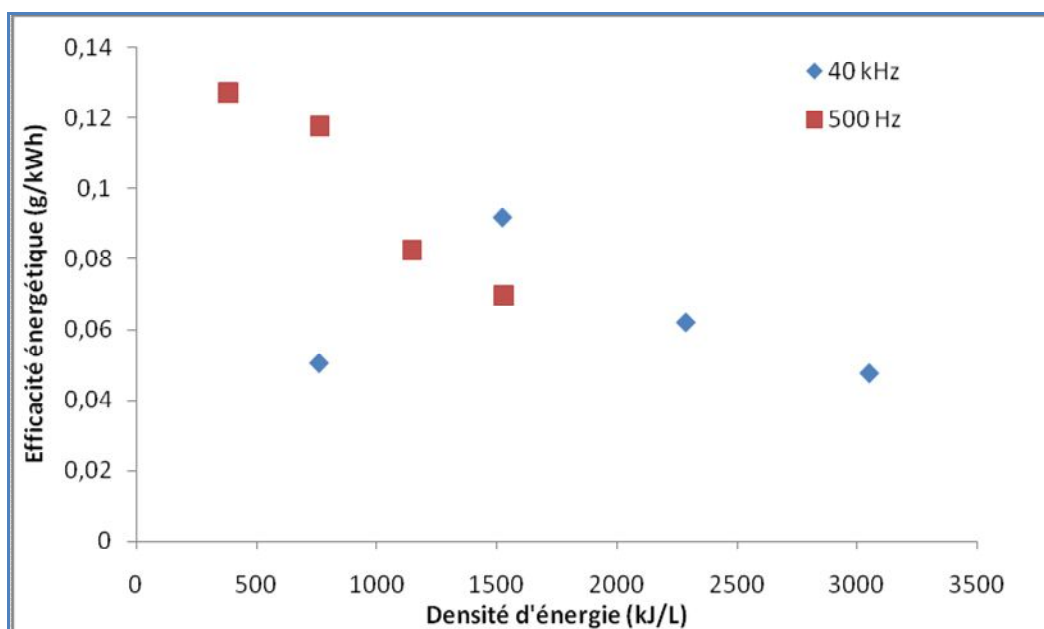


Figure V-14: Comparaison de l'efficacité énergétique de générateur de 40 et 500 Hz

Cette figure montre que, pour le générateur de 500 Hz, plus la densité d'énergie augmente, plus l'efficacité énergétique diminue. Cela s'explique par le fait que plus la densité d'énergie augmente, plus la concentration de l'acide acétique diminue et plus les espèces radicalaires réagissent avec les sous-produits de dégradation de l'acide acétique. Ainsi, l'efficacité du procédé sur l'élimination d'acide acétique chute par rapport à la densité d'énergie qui augmente. Pour le générateur de haute fréquence en revanche, l'efficacité énergétique augmente tout d'abord lorsque la densité d'énergie augmente de 762.54 à 1525 KJ/L. Cette augmentation est liée à l'augmentation de la température dans la solution ce qui favorise la production des espèces réactives oxydantes, mais aussi le stripping de l'acide acétique. Ensuite, l'efficacité énergétique décroît avec l'augmentation de la densité d'énergie pour la raison que celle proposée précédemment pour le générateur de basse fréquence. Notons que pour la densité d'énergie égale à 1531.636 KJ/L, l'efficacité énergétique est sensiblement égale pour les deux générateurs étudiés.

Par ailleurs, la meilleure efficacité énergétique obtenue pour le générateur de base fréquence est 0.13 g/kWh avec une densité d'énergie de 383 KJ/L tandis que celle-ci est de 0.09 g/kWh pour une densité de 1525 KJ/L pour la haute fréquence.

