



École nationale polytechnique
Département d'hydraulique
Laboratoire de Recherches des Sciences de l'Eau



thèse de Doctorat en Hydraulique
Pour l'obtention du diplôme de Doctorat en Hydraulique

Etude de l'interaction d'un milieu diphasique-Plasma sur la dégradation d'un polluant modèle

Réalisé par :
ALOUI Nadir

Présentée et soutenue publiquement le (18/12/2024)

Devant la composition du Jury :

Présidente	Pr BENMAMAR Saâdia	Prof	ENP d'Alger
Promotrice	Dr BELGACEM Ibtissem	MCA	ENP d'Alger
Co-Promoteur	Pr HAMDAN Ahmad	Prof	Université de Montréal
Examinatrice	Pr ARRAR Jazia	Prof	ENP d'Alger
Examinatrice	Dr OUAZENE Naima	MCA	Université de Boumerdes
Examineur	Pr BERREKSI Ali	Prof	Université de Béjaia



École nationale polytechnique
Département d'hydraulique
Laboratoire de Recherches des Sciences de l'Eau



thèse de Doctorat en Hydraulique
Pour l'obtention du diplôme de Doctorat en Hydraulique

Etude de l'interaction d'un milieu diphasique-Plasma sur la dégradation d'un polluant modèle

Réalisé par :
ALOUI Nadir

Présentée et soutenue publiquement le (18/12/2024)

Devant la composition du Jury :

Présidente	Pr BENMAMAR Saâdia	Prof	ENP d'Alger
Promotrice	Dr BELGACEM Ibtissem	MCA	ENP d'Alger
Co-Promoteur	Pr HAMDAN Ahmad	Prof	Université de Montréal
Examinatrice	Pr ARRAR Jazia	Prof	ENP d'Alger
Examinatrice	Dr OUAZENE Naima	MCA	Université de Boumerdes
Examineur	Pr BERREKSI Ali	Prof	Université de Béjaia

Remerciements

Mes remerciements s'adressent en premier lieu à ALLAH, Le Tout-Puissant de m'avoir donné la force, le courage et la patience pour arriver à ce stade de connaissance et pour aboutir à ce modeste travail.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à ma directrice de thèse, Madame BELGACEM Ibtissem, Maître de conférences HDR à l'ENP, d'avoir accepté de diriger ce travail et de me faire confiance. Qu'elle soit aussi remerciée pour sa disponibilité permanente, ses conseils et son professionnalisme durant le parcours de ma thèse de doctorat.

J'adresse mes sincères remerciements à mon Co-directeur de thèse Monsieur HAMDAN Ahmad, Professeur à l'université de Montréal et du monde, pour m'avoir accueilli dans son université et pour m'avoir offert l'opportunité de travailler dans son laboratoire. Ses Conseils et son expertise ont été d'une valeur inestimable tout au long de cette aventure de recherche.

J'exprime mes remerciements à l'ensemble des membres du jury, pour avoir bien voulu accepter d'examiner mon travail et me consacrer leur temps précieux.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Madame BENMAMAR Saadia, Professeur et directrice de laboratoire de recherche de science de l'eau (LRSE) à l'ENP, pour sa disponibilité, son professionnalisme et ses judicieux conseils.

Je tiens également à remercier tous les enseignants et les doctorants à l'ENP ainsi que les doctorants de département physique à l'université de Montréal pour leur précieuse assistance tout au long de mon travail.

Finalement, j'adresse mes remerciements à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réussite de ce travail.

Dédicace

Avec l'expression de ma reconnaissance, Je dédie ce modeste travail

A ceux qui m'ont tout donné sans rien en retour, mes très chers parents qui m'ont soutenu et encouragés durant ces années d'études. Merci pour tous vos sacrifices pour que vos enfants grandissent et prospèrent. C'est à vous que je dois cette réussite.

A mes chères frères Mohamed, Abdel El Rahmane et Abdel Majid pour leur soutien, patience et amour.

A tous les membres de ma famille, qui m'ont soutenu et encouragé.

A mes très chère collègues et amis les doctorants a l'ENP.

A mes amis a l'ENP Alger et a l'EPST Annaba.

A ceux qui m'aiment et ceux que j'aime.

ملخص

البلازما، التي يشار إليها غالبًا بالحالة الرابعة للمادة، تولد عددًا كبيرًا من الأنواع الكيميائية عندما تتفاعل مع الماء. وتوفر هذه القدرة بديلاً واعدًا لمعالجة المياه، مما يفتح الطريق أمام إمكانيات جديدة في هذا المجال. في هذا السياق، تطرق هذه الأطروحة استخدام نوعين من البلازما: (1) شعلة بلازما المايكرويف و(2) التفريغ النبضي في فقاعات الغاز، بهدف تحلل أزرق الميثيلين الموجود في الماء.

تظهر النتائج التي تم الحصول عليها من خلال تكوين شعلة بلازما المايكرويف أنه عند استخدام خلية مغلقة فإن فعالية معالجة المياه ترتفع بشكل ملحوظ قد يصل إلى الضعف. يعود هذا الارتفاع في الفعالية إلى زيادة رطوبة الهواء الملامس للبلازما، مما يحفز إنتاج الهيدروكسيل الجذري (OH). تعتبر هذه الجذور (OH) مسؤولة عن 95% من تحليل أزرق الميثيلين. أظهر هذا التكوين أيضًا ميزة ملحوظة تتمثل في القدرة معالجة المياه ذات الموصلية الكهربائية عالية و المحاليل ذات مستويات متنوعة من الحموضة.

في ما يتعلق بالتفريغ النبضي، استخدمنا اثنين من التكوينات المختلفة: خلية بقطب كهربائي و خلية أخرى خلية بأربعة أقطاب كهربائية. على العموم، لاحظنا أن الميزات الكهربائية والبصرية في التكوينين متشابهة. لكن، يبدو أن إنتاج مركبات الأكسجين التفاعلية يكون أقل في التكوين ذو أربعة أقطاب كهربائية بسبب انخفاض كثافة التيار الكهربائي والقوة عند استخدام عدة أقطاب كهربائية.

أظهرت دراسة تحليل أزرق الميثيلين أن فعالية التكوينين يمكن مقارنته عندما تكون قيم التركيز الأولي لأزرق الميثيلين والتوصيل الكهربائي ضعيفان، مما يشير إلى إمكانية التدرج نحو تكوينات أكبر. إلا أنه عندما يكون هذان العاملان مرتفعان، يكون التكوين متعدد الأقطاب أقل فعالية، مسلطًا الضوء على التحديات التي تواجه عملية التدرج.

الكلمات المفتاحية: البلازما، معالجة المياه، المايكرويف، التفريغ النبضي، جذور الهيدروكسيل (OH)، أزرق الميثيلين، الفعالية الطاقوية.

Abstract

Plasma, often referred to as the fourth state of matter, generates a multitude of chemically reactive species especially when it interacts with water. This capacity offers a promising alternative for water treatment, opening the way to new possibilities in this area. In this context, this thesis explores the use of two types of plasma : (i) the microwave plasma jet and (ii) the pulsed discharge in gas bubbles, with the aim of degrading the Methylene blue present in the water.

The results obtained with the microwave plasma jet configuration revealed that using a closed cell ; improves considerably the treatment efficiency, almost doubling its yield as compared to an open to air configuration. This improvement is attributed to the increase in humidity of the air in contact with the plasma, favoring thus, the production of more hydroxyl radicals (*OH*). These radicals were found to be responsible for 95% of methylene blue degradation. This configuration also revealed a notable feature which is its ability to effectively treat effluents with high electrical conductivity and solutions with different acidity levels.

Regarding the pulsed discharge, we used two different configurations : one with a single-electrode cell and another with a four-electrode cell. Overall, we observed that the electrical and optical characteristics in both configurations are similar. On the other hand, it appears that the formation of reactive oxygen species is less significant in the four-electrode configuration due to the decrease in current and power density when multiple electrodes are used.

The study of the degradation of Methylene Blue revealed that the performance of the two configurations is comparable when the values of the initial concentration of Methylene Blue and the electrical conductivity are low, thus suggesting the possibility of scaling up. However, when these two parameters are high, the multi-electrode configuration becomes less efficient, highlighting the challenges that the scale-up is facing.

Key words : Plasma, Water treatment, Microwave discharge, Pulsed discharge, Hydroxyl radicals (*OH*), Methylene Blue, Energy efficiency.

Résumé

Le plasma, souvent désigné comme le quatrième état de la matière, génère une multitude d'espèces chimiques réactives lors de son interaction avec l'eau. Cette capacité offre une alternative prometteuse pour le traitement des eaux, ouvrant la voie à de nouvelles possibilités dans ce domaine. Dans ce contexte, cette thèse explore l'utilisation de deux types de plasma : (i) le jet de plasma micro-onde et (ii) la décharge impulsionnelle dans les bulles de gaz, dans le but de dégrader le bleu de méthylène présent dans l'eau.

Les résultats obtenus avec la configuration du jet de plasma micro-onde ont révélé qu'en utilisant une cellule fermée, l'efficacité du traitement s'est considérablement améliorée, presque doublant son rendement. Cette amélioration est attribuée à l'augmentation de l'humidité de l'air en contact avec le plasma, ce qui favorise la production des radicaux hydroxyles (OH). Ces radicaux se sont avérés être responsables de 95% de la dégradation du bleu de méthylène. Cette configuration a également révélé une caractéristique notable qui est sa capacité à traiter efficacement des effluents à haute conductivité électrique et des solutions avec des niveaux d'acidité variés.

En ce qui concerne la décharge impulsionnelle, nous avons utilisé deux configurations différentes : une avec une cellule à une électrode et une autre avec une cellule à quatre électrodes. Globalement, nous avons observé que les caractéristiques électriques et optiques dans les deux configurations sont similaires. En revanche, il semble que la formation des espèces réactives de l'oxygène soit moins importante dans la configuration à quatre électrodes en raison de la diminution de la densité de courant et de puissance lorsque plusieurs électrodes sont utilisées.

L'étude la dégradation du bleu de méthylène a révélé que le rendement des deux configurations est comparable lorsque les valeurs de la concentration initiale de bleu de méthylène et de la conductivité électrique sont faibles, suggérant ainsi la possibilité de passage à l'échelle pilote et industrielle. Cependant, lorsque ces deux paramètres sont élevés, la configuration multi-électrode devient moins efficace, mettant en évidence les défis auxquelles cette opération de passage à grande échelle est confrontée.

Mots clés : Plasma, Traitement des eaux, Décharge Micro-onde, Décharge impulsionnelle, Les radicaux d'hydroxyles (OH), Bleu de Méthylène, Efficacité énergétique.

Table des matières

Table des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Liste des symboles

Introduction générale 22

1 Définitions fondamentales et état de l'art sur les plasmas

1.1	Introduction	29
1.2	Phénoménologie des plasmas	29
1.2.1	Définition des plasmas	29
1.2.2	Paramètres caractéristiques de plasma	31
1.2.2.1	Les densités	31
1.2.2.2	Températures	31
1.2.2.3	Degré d'ionisation	32
1.2.2.4	Les longueurs caractéristiques	32
1.2.2.5	La fréquence du plasma	33
1.2.3	Concepts fondamentaux	34
1.2.4	Classification de plasma	35
1.2.5	Phénomènes de collision dans les plasmas	36
1.2.6	La théorie de la décharge électrique	38
1.2.6.1	Décharge électrique entre deux électrodes	39
1.2.6.2	Les plasmas induits par Micro-onde (MIPs)	44
1.3	Les applications des plasmas	48
1.4	Conclusion	51

2 Synthèse des travaux antérieurs : traitement des eaux par plasma

2.1	Introduction	53
2.2	Le Plasma : une nouvelle technologie pour le traitement des eaux	54
2.2.1	Les Procèdes d'oxydation avancés (POAs)	54
2.2.1.1	POAs basés sur l'ozone	54
2.2.1.2	POAs basés sur UV	56

2.2.1.3	POAs basés sur les procédés physiques	56
2.2.1.4	POAs catalytiques	57
2.2.1.5	POAs électrochimiques	57
2.2.2	Le plasma comme un Procédés d'Oxydation avancés (POAs)	57
2.2.2.1	Les rayonnements <i>UV</i>	58
2.2.2.2	Les radicaux d'hydroxyle (<i>OH</i>)	59
2.2.2.3	L'hydrogène Peroxyde (<i>H₂O₂</i>)	59
2.2.2.4	Ozone (<i>O₃</i>)	60
2.3	Application de plasma pour le traitement des eaux	61
2.3.1	Classification des réacteurs	61
2.3.1.1	Classification par le type de la décharge	61
2.3.1.2	Selon le type de voltage appliqué	61
2.3.1.3	Selon la configuration plasma-liquide	62
2.3.2	Traitement des eaux par plasma	63
2.3.2.1	Traitement des eaux par décharge électrique direct dans le liquide	63
2.3.2.2	Traitement des eaux par décharge électrique au dessus de l'eau	67
2.3.2.3	Traitement des eaux par décharge électrique dans mi- lieu multiphasique	72
2.3.3	Paramètres influençant le traitement des eaux par plasma	76
2.3.3.1	Les paramètres électriques	76
2.3.3.2	La composition du gaz	76
2.3.3.3	La configuration des électrodes	77
2.3.3.4	Le pH (acidité) de la solution	77
2.3.3.5	La conductivité de la solution	78
2.3.3.6	La concentration initiale du polluant	78
2.3.3.7	La pression et la température	78
2.3.4	Efficacité énergétique et performance des réacteurs	79
2.3.5	Les défis	86
2.4	Conclusion	89
3	Matériels et méthodes	
3.1	Introduction	91
3.2	Le Bleu de Méthylène (BM) et sa toxicité	91
3.3	Produits utilisés	92
3.4	Méthodes d'analyse	93
3.4.1	Analyse par spectrophotométrie UV-Vis	93
3.4.2	Spectroscopie d'émission optique (SEO)	95
3.4.3	Mesure de concentration de peroxyde d'hydrogène (<i>H₂O₂</i>)	96
3.4.4	Mesure de pH et conductivité	97
3.5	Configurations utilisées	97

3.5.1	Matériels	97
3.5.2	Modes opératoires	97
3.5.2.1	Configuration 1 : Jet de plasma à micro-onde	97
3.5.2.2	Configuration 2 : décharge impulsionnelle (cellule mono-électrode)	99
3.5.2.3	Configuration 3 : décharge impulsionnelle (cellule multi-électrode)	101
3.6	Conclusion	102
4	Cas d'étude A : Application de jet de plasma micro-ondes à l'argon dans un milieu humide pour la dégradation du bleu de méthylène	
4.1	Introduction	104
4.2	Dégradation du Bleu Méthylène	104
4.2.1	Par visualisation	105
4.2.2	Par spectrophotométrie UV-Vis	106
4.3	Caractérisation du réacteur	107
4.3.1	Comparaison entre la cellule ouverte et fermée	107
4.3.2	Le rôle de OH dans la dégradation du BM	110
4.3.3	Dégradation de BM en utilisant JPMO à l'Ar avec injection d'oxygène dans la solution	111
4.4	Effet des propriétés de la solution sur la dégradation du BM	113
4.4.1	Effet de la conductivité électrique	113
4.4.2	Effet de l'acidité (pH) de la solution	115
4.4.3	Discussions	118
4.5	Cinétique de dégradation de BM	120
4.6	Les spectres d'émission optique (SEO) et la stabilité de JPMO a l'Ar pendant le traitement	121
4.7	L'efficacité énergétique	124
4.8	Conclusion	126
5	Cas d'étude B : Application de la décharge impulsionnelle nanoseconde dans les bulles de gaz pour la dégradation du bleu de méthylène	
5.1	Introduction	128
5.2	Cellule mono électrode	128
5.2.1	Caractéristique du plasma	129
5.2.2	Dégradation du BM	135
5.2.2.1	Effet de la composition du gaz	135
5.2.2.2	Effet de la concentration initiale de BM	136
5.2.2.3	Effet de la conductivité initiale de la solution	137
5.2.2.4	Cinétique de dégradation de BM	138
5.3	Cellule Multi électrode	140
5.3.1	Caractéristique du plasma	140

5.3.2	Dégradation de BM	141
5.3.2.1	Effet de la nature du gaz	141
5.3.2.2	Effet de la concentration initiale du BM	142
5.3.2.3	Effet de la conductivité initiale de la solution	143
5.3.2.4	Cinétique de dégradation de BM	144
5.4	L'efficacité énergétique	145
5.5	Etude comparative	148
5.6	Conclusion	150

Conclusion générale et perspectives

Références	157
-------------------	------------

A Résultats complémentaires du chapitre 5

Table des figures

1	Statistiques sur l'eau dans le monde. (a) répartition de l'eau dans le monde, (b) répartition de l'eau douce dans le monde (Cosandey et al., 2003).	22
1.1	Schéma représentant les principaux changements de l'état de la matière.	30
1.2	Schéma montrant le phénomène de l'écrantage de Debye pour des particules chargées immergées dans le plasma (Wiesemann, 2014).	32
1.3	Classification de quelques types de plasma basée sur la température électronique et la densité. Adapté de (Peratt, 1992; Bittencourt, 2013; Rezaei et al., 2019).	35
1.4	(a) Mécanisme de multiplication électronique, (b) Schéma représentatif et image réelle d'une avalanche électronique (Hadji, 2014; Lipeng, 2017).	40
1.5	Mécanisme de streamer (Kuffel & Kuffel, 2000).	41
1.6	Courbe caractéristique courant-tension pour décharge dans l'air a pression atmosphérique (Ghaleb, 2013).	42
1.7	Courbe de Paschen pour différent gaz Air, Ar, H ₂ , He, Ne et N ₂ (Hadji, 2014).	43
1.8	Un exemple sur les torches métallique : schéma de torche TIA (Tendero, 2005).	45
1.9	Exemple d'une torche semi métallique : applicateur Surfaguide (Bouherine & Tibbouche, 2018).	46
1.10	Le schéma d'un Surfatron. Pris et modifié à partir de (Jimenez-Diaz et al., 2012).	47
1.11	Schéma montrant les échanges conduisant a la formation et le maintien d'une colonne de plasma (Delahaye, 2019).	48
2.1	Schéma montrant les processus importants rencontrés lorsque le plasma est généré dans le gaz en contact avec l'eau (Samukawa et al., 2012).	58
2.2	Schéma représentant différentes configurations plasma-liquide : (A) décharge liquide directe dans l'eau, (B, C, D) décharge dans le gaz au-dessus de la surface de l'eau, (E, F) décharge multiphasique (Bruggeman et al., 2016).	62
2.3	Les canaux de plasma en fonction de la conductivité de la solution (Shih & Locke, 2011).	64

2.4	Schéma simplifié du réacteur a DC diaphragme. (1) anode, (2) cathode, (3) plasma négatif, (4) plasma positif, (5) solution électrolytique. Reproduit de (Krcma et al., 2010).	65
2.5	Schéma montrant les trios mode de décharges utilisés par (Sugiarto et al., 2003). (a) Streamer, (b) spark-streamer, (c) spark. Reproduit du travail de (Sugiarto & Sato, 2001).	66
2.6	Les principaux mécanismes chimiques dans un réacteur hybride lorsque la décharge électrique est générée dans l'oxygène. (1) la décharge dans la phase aqueuse; (2) la décharge dans le gaz; (3) production de l'ozone et sa dissolution dans l'eau; (4) la transfert des OH de la phase gazeuse vers la solution; (5) évaporation de la surface; (6) le processus de peroxone; (7) et (8) production de H ₂ O ₂ et OH par la décharge dans le liquide (Lukes & Locke, 2005b).	69
2.7	Schéma représentative montrant les trios réacteurs utilisés par (Kušić et al., 2005) : (a) réacteur référence; (b) réacteur hybride-séries; (c) réacteur hybride-parallèle, (Kušić et al., 2005).	70
2.8	Schéma représentant certains effets physiques et chimiques générés lorsque le plasma se produit dans une bulle de gaz (Mozgina et al., 2009).	73
3.1	Les propriétés de BM. (a) la structure chimique de la molécule de BM (Khan et al., 2022). (b) le spectre d'absorbance du BM.	92
3.2	Schéma montrant le principe de mesure de l'absorbance d'une solution (Meyer et al., 1996).	94
3.3	Courbe d'étalonnage absorbance-concentration initiale de BM.	95
3.4	Image de réacteur de jet de plasma à micro-ondes à cellule fermée utilisé pour étudier la dégradation du BM.	98
3.5	Schéma de la configuration expérimentale utilisée pour dégrader le BM à l'aide de Jet de Plasma a Micro-onde (échelle non réel).	99
3.6	Schéma de la configuration 2 : décharge impulsionnelle (cellule mono-électrode).	100
3.7	Configuration 3 : décharge impulsionnelle (cellule multi-électrode). (a) image de réacteur utilisé. (b) schéma représentatif du réacteur.	101
4.1	Images réelles de la dégradation des BM en utilisant JPMO à l'Ar.	106
4.2	Exemple d'évolution temporelle du spectre d'absorbance de la solution de BM.	107
4.3	Evolution de (a) la concentration de BM, (b) la conductivité électrique et (c) l'acidité de la solution, pour le système ouvert et couvert, en fonction du temps de traitement.	108
4.4	Evolution de la concentration de BM en fonction du temps de traitement (en cellule couverte) en présence de différentes quantités de méthanol en solution, à savoir 2, 3, 4 et 5 mL.	110

4.5	Evolution de (a) la concentration de BM, (b) de la conductivité électrique et (c) de l'acidité de la solution en fonction du temps de traitement (dans une cellule couverte) pour différents débits d' O_2 , à savoir 0,5, 1 et 2 L/min	111
4.6	Concentration de H_2O_2 en fonction du temps de traitement dans de l'eau déionisée (sans MB) avec et sans injection d' O_2 .	112
4.7	Evolution de (a) la concentration de BM, (b) de la conductivité électrique et (c) de l'acidité de la solution en fonction du temps de traitement au plasma (en cellule couverte) pour différentes conductivités, à savoir 5, 5 000, 10 000, 20 000 et 50 000 $\mu\text{S/cm}$.	114
4.8	Evolution de (a) la concentration de BM, (b) de la conductivité électrique et (c) de l'acidité de la solution en fonction du temps de traitement (dans une cellule couverte) pour différents pH, à savoir 2,2, 5,6 et 11,6; la conductivité est fixée à 5 000 $\mu\text{S/cm}$.	117
4.9	Evolution de (a) la concentration de BM, (b) de la conductivité électrique et (c) de l'acidité de la solution en fonction du temps de traitement (dans une cellule couverte) pour différents pH, à savoir 1,7, 5,6 et 12,2; la conductivité est fixée à 50 000 $\mu\text{S/cm}$.	118
4.10	La dégradation du BM dans un milieu acide et basique pour deux conductivités différentes, à savoir 5 000 et 50 000 $\mu\text{S/cm}$.	119
4.11	Cinétique de premier ordre de dégradation du MB dans différentes conditions expérimentales.	122
4.12	Les spectres d'émission optique pour : (a) le plasma seul, (b) le plasma en contact avec le BM dans de l'eau déminéralisée, (c) le plasma en contact avec la solution de BM à 10000 $\mu\text{S/cm}$, (d) le plasma en contact avec la solution de BM à pH =2,2 et (e) plasma en contact avec une solution BM à pH=11,6.	123
4.13	Variation d'intensité de NH (336 nm), $H\alpha$ (656 nm), O (776 nm) et Ar (810 nm) en fonction de l'acidité de la solution (pH).	124
5.1	Signal courant-tension pour une décharge typique dans de l'eau déionisée.	129
5.2	Evolution temporelle de a) tension de claquage, b) le courant de décharge dans l' Ar avec et sans BM ($C_0=10$ mg/L).	130
5.3	Evolution de a) la tension de claquage, b) le courant de décharge, et c) le retard de décharge en fonction du temps de traitement de l'eau déionisée avec du BM (10 mg/L) pour différents pourcentages d' O_2 dans Ar : 0%, 30%, et 70%.	131
5.4	Evolution de la tension de claquage en fonction du temps de traitement de l'eau dé-ionisée avec du BM à différentes concentrations initiales (5, 10 et 20 mg/L) pour différents pourcentages d' O_2 dans Ar : a) 0%, b) 30%, et c) 70%.	132

5.5	Evolution des spectres d'émission optique en fonction du temps de traitement par plasma de l'eau dé-ionisée avec BM à 10mg/L pour différents pourcentages d' O_2 dans Ar : a) 0% et b) 70%.	133
5.6	a) Evolution de l'intensité d'émission de $H\alpha$, Ar et O en fonction du temps de traitement par plasma cas de l'eau dé-ionisée (BM à 10 mg/L) pour différentes pourcentage d' O_2 dans Ar (0% et 70%). b) L'émission de $H\alpha$ normalisée acquise avec différents pourcentages d' O_2	134
5.7	Concentration de H_2O_2 en fonction du temps de traitement par plasma dans l'eau déionisée (Sans BM) pour différents pourcentages d' O_2 dans Ar (0% et 70%).	135
5.8	a) Evolution de la concentration normalisée de la solution BM (10 mg/L) en fonction du temps de traitement pour différents pourcentages d' O_2 dans Ar . b) la variation du temps de traitement nécessaire pour dégrader 50% de BM en fonction de pourcentage d' O_2	136
5.9	Evolution de la concentration normalisée de la solution BM en fonction du temps de traitement par plasma pour différentes concentrations initiales (5, 10 et 20 mg/L) dans différentes conditions de teneur en O_2 dans Ar : a) 0% , b) 30%, et c) 70%.	137
5.10	Evolution de la concentration normalisée de la solution BM (5 mg/L) en fonction du temps de traitement à différentes conductivités électriques (5, 50, 100 et 200 $\mu S/cm$) et pour différentes teneur en O_2 dans l' Ar : a) 0% et b) 30%.	138
5.11	Concentration de H_2O_2 dans une configuration multi-électrodes en fonction du temps de traitement par plasma (eau déionisée sans BM) avec 100% d' Ar et 100% d' O_2	141
5.12	Taux de dégradation du BM dans différentes conditions en utilisant Ar et O_2 à un débit de gaz de 4 L/min; les données obtenues dans la configuration une électrode (1 L/min) sont ajoutées à la figure.	142
5.13	Evolution de la concentration normalisée de la solution de BM en fonction du temps de traitement par plasma à différentes concentrations initiales (5, 10 et 20 mg/L) en utilisant de l' O_2 à un débit de gaz de 4 L/min; les données obtenues dans une configuration d'électrode (1 L/min) sont ajoutées à la figure.	143
5.14	Evolution de la concentration normalisée de la solution de BM (concentration initiale 10 mg/L) en fonction de temps de traitement par plasma à différentes conductivités électriques (5, 50, 100 et 200 $\mu S/cm$). Le traitement est effectué avec O_2 à 4 L/min.	144
5.15	Comparaison de la dégradation de BM dans la décharge impulsionnelle (Ar et O_2) et dans le JPMO.	149

A.1	Variation de la conductivité électrique de la solution BM (10 mg/L) en fonction du temps de traitement par plasma pour différentes conditions de teneur en O_2 : 0%, 30% et 70%.	182
A.2	Variation de a) tension de claquage, b) pic de courant, c) retard de décharge et d) la probabilité de décharge en fonction de la conductivité initiale de la solution BM (10 mg/L) en fonction du temps de traitement par plasma pour différentes conditions de teneur en O_2 : 0%, 30% et 70%. 182	182
A.3	Cinétique de premier ordre de dégradation du BM dans différentes conditions expérimentales dans le cas d'une décharge impulsionnelle dans le bulle de gaz (configuration a une électrode).	183
A.4	Variation de la conductivité électrique de la solution BM (10 mg/L) en fonction du temps de traitement par plasma dans la configuration a quatre électrodes en utilisant du gaz O_2 et Ar	185
A.5	Cinétique de premier ordre de dégradation du BM dans différentes conditions expérimentales dans le cas d'une décharge impulsionnelle dans le bulle de gaz (configuration a quatre électrodes).	186

Liste des tableaux

1.1	Tableau récapitulatif sur les types des plasmas et leurs caractéristiques.	36
1.2	Principaux collisions inélastiques présent dans le plasma.	37
2.1	Efficacité énergétique relative (EER) de différents réacteurs plasma utilisés pour étudier la dégradation de BM.	81
2.2	Résumé des résultats de Tableau 2.1.	83
2.3	Comparaison entre réacteur AC DPEH (Krosuri et al., 2021) et JPMO en contact avec l'eau (García et al., 2017) pour différente concentration de MB.	86
3.1	Produits utilisés.	93
3.2	Données de la courbe d'étalonnage du bleu Méthylène.	95
3.3	Appareils utilisés.	97
4.1	La constante cinétique de premier ordre (k) de dégradation du BM et le coefficient de corrélation (R^2) sous différentes conditions expérimentales.	121
4.2	Résumé de $Y_{50\%}$ de JPMO a l'Ar dans différentes conditions expérimentales.	125
5.1	La constante cinétique de premier ordre (k) de dégradation du BM et le coefficient de corrélation (R^2) sous différentes conditions expérimentales (cas d'une cellule a une électrode)	139
5.2	La constante cinétique de premier ordre (k) de dégradation du BM et le coefficient de corrélation (R^2) sous différentes conditions expérimentales (cas d'une cellule a Quatre électrodes)	145
5.3	Résumé du $Y_{50\%}$ déterminé dans les configurations à une et quatre électrodes pour différentes conditions opératoires.	146
5.4	Le rendement énergétique à 50% de l'élimination du BM ($Y_{50\%}$) rapporté dans la littérature.	148
5.5	Tableau comparatif de rendement énergétique de JPMO et la décharge impulsionnelle.	150

Liste des abréviations

AC :	Courant Alternatif
AC DPEH :	Décharge Plasma Electro-Hydraulique a Courant Alternatif (AC)
AII :	Arc Impulsionnelle Immersé
BM :	Bleu de Méthylène
C/C :	Electrode en Carbone
CVR :	Carbone Vitreux Réticulé
DBD :	Décharge à Barrière Diélectrique
DC :	Courant Directe (courant continue)
DCI :	Décharge Couronne Impulsionnelle
DD :	Décharge à Diaphragme
DIBD :	Décharge Impulsionnelle à Barrière Diélectrique
DMO :	Décharge Micro-Onde
E. Coli :	Escherichia Coli
EER :	Efficacité Energétique Relative
EER_r :	Efficacité Energétique Relative de réacteur de référence
Fe/Fe :	Electrode en Fer
FITC :	Colorant Isothiocyanate de Fluorescéine
HF :	Haute Fréquence
JP :	Jet de Plasma
JPMO :	Jet de Plasma Micro-Ondes
MIPs :	Plasmas Induits par Micro-onde (Microwave Induced Plasmas)
MO :	Micro-Onde
OMS :	Organisation Mondiale de la Santé
PCB :	Polychlorobiphényles
PFAS :	le Per- et Polyfluoroalkylées
PFOA :	Perfluorooctanoïque
PFOS :	Perfluorooctanesulfonate
PIV :	Vélocimétrie par Imagerie de Particules
POAs :	Procédés d'Oxydation Avancées
RA :	Colorant Rouge Alizarine
RF :	Radio Fréquence
RhB :	Colorant Rhodamine B
RNO :	N,N-Diméthyl-4-nitrosoaniline

SEO : Spectroscopie d'Emission Optique
TIA : Torche à Injection Axiale
TIAGO : Torche à Injection Axiale sur Guide d'Onde
TMO : Torche Micro-Onde

Liste des symboles

A :	Absorbance (-)
C :	Concentration du polluant (mg/L)
C₀	Concentration initiale du polluant (mg/L)
d :	Distance inter-électrode (L)
D_e :	Diamètre extérieur du tube de quartz (L)
D_i :	Diamètre interne du tube de quartz (L)
e :	La charge d'électron (Coulomb)
e⁻	Electron (-)
E_p :	Energie par impulsion (Joule)
f :	La fréquence (Hz)
I :	Courant électrique (A)
K :	Constante Cinétique (min ⁻¹)
K_B :	Constante de boltzmann (Joule/k)
L :	Dimension du plasma (L)
l :	La longueur du trajet optique (L)
L_c :	La longueur critique de l'avalanche (L)
m_e :	La masse d'électron (kg)
N :	Nombre des électrons (-)
N₀ :	Nombre initial des électrons (-)
N_c :	Nombre d'électrons critique (-)
n_e :	Densité électronique par unité de volume (L ⁻³)
n_i :	Densité ionique par unité de volume (L ⁻³)
n_n :	Densité des neutres par unité de volume (L ⁻³)
p :	Pression du gaz (Pa)
P :	Puissance (W)
P_{inc} :	Puissance incidente (W)
P_{ods} :	Puissance portée par l'onde de surface (W)
P_{plasma} :	Puissance du plasma (W)
Q_{gaz} :	Le débit de gaz pour générer le plasma (L/min)
T :	Transmission (-)
T_{off} :	La durée de la pause d'une impulsion (min)
t_{50%} :	Le temps nécessaire pour atteindre une dégradation de 50% (min)

T_e :	Température des électrons (K)
T_g :	Température du gaz (K)
T_i :	Températures des ions (K)
U :	La tension (V)
U_0 :	La tension seuil (V)
U_{app} :	La tension appliquée pour générer le plasma (V)
$U_{claquage}$:	La tension de claquage (V)
V :	Volume de la solution (mL)
V_{OH} :	Potentiel d'oxydation d' OH (V)
x :	La distance entre la cathode et un point considéré (L)
$Y_{50\%}$:	Le rendement énergétique à 50% de dégradation de polluant (mg/kWh)
$Y_{50\%r}$:	Le rendement énergétique référence à 50% de dégradation de polluant (mg/kWh)
α :	Le premier coefficient de Townsend (L^{-1})
γ :	Le second coefficient de Townsend (-)
Γ :	La section transversale effective (L^2).
δ :	Degré d'ionisation (-)
ε :	Le coefficient d'absorption molaire ($cm^{-1}.mol^{-1}$)
ε_0 :	La permittivité du vide (F/m)
λ_d :	Longueur de Debye (L)
λ_m :	Le libre parcours moyen (L)
σ :	Conductivité de la solution ($\mu S/cm$)
σ_0 :	Conductivité initiale de la solution ($\mu S/cm$)
τ :	Le temps moyen entre deux collisions électrons-neutres (s)
ω_e :	Fréquence des électrons (Hz)

Introduction générale

1 Contexte général

L'eau est une ressource fondamentale, essentielle à la vie sur Terre. Son importance va bien au-delà de son rôle vital pour la survie humaine. En effet, l'eau est un acteur majeur dans de nombreux aspects de notre quotidien, de l'agriculture à l'industrie, en passant par la santé et l'environnement. Sur le plan biologique, elle est le constituant principal des cellules et participe à une multitude de processus métaboliques. Dans le domaine agricole, l'eau est indispensable à la croissance des cultures et à la sécurité alimentaire mondiale. Dans l'industrie, elle est utilisée dans la production, le refroidissement et divers autres processus. De plus, l'eau est cruciale pour maintenir l'équilibre écologique des écosystèmes aquatiques, soutenant la biodiversité et fournissant des services écosystémiques essentiels. En résumé, l'eau ne se limite pas à être une simple ressource; elle constitue le socle de la vie, de l'économie et de l'écologie de notre planète.

D'après diverses sources (Cosandey et al., 2003; Belouad et al., 2023), l'eau revêt différentes formes sur notre planète. En effet, elle couvre environ 72% de la surface terrestre, représentant environ 1,4 milliard de km³, ce qui lui vaut le surnom de "la planète bleue". La répartition de l'eau à l'échelle mondiale (voir figure 1) révèle que 97,2% de l'eau sur Terre est salée, tandis que seulement 2,8% est douce. Parmi cette dernière catégorie, nous retrouvons :

- Environ 2,15% sous forme de glace polaire (représentant 76,755% de l'eau douce)
- Environ 0,63% dans les eaux souterraines (constituant 22,49% de l'eau douce)
- Environ 0,02% dans les eaux de surface (tels que les lacs, les fleuves, les rivières...) (représentant 0,72% de l'eau douce)
- Environ 0,001% d'eau atmosphérique (représentant 0,035% de l'eau douce)

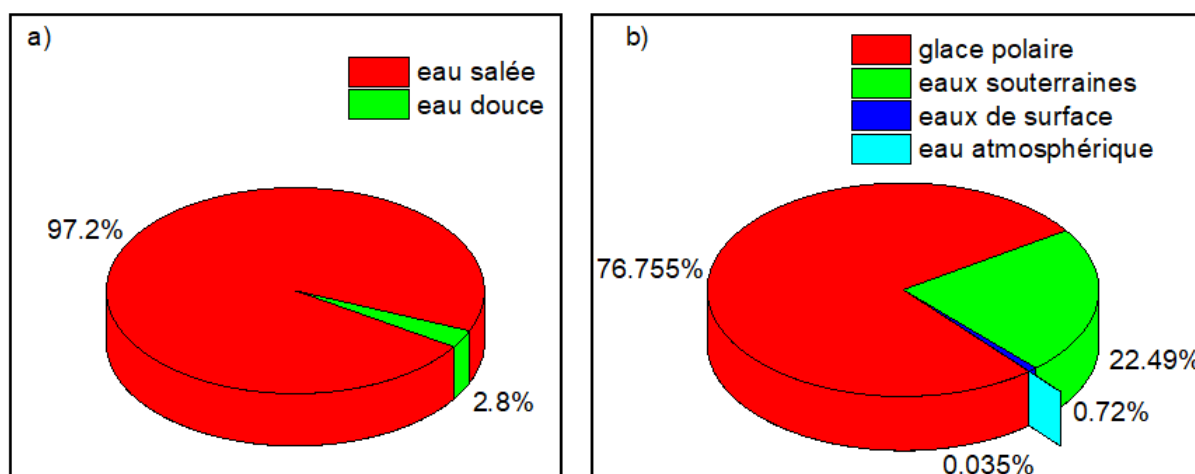


FIGURE 1 – Statistiques sur l'eau dans le monde. (a) répartition de l'eau dans le monde, (b) répartition de l'eau douce dans le monde (Cosandey et al., 2003).

Ces données mettent en lumière à la fois les défis d'accès à l'eau douce pour l'humanité et l'impératif crucial de préserver cette ressource précieuse pour garantir un avenir durable aux prochaines générations. Malheureusement, cette mission de préservation de l'eau semble de plus en plus ardue de nos jours en raison du problème croissant de la pollution de l'eau. En effet, avec les progrès technologiques actuels, les sources de pollution continuent de proliférer. Par conséquent, les diverses ressources en eau, qu'il s'agisse des eaux de surface ou des eaux souterraines, sont menacées par cette contamination croissante (Tariq et al., 2008; Sobahan et al., 2013; Deo, 2014; Stehle & Schulz, 2015; Srivastav, 2020).

D'après les données de l'Organisation mondiale de la santé (OMS) (OMS, 2021, 2023), au moins 1,7 milliard de personnes à travers le monde utilisent une source d'eau potable contaminée. Chaque année, des centaines de millions de personnes sont menacées par une contamination chimique dangereuse de leur approvisionnement en eau potable, et environ 1 million de décès sont dus à des maladies diarrhéiques provoquées par l'insalubrité de l'eau et le manque d'assainissement et d'hygiène. Ces chiffres risquent d'augmenter avec le temps, en particulier en raison de la croissance démographique. Ainsi, la préservation des ressources en eau est devenue une priorité cruciale pour atténuer les effets néfastes de la pollution de l'eau.

Le traitement des eaux usées revêt une importance capitale dans la préservation de la qualité de nos réserves d'eau. Les installations de traitement des eaux jouent un rôle crucial en réduisant la pollution, en éliminant des contaminants tels que les produits chimiques, les métaux lourds, les agents pathogènes et les nutriments en excès. Cette démarche est essentielle pour protéger la biodiversité des écosystèmes en limitant les impacts négatifs de la pollution sur la vie aquatique. En outre, le traitement des eaux usées offre la possibilité de réutiliser les ressources en eau, ce qui favorise une gestion durable des ressources hydriques.