Il est important de noter que la puissance augmente avec la fréquence, ce qui réduit le temps de traitement. En effet, L'augmentation de la fréquence diminue (i) la durée entre deux alternances et (ii) la durée entre deux micro-décharges distinctes. Ce rapprochement de micro-décharge ne permet pas une meilleure diffusion des espèces réactives dans le liquide. Il est donc envisageable d'apporter l'énergie petit à petit au système. Cela permettrait une meilleure assimilation de l'énergie et une meilleure production d'espèces réactives. De faibles fréquences sont préférables car elles laissent le temps aux espèces réactives créées par la décharge plasma de diffuser hors de la zone de décharge pour pouvoir réagir avec le polluant en solution.

Enfin, les résultats obtenus présentent quasiment la même tendance que dans la littérature. En effet, en utilisant le même type de décharge dans l'atmosphère argon, Diane Gumuchian [3] a obtenu une efficacité énergétique de $7.2 \cdot 10^{-10}$ M/J soit 0.15 g/kWh.

Conclusion

En somme, plusieurs travaux ont été effectués sur la dégradation d'acide acétique en milieu aqueux en utilisant et le réacteur DBD pointe/plan. L'énergie apportée au réacteur a été quantifiée avec la méthode de Lissajous. Le traitement avec le réacteur pointe/plan a donné un taux de conversion qui a atteint 67,26% (DE : 3050.18 KJ/L) après 60 minutes d'exposition avec le générateur de haute fréquence. Ce taux de conversion ne serait pas dû qu'aux agents oxydant générés par la décharge car le générateur de haute fréquence utilisé dégage énormément de chaleur qui contribue certainement au transfert de matière du polluant de la solution vers le gaz. A cet effet, le générateur de basse fréquence a été utilisé. Ce qui a permis la dégradation de 41,13% d'acide acétique avec une densité d'énergie de 765 KJ/L. L'étude de l'efficacité énergétique a montré que la meilleure efficacité énergétique obtenue avec le générateur de basse fréquence est 0.13 g/kWh avec une densité d'énergie de 383 KJ/L tandis que celle-ci est de 0.09 g/kWh pour une densité de 1525 KJ/L pour la haute fréquence. Enfin, pour une même densité d'énergie (1531.636 KJ/L), l'efficacité énergétique est sensiblement égale pour les deux générateurs étudiés.

Annexe V: Détermination de l'énergie par période pour générateur de basse fréquence

Il est question ici de déterminer la capacité équivalente nécessaire pour obtenir l'énergie équivalente la plus élevée. A cet effet, l'énergie par période (E_p) a été déterminée en faisant varier les capacités équivalentes.

Les résultats obtenus, représentant la valeur absolue des résultats obtenus par intégration sous Excel des données de Lissajous, sont représentés dans le tableau 12.

Tableau V-6: Influence de la capacité sur l'énergie

	Surface ($10^6 V^2$)	E_p (mJ)	Puissance (W)	DE après 1h ($10^5 J/L$)	Capa équivalente (nF)
1 capa	4.53	4.53	2.26	7.41	1
2capa série	9.35	4.67	2.3	7.65	0.5
2capa parallèle	1.79	3.58	1.79	5.8	2
3 capa parallèle	1.2	3.82	1.91	6.24	3

L'influence de la capacité sur l'énergie par période est donnée par la figure suivante.

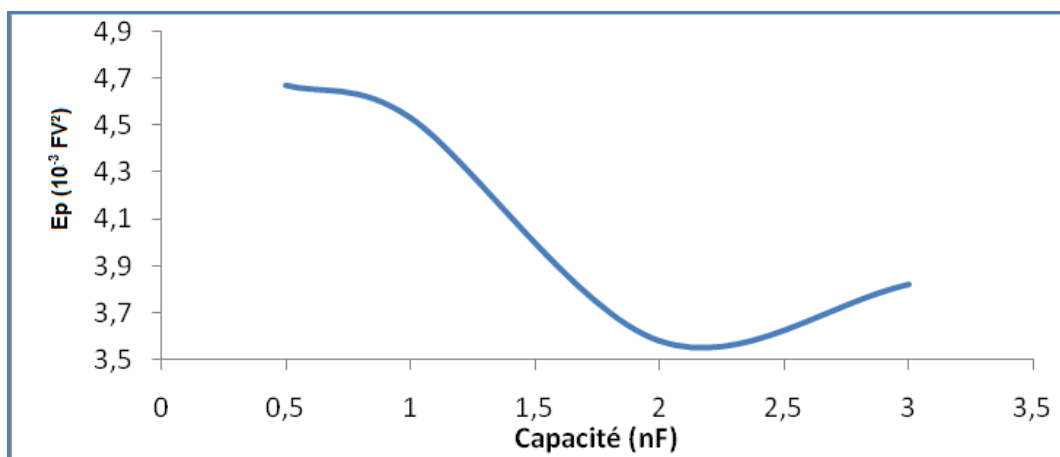


Figure V-15: Influence de la capacité sur l'énergie par période

Cette figure montre que l'énergie par période la plus élevée ($4.67 \cdot 10^{-3} FV^2$) est obtenue avec deux capacités de 1 nF montées en série, soit une capacité équivalente de 0.5 nF. De plus, plus

la capacité équivalente augmente, plus l'énergie par période diminue. La capacité plus élevée ne permet donc pas de mesurer avec précision la charge générée par la décharge. La capacité équivalente de 0.5 nF est donc appropriée pour le réacteur utilisé, dans l'atmosphère argon, avec le générateur de basse fréquence. Dans les travaux de Diane Gumuchian, la capacité équivalente retenue pour le même réacteur est de 3 nF, donc six fois supérieur à la nôtre, en utilisant oxygène comme gaz plasmagène. C'est dire que la capacité varie aussi en fonction de la nature du gaz plasmagène.

Les courbes de Lissajous obtenues pour les capacités testées sont représentées ci-dessous.

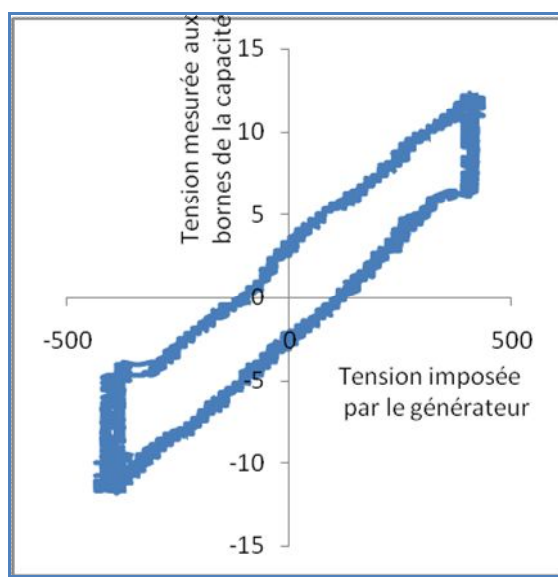


Figure V-16: Lissajous (1nF)

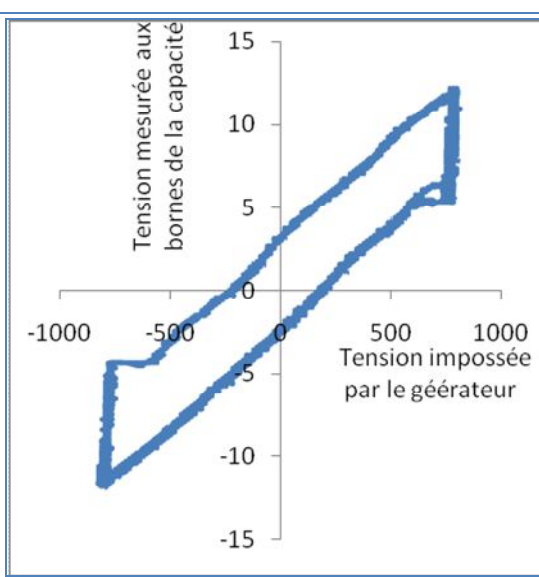


Figure V-17: Lissajous (0.5 nF)