2 Positionnement de la problématique

Comme évoqué précédemment, le traitement des eaux usées est une étape fondamentale dans la préservation des ressources hydriques. C'est pourquoi de nombreux gouvernements mettent en œuvre des mesures visant à améliorer cette situation. Récemment, une étude réalisée par des chercheurs de l'université d'Utrecht aux Pays-Bas et de l'université des Nations unies au Japon a révélé que 50% des eaux usées mondiales sont désormais traitées, contre une estimation antérieure de seulement 20% (Jones et al., 2021). Cette augmentation du traitement des eaux usées témoigne des efforts déployés pour améliorer la qualité de nos ressources en eau et protéger les écosystèmes aquatiques. Cependant, malgré ces avancées, les activités humaines intensives, comme l'industrialisation, continuent d'aggraver le problème de la pollution des eaux. En effet, ces activités génèrent de nouveaux produits et composés issus de la

chimie de synthèse, appelés polluants émergents ([Verlicchi et al., 2010](#); [Calvo-Flores et al., 2018](#)). Ces contaminants sont souvent difficiles à éliminer par les méthodes de traitement des eaux conventionnelles, ce qui pose un défi supplémentaire. Leur présence dans les eaux usées peut contaminer les ressources en eau et compromettre l'efficacité des systèmes de traitement, augmentant ainsi le risque de pollution de l'eau potable.

Les polluants émergents désignent des substances chimiques, naturelles ou synthétiques, ainsi que des microorganismes, qui ne sont pas couramment surveillés dans l'environnement mais qui ont la capacité d'y pénétrer et de provoquer des effets écologiques ou sanitaires néfastes, avérés ou suspectés. Ces contaminants sont généralement détectés à des concentrations faibles, allant de quelques ng/L à µg/L. Ils incluent une large gamme de composés, tels que les produits pharmaceutiques, les hormones, les pesticides, les produits de soins personnels, les drogues illicites, les édulcorants artificiels, les sous-produits de désinfection et les composés perfluorés ([Bell et al., 2011](#); [Rodriguez-Narvaez et al., 2017](#)).

Les polluants émergents ne sont pas nécessairement nouveaux dans l'environnement. Certains sont présents depuis longtemps, mais leur détection ou leur compréhension des impacts potentiels n'a été possible que grâce aux progrès récents des techniques analytiques. Ils peuvent être bioactifs, bioaccumulables, persistants et capables de causer des effets négatifs, tels qu'une croissance anormale, des perturbations endocriniennes, des retards neurodéveloppementaux, ou encore une altération des systèmes immunitaires humains et des écosystèmes ([Arman et al., 2021](#); [Mishra et al., 2023](#); [Nayak et al., 2024](#)). Ces contaminants pénètrent dans l'environnement par différentes voies, notamment les rejets d'eaux usées domestiques et industrielles, les effluents hospitaliers, les fuites de canalisations, les lixiviats de décharges, et le ruissellement agricole ou urbain. La gestion des polluants émergents pose un défi majeur en raison de leur nature variée, de leur impact encore mal compris, et de l'absence de réglementation spécifique ([Stefanakis & Becker, 2016](#)).

La présence des polluants émergents dans l'environnement peut permettre à ces substances d'atteindre les sources d'eau potable et même la chaîne alimentaire, entraînant ainsi leur ingestion par les humains ([Bracamontes-Ruelas et al., 2022](#)). Une étude récente menée par ([Lee et al., 2020](#)) fournit un exemple frappant de cette situation. Cette recherche a révélé que certaines espèces de poissons de la rivière Tamsui à Taiwan avaient accumulé des contaminants émergents, principalement issus des produits ménagers et des effluents des stations d'épuration. Ces poissons contaminés ont ensuite été consommés par les humains, ce qui a entraîné des problèmes de santé.

La détection de polluants émergents dans les ressources en eau souligne l'impératif d'adapter les technologies de traitement pour faire face à cette nouvelle menace

environnementale. Récemment, les chercheurs ont proposé les procédés d'oxydation avancée (POAs) comme une solution incontournable dans le traitement des eaux et la gestion des polluants émergents (Yao et al., 2013; Nidheesh et al., 2013; Verma & Samanta, 2018; Tahergorabi et al., 2019; Chanikya et al., 2021), en raison de leur capacité à éliminer efficacement une large gamme de contaminants organiques et inorganiques. Contrairement aux méthodes traditionnelles de traitement des eaux, les POAs utilisent des réactifs oxydants puissants tels que l'ozone (O_3) (Sharma et al., 2013), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) (Zahi et al., 2023) et les radicaux hydroxyles (OH) (Kusic et al., 2006), leur permettant ainsi de détruire complètement les contaminants. Par conséquent, les POAs offrent une solution polyvalente pour dégrader les polluants persistants, les produits pharmaceutiques, les produits chimiques industriels et d'autres substances difficiles à éliminer.

Dernièrement, le plasma est devenu une technique de POA utilisée dans le traitement des eaux (Magureanu et al., 2010; Tichonovas et al., 2013; Sarangapani et al., 2016), offrant une alternative prometteuse aux méthodes traditionnelles en raison de ses propriétés distinctives, telles que sa haute réactivité et sa capacité à générer des espèces réactives. Le plasma représente ainsi une solution efficace pour décomposer les polluants et purifier l'eau. Dans le cadre de notre recherche, nous nous concentrerons sur la dégradation d'un polluant émergent, le colorant Bleu de Méthylène (BM), en utilisant une décharge électrique dans un milieu diphasique (gaz-liquide).

Le BM est largement utilisé dans divers secteurs tels que l'industrie textile, pharmaceutique, de la teinture, de l'impression, de la peinture, de la médecine et de l'alimentation (Mijinyawa et al., 2019; Parakala et al., 2019; Balarak et al., 2020; Koyuncu & Kul, 2020). Cette utilisation généralisée entraîne des rejets importants de BM dans les sources d'eau naturelles, posant ainsi une menace pour l'environnement et la santé humaine.

3 But et Objectifs de la thèse

En raison de leurs effets négatifs, l'élimination des polluants émergents au cours du traitement des eaux est devenue une priorité essentielle pour préserver la qualité de nos ressources en eau et garantir notre bien-être.

Cette étude, centrée principalement sur des travaux expérimentaux, s'inscrit dans le domaine du traitement des eaux par plasma. Le travail présenté dans ce mémoire se concentre sur la dégradation d'un polluant émergent, le BM, en utilisant des plasmas en contact avec un milieu diphasique, gaz-liquide. Les expériences sont menées au sein du département de physique de l'Université de Montréal, au Canada. Deux configurations ont été utilisées : (i) un jet de plasma à micro-ondes (JPMO) au-dessus

de la surface de la solution et (ii) une décharge électrique dans les bulles de gaz. Les objectifs de cette thèse sont les suivants :

- Comprendre la chimie induite dans les deux configurations (i) et (ii) lors du traitement des eaux par plasma.
- Analyser l'impact de divers paramètres sur le processus de traitement.
- Étudier la faisabilité du passage à l'échelle pilote et industrielle (scale-up) et son influence sur l'efficacité du traitement.
- Évaluer les performances, les avantages et les inconvénients de chaque configuration et effectuer une comparaison entre les réacteurs utilisés.

4 Présentation du manuscrit

Ce manuscrit de thèse est structuré en cinq chapitres organisés comme suit :

Chapitre 1

Ce chapitre a pour objectif d'établir les bases essentielles concernant les plasmas. Tout d'abord, nous définissons ce qu'est un plasma et exposons ses caractéristiques, ainsi que sa classification en tant qu'état de la matière. Ensuite, nous examinons la physique des plasmas générés en laboratoire, en mettant particulièrement l'accent sur les décharges électriques à basse fréquence entre deux électrodes et les plasmas à haute fréquence (micro-ondes). Enfin, nous explorons les applications technologiques du plasma dans divers domaines.

Chapitre 2

Dans le deuxième chapitre, nous avons mené une étude bibliographique approfondie sur le traitement des eaux par plasma. Nous débutons par un survol des POAs et analysons les raisons pour lesquelles le plasma est classé parmi ces procédés. Par la suite, nous examinons les différentes configurations utilisées pour étudier le traitement des eaux par décharge électrique, ainsi que les paramètres qui influencent ce processus. Enfin, nous mettons en lumière les principaux défis auxquels cette technologie de traitement est confrontée.

Chapitre 3

Dans le troisième chapitre, notre attention se porte essentiellement sur la partie expérimentale. Nous détaillons les équipements, les produits, et les matériaux mobilisés, en plus des procédures expérimentales adoptées pour mener à bien notre recherche.

Chapitre 4

Au cours de ce chapitre, nous explorerons les résultats expérimentaux de la dégradation du BM à l'aide du jet de plasma à micro-ondes. Nous procéderons à une analyse approfondie des données recueillies pour comprendre les mécanismes impliqués dans la dégradation du BM par le plasma à micro-ondes, tout en examinant l'impact des propriétés de la solution sur l'efficacité du processus de dégradation. Enfin, nous évaluerons l'efficacité de la configuration utilisée dans différentes conditions opératoires.

Chapitre 5

Dans ce chapitre, nous dévoilerons les résultats de la dégradation du BM par la décharge électrique dans les bulles de gaz. Nous débuterons en exposant les résultats de la dégradation du BM avec une configuration à une électrode sous différentes conditions expérimentales. Par la suite, nous confronterons ces données à celles issues d'une configuration à quatre électrodes, dans le but d'évaluer l'impact du passage à grande échelle (scale-up) sur le processus de traitement. Enfin, nous procéderons à une comparaison de la dégradation du BM en utilisant les deux types de décharge étudiés, à savoir le traitement par jet de plasma à micro-ondes et le traitement par décharge électrique dans les bulles de gaz.

Chapitre 1

Définitions fondamentales et état de l'art sur les plasmas

1.1 Introduction

Le plasma, souvent appelé le quatrième état de la matière, est un milieu ionisé composé de particules chargées, d'électrons libres et d'ions, ainsi que des radicaux, des particules neutres et metastables et des photons. (Meichsner et al., 2013). À des températures et des pressions spécifiques, ce milieu extrêmement réactif offre des propriétés uniques, permettant au plasma de conduire l'électricité et d'émettre de la lumière.

En raison de ses caractéristiques uniques, les technologies basées sur le plasma sont en train d'être introduites dans différents domaines. Cela va de la technologie des écrans plasma et de l'éclairage fluorescent à des domaines avancés tels que la fusion nucléaire contrôlée. En effet, la compréhension des phénomènes complexes dans le milieu plasma est utile pour améliorer son application dans d'autres domaines tels que la médecine, le traitement de surface, les nanoparticules et le traitement des eaux (Ricard, 1997; Gan et al., 2018; Takeuchi & Yasuoka, 2020; Hamdan et al., 2021). Dans ce projet de thèse nous allons nous concentrer sur cette dernière application. Avant de plonger dans l'état de l'art sur le traitement des eaux par plasma, il est crucial de comprendre l'état plasma. Ainsi, ce chapitre vise à introduire la physique des plasmas, les décharges électriques et leurs diverses applications.

La littérature concernant les plasmas est particulièrement abondante. Il est, à travers ce chapitre, brièvement rappelé dans un premier temps les principales définitions, caractéristiques, concepts fondamentaux ainsi que les principales classifications de plasma disponibles dans la littérature. Ensuite, nous aborderons de manière générale les différents domaines d'application des plasmas, avant de nous concentrer dans les chapitres suivants sur le traitement des eaux par plasma, sujet principal de cette thèse.

1.2 Phénoménologie des plasmas

1.2.1 Définition des plasmas

Le physicien américain Irving Langmuir a introduit pour la première fois le terme « plasma » en 1928 pour décrire la décharge électrique. Il a observé que la partie « équilibre » de la décharge (une région contenant presque le même nombre d'ions et d'électrons) se comporte comme une sorte de substrat transportant des particules telles que des électrons, des molécules ou des ions. Cette analogie rappelle la manière dont le plasma sanguin transporte les globules blancs et rouges ainsi que les germes, ce qui explique le choix du terme « plasma » par Irving Langmuir (Langmuir, 1928).

Le plasma, également appelé gaz ionisé, est souvent considéré comme le quatrième état de la matière. Cela s'explique par le fait que, à des températures suffisamment

élevées, la division des atomes neutres en électrons et en ions chargés positivement est associée à une nouvelle barrière énergétique, connue sous le nom d'énergie d'ionisation. De plus, l'état plasma présente des propriétés distinctes qui le différencient des gaz neutres et des liquides. Lorsqu'un corps voit sa température augmenter, il passe successivement par les états solide, liquide, puis gazeux. Lorsque la température atteint environ 200 000 K, correspondant à environ 20 eV, soit approximativement l'énergie d'ionisation, la plupart de la matière devient ionisée, et nous nous trouvons alors dans l'état de plasma. Le schéma présenté dans la Figure 1.1 illustre les différentes transformations nécessaires pour atteindre l'état plasma. Le passage d'un état à un autre s'effectue par un apport d'énergie ΔE (Nishikawa & Wakatani, 2000; Frank-Kamenetskii, 2012).

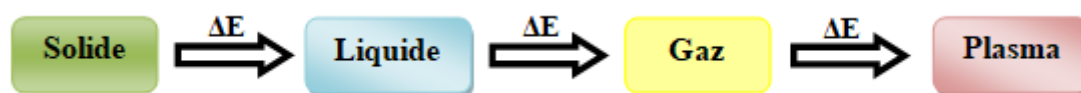


FIGURE 1.1 – Schéma représentant les principaux changements de l'état de la matière.

Outre l'augmentation de la température, le plasma peut également être généré par d'autres processus d'ionisation, tels que la photo-ionisation et la décharge électrique. Dans le processus de photo-ionisation, l'ionisation se produit par l'absorption de photons incidents ayant une énergie égale ou supérieure au potentiel d'ionisation de l'atome absorbant. Par exemple, l'énergie potentielle d'ionisation pour l'électron le plus externe de l'hydrogène atomique est de 13,6 eV. Cette valeur peut être fournie par un rayonnement de longueur d'onde inférieure à 91 nm, correspondant à l'ultraviolet lointain (Frank-Kamenetskii, 2012; Bittencourt, 2013).

En ce qui concerne la décharge électrique (voir section correspondante pour plus de détails), le champ électrique appliqué dans le gaz accélère les électrons libres, leur conférant des énergies suffisamment élevées pour ioniser d'autres atomes par collisions. Dans ce processus, le champ électrique transfère l'énergie de manière plus efficace aux électrons légers qu'aux ions relativement lourds. Ainsi, dans la décharge électrique, la température des électrons (T_e) est plus élevée que celle des ions, car le transfert d'énergie thermique des électrons aux particules plus lourdes est très lent (Frank-Kamenetskii, 2012; Bittencourt, 2013).

En résumé, dans le plasma, les électrons sont libérés des atomes et des molécules, acquérant ainsi une liberté totale de mouvement. Lorsqu'ils perdent certains de leurs électrons, les atomes et les molécules acquièrent une charge électrique positive, devenant ainsi des ions. Les électrons en mouvement libre peuvent transporter le courant électrique, ce qui fait du plasma un gaz conducteur. Ce dernier peut être complètement ionisé, comme le plasma présent dans le soleil, ou partiellement ionisé, comme c'est le cas, par exemple, dans les lampes fluorescentes qui contiennent également un

grand nombre d'atomes et de molécules neutres (Nishikawa & Wakatani, 2000; Frank-Kamenetskii, 2012; Bittencourt, 2013).

1.2.2 Paramètres caractéristiques de plasma

Tout comme toute autre forme de matière, le plasma est défini par ses propres ensembles de paramètres, qui servent à décrire les divers phénomènes et propriétés associés à cette matière. Parmi les paramètres qui caractérisent le plasma, on peut citer :

1.2.2.1 Les densités

Les gaz neutres sont définis par leur densité, qui représente le nombre de particules par unité de volume et est souvent exprimée en cm^{-3} ou m^{-3} [L^{-3}] (voir 1.1). Cette même terminologie s'applique également au plasma, bien que dans ce dernier cas, en raison de la nature du mélange gazeux, plusieurs densités distinctes peuvent coexister (Wiesemann, 2014) :

- n_e : densité électronique qui représente le nombre d'électron par unité de volume [L^{-3}].
- n_i : densité ionique qui représente le nombre d'ions par unité de volume [L^{-3}].
- n_n : densité neutre qui représente le nombre des atomes neutres [L^{-3}].

$$n = \frac{\text{Nombre de particules}}{\text{Volume}} \quad (1.1)$$

1.2.2.2 Températures

En ce qui concerne les plasmas, la température T est souvent exprimée en électron-volt (eV). Pour effectuer la conversion vers cette unité, on multiplie la température en Kelvin (K) par la constante de Boltzmann K_B . Ainsi, nous obtenons :

$$1 \text{ eV} = 11065 \text{ }^\circ\text{K} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ joule}$$

$$\text{Avec } K_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ joule/K.}$$

Étant donné que le plasma est un assemblage gazeux comprenant à la fois des électrons et des ions, nous pouvons identifier deux températures distinctes, T_e et T_i , qui représentent respectivement la température des électrons et des ions. Lorsque ces températures diffèrent, on qualifie le plasma de "froid" ou "hors équilibre thermique" (plasma non thermique). Cette situation est courante dans les décharges électriques et les plasmas générés en laboratoire. En revanche, dans d'autres types de plasma, tels que le plasma solaire, où $T_e = T_i$, on parle de "plasma chaud" ou de "plasma en équilibre thermodynamique local" (plasma thermique) (Frank-Kamenetskii, 2012; Chebbah et al., 2018).

1.2.2.3 Degré d'ionisation

Le degré d'ionisation représente le rapport entre la densité électronique ' n_e ' et la somme de cette dernière avec la densité des particules neutres ' n_n ' (1.2) :

$$\delta = \frac{n_e}{n_e + n_n} \quad (1.2)$$

Si $\delta \ll 1$ on dit que le plasma est faiblement ionisé, dans ce cas l'interaction électron-neutre est plus importante à celle d'électron-électron ou électron-ion. Tandis que dans le plasma fortement ionisé, la fréquence de collision électron-neutre devient inférieure aux deux autres, dans ce cas le degré d'ionisation est proche de l'unité (Audier, 2012; Wiesemann, 2014; Chebbah et al., 2018).

Le degré d'ionisation ne doit pas être confondu avec le taux d'ionisation n_e/n_n .

1.2.2.4 Les longueurs caractéristiques

Lorsque nous abordons la question du plasma, la longueur de Debye λ_D revêt une importance fondamentale. Cette grandeur est dérivée de l'écrantage de Debye, un phénomène qui explique l'une des caractéristiques essentielles du plasma : sa capacité à atténuer l'effet des champs électriques qui lui sont appliqués. En d'autres termes, lorsqu'une charge est introduite dans le plasma, les particules de même signe se repoussent, tandis que celles de signe opposé sont attirées et se regroupent autour de la charge, formant ainsi une sphère de Debye. Cette sphère contient plusieurs particules, ce qui permet d'écranter le champ électrique créé par la charge introduite dans le plasma en dehors de cette sphère (Voir Figure 1.2).

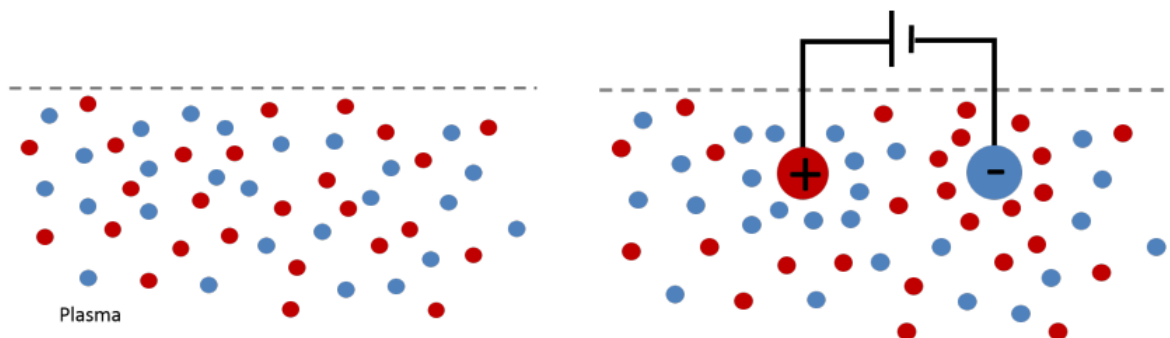


FIGURE 1.2 – Schéma montrant le phénomène de l'écrantage de Debye pour des particules chargées immergées dans le plasma (Wiesemann, 2014).