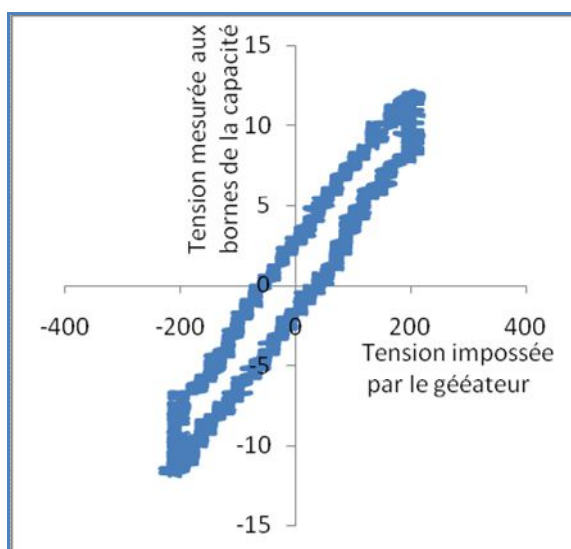


Figure V-18: Courbe de Lissajous 2 nF

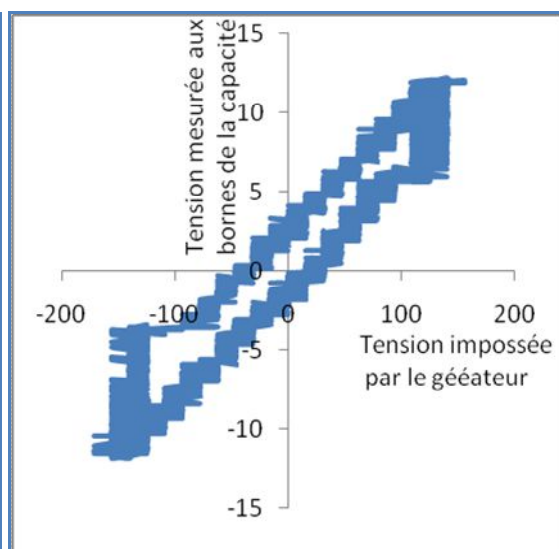


Figure V-19: Courbe de Lissajous 3 nF

Bibliographie

- [1] R. Sander, *Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry*, (Version 3). [En ligne] 5 decembre 2014. <http://www.henrys-law.org/henry.pdf>
- [2] E.L. Cussler, *Diffusion: mass transfer in fluid systems*, Cambridge University Press, Cambridge (2009); New York.
- [3] D. Gumichian, *Développement et étude d'un procédé d'oxydation avancée de traitement de l'eau pour composés organiques résistants par couplage plasma/catalyse*, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (2014), pp.267

Conclusion générale et Perspectives



Conclusion générale et perspectives

Ces travaux ont eu pour objectif la comparaison des performances des réacteurs glidarc première et deuxième génération (circulation) du laboratoire de chimie minérale de l'université de Yaoundé 1 et l'étude paramétrique d'élimination de l'acide acétique dans le réacteur DBD pointe/plan de l'équipe 2PM (UPMC) avec les générateurs de haute et basse fréquence.

Dans la première partie, nous avons caractérisé le phénomène de transfert de matière dans le réacteur glidarc en circulation et le comparé avec les résultats obtenus par Djakaou Iya-sou dans le réacteur batch première génération.