Ainsi, la longueur de Debye λ_D peut être définie comme la distance sur laquelle l'influence d'un champ électrique provenant d'une particule chargée est ressentie par un

ensemble de particules de signe opposé dans le volume environnant. Cette longueur de Debye est exprimée par la relation suivante (1.3) (Chen et al., 1984; Nishikawa & Wakatani, 2000; Bittencourt, 2013; Gibbon, 2020). :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 K_B T}{n_e e^2}} \quad (1.3)$$

T la température, e la Charge d'électron et ϵ_0 est la permittivité du vide.

Une autre grandeur significative pour caractériser le plasma est le libre parcours moyen λ_m , une notion fréquemment employée dans le domaine de la physique des plasmas. Le libre parcours moyen désigne la distance moyenne parcourue par une particule entre deux collisions successives. Cette grandeur est déterminée par la relation suivante (1.4) (Chen et al., 1984; Audier, 2012) :

$$\lambda_m = \frac{1}{n_n \Gamma} \quad (1.4)$$

Avec Γ la section transversale effective.

1.2.2.5 La fréquence du plasma

Dans le plasma, diverses espèces coexistent, ce qui engendre la présence de multiples fréquences détectables. Cependant, étant donné que la fréquence des électrons est la plus élevée, elle revêt une importance particulière et représente la fréquence caractéristique du plasma. L'expression de cette fréquence électronique est donnée par (1.5) (Piel, 2010) :

$$\omega_e = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}} \quad (1.5)$$

m_e est la masse d'un électron.

Lorsque l'équilibre du plasma est altéré par le déplacement d'un groupe d'électrons par rapport aux ions dans une zone donnée, cela engendre une séparation de charges et un champ électrique. Ce champ électrique exerce une force opposée au déplacement des électrons, cherchant ainsi à le réduire et à annuler la séparation des charges pour rétablir la neutralité dans la zone perturbée. Cette force, tel un ressort ou un pendule, entraîne une oscillation du groupe d'électrons autour de leur position d'équilibre (Langmuir, 1928; Lemaire, 1979; Piel, 2010).

1.2.3 Concepts fondamentaux

La présence de particules chargées dans le plasma permet au gaz de conduire le courant électrique, le transformant ainsi en un conducteur. De plus, ce gaz réagit en présence d'un champ magnétique ou électrique. Bien que de nombreux gaz présentent un certain degré d'ionisation et contiennent des particules chargées, ils ne sont pas tous considérés comme des plasmas. Afin de qualifier un gaz de plasma, certaines conditions doivent être remplies :

- **La quasi-neutralité** : Le plasma est un milieu gazeux où les particules portent des charges positives et négatives, bien que dans ce mélange, les charges négatives soient presque totalement compensées par les charges positives. Ce type de mélange est appelé quasi-neutre, ce qui signifie qu'il est presque neutre. Pour qu'un tel système de plasma soit considéré comme quasi-neutre, sa dimension L doit être nettement supérieure à la longueur de Debye $\lambda_D \ll L$. Si cette condition n'est pas remplie, il n'y a pas suffisamment d'espace pour que les effets collectifs se manifestent, et l'ensemble de particules ne forme pas un plasma. Ainsi, la quasi-neutralité du plasma n'est définie que à l'échelle macroscopique; cependant, à l'échelle microscopique, des écarts par rapport à la neutralité peuvent être observés, ces écarts augmentant avec la diminution de la dimension L (Frank-Kamenetskii, 2012; Bittencourt, 2013; Wiesemann, 2014).
- **L'effet collectif** : Dans un gaz neutre, les interactions entre les particules se produisent principalement par des collisions entre les atomes neutres, et même avec les particules chargées qui sont présentes en faible densité. Dans ce type de gaz, le mouvement des particules est indépendant les unes des autres. En revanche, dans le plasma, en raison de la portée étendue des forces coulombiennes, chaque particule interagit simultanément avec un grand nombre d'autres particules chargées, ce qui donne lieu à un comportement collectif des particules de plasma (Chen et al., 1984; Piel, 2010; Bittencourt, 2013).
- Ce concept crucial concerne les collisions. Comme nous l'avons vu dans l'équation (1.5), la fréquence du plasma est déterminée sans tenir compte de l'influence des éléments neutres. En réalité, cependant, les collisions entre électrons et neutres peuvent perturber voire annuler les oscillations collectives des électrons. Ainsi, pour que ces oscillations électroniques persistent, la fréquence de collision entre électrons et neutres doit être nettement plus faible que la fréquence du plasma, ce qui se traduit par la condition $\omega_e \tau > 1$, où τ représente le temps moyen entre deux collisions avec les atomes neutres. Autrement dit, le temps moyen entre deux collisions électrons-neutres doit être bien plus long que toutes les échelles temporelles caractéristiques des variations des paramètres du plasma. Dans le cas contraire, le plasma se comporte davantage comme un gaz neutre (Chen et al., 1984; Piel, 2010).

1.2.4 Classification de plasma

La variété des plasmas est immense, divisée entre les plasmas naturels et artificiels (créés en laboratoire). Étonnamment, les plasmas naturels dominent largement, représentant environ 99% de notre univers. À proximité de notre planète, à une altitude d'environ 50 à 60 km au-dessus de la surface terrestre, le plasma commence à apparaître, d'abord dans l'ionosphère puis dans la magnétosphère. Ce phénomène s'étend bien au-delà, se retrouvant dans tout notre système solaire (comme les vents solaires et le soleil) et même au-delà, dans le gaz interstellaire et les étoiles. En revanche, en laboratoire, les plasmas sont généralement créés en appliquant de l'énergie thermique ou électrique. Cette dernière méthode, souvent privilégiée, est communément appelée décharge électrique (Lemaire, 1979 ; Peratt, 1992 ; Piel, 2010).

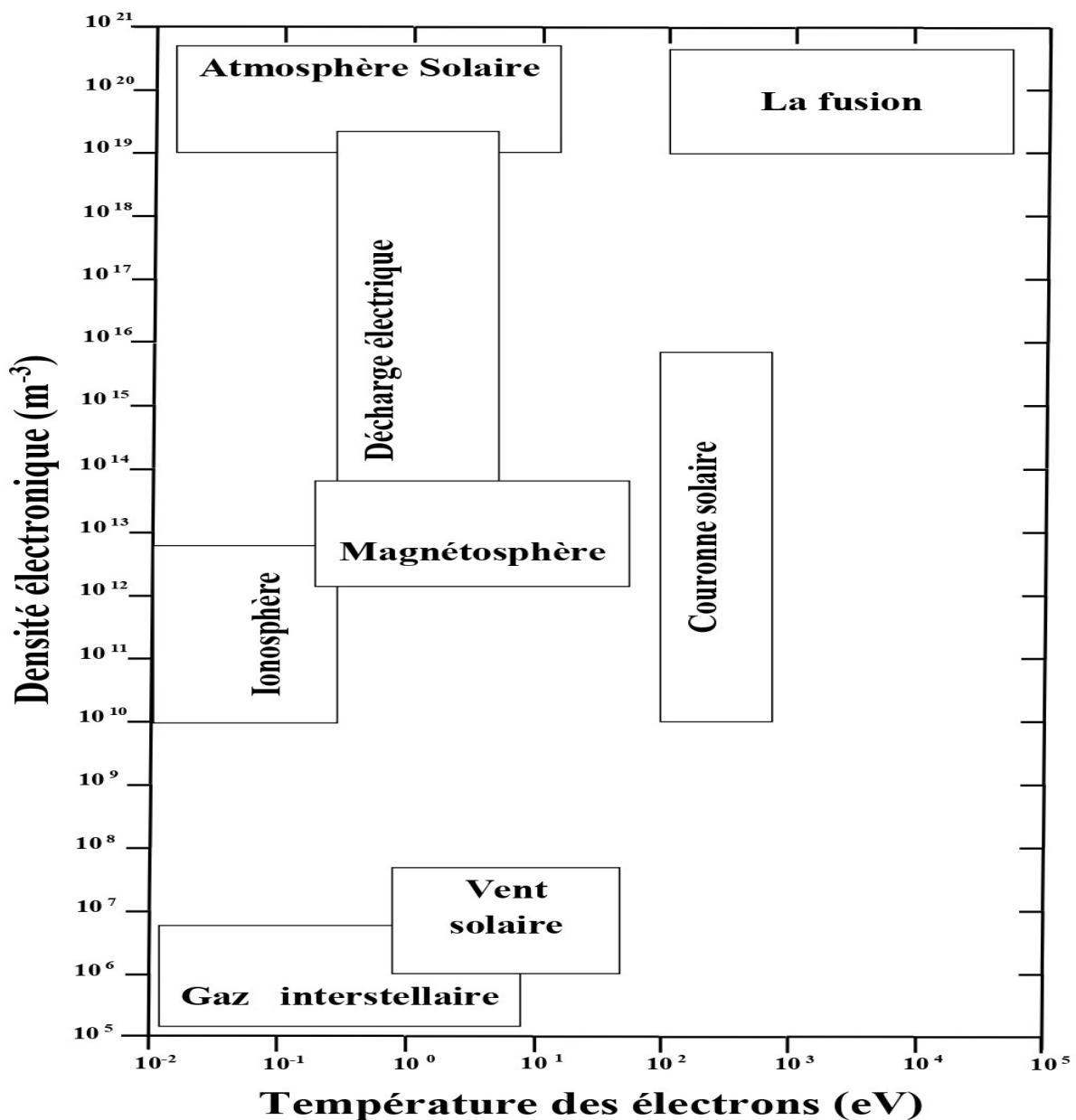


FIGURE 1.3 – Classification de quelques types de plasma basée sur la température électronique et la densité. Adapté de (Peratt, 1992 ; Bittencourt, 2013 ; Rezaei et al., 2019).

Les plasmas, qu'ils soient naturels ou artificiels, sont généralement classés en utilisant le diagramme (n_e, T) (densité électronique, Température) (voir figure 1.3). Cependant, la littérature fait état de trois principales catégories de plasma (voir tableau 1.1), à savoir :

- **Les Plasmas chauds** : Dans ces types de plasmas, la température des électrons et des ions dépasse généralement 10^7 Kelvin, et le gaz est complètement ionisé, tout en étant en équilibre thermique. C'est notamment le cas pour les plasmas de fusion et les étoiles (Ikhlef, 2010; Mehalaine, 2016).
- **Les Plasmas thermiques (en équilibre thermique)** : Dans ce cas, la température des constituants du plasma (électrons, ions et neutres) est uniforme et se situe généralement entre 5.10^3 et 5.10^4 Kelvin. Ces plasmas sont générés à des pressions élevées, égales ou proches de la pression atmosphérique, et correspondent à des densités électroniques comprises entre 10^{20} et 10^{24} m^{-3} , avec le gaz pratiquement entièrement ionisé (Ikhlef, 2010; Mehalaine, 2016).
- **Les Plasmas froids (hors équilibre thermique)** : Ces plasmas se distinguent par une température du gaz environnante, où seuls les électrons sont portés à des températures élevées (de l'ordre de 10^3 à 10^4 Kelvin), tandis que les autres particules (ions, radicaux et neutres) restent à la température ambiante. Dans les plasmas froids, le degré d'ionisation est faible (inférieur à 10^{-4}), et la majeure partie de l'énergie fournie n'est pas utilisée pour chauffer le gaz, mais plutôt pour l'ionisation et la production d'espèces métastables et de radicaux (Ikhlef, 2010; Mehalaine, 2016).

TABLEAU 1.1 – Tableau récapitulatif sur les types des plasmas et leurs caractéristiques.

Type de plasma	Caractéristiques
Les plasmas chauds	$T_e = T_i > 10^7 K$, avec $\delta \approx 1$
Les plasmas thermiques	$T_e \approx T_i \approx T_g$ avec $n_e \approx 10^{20} - 10^{24} \text{ m}^{-3}$
Les plasmas hors équilibre thermiques	$T_e \gg T_i = T_g$; $T_e > 10^3 K$ $T_i = T_g \approx 300 K$ $\delta < 10^{-4}$

Remarque : Il convient de souligner que les classifications des plasmas, leurs désignations et même les valeurs caractéristiques telles que les températures des composants, les densités, le degré d'ionisation, etc., peuvent varier d'un travail à l'autre.

1.2.5 Phénomènes de collision dans les plasmas

Le plasma est un milieu constitué de diverses espèces, telles que des espèces neutres, des espèces chargées (ions positifs et négatifs), des électrons, des espèces excitées et des fragments moléculaires (atomes simples et radicaux) (Benyoucef, 2011). En effet, ces différentes entités se déplacent de manière aléatoire dans toutes les directions, et lors

de leurs déplacements, elles interagissent par des collisions, entraînant des échanges de quantité de mouvement et d'énergie cinétique (Moisan & Pelletier, 2012). Ces collisions peuvent se produire sous deux formes :

- **Collisions élastiques** : Dans ces types de interactions, l'énergie cinétique et la quantité de mouvement demeurent constantes. Les particules plus massives échangent facilement leur énergie lors de collisions élastiques, mais cela reste négligeable entre des particules de masses différentes. Ces collisions n'altèrent pas l'énergie interne des particules concernées, mais elles contribuent aux phénomènes thermiques tels que la conduction et la diffusion de chaleur dans le gaz (Moisan & Pelletier, 2012; Zouaghi, 2017; Chebbah et al., 2018).
- **Collisions inélastiques** : Lors des collisions inélastiques, une partie de l'énergie cinétique se transforme en énergie interne. Ces collisions altèrent la structure électronique des particules lourdes, entraînant des processus d'excitation des modes internes, de dissociation des molécules, d'ionisation et d'attachement. Si l'on considère A et B comme deux particules lourdes dans le plasma, le tableau 1.2 illustre quelques collisions inélastiques présentes dans ce milieu (Moisan & Pelletier, 2012; Hadji, 2014; Chebbah et al., 2018).

TABLEAU 1.2 – Principaux collisions inélastiques présent dans le plasma.

Type de collision inélastique	Source	Réactions
Excitation	Par particule	$A+B \rightarrow A^* + B$
	Par photon	$A+h\nu \rightarrow A^*$
	Par électron	$A+e^- \rightarrow A^* + e^-$
	Par transfert	$A+B^* \rightarrow A^* + B$
Déxcitation	-	$A^* \rightarrow A + h\nu$
Ionisation	Par particule	$A+B \rightarrow A^+ + B + e^-$
	Par photon	$A+h\nu \rightarrow A^+ + e^-$
	Par attachement	$A+e^- \rightarrow A^-$
Transfert de charge	-	$A+B^+ \rightarrow A^+ + B$
Dissociation	Par particule	$A_2 + B \rightarrow A + A + B$
	Par photon	$A_2 + h\nu \rightarrow A + A$
	Par électron	$A_2 + e^- \rightarrow A + A + e^-$
Recombinaison	Entre atomes	$B+A+A \rightarrow B + A_2$
	Recombinaison radiative	$e^- + A^+ \rightarrow A + h\nu$
	Neutralisation ionique	$A^- + B^+ \rightarrow AB$
	Entre radicaux	$R+H \rightarrow RH$
	Ion/ Molécule	$A^+ + B \rightarrow AB^+$

Il est important de souligner que les collisions ne peuvent se produire que si l'énergie relative des deux éléments en collision dépasse une valeur seuil appelée énergie de seuil de collision.

1.2.6 La théorie de la décharge électrique

Les gaz, normalement considérés comme des isolants parfaits en raison de leur composition neutre en atomes et en molécules, peuvent sous certaines conditions devenir le terrain de décharges électriques. Sous l'influence d'un champ électrique suffisamment intense, les gaz peuvent perdre leurs propriétés diélectriques et se transformer en conducteurs par la formation d'ions et d'électrons. En laboratoire, trois techniques principales sont couramment utilisées pour générer des plasmas.

- **La décharge en courant continu ou alternatif de basse fréquence** : Dans ce cas, des électrodes sont généralement utilisées pour créer un champ électrique entre elles. Ce champ électrique accélère les électrons présents dans l'espace entre les électrodes, provoquant ainsi l'ionisation des atomes du gaz par collisions et, par conséquent, la formation du plasma (Moisan & Pelletier, 2012).
- **La décharge de haute fréquence (HF)** : Dans cette catégorie, on distingue deux types de plasmas en fonction de leur fréquence d'excitation : les plasmas à fréquence radio (RF), avec une fréquence variant entre 1 MHz et 300 MHz, et les plasmas micro-ondes, dont la fréquence se situe entre 300 MHz et 300 GHz. Dans les décharges RF, différentes configurations d'électrodes peuvent être utilisées. À basse fréquence, les ions et les électrons suivent les variations du champ électrique. Cependant, à des fréquences plus élevées (toujours dans le domaine de la radio fréquence), les ions ne peuvent plus suivre ces variations. Seuls les électrons, oscillant à la fréquence d'excitation, parviennent à ioniser le gaz (Bahouh, 2014). En revanche, dans les systèmes à micro-ondes, les micro-ondes sont guidées le long d'un dispositif pour transmettre leur énergie aux électrons du gaz, qui seront alors responsables de l'ionisation du gaz et de la formation du plasma (Tendero, 2005 ; Moisan & Pelletier, 2012).
- **Les décharges par rayonnement laser** : On peut classer les plasmas laser en deux types en fonction de la puissance du faisceau incident : (i) à faible flux de photons et (ii) à fort flux de photons. Dans le premier cas, la longueur d'onde du laser doit être appropriée pour exciter les molécules ou les atomes du gaz. Ensuite, grâce aux collisions entre ces espèces excitées, l'ionisation du gaz se produit. En revanche, dans le cas d'un fort flux de photons, l'énergie des photons n'est pas suffisante pour ioniser directement les atomes. Cependant, en raison de la haute densité de puissance et du grand flux de photons, de nombreux photons sont absorbés, ce qui permet l'ionisation directe du gaz sans nécessiter de collisions entre les particules lourdes (Amamou, 2002 ; Moisan & Pelletier, 2012).

Dans notre thèse, nous nous pencherons sur la dégradation du bleu méthylène (BM) en utilisant deux techniques spécifiques : la décharge impulsionnelle entre des électrodes à basse fréquence et la décharge micro-onde. Ainsi, dans ce paragraphe, nous présenterons de manière générale ces deux types de décharges.

1.2.6.1 Décharge électrique entre deux électrodes

1.2.6.1.1 Mécanismes de décharge

La décharge électrique est facilement visible à l'œil nu sous forme d'étincelles. Ce phénomène, connu sous le nom de claquage électrique, survient lorsque le champ électrique dépasse la valeur critique nécessaire pour amorcer la décharge. Les mécanismes de claquage dans le gaz comprennent principalement deux processus :

- Le mécanisme d'avalanche, qui implique une multiplication électronique.
- Le mécanisme du streamer.

a Mécanisme d'avalanche (multiplication électronique)

Considérons un système composé de deux électrodes séparées par un espace gazeux isolant. Même en l'absence de champ électrique, des électrons germes sont présents, provenant de diverses sources. Lorsqu'un champ électrique est appliqué entre les bornes des électrodes, ces électrons germes peuvent acquérir suffisamment d'énergie pour ioniser les molécules de gaz qu'ils rencontrent lors de leur déplacement. À chaque collision d'ionisation, un ion positif et un nouvel électron sont créés, ce dernier étant à son tour responsable de l'ionisation d'autres molécules de gaz (voir Figure 1.4). Ce processus de multiplication électronique entraîne une croissance exponentielle de la densité électronique N (voir équation 1.6) (Kuffel & Kuffel, 2000; Izquierdo, 2008; Hadji, 2014; Mehalaine, 2016; Lipeng, 2017).

$$N = N_0 \cdot e^{\alpha x} \quad (1.6)$$

En prenant en compte N_0 comme le nombre initial d'électrons, x comme la distance entre la cathode et le point considéré, et α comme le premier coefficient de Townsend représentant le nombre d'ionisations par unité de longueur, le courant total peut être exprimé comme suit (1.7) :

$$I = I_0 \cdot e^{\alpha x} \quad (1.7)$$

Avec $I_0 = e \cdot N_0$,

e étant la charge d'électron.

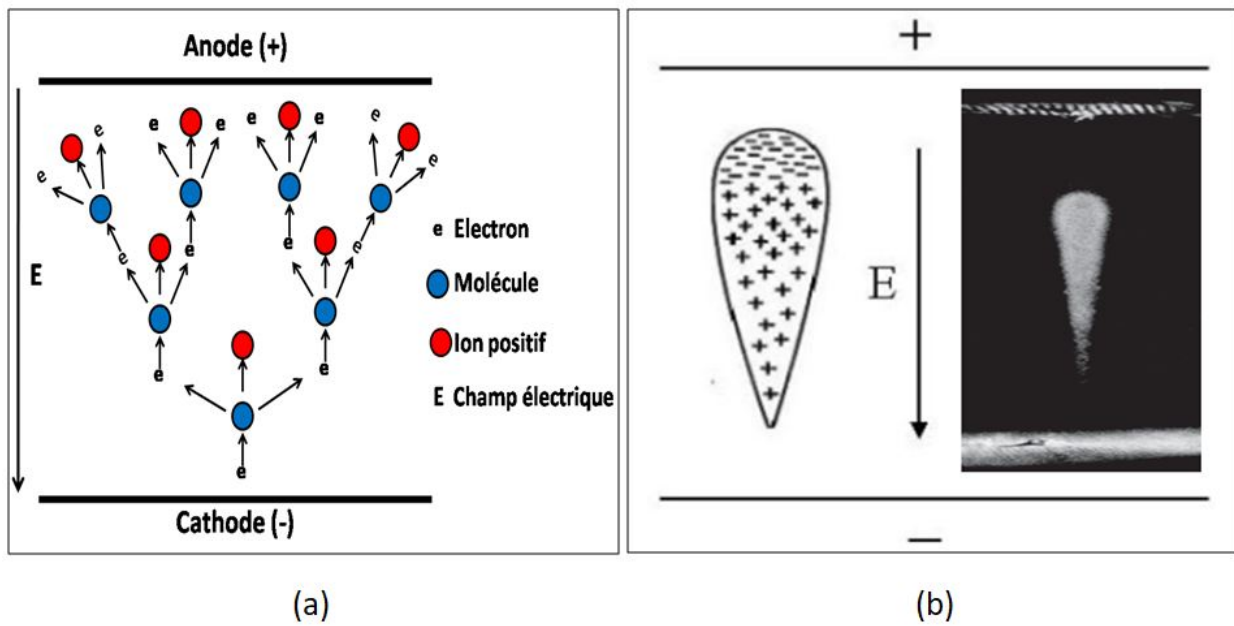


FIGURE 1.4 – (a) Mécanisme de multiplication électronique, (b) Schéma représentatif et image réelle d'une avalanche électronique (Hadji, 2014; Lipeng, 2017).

En réalité, les études expérimentales ont révélé que le courant I augmente plus rapidement que ce que prédit l'expression (1.7). Townsend en 1915 (Beloucif, 2017) a expliqué ce phénomène par l'extraction des électrons secondaires de la cathode par les ions positifs créés lors de l'avalanche électronique. Ce processus est caractérisé par le taux d'émission secondaire, également appelé le deuxième coefficient de Townsend. Dans ce cas, le courant électrique est décrit par la relation (1.8) (Kuffel & Kuffel, 2000; Hadji, 2014).

$$I = \frac{I_0 \cdot e^{\alpha x}}{1 - \gamma(e^{\alpha x} - 1)} \quad (1.8)$$

Avec γ est le deuxième coefficient de Townsend, exprime le nombre d'électrons secondaires extraits de la cathode.

b Mécanisme de Streamer

La théorie du streamer a été développée à la suite des travaux de Loeb, Meek et Raether. Lorsque le produit de la pression et de la distance inter-électrodes (p.d) est très élevé (>1000 torr.cm), le claquage observé est trop rapide pour être expliqué par le mécanisme d'avalanche (multiplication électronique). À partir de ces observations, il a été proposé un autre mécanisme de claquage, le mécanisme de streamer. Celui-ci postule que le streamer commence d'abord par la formation d'une avalanche électronique. Une fois cette dernière atteint une taille critique, exprimée par la relation (1.9), le streamer commence à apparaître.

$$\int_0^{L_c} \alpha \cdot dx = \ln(N_c) \quad (1.9)$$

Avec N_c nombre d'électrons critique en tête d'avalanche de l'ordre 10^8 et L_c représente la longueur critique de l'avalanche.

Le développement du streamer est expliqué par le phénomène de photo-ionisation à l'intérieur de l'avalanche électronique. Les électrons germes présents dans cette zone sont accélérés sous l'effet du champ électrique pour exciter les atomes du gaz environnant, qui retournent à leur état stable par émission de photons. Si l'énergie des photons émis est inférieure à l'énergie d'ionisation des atomes de gaz, les photons sont absorbés par d'autres atomes avant d'être libérés de nouveau. Si leur énergie est supérieure à l'énergie d'ionisation des atomes du gaz, de nouveaux électrons sont libérés, provoquant la formation d'avalanches secondaires près de l'avalanche électronique primaire. On peut ainsi distinguer deux types de streamer : les streamers positifs, avec une tête chargée positivement, se déplacent vers la cathode, tandis que les streamers négatifs, porteurs de charges négatives au niveau de leurs têtes, se propagent vers l'anode (Kuffel & Kuffel, 2000; Coulibaly, 2009; Wormeester, 2013; Nijdam et al., 2020).

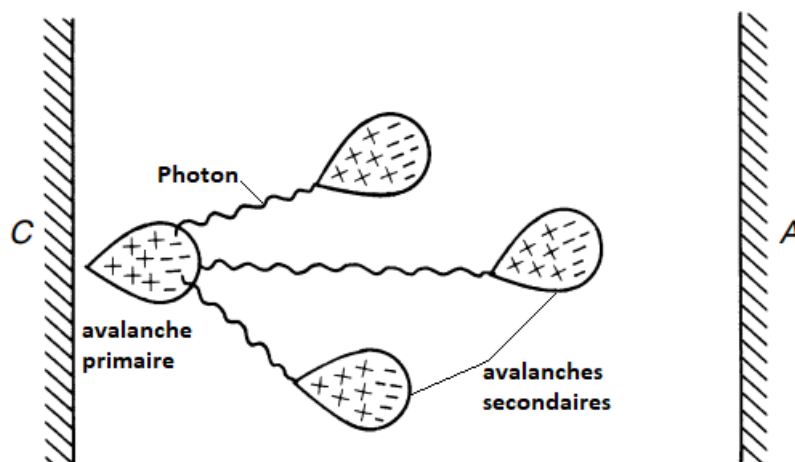


FIGURE 1.5 – Mécanisme de streamer (Kuffel & Kuffel, 2000).

1.2.6.1.2 Les régimes de décharges

Dans une décharge non autonome, la présence d'un agent externe (rayons cosmiques, sources radioactives, émission photoélectrique) est nécessaire pour produire les électrons primaires à la cathode. En revanche, dans les décharges autonomes, correspondant au régime de décharge de Townsend, la décharge persiste sans besoin d'une source d'ionisation externe. La multiplication électronique est principalement influencée par l'ionisation due à l'impact des électrons sur les molécules de gaz. Cette phase se caractérise par une croissance presque verticale du courant. La courbe (V-I) (Figure 1.6) illustre la variation du courant de décharge en fonction de la tension appliquée, présentant plusieurs zones correspondant à différents régimes de décharge (Jolibois, 2008; Izquierdo, 2008; Benyoucef, 2011; Wormeester, 2013; Larbi daho et al., 2013; Ghaleb, 2013; Mehalaine, 2016).

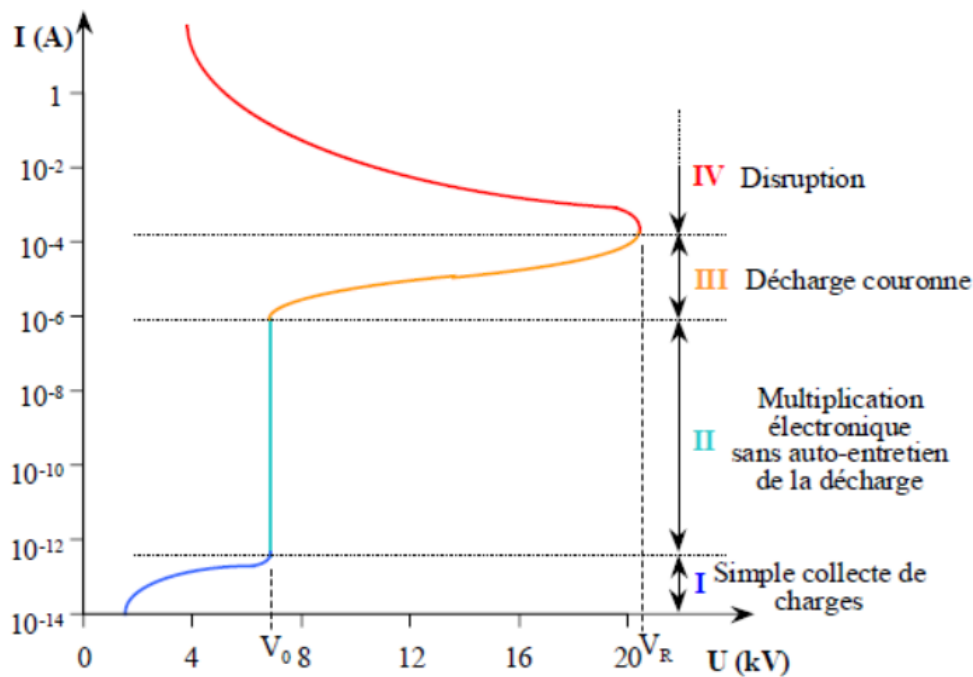


FIGURE 1.6 – Courbe caractéristique courant-tension pour décharge dans l'air à pression atmosphérique (Ghaleb, 2013).

Le premier régime (Zone I) : Correspond à une décharge non autonome, le courant est extrêmement faible, généralement de l'ordre de 10^{-12} A. Ce faible courant est principalement attribuable à la présence d'ions résultant de la radioactivité naturelle ou du rayonnement cosmique. Dans de telles conditions, le champ électrique est insuffisant pour déclencher une avalanche électronique.

Le second régime (Zone II) : Lorsque la tension atteint une valeur seuil, notée U_0 , le champ électrique devient suffisamment intense pour déclencher l'avalanche électronique. À cette phase, la décharge est qualifiée de décharge de Townsend, mais elle ne satisfait pas toujours au critère d'autonomie car elle requiert une source externe d'ionisation pour produire les électrons initiaux. Dans ce régime, le courant augmente très rapidement, atteignant généralement des valeurs de l'ordre de 10^{-6} A pour de faibles variations de tension.

Le troisième régime (zone III) : Ce régime correspond à une décharge luminescente, également appelée décharge en couronne. À ce moment, l'énergie électrique est suffisante pour ioniser complètement le gaz, rendant la décharge autonome. Ainsi, plus besoin d'une source externe d'ionisation. Dans cette phase, c'est le champ de charge d'espace qui régit le mouvement des particules chargées, plutôt que le champ laplacien.

Le quatrième régime (zone IV) : Au-delà du stade de la décharge luminescente, une augmentation du courant peut entraîner un court-circuit. C'est le régime de la décharge d'arc, marqué par une chute soudaine de tension, une augmentation rapide du courant

et un échauffement considérable de la décharge. La température peut alors atteindre plusieurs milliers de Kelvin, et le milieu passe d'un plasma hors équilibre à un état de plasma thermique.

1.2.6.1.3 Loi de Paschen

La tension minimale nécessaire pour amorcer une décharge électrique (étincelle) est connue sous le nom de tension de claquage. En 1889, Paschen a démontré que cette tension de claquage est fonction de la pression du gaz p et de la distance entre les électrodes d , proposant ainsi la loi (1.10). Cependant, il convient de souligner que cette loi de Paschen n'est valide que dans des conditions expérimentales spécifiques, parmi lesquelles le champ électrique doit être uniforme et les électrodes doivent être en parfait état de surface (sans érosion) (Izquierdo, 2008 ; Wormeester, 2013 ; Hadji, 2014 ; Boukadoum, 2018).

$$U_{\text{claquage}} = \frac{Bpd}{\ln\left(\frac{Apd}{C}\right)} \quad (1.10)$$

Avec $C = \ln(1 + \gamma^{-1})$, A et B constantes caractéristiques du gaz varient en fonction de la température.

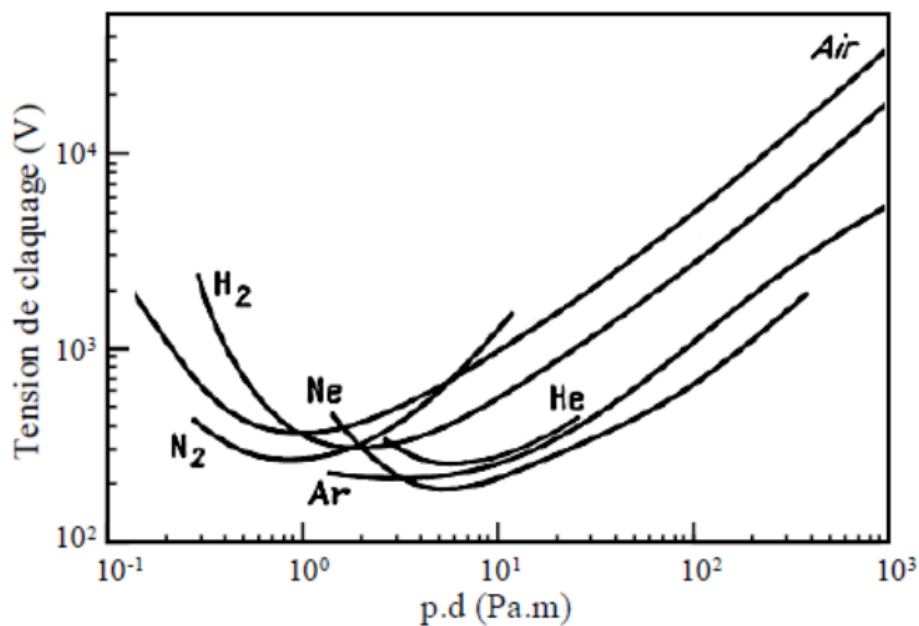


FIGURE 1.7 – Courbe de Paschen pour différents gaz Air, Ar, H₂, He, Ne et N₂ (Hadji, 2014).

La Figure 1.7 illustre la caractéristique $U=f(p,d)$ (tension en fonction de la pression de gaz et de la distance inter-électrode) pour différents gaz. On observe clairement que cette caractéristique dépend directement de la nature du gaz utilisé. À partir de cette courbe, on remarque également l'existence d'une valeur minimale du produit $p.d$ pour laquelle la tension de claquage est optimale. En effet, pour de faibles valeurs de $p.d$, la densité de matière entre les deux électrodes est insuffisante pour amorcer la décharge,

ce qui entraîne une augmentation de la tension de claquage. En revanche, pour des valeurs élevées du produit p.d, les électrons entrent en collision plus fréquemment avec les molécules de gaz, mais l'énergie acquise lors de ces collisions est si faible que la probabilité d'ionisation diminue, à moins que la tension ne soit augmentée (Kuffel & Kuffel, 2000; Noel, 2009; Boukadoum, 2018).

1.2.6.2 Les plasmas induits par Micro-onde (MIPs)

Dans cette classification, les plasmas sont générés et entretenus par l'application d'une énergie micro-onde, soit un rayonnement électromagnétique dont la fréquence se situe dans la plage de 300 MHz à 300 GHz. Leur principal avantage réside dans la possibilité de produire un plasma sans électrodes, ce qui réduit le risque de contamination dans diverses applications. En exploitant des fréquences très élevées, ces plasmas atteignent des densités électroniques, ioniques et des niveaux d'excitation considérablement élevés. Leur fonctionnement repose sur un principe commun : les micro-ondes sont guidées à travers un dispositif pour transférer leur énergie aux électrons du plasma, leur conférant ainsi une énergie cinétique. Ces électrons transfèrent ensuite cette énergie aux particules plus lourdes par le biais de collisions élastiques. Lorsque l'énergie des électrons est suffisante, ils induisent des collisions inélastiques, permettant ainsi l'excitation ou l'ionisation des particules plus massives (Moisan et al., 1994; Gadonna, 2012).

Parmi les configurations de plasmas à micro-ondes, on trouve plusieurs types, parmi lesquels les micro-plasmas, les plasmas en cavité résonante et les torches plasma. Notre étude se concentre particulièrement sur cette dernière catégorie.

1.2.6.2.1 Les torches plasma

Les torches à plasma sont des dispositifs capables de produire un jet de plasma qui s'étend dans l'air libre, avec une plage de température du gaz allant de 300 à 15 000 K. On peut les catégoriser en deux types principaux : les torches métalliques et les torches semi-métalliques.

a Torches métalliques

Les torches métalliques fonctionnent selon le principe d'une transition guide d'onde rectangulaire- ligne coaxiale. Dans cette catégorie le gaz plasmagène est injecté dans le conducteur interne (Figure 1.8) du coaxe et ressort par la buse où le plasma est produit. C'est le cas de la torche à injection axiale (TIA) (Moisan et al., 1994) . Les micro-ondes sont en général générées par un magnétron et sont guidées par un circuit de guides rectangulaires et coaxiaux. En plus de la configuration TIA, (Moisan et al., 2001) ont proposés une configuration TIAGO (TIA sur Guide d'Onde). Ce dispositif contient

qu'une tuyère dans un guide d'onde ce qui pose un problème majeur d'émission de radiations électromagnétiques entre le guide et la buse. Afin de résoudre ce problème, (Jasiński et al., 2002) ont utilisés une grille métallique autour de la buse. Ce système est appelé plasma par torche micro-onde (TMO). Le TMO permet non seulement de protéger les instruments et les opérateurs contre les radiations mais aussi il a un effet stabilisateur sur le plasma.

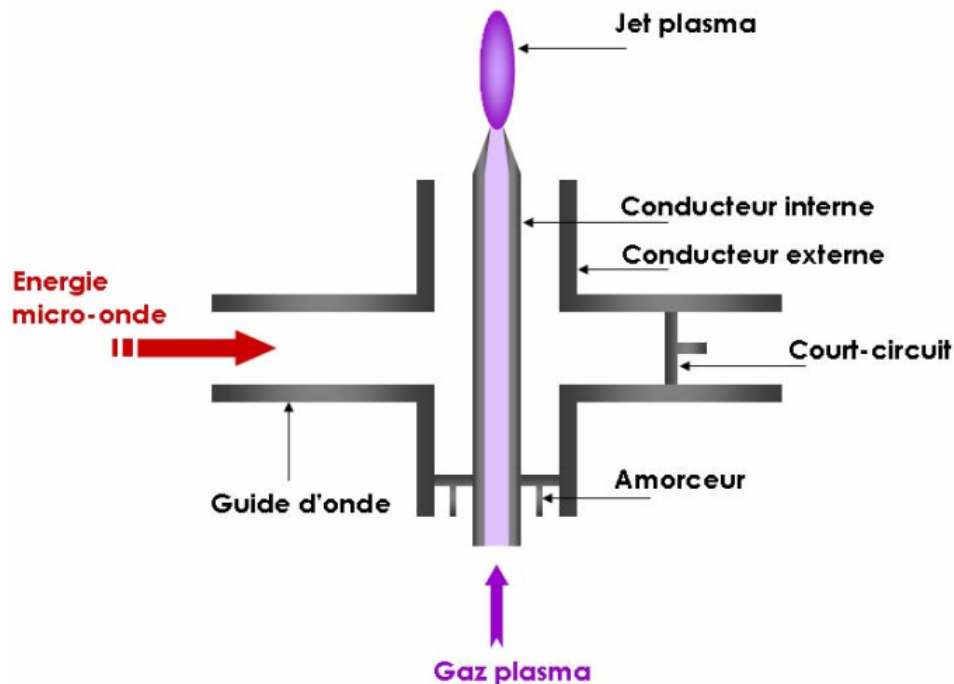


FIGURE 1.8 – Un exemple sur les torches métallique : schéma de torche TIA (Tendero, 2005).