Il ressort de cette étude que le phénomène de transfert de matière varie selon les espèces réactives générées par la décharge et selon le réacteur utilisé. Il en découle que, bien que l'efficacité de transfert gaz-liquide en ce qui concerne l'ozone et les oxydants totaux, soit plus importante dans le réacteur de la deuxième génération (circulation) et que l'efficacité de transfert de NO_x soit égale dans les deux réacteurs, le taux de conversion du phénol est plus important dans le réacteur batch première génération. Ce qui montre que le phénomène de transfert de matière seul n'explique pas l'élimination du polluant. Le taux de conversion du phénol obtenu dans le réacteur en circulation est de 49.68 % après 120 min de traitement tandis que celui-ci est quasiment 100 % après 30 min de traitement dans le réacteur de la première génération. Il est intéressant de signaler l'influence de pH dans la conversion du polluant. En effet, le pH de la solution traitée avec batch première génération se stabilise rapidement à 2.5 après 5 min de traitement tandis que celui de réacteur en circulation se stabilise autour de 4.7 après 30 min de traitement. La faible valeur du pH dans le réacteur batch première génération pourrait favoriser la meilleure conversion du polluant dans ce dernier. Il est important de noter que les valeurs du pH dans le réacteur en circulation pourraient aussi, en partie, due aux réactions parasites avec les systèmes de recirculation en tube plastique qui pourraient réduire la concentration des ions hydroniums.

L'étude d'efficacité d'énergie a révélé que le réacteur glidarc batch première génération est énergétiquement plus efficace que celui de la deuxième génération. La meilleure efficacité énergétique obtenue dans le réacteur en circulation est 1.04 g/kWh avec une densité énergétique de 45 KJ/L, tandis que celle-ci est 4.6 g/kWh dans le réacteur batch première génération avec une densité d'énergie de 14 KJ/L.

La deuxième partie a consisté à la modélisation numérique décrivant le transfert de matière à l'interface gaz-liquide et un modèle cinétique avec les principales réactions en phase liquide et gazeuse sont proposés. Le but de cette modélisation est de confirmer ou infirmer les mécanismes de dégradation proposés pour l'élimination du phénol. Le logiciel de simulation *COMSOL multiphysics 5.1* a été utilisé pour évaluer le transfert de matière.

La modélisation de transfert par la méthode de film en 1D a permis de déterminer que la concentration des espèces nitrogènes obtenues expérimentalement se rapproche de la valeur numérique. En effet, la somme des espèces azotées passe de 0.0861 mmol/L à 5 min à 0.482 mmol/L après 30 min dans le modèle. En revanche, celle-ci passe de 0.18 mmol/L à 5 min à 0.4 mmol/L après 30 min.

D'autre part, cette modélisation a montré que la conversion expérimentale (15.7% en une heure) du phénol est sensiblement identique à celle de la modélisation (12.34%).

Quant à la participation des espèces réactives dans l'élimination du phénol, cette modélisation a montré la faible participation des radicaux hydroxyles (3.1%) dans la conversion du phénol, ce qui est dû à sa faible concentration dans la phase gazeuse et surtout par le faible temps de contact avec le polluant. Enfin, selon le modèle étudié, 69.2% de la conversion du phénol est attribué au N_2O_4 , 27.8% à l'ozone et 6.2% à NO_2 . Ces résultats indiquent que les radicaux $\bullet OH$ auraient un rôle très minoritaires et que dans les conditions utilisées la technique glidarc ne permet pas en réalité de créer et de transférer en grande quantité ces espèces.

Dans la troisième partie, l'étude paramétrique d'élimination de l'acide acétique dans le réacteur DBD pointe/plan avec argon comme gaz plasmagène a été mise en évidence. Le but est d'empêcher la production de NO_x qui réduit l'efficacité de procédé. Des générateurs de haute et basse fréquence ont été utilisés.

Les caractéristiques d'énergie étudiées avec le générateur de haute et basse fréquence ont été, tout d'abord, déterminées. Il en découle que dans les conditions étudiées, pour le générateur de haute fréquence (40 kHz), l'énergie par période (E_p) est de $2,3 \cdot 10^{-4}$ J soit une puissance de 9.32 W. En revanche, pour le générateur de basse fréquence (500 Hz), l'énergie par période vaut $4,67 \cdot 10^{-3}$ J ce qui équivaut à une puissance de 2.3 W.