Au fil des décennies écoulées, diverses configurations de torches métalliques ont été mises au point pour permettre l'injection du gaz de manière axiale ou radiale. Dans le cas de l'injection radiale, le gaz est introduit de manière externe et s'échappe à travers un ou plusieurs orifices. Il est remarquable que le plasma produit par injection axiale du gaz est moins sujet à la contamination par l'air ambiant. Bien qu'il soit généralement plus court, il est également plus dense que celui obtenu par injection radiale (Moisan et al., 1994, 2001 ; Jasiński et al., 2002 ; Tendero, 2005 ; Gadonna, 2012).

b Torchés semi métalliques

La conception des torches semi-métalliques suit une logique similaire à celle des torches métalliques. La principale différence entre les deux catégories réside dans la propagation des ondes électromagnétiques, en raison de l'absence de ligne coaxiale. Dans les configurations semi-métalliques, le gaz plasmagène est injecté dans un tube diélectrique (comme le quartz) transparent aux micro-ondes. Le plasma se forme dans ce tube grâce à une onde de surface qui se propage le long de la structure cylindrique. Contrairement aux torches métalliques, le plasma est généré à l'intersection entre le tube de quartz et le guide rectangulaire. Ces configurations permettent la génération

de plasmas relativement longs (Moisan et al., 1994; Asad, 2009; Bouherine & Tibbouche, 2018).

Parmi les dispositifs semi-métalliques couramment utilisés, on retrouve le surfatron et le surfaguide, deux modèles d'applicateurs d'ondes qui exploitent les ondes de surface se propageant le long de l'interface entre le quartz et le plasma. Il est remarquable que la littérature décrit plusieurs types de torches semi-métalliques, développées dans le but d'améliorer leurs performances et leur adaptabilité à diverses applications (Moisan et al., 1994; Tendero, 2005; Asad, 2009; Bouherine & Tibbouche, 2018).

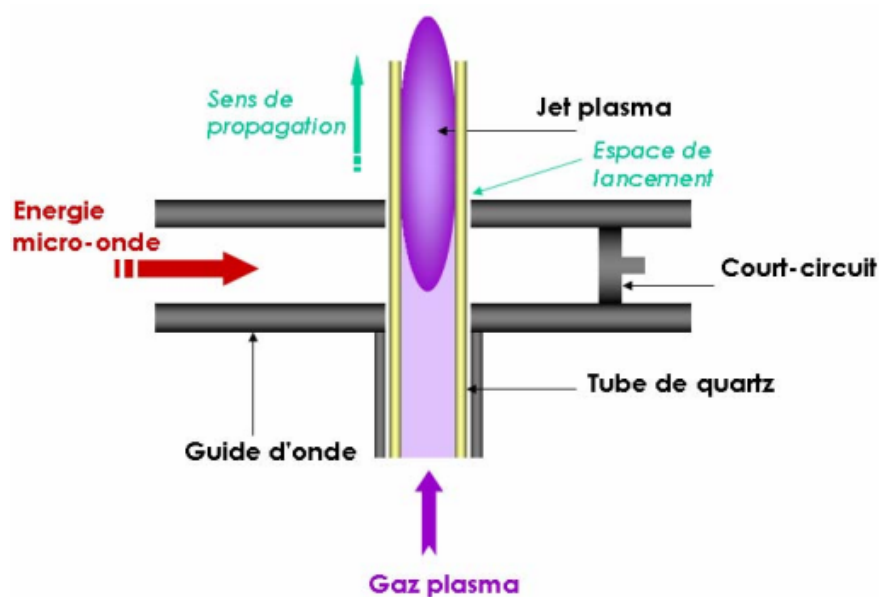


FIGURE 1.9 – Exemple d'une torche semi métallique : applicateur Surfaguide (Bouherine & Tibbouche, 2018).

1.2.6.2.2 Principe de fonctionnement de Surfatron

Comme évoqué précédemment, différentes configurations sont utilisées pour générer des plasmas par micro-ondes, parmi lesquelles figure le Surfatron. Dans le cadre de cette thèse, le Surfatron est employé pour étudier la dégradation du Bleu Méthylène (voir chapitre 4). Le Surfatron représente une source bien établie pour la production de plasmas entretenus par des ondes de surface. Ce dispositif, illustré dans la Figure 1.10, se compose d'une antenne conçue pour émettre des ondes électromagnétiques, ainsi que d'une cavité électromagnétique avec un espace vide interne appelé gap, entourant un tube cylindrique où circule le gaz plasmagène. Ce gap modifie le champ électromagnétique de manière à permettre la génération d'ondes de surface qui se propagent le long de l'interface entre le quartz et le plasma. Le plasma et les ondes de surface interagissent de manière synergique : le plasma agit comme un guide d'ondes favorisant la propagation des ondes de surface, tandis que ces dernières alimentent le plasma en énergie (Moisan et al., 1979; Jimenez-Diaz et al., 2012).

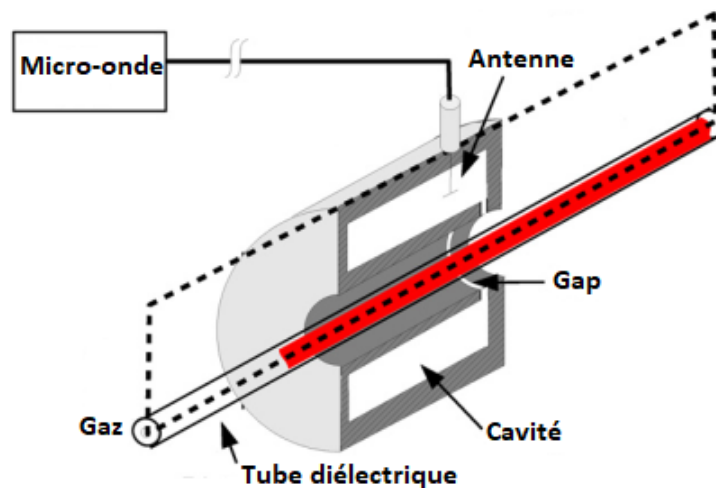


FIGURE 1.10 – Le schéma d'un Surfatron. Pris et modifié à partir de (Jimenez-Diaz et al., 2012).

Le schéma présenté dans la Figure 1.11 offre un aperçu détaillé du processus de génération de plasmas à onde de surface et du transfert d'énergie des micro-ondes vers le milieu gazeux contenu dans le diélectrique. Ce schéma illustre les échanges de puissance lors de la création du plasma. Initialement, l'énergie des micro-ondes, couplée par l'antenne dans la cavité, est transférée vers le champ électromagnétique de l'onde de surface ($P_{inc} \rightarrow P_{ods}$). P_{ods} représente la puissance portée par l'onde électromagnétique de surface. Ensuite, un second transfert d'énergie intervient entre l'onde de surface et le milieu gazeux (plasma) ($P_{ods} \rightarrow P_{plasma}$). À ce stade, l'onde de surface permet l'amorçage et le maintien du plasma. Par la suite, le plasma soutient la propagation de l'onde en agissant comme un guide, tandis que l'onde de surface continue à se propager et à ioniser le gaz simultanément. Le résultat est une colonne de plasma auto-propagante, où un couplage entre le plasma et les ondes de surface est en jeu. Au fur et à mesure que l'onde de surface se propage, sa puissance diminue jusqu'à devenir insuffisante pour ioniser le milieu, ce qui correspond à l'arrêt de la génération de la colonne de plasma (Selby & Hieftje, 1987; Jimenez-Diaz et al., 2012; Delahaye, 2019).

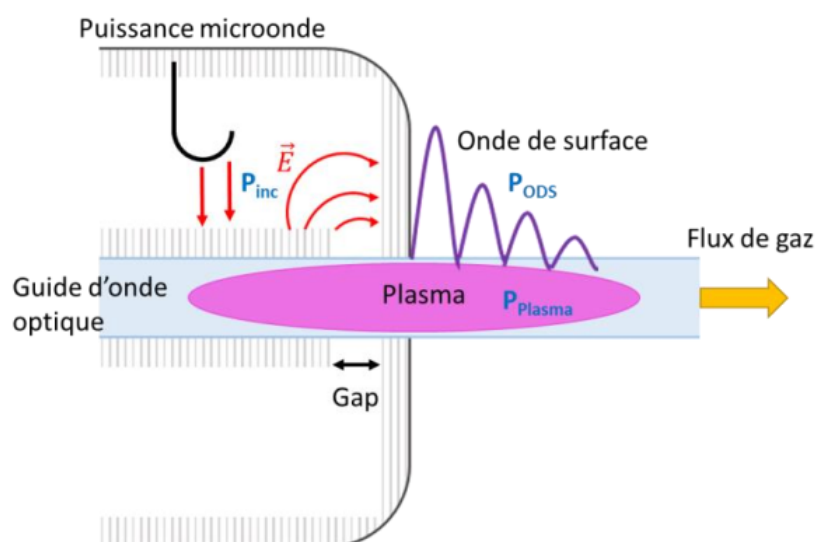


FIGURE 1.11 – Schéma montrant les échanges conduisant à la formation et le maintien d'une colonne de plasma (Delahaye, 2019).

1.3 Les applications des plasmas

Comme évoqué précédemment, le plasma, en tant qu'état de la matière, suscite un intérêt croissant parmi les chercheurs scientifiques, non seulement pour sa production en laboratoire, mais aussi pour ses applications potentielles. En effet, le plasma est reconnu comme une source d'espèces réactives telles que les électrons, les atomes, les radicaux et les espèces excitées, ce qui ouvre la voie à diverses applications impliquant son interaction avec d'autres états de la matière, tels que les gaz, les liquides et les solides. À travers notre revue de la littérature, nous avons identifié plusieurs techniques et applications basées sur la décharge électrique. Ainsi, l'objectif de ce paragraphe est de fournir un aperçu de certaines de ces applications plasma.

a Domaine médical

L'utilisation du plasma froid dans le domaine médical connaît une croissance significative. Des applications récentes ont démontré la possibilité de coaguler le sang en utilisant du plasma sans effet thermique ni risque de contamination bactérienne, et sans causer de dommages aux tissus environnants. De plus, le plasma froid peut être appliqué sur les plaies en raison de sa température légèrement supérieure à la température corporelle et de son mode d'application sans contact, même sur des surfaces "rugueuses" à l'échelle micrométrique. En plus de son efficacité à éliminer les bactéries, le traitement des plaies infectées par le plasma semble ne pas entraîner d'effets secondaires tels que la résistance bactérienne ou les réactions allergiques cutanées. Dans le domaine de la dermatologie, où la colonisation cutanée par des micro-organismes pathogènes peut entraîner des infections et diverses affections telles que l'eczéma, l'application du plasma sur la peau a montré des résultats prometteurs

pour réduire voire éliminer ces affections. En outre, depuis 2005, la technologie de régénération cutanée par plasma a été approuvée aux États-Unis pour le traitement des rides du visage, des lésions vasculaires superficielles et des kératoses actiniques (Heinlin et al., 2011 ; Gan et al., 2018).

b Traitement de surface

L'impact du plasma sur la surface des matériaux solides ouvre la voie à de nombreuses applications. Par exemple, dans les réseaux électriques à haute tension, les isolateurs jouent un rôle crucial dans la sécurité du transport et de la distribution de l'énergie électrique. Cependant, la présence de gouttelettes d'eau sur la surface des isolateurs, due aux conditions météorologiques telles que les précipitations et l'humidité, peut intensifier le champ électrique, réduisant ainsi la propriété hydrophobe de l'isolateur et entraînant la formation de décharges électriques. Ce phénomène conduit au vieillissement et à la détérioration des isolateurs. Pour résoudre ce problème, plusieurs études se penchent sur l'interaction entre les décharges électriques et les gouttelettes de liquide déposées sur la surface d'un isolateur, afin d'anticiper les conséquences de ces gouttelettes et de proposer des solutions. Parmi ces solutions, l'utilisation d'isolateurs à surface super-hydrophobe est envisagée pour empêcher la formation de décharges (Fujii et al., 2010 ; Bojovschi et al., 2011 ; Boudissa et al., 2017 ; Li et al., 2017).

D'autres études, telles que celles mentionnées dans le travail de (Yamamoto et al., 2004), ont examiné comment la caractéristique hydrophobe ou hydrophile du verre change lorsqu'une décharge électrique est appliquée en présence d'une gouttelette d'eau. Cette recherche explore la possibilité d'éliminer l'utilisation des essuie-glaces sur les véhicules. Par ailleurs, dans l'étude de (Wang et al., 2020), la décharge électrique a été employée pour créer une surface d'aluminium super hydrophobe, offrant des propriétés autonettoyantes remarquables.

Lorsque le plasma entre en contact avec un matériau, ses particules énergétiques interagissent avec la surface du matériau, rompant ainsi les liaisons chimiques et générant des radicaux libres à la surface. Ce processus conduit à une modification des propriétés de surface, permettant d'accroître la résistance aux rayures, à la corrosion et à l'usure (Bonizzoni & Vassallo, 2002). Dans le domaine de l'industrie alimentaire, le plasma représente une solution efficace pour l'inactivation des micro-organismes pathogènes présents dans les produits alimentaires. De plus, pour garantir la sécurité et la qualité des produits, le plasma est utilisé pour modifier et traiter les surfaces des matériaux polymères destinés à l'emballage alimentaire (Pankaj et al., 2014 ; Pankaj & Keener, 2017 ; Ucar et al., 2021).

c Ensemencement des nuages

La recherche sur la précipitation suscite un intérêt croissant en raison de son importance capitale. Récemment, en raison de la sécheresse, diverses techniques sont explorées pour augmenter la quantité d'eau précipitée à partir des nuages, regroupées sous le terme d'« Ensemencement des nuages ». À l'intérieur des nuages, de minuscules gouttelettes de vapeur se condensent et croissent en taille jusqu'à atteindre un diamètre critique, déclenchant ainsi la précipitation.

Une méthode souvent employée pour l'ensemencement des nuages consiste à utiliser la décharge électrique. Cette technique est étudiée au moyen de chambres à nuages, où de la vapeur d'eau est injectée. Lorsqu'une décharge électrique est induite dans la chambre, une partie des gouttelettes se charge électriquement, ce qui entraîne une interaction électrostatique avec les gouttelettes neutres restantes. Ce processus accélère la coalescence des gouttelettes et peut induire la formation de précipitations, voire la dissipation du brouillard. À des températures de chambre inférieures à 15°C, il est même possible que de la neige se forme et précipite. Comparée à d'autres méthodes, l'ensemencement des nuages par décharge électrique semble être à la fois économique et respectueuse de l'environnement ([Mandal & Kumar, 2002](#); [Khain et al., 2004](#); [Hortal et al., 2012](#); [Yang et al., 2018](#)).

d Synthèse de Nanoparticules

Les nanoparticules sont des entités dont la taille se situe entre 1 et 100 nanomètres. Leur dimension réduite confère des propriétés physiques, chimiques et biologiques distinctes par rapport à celles de particules de tailles supérieures. Ces caractéristiques uniques ont ouvert la voie à une multitude d'applications, que ce soit dans le domaine médical, la construction ou encore la fabrication de produits cosmétiques et alimentaires ([Ealia & Saravanakumar, 2017](#)).

La synthèse des nanoparticules par décharge électrique constitue l'une des techniques privilégiées dans ce domaine. De nombreux travaux ont démontré l'efficacité de cette méthode, que la décharge soit générée à l'intérieur d'une solution liquide ou en contact avec celle-ci. Les nanoparticules ainsi produites sont le fruit de réactions physiques et chimiques complexes qui se déroulent à l'interface entre le plasma et le liquide. Toutefois, malgré les avancées, ces phénomènes demeurent partiellement compris, ce qui pose un défi stimulant pour les chercheurs qui s'y attellent ([Chen et al., 2015](#); [Rezaei et al., 2019](#)).

e **Traitement des eaux**

Le plasma est envisagé comme une méthode d'oxydation avancée pour le traitement des eaux. L'interaction entre le plasma et l'eau engendre la formation de diverses espèces chimiques, telles que les espèces réactives de l'oxygène et les espèces réactives de l'azote. La présence de ces agents chimiques dans un milieu aqueux peut entraîner la décomposition des polluants, contribuant ainsi à la dépollution de l'eau. La littérature décrit plusieurs approches pour le couplage entre le plasma et le liquide, avec de nombreux paramètres à prendre en compte lors du traitement. Cette diversité de configurations de réacteurs représente un avantage significatif pour cette technologie (Takeuchi & Yasuoka, 2020; Zeghioud et al., 2020).

Comme notre thèse se penchera sur la dépollution des eaux par plasma, le chapitre 2 offre une étude exhaustive sur ce sujet.

1.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exploré le concept de plasma en tant qu'état de la matière, en mettant en lumière ses propriétés et ses différentes catégories. Nous avons ensuite examiné les méthodes de production de plasma en laboratoire, notamment la décharge électrique entre deux électrodes à basse fréquence et l'utilisation de l'énergie micro-onde. Ces deux approches de génération de plasma seront examinées dans le cadre de cette étude afin d'évaluer leur efficacité dans le traitement d'un polluant émergent présent dans l'eau.

Nous avons également mis en évidence les nombreuses applications du plasma dans des secteurs variés tels que la médecine, le revêtement de surface, la synthèse de nanoparticules et le traitement des eaux. Cet aspect spécifique constitue le cœur de notre thèse, et le chapitre suivant se concentrera particulièrement sur le traitement des eaux par les décharges électriques.

Chapitre 2

Synthèse des travaux antérieurs : traitement des eaux par plasma

2.1 Introduction

La contamination des eaux implique l'introduction de substances indésirables, appelées polluants ou contaminants, dans les écosystèmes aquatiques, entraînant des dommages partiels ou totaux aux ressources (Chaudhry & Malik, 2017) ainsi que des effets néfastes sur la santé humaine (Haseena et al., 2017). Ces polluants, aux propriétés diverses, proviennent de multiples sources telles que l'agriculture (Moss, 2008), l'industrie (Wang et al., 2008), l'urbanisation (Ren et al., 2014), et d'autres facteurs qui altèrent la qualité de l'eau.

Pour purifier l'eau contaminée, les stations d'épuration utilisent souvent une gamme de technologies basées sur des processus physiques, chimiques et biologiques, soit individuellement, soit en combinaison. Le processus de décontamination typique implique généralement cinq étapes : le prétraitement, le traitement primaire, le traitement secondaire, le traitement tertiaire, également appelé traitement final, et enfin, la gestion des boues générées (Anjaneyulu et al., 2005 ; Sharma & Bhattacharya, 2017 ; Crini & Lichtfouse, 2019). Bien que ces techniques présentent de nombreux avantages, elles sont également sujettes à des limitations et des inconvénients, comme l'ont souligné plusieurs auteurs précédents (Anjaneyulu et al., 2005 ; Crini & Lichtfouse, 2019). Ainsi, le choix des méthodes de traitement dépend de divers facteurs, notamment la nature des polluants, les coûts, l'impact environnemental, l'efficacité et la faisabilité (Crini & Lichtfouse, 2019). Cependant, face aux polluants émergents, qui ne peuvent être efficacement éliminés par les méthodes conventionnelles, les Procédés d'Oxydation Avancés (POAs) suscitent un intérêt croissant. Ces méthodes, telles que l'ozonation (Kasprzyk-Hordern et al., 2003), la cavitation (Gagol et al., 2018), l'oxydation photocatalytique (Dindaş et al., 2020) et les rayons ultraviolets (UV) (Rosenfeldt et al., 2007), génèrent principalement des radicaux hydroxyles (OH). En raison de leur potentiel d'oxydation extrêmement élevé (2,8 V), les radicaux OH jouent un rôle crucial dans le processus de traitement en décomposant les substances organiques, comme indiqué par plusieurs études antérieures (Skoumal et al., 2006 ; Rosenfeldt et al., 2007 ; Poyatos et al., 2010) :



En raison de leurs propriétés oxydantes, le plasma a récemment été considéré comme une méthode avancée d'oxydation. En effet, le plasma est un environnement riche en espèces hautement réactives telles que les électrons, les ions, les radicaux, les photons, et autres. La nature et la densité de ces espèces peuvent être ajustées en fonction de divers paramètres tels que la composition du gaz utilisé, les conditions d'excitation électrique, etc. Dans le contexte du traitement des eaux, l'interaction du plasma avec l'eau génère des espèces réactives telles que l'ozone (O_3), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), les radicaux OH , ainsi que d'autres phénomènes physiques tels que les rayonnements UV et les ondes de choc (Anpilov et al., 2001 ; Jiang et al.,

2014). Par conséquent, l'application du plasma dans le traitement des eaux a suscité un intérêt considérable ces derniers temps, où de nombreux chercheurs ont étudié la dégradation de divers polluants tels que les colorants (Magureanu et al., 2008; Minamitani et al., 2008; Lee et al., 2014), l'acide acétique (Nishiyama et al., 2015), le phénol (Sato et al., 2008), les produits pharmaceutiques (Magureanu et al., 2010), ainsi que l'inactivation des bactéries telles que E. Coli (Abou-Ghazala et al., 2002; Ma et al., 2020).

Ce chapitre offre un panorama détaillé sur le traitement des eaux à travers l'utilisation du plasma généré par des décharges électriques, et il est organisé de la manière suivante. Tout d'abord, nous passons en revue les principaux POAs signalés dans la littérature. Ensuite, nous explorons les raisons pour lesquelles le plasma est considéré comme un POA. Dans un troisième volet, nous examinons la classification des réacteurs, les divers modes de décharge ainsi que les paramètres qui influencent le processus de traitement. Enfin, nous évaluons les performances des réacteurs et mettons en lumière les principaux défis auxquels cette technologie est confrontée.

2.2 Le Plasma : une nouvelle technologie pour le traitement des eaux

Le recours à la décharge électrique pour le traitement des eaux est classé parmi les POAs, du fait que l'interaction du plasma avec l'eau engendre diverses espèces chimiques et phénomènes physiques qui participent à la dégradation des polluants. Dans cette section, nous dressons un panorama des différents POAs utilisés dans la littérature et nous expliquons pourquoi le processus de décontamination des eaux par plasma est catégorisé comme tel.

2.2.1 Les Procèdes d'oxydation avancés (POAs)

Les POAs sont mis en œuvre pour décomposer les substances présentant une grande stabilité chimique et/ou une biodégradabilité limitée. Ce processus vise à engendrer des radicaux OH qui interagissent avec les polluants, entraînant leur dégradation totale ou partielle (Poyatos et al., 2010; Deng & Zhao, 2015). Dans le domaine des POAs, la génération de radicaux OH dans l'eau est réalisée à travers diverses méthodes exploitant l'ozone, les ultraviolets, l'électrochimie, des phénomènes physiques et des procédés catalytiques (Miklos et al., 2018).

2.2.1.1 POAs basés sur l'ozone

Dans cette approche, l'ozone est typiquement associé à d'autres agents pour générer des radicaux OH , tels que les UV (O_3/UV), le peroxyde d'hydrogène (O_3/H_2O_2), un catalyseur ($O_3/catalyseur$) et le processus de Fenton ($O_3/Fenton$)

(Deng & Zhao, 2015; Miklos et al., 2018; Rekhate & Srivastava, 2020).

Dans le cas de l' O_3/UV , les radicaux OH peuvent être produits de manière directe ou indirecte. Dans la première méthode, l'ozone subit une photolyse pour former de l'oxygène et des atomes d'oxygène (2.1). Ces atomes d'oxygène réagissent ensuite avec l'eau pour donner naissance à deux radicaux OH (2.2) (Cuiping et al., 2011; Emam, 2012). Quant à la méthode indirecte, elle repose sur la réaction entre l'ozone et l'eau (Rekhate & Srivastava, 2020), produisant de l'oxygène et du peroxyde d'hydrogène (2.3). Ce dernier se décompose sous l'effet des rayonnements UV dans la plage de longueurs d'onde de 200 nm à 300 nm, entraînant la formation de radicaux OH (2.4) (Oturán & Aaron, 2014).



Dans le cas de l' O_3/H_2O_2 , également connu sous le nom de peroxone, la présence de H_2O_2 améliore la génération de radicaux OH et favorise une consommation rapide de l'ozone, entraînant ainsi une élimination très efficace des polluants (2.5-2.7) (Al Momeni, 2007; Oturan & Aaron, 2014). Cependant, cette méthode présente certaines limites, notamment des coûts d'investissement et d'exploitation élevés, ainsi qu'une possible introduction de contaminants supplémentaires dans l'eau traitée (Kurbus et al., 2003). À titre d'exemple de ce dernier problème, Bauman et al. (2011) ont étudié la décoloration des eaux usées synthétiques contenant le colorant C.I. Bleu acide 193 en utilisant l' O_3/H_2O_2 , et ont constaté une augmentation de 39% de la toxicité après le traitement. Cette augmentation était due à l'oxydation du Cr^{2+} en Cr^{3+} et Cr^{6+} , entraînant la formation d'acides chromiques qui ont augmenté la toxicité et le potentiel cancérigène.



Dans l'ozonation catalytique, plusieurs agents sont utilisés, et peut être divisé en ozonation catalytique homogène ou hétérogène. La première utilise les ions de métaux de transition comme Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} ou Zn^{2+} , par contre la deuxième méthode utilise les oxydes métalliques (MnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , $FeOOH$ ou CeO_2) le charbon actif ou les métaux (Cu, Ru, Pt, Co). En général, l'ajout d'un catalyseur à la méthode d'ozonation favorise la formation des OH , ce qui améliore la décontamination des eaux. Cela nécessite une utilisation moindre d'ozone par rapport à la méthode d'ozonation directe (Nawrocki & Kasprzyk-Hordern, 2010; Wang & Chen, 2020).

2.2.1.2 POAs basés sur UV

Les POAs basés sur les UV englobent les méthodes de traitement qui exploitent les radiations UV seules ou en combinaison avec d'autres agents tels que H_2O_2 (Schrank et al., 2007), Cl_2 (Tian et al., 2020) et O_3 (Tong et al., 2005). En général, la présence d'UV dans l'eau peut entraîner la photodissociation directe de la molécule d'eau, conduisant à la formation de H et OH (2.8) (Alnaizy & Akgerman, 2000).



Certains polluants organiques ne peuvent pas être éliminés efficacement par les radiations UV seules. Par conséquent, l'ajout de certains agents chimiques comme le H_2O_2 peut améliorer l'efficacité du traitement. En effet, la présence de H_2O_2 et d'UV dans la solution accélère la production de OH (2.4). De plus, le procédé UV/ H_2O_2 permet l'utilisation de faibles doses d'UV par rapport au traitement sans agent (Kim et al., 2009; Deng et al., 2013). Ce procédé a montré une efficacité élevée dans l'élimination des micropolluants, où Kim et al. (2009) ont rapporté une élimination de 90% pour 39 des 41 composés pharmaceutiques étudiés.

Outre les procédés (UV/ H_2O_2) et (O_3 /UV) expliqués dans la sous-section précédente, les POAs basées sur les UV peuvent englober d'autres processus tels que UV/Fenton, UV/Ultrason, UV/ O_3 / H_2O_2 , UV/ H_2O_2 /TiO₂, UV/ O_3 /TiO₂, UV/HOCl, UV/ ClO_2 , comme discuté par Yang et al. (2014), qui ont souligné que la plupart de ces processus impliquent la formation de radicaux OH.

2.2.1.3 POAs basés sur les procédés physiques

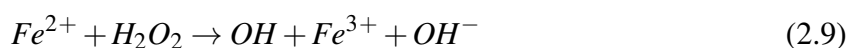
Cette catégorie comprend des méthodes telles que la décharge électrique, qui sera détaillée ultérieurement dans ce chapitre, la sono-chimie (Mahvi & Maleki, 2010), les micro-ondes (Wang et al., 2009) et le faisceau d'électrons (Ranković et al., 2020). Le procédé sono-chimique utilise des ondes ultrasonores intenses dans un milieu aqueux, entraînant la formation de microbulles et de cavitation. Cette augmentation de température et de pression dans les microbulles conduit à la production d'espèces hautement réactives, favorisant ainsi la dégradation des polluants (Tandon & Singh, 2016). L'utilisation des ultrasons pour le traitement de l'eau peut se faire seule ou en combinaison avec d'autres procédés tels que les UV (Mahvi & Maleki, 2010), l'ozone (Lesko et al., 2006) et le peroxyde d'hydrogène (Laxmi et al., 2010). Mahamuni et Adewuyi (2010) ont réalisé une revue des procédés basés sur les ultrasons pour le traitement de l'eau, concluant que l'utilisation d'ultrasons combinés à d'autres procédés est généralement plus économique que l'utilisation d'ultrasons seuls.

L'application de l'irradiation par micro-ondes a également été explorée pour le traitement des eaux, associée à des agents tels que le H_2O_2 (Wang et al., 2009) ou le TiO₂ (Zhang et al., 2005) afin d'améliorer l'élimination des polluants. Cependant,

cette méthode présente des limites, notamment en termes de rendement électrique, car une grande partie de l'énergie est convertie en chaleur. De plus, il existe un risque de surchauffe de l'eau, nécessitant ainsi des dispositifs de refroidissement préventifs (Miklos et al., 2018). Quant aux procédés basés sur les faisceaux d'électrons, bien qu'ils présentent un potentiel élevé de dégradation, ils sont rarement utilisés en raison de leurs coûts élevés. Dans ces processus, les électrons réagissent avec les molécules d'eau pour produire des électrons hydratés, des radicaux OH et des atomes d'hydrogène (H), contribuant ainsi à la dégradation des polluants dans l'eau (Cooper et al., 1993; Miklos et al., 2018).

2.2.1.4 POAs catalytiques

Dans ces méthodes, des agents sont ajoutés à la solution pour accélérer la réaction et atteindre l'équilibre chimique. Le procédé classique de Fenton a été largement étudié, où le H_2O_2 est activé par du fer ferreux (Fe^{2+}), conduisant à la formation de radicaux OH (2.9-2.10) (Fenton, 1894; Pignatello et al., 2006).



Pour améliorer l'efficacité du traitement, la méthode conventionnelle de Fenton est souvent combinée à d'autres procédés, tels que le Sono-Fenton (Chu et al., 2020) et le Photo-Fenton (Fiorentino et al., 2018), qui intègrent respectivement les ultrasons et les UV .

2.2.1.5 POAs électrochimiques

Les technologies électrochimiques offrent une voie prometteuse pour éliminer les polluants en produisant des radicaux OH par l'oxydation des molécules d'eau à la surface de l'anode (2.11) (Chaplin, 2014).



Cette approche a fait l'objet de nombreuses recherches dans le domaine du traitement des eaux, avec l'utilisation de divers types d'électrodes, notamment le PbO_2 (Awad & Galwa, 2005), le SnO_2 dopé (Xu et al., 2012), le TiO_2 dopé (Bejan et al., 2009), et le diamant dopé au bore (Guelfi et al., 2018). Parmi ceux-ci, le diamant dopé au bore est souvent privilégié dans les procédés électrochimiques en raison de son coût de production réduit et de son caractère respectueux de l'environnement (Chaplin, 2014; Miklos et al., 2018).

2.2.2 Le plasma comme un Procédés d'Oxydation avancés (POAs)

Le plasma est un environnement riche en diverses espèces réactives telles que les électrons, les ions, les radicaux, et les photons. Lorsqu'il interagit avec l'eau, cette com-

binaison génère une série de phénomènes physiques et chimiques (2.1), conduisant à la formation de nouvelles espèces réactives. Bien qu'il existe plusieurs méthodes pour coupler le plasma avec l'eau, certains phénomènes et espèces sont couramment observés dans ces interactions (Jiang et al., 2014; Yang et al., 2018).

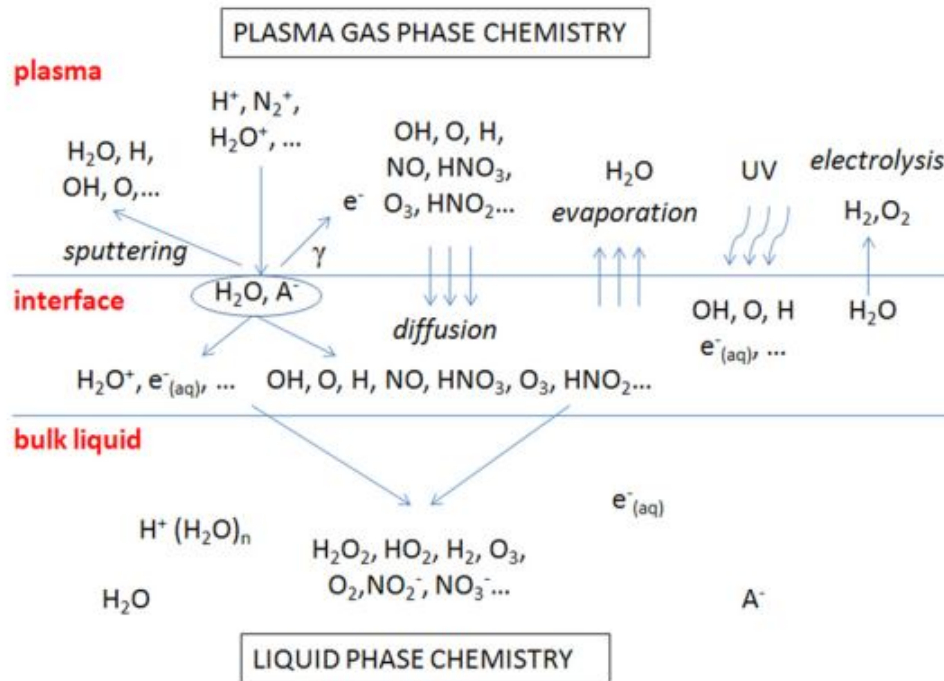


FIGURE 2.1 – Schéma montrant les processus importants rencontrés lorsque le plasma est généré dans le gaz en contact avec l'eau (Samukawa et al., 2012).

2.2.2.1 Les rayonnements UV

D'une manière générale, le plasma est reconnu comme une source intense de rayonnement UV, les photons émis résultant de la transition d'espèces excitées vers des niveaux d'énergie inférieurs. Lorsque le plasma entre en contact avec l'eau, ces rayonnements UV bombardent les molécules polluantes (M), les excitant vers un état excité (M^*) (2.12) (Anpilov et al., 2001; Lukes et al., 2008; Barkhudarov et al., 2013). Étant donné que les molécules excitées (M^*) ont une durée de vie courte, elles retournent rapidement à leur état fondamental (2.13) ou se décomposent pour former de nouveaux produits (2.14) (Joshi & Thagard, 2013; Jiang et al., 2014).



Outre la décomposition des molécules polluantes, les rayonnements UV d'une longueur d'onde entre 75 et 200 nm sont souvent absorbés par les molécules d'eau, produisant ainsi des radicaux OH (2.8). Cela entraîne une amélioration de la décomposition des molécules organiques (Joshi & Thagard, 2013).

2.2.2.2 Les radicaux d'hydroxyle (OH)

Lorsque le plasma entre en contact avec l'eau, les électrons énergétiques peuvent percuter les molécules d'eau (H_2O), entraînant leur dissociation (2.15) et/ou leur ionisation (2.16-2.17) (Sahni & Locke, 2006; Yang et al., 2018).



Les molécules H_2O peuvent également être soumises à une excitation vibrationnelle et/ou rotationnelle par les espèces de plasma. Ainsi, ces excitations (2.18-2.19) peuvent également générer des radicaux OH (Jiang et al., 2014).



En plus des réactions (2.15-2.19) qui entraînent la formation des radicaux OH , Bruggeman et Schram (2010) ont souligné l'existence d'autres mécanismes de production d' OH , notamment la dissociation thermique, l'hydratation des ions eau, la recombinaison des ions positifs et négatifs, la dissociation par radicaux, les états métastables et les échanges de charge. Dans leur étude, les auteurs ont également noté que la production des OH est influencée par plusieurs paramètres tels que la température du gaz, la température des électrons, le degré d'ionisation, la densité électronique et la composition du gaz.

2.2.2.3 L'hydrogène Peroxyde (H_2O_2)

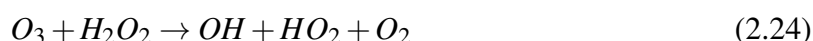
Les interactions du plasma avec l'eau peuvent également conduire à la formation de H_2O_2 grâce à une série de réactions successives (2.20-2.23; M représente un troisième partenaire de collision) (Kurahashi et al., 1997; Anpilov et al., 2001; Lukes et al., 2004; Kirkpatrick & Locke, 2005; Hsieh et al., 2016; Hayashi et al., 2017; Aloui, Pregent, et al., 2024; Aloui, Belgacem, & Hamdan, 2024).



Il est intéressant de noter que le H_2O_2 présente un potentiel d'oxydation relativement faible (1,7 V) par rapport à d'autres oxydants tels que ($OH \sim 2,8$ V, $O \sim 2,42$ V et $O_3 \sim 2,07$ V). Cependant, étant donné que la plupart des composés organiques

ont un potentiel d'oxydation autour de 0,5 V, le H_2O_2 peut directement participer au processus d'élimination des contaminants ou avoir un effet important en favorisant une production supplémentaire de OH (2.4) dans le liquide par photolyse (Joshi & Thagard, 2013).

Locke et Shih (2011) ont souligné que la formation de H_2O_2 dans les réacteurs de traitement dépend de divers paramètres tels que la puissance délivrée, les propriétés du plasma, la configuration des réacteurs et les facteurs chimiques. En général, il a été observé que le rendement de production de H_2O_2 le plus élevé ($\sim 80 \text{ gkWh}^{-1}$) est obtenu lorsque la solution est traitée sous forme de petites gouttes (gouttes pulvérisées), suivie par un plasma généré dans le gaz en contact avec l'eau. En revanche, les rendements les plus faibles sont obtenus lorsque la décharge électrique se produit directement dans l'eau, au-dessus de la surface de l'eau ou dans des bulles de gaz. Rybkin et Shutov (2017) ont identifié les principaux processus contribuant à la génération et à la perte de H_2O_2 . Les premiers sont principalement liés à la recombinaison des radicaux OH (2.23), tandis que les seconds incluent l'oxydation du H_2O_2 par l'ozone (2.24), la décomposition de H_2O_2 sous l'effet de la lumière UV (2.4) et la réaction de Fenton (2.9-2.10).



2.2.2.4 Ozone (O_3)

Dans plusieurs études, il a été remarqué que l'ozone (O_3) se forme lorsque la décharge électrique entre en contact avec l'eau, ainsi que lorsque cette décharge électrique est créée dans un gaz en présence d'oxygène, comme par exemple un mélange O_2/Ar (Lukes et al., 2004; Lukes, Clupek, Babicky, et al., 2005; Takeuchi et al., 2012). Les mécanismes de formation reposent sur la réaction entre O_2 et O (2.26); O peut être généré par collision électronique (2.25). Il est également important de noter que O peut réagir avec H_2O pour former les radicaux OH (2.27) (Manning, 2000; Miichi et al., 2002; Lukes, Clupek, Babicky, et al., 2005).



L'ozone est un agent instable doté d'un potentiel d'oxydation très élevé (2,07 V). Il se décompose à travers une série de réactions pour former les radicaux OH . Par exemple, en présence de H_2O_2 dans la solution, ce dernier peut se dissocier pour produire HO_2^- . Ce composé réagit ensuite avec le O_3 pour produire des radicaux OH (2.6-2.7) (Staehelin & Hoigne, 1982).

D'après ce qui est mentionné ci-dessus, le contact de plasma avec l'eau génère les rayonnements *UV* et des espèces chimiques comme *OH*, *H₂O₂* et *O₃*, mais aussi cette interaction plasma-eau peut conduire à la formation des ondes de chocs, des ultrasons ainsi que d'autres processus complexes (voir Figure 2.1). En générale, puisque le plasma permet l'introduction simultanée de tous ces phénomènes dans l'eau, on peut conclure donc que le traitement des eaux par plasma combine plusieurs aspects de POAs, cela augmente la concentration d'espèces réactives dans l'eau, conduisant ainsi à une efficacité de traitement élevée, supérieures même à la somme des efficacités qui pourraient être obtenues par les processus individuels lorsqu'ils sont appliqués seuls (Šunka, 2001 ; Comninellis et al., 2008 ; Foster et al., 2012).