L'étude d'influence du débit gazeux sur l'efficacité de conversion a montré que le plus faible débit donne un meilleur taux de conversion. En effet, plus le débit gazeux augmente, plus la

concentration des espèces radicalaires $\cdot OH$ diminue par le phénomène de dilution. Ce qui réduit l'efficacité du procédé.

L'élimination d'acide acétique par le générateur de haute fréquence a donné un taux de 67.26% de conversion après une heure de traitement. La simulation a montré que l'influence de la température sur l'élimination du polluant avec ce générateur de haute fréquence ne s'explique pas seulement sur l'accélération du stripping de l'acide acétique et serait surtout dû à l'augmentation de la concentration en $\cdot OH$ généré par la décharge dû à une plus grande humidité du gaz. Enfin, l'efficacité énergie a été aussi calculée dans cette partie. Il en ressort que pour les deux générateurs étudiés, l'efficacité énergétique est sensiblement le même pour une densité d'énergie égale. L'avantage de la haute fréquence est la réduction du temps de traitement. L'inconvénient est le transfert du polluant du liquide vers gaz compte tenu d'élévation de la température avec ce générateur. Cependant, la basse fréquence est appréciable car ne permet pas le déplacement du polluant du liquide vers gaz. L'inconvénient est le temps de traitement beaucoup plus long.

Dans le but de rendre les procédés utilisés plus performant, les différentes pistes suivantes sont mises en perspective.

Pour le réacteur glidarc, le principal souci est la forte production de NO_x qui empêche la minéralisation du polluant. Sur ce, deux axes sont envisagés.

- Modification technique du réacteur
 - Utilisation du réacteur glidarc dans des pistes de recherches autre que la dépollution.
- 1 Modification technique : Pour cette partie nous nous proposons.
- Utilisation d'un autre gaz que de l'air afin d'empêcher la production de NO_x qui réduit considérablement l'efficacité du procédé.
 - Limiter la formation de NO_x en limitant la dissociation N_2 . Une des possibilités est de limiter l'énergie de la décharge. Les énergies de dissociation de N_2 et O_2 étant respectivement de $945,42 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $498,40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 298 K, il est théoriquement possible en maîtrisant l'énergie de la décharge de ne dissocier que le dioxygène.
 - Une nouvelle configuration de glidarc avec un atomiseur où la solution à traiter est pulvérisée dans la décharge afin d'augmenter la surface d'échange.

2 Utilisation de glidarc dans une autre piste de recherche.

La production majoritaire de NO_x dans le glidarc peut devenir un atout dans des secteurs autres que la dépollution. Ce réacteur peut permettre par exemple la synthèse des engrais azoté pour l'agriculture. En outre, le chapitre III a montré que certains sous produit de dégradation du phénol seraient de l'hydroquinone, nitrophénol et nitrobenzène.

Hydroquinone produit par ce procédé pourrait intéresser les industries, pour la stabilisation des monomères ou dans les industries cosmétiques. Nitrophénol pourrait également être utilisé comme matière première dans la fabrication de fongicide.

Pour le réacteur DBD pointe/plan, les pistes suivantes sont envisagées.

- Reconfigurer le réacteur dans le but d'avoir deux électrodes afin d'augmenter la surface d'échange gaz-liquide. Cela favoriserait la création de plus des radicaux de manière plus diffuse dans le système.
- utilisation d'électrodes planes permettant d'obtenir une interface plasma/solution plus importante tout en diminuant la densité de surface des radicaux oxydants formés. En effet, l'interface plasma/solution étant plus importante, pour une même puissance de traitement, les radicaux créés seront mieux répartis spatialement.