2.3 Application de plasma pour le traitement des eaux

2.3.1 Classification des réacteurs

Le dispositif utilisé pour générer une décharge électrique afin de décontaminer les eaux polluées est appelé un réacteur. Bien qu'il n'existe pas de classification conventionnelle des réacteurs dans la littérature, divers critères peuvent être pris en compte pour proposer différentes classifications.

2.3.1.1 Classification par le type de la décharge

La classification des réacteurs de traitement peut être basée sur le type de décharge utilisé pendant le processus. Selon (Rybkin & Shutov, 2017), cinq types de décharges sont identifiés :

- La décharge couronne (corona discharge)
- La décharge en streamer (streamer discharge)
- La décharge lumineuse (glow discharge)
- La décharge à barrière diélectrique (DBD)
- La décharge en arc (arc discharge)

2.3.1.2 Selon le type de voltage appliqué

Selon (Rybkin & Shutov, 2017), le type de tension électrique utilisé pour le traitement des eaux peut également servir de critère de classification des réacteurs. Ainsi, les réacteurs peuvent être classés comme suit :

- Réacteurs à courant continu (DC)
- Réacteurs à courant alternatif (AC) à basse fréquence
- Réacteurs à radiofréquence (RF)
- Réacteurs à micro-ondes (MO).

- Réacteurs à décharge impulsionnelle monopolaire.
- Réacteurs à décharge impulsionnelle bipolaire.

2.3.1.3 Selon la configuration plasma-liquide

La classification des réacteurs de traitement peut également dépendre de la répartition des phases plasma-eau, c'est-à-dire de la phase dans laquelle la décharge est générée. Le type d'interaction entre le plasma et l'eau peut avoir une incidence sur les propriétés du plasma et, par conséquent, sur le processus et l'efficacité de traitement. Selon (Bruggeman & Leys, 2009; Bruggeman et al., 2016; Rybkin & Shutov, 2017), la classification proposée est la suivante (voir Figure 2.2) :

- La décharge directe dans le liquide
- La décharge dans le gaz au-dessus de la surface de l'eau
- La décharge dans un milieu diphasique

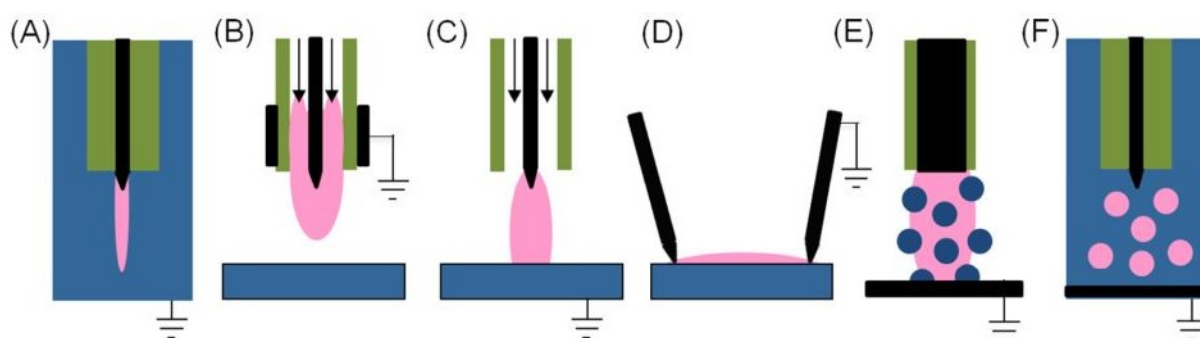


FIGURE 2.2 – Schéma représentant différentes configurations plasma-liquide : (A) décharge liquide directe dans l'eau, (B, C, D) décharge dans le gaz au-dessus de la surface de l'eau, (E, F) décharge multiphasique (Bruggeman et al., 2016).

D'après (Bruggeman et al., 2016), le deuxième type de décharge (décharge dans le gaz au-dessus de la surface de l'eau) peut être subdivisé en : décharge sans contact direct avec le liquide (B), décharge en contact direct avec l'eau (C) et une décharge à l'interface plasma-eau, également connue sous le nom de décharge de surface (D). En outre, les décharges dans un milieu multiphasique sont catégorisées en deux sous-groupes : décharge dans une phase gazeuse avec une phase aqueuse dispersée (E) et décharge dans les bulles de gaz dans l'eau (F).

La convergence de ces critères, à savoir le type de décharge, la tension appliquée et la configuration plasma-eau, permet de définir plusieurs types de réacteurs. À cet égard, Locke et al. (2006) ont suggéré une classification comprenant sept réacteurs, tandis que dans une étude comparative, Malik (2010) a recensé 27 types de réacteurs. Cette diversité témoigne de la souplesse dans la conception des réacteurs, offrant ainsi différentes modalités d'interaction entre le plasma et l'eau.

2.3.2 Traitement des eaux par plasma

Comme précédemment mentionné, les diverses manières dont le plasma interagit avec l'eau ont été examinées dans plusieurs études axées sur le traitement de l'eau. Cette sous-section vise à récapituler les principales recherches portant sur le traitement de l'eau par plasma, en explorant les différents modes d'interaction mentionnés précédemment.

2.3.2.1 Traitement des eaux par décharge électrique direct dans le liquide

L'eau, étant environ 10^3 fois plus dense que les gaz, présente des phénomènes de génération de plasma différents de ceux observés dans les gaz (Kuskova, 2001; Bruggeman & Leys, 2009). Les mécanismes de formation et de propagation du plasma dans un milieu aqueux ne sont pas entièrement compris, en raison non seulement de la densité élevée du liquide, mais également de sa conductivité et de sa permittivité électrique (Šunka, 2001). En général, la décharge électrique dans le liquide est classiquement divisée en deux catégories : la décharge partielle et la décharge en étincelle.

Dans le cas d'une décharge partielle dans l'eau, un champ électrique d'environ 10^8 V/m est nécessaire pour générer la décharge, où le plasma ne parvient pas à atteindre l'électrode opposée. Dans cette configuration, le courant est transféré du plasma à l'eau par le biais des ions présents dans cette dernière, ce qui souligne l'importance de la conductivité de l'eau dans la formation du plasma (Locke et al., 2006). Une décharge dans une solution à conductivité élevée engendre la formation de canaux de plasma courts et denses (voir Figure 2.3), qui influent directement sur la création d'espèces chimiques et l'émission d'UV (Shih & Locke, 2011; Locke & Thagard, 2012).

Dans le cas de la décharge en spark, le plasma relie les deux électrodes et le courant est transporté à travers les canaux de plasma par des espèces chargées. Dans cette configuration, le plasma atteint des températures très élevées, dépassant souvent les 10^4 K, et génère des émissions d'UV ainsi que des ondes de choc (Locke et al., 2006).

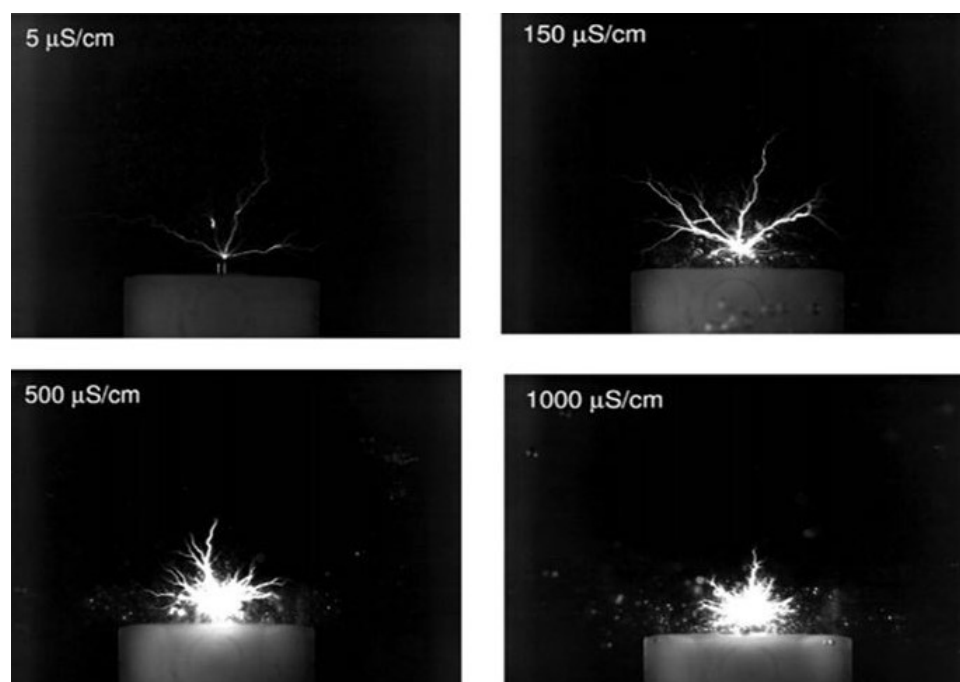


FIGURE 2.3 – Les canaux de plasma en fonction de la conductivité de la solution (Shih & Locke, 2011).

Les processus physiques impliqués dans la formation et la propagation de la décharge dans l'eau demeurent encore largement méconnus, bien que plusieurs théories aient été avancées pour tenter d'expliquer ce phénomène, telles que la théorie de la multiplication des électrons ou celle des bulles (Sharbaugh et al., 1980; Bruggeman & Leys, 2009). Selon la théorie de la multiplication des électrons, les électrons libres, accélérés par le champ électrique, entrent en collision avec les molécules environnantes, créant ainsi d'autres électrons libres et favorisant la formation de la décharge. En revanche, dans la théorie des bulles, le champ électrique induit un échauffement local dans la solution, provoquant l'évaporation et la formation de bulles à l'endroit où se produit la décharge (Malik et al., 2001; Foster, 2017). Malgré ces incertitudes persistantes concernant la décharge électrique dans l'eau, la génération de plasma directement dans un liquide est appliquée dans divers domaines, notamment le traitement de l'eau.

De nombreuses industries utilisent des colorants synthétiques qui sont ensuite rejetés dans l'environnement, entraînant potentiellement des problèmes graves. Des études ont montré que la décharge impulsionnelle dans l'eau peut décomposer plusieurs types de colorants tels que FITC (Isothiocyanate de Fluoresceine), BM (Bleu de Méthylène) et RhB (Rhodamine B) (Baroch et al., 2006). La même configuration de réacteur a été utilisée par Baroch et al. (2008) pour étudier la décharge impulsionnelle bipolaire dans la décomposition du FITC. Ils ont constaté que les paramètres d'impulsion jouent un rôle crucial dans la décomposition du colorant et dans l'efficacité énergétique. D'autres chercheurs comme Stará et Krcma (2005), Stará et al. (2009), Kozáková et al. (2010) et Krcma et al. (2010) ont étudié la dégradation de différents

types de colorants en utilisant une décharge DC à diaphragme (DD), comme illustré dans la Figure 2.4. Ce réacteur comprend deux compartiments (cathode et anode) séparés par un diaphragme diélectrique. Le champ électrique élevé entre les deux électrodes génère deux types de plasmas : des streamers courts et négatifs sont formés dans la partie avec l'électrode positive (anode), tandis que des streamers longs se forment dans la partie avec l'électrode négative (cathode), comme indiqué dans la Figure 2.4.

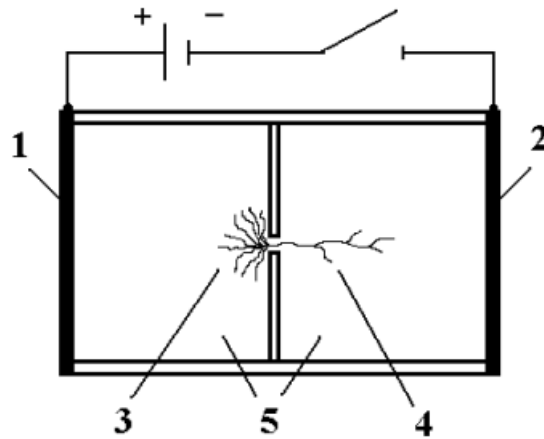


FIGURE 2.4 – Schéma simplifié du réacteur à DC à diaphragme. (1) anode, (2) cathode, (3) plasma négatif, (4) plasma positif, (5) solution électrolytique. Reproduit de (Krcma et al., 2010).

On a constaté que la décharge négative est plus efficace que la décharge positive pour la dégradation des colorants (Stará & Krcma, 2005; Kozáková et al., 2010). Ce résultat a été corroboré par Stará et al. (2009), qui ont expliqué cette différence par le grand nombre de streamers dans la décharge négative (voir Figure 2.4), favorisant ainsi un contact plus étroit entre le plasma et la solution, ce qui augmente le taux de dégradation. Les auteurs ont souligné que le mécanisme prédominant de dégradation des colorants est attribuable aux attaques des radicaux OH générés pendant la décharge.

Sugiarto et al. (2003) ont examiné la dégradation de différents types de colorants en utilisant trois modes de décharge : (1) streamer, (2) spark-streamer et (3) décharge spark (voir Figure 2.5). Les chercheurs ont constaté que le mode (2) était plus efficace que les modes (1) et (3), principalement en raison du grand nombre de canaux de plasma et des courants de décharge élevés, favorisant ainsi la production accrue d'espèces réactives telles que les radicaux OH , responsables de la dégradation des colorants. L'ajout de H_2O_2 à la solution a amélioré le taux de dégradation pour les modes (1) et (2), mais de manière intéressante, le taux de dégradation est devenu plus élevé dans le mode (3). Cela s'explique par les fortes émissions d' UV dans ce mode, qui entraînent une génération supplémentaire de radicaux OH par photolyse du H_2O_2 . Ces résultats montrent que, outre les radicaux OH , les UV jouent un rôle important dans la dégradation des colorants. Dans la même étude, il a été constaté que des valeurs

de pH faibles favorisent la dégradation des colorants, un résultat similaire à celui obtenu ultérieurement par [Mededovic et Locke \(2007\)](#) lors de l'étude de la dégradation de l'atrazine par décharge impulsionnelle dans l'eau.

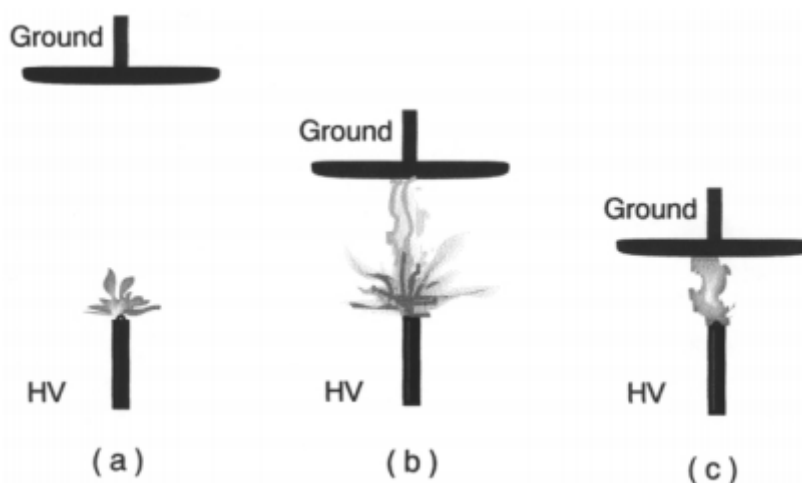


FIGURE 2.5 – Schéma montrant les trois modes de décharges utilisés par ([Sugiarto et al., 2003](#)). (a) Streamer, (b) spark-streamer, (c) spark. Reproduit du travail de ([Sugiarto & Sato, 2001](#)).

La dégradation des phénols par décharge électrique directe dans le liquide a été étudiée par plusieurs chercheurs, dont [Sharma et al. \(1993\)](#), [Sunka et al. \(1999\)](#) et [Šunka \(2001\)](#). Ces études ont révélé que les radicaux OH sont responsables de la dégradation du phénol. [Sharma et al. \(1993\)](#) ont observé une amélioration significative de la dégradation du phénol avec l'injection d'oxygène dans la solution, attribuée à la production d'ozone (O_3). D'autre part, [Sun et al. \(2000\)](#), [Sugiarto et Sato \(2001\)](#), [Kunitomo et Sun \(2001\)](#) et [Kunitomo et al. \(2003\)](#) ont constaté que l'ajout de H_2O_2 à la solution de phénol améliore également le taux de dégradation en raison de la photolyse du H_2O_2 , qui génère davantage de radicaux OH dans la solution, favorisant ainsi la dégradation du phénol sur une plus grande surface.

Lors de l'étude de la dégradation du phénol par décharge électrique directe dans le liquide, plusieurs paramètres ont été identifiés comme ayant un impact sur le processus de traitement. Les paramètres électriques, tels que l'augmentation de l'amplitude du voltage appliqué, ont été associés à une amélioration de la dégradation du phénol, comme l'ont rapporté [Sun et al. \(1999\)](#) et [Liu et Jiang \(2005\)](#). Cette amélioration est attribuée à l'augmentation du nombre de radicaux présents dans la solution, ce qui accroît le taux de dégradation. De plus, les propriétés de la solution peuvent également influencer la dégradation du phénol. Bien que [Sharma et al. \(1993\)](#) aient mentionné que le pH de la solution n'avait aucun effet sur la dégradation du phénol, [Liu et Jiang \(2005\)](#) ont observé une élimination plus rapide du phénol à des valeurs de pH faibles (milieu acide).

Kunitomo et Sun (2001) et Kunitomo et al. (2003) ont examiné la décomposition du phénol en utilisant trois configurations d'électrodes : (1) tige à tige, (2) tige-plaque et (3) fil-cylindre. Ils ont constaté que les configurations (1) et (2) présentaient des rendements presque similaires, tandis que la configuration (3) était la plus efficace. En effet, cette dernière permettait de générer le plasma sur une zone plus large. En utilisant les trois modes illustrés dans la Figure 2.5, Sugiarto et Sato (2001) ont découvert que le taux de dégradation du phénol était le plus élevé pour le mode de décharge spark-streamer (mode 2), pour les mêmes raisons évoquées précédemment.

Outre les colorants et le phénol, la décharge électrique dans l'eau a également démontré son efficacité pour éliminer les bactéries présentes dans le milieu aqueux, telles que la bactérie *E. Coli* (Ching et al., 2001; Estifae et al., 2019). Des études ont montré que le champ électrique joue un rôle crucial dans l'inactivation de *E. Coli*, tandis que les UV et les radicaux ont un effet relativement mineur sur cette inactivation. Par ailleurs, la dégradation de l'Atrazine et des PCB a également été étudiée (Sahni et al., 2005; Mededovic & Locke, 2007), avec des conclusions mettant en avant le rôle essentiel des radicaux *OH* dans le processus de dégradation.

La génération directe de plasma dans le liquide présente plusieurs limites, notamment l'érosion des électrodes, un phénomène qui libère des ions et des nanoparticules de métal dans la solution, particulièrement prononcé à des niveaux élevés d'énergie introduite (Kolikov et al., 2007). Cette érosion réduit également la durée de vie des réacteurs, constituant ainsi une autre contrainte. Pour résoudre ce problème, divers matériaux sont testés pour réduire l'érosion des électrodes (Holzer & Locke, 2008). De plus, ces réacteurs présentent souvent une faible efficacité énergétique, en raison de la grande quantité d'énergie nécessaire pour générer le plasma dans le milieu aqueux (Malik, 2010). Une stratégie pour améliorer cette efficacité consiste à utiliser des catalyseurs tels que le TiO_2 (Lukes, Clupek, Sunka, et al., 2005), H_2O_2 (Sugiarto et al., 2003), O_3 (Lang et al., 1998) et le fer ferreux (Lončarić Božić et al., 2004). L'ajout de ces agents favorise la formation de radicaux supplémentaires dans la solution, ce qui améliore la dégradation des polluants et l'efficacité énergétique globale.

2.3.2.2 Traitement des eaux par décharge électrique au dessus de l'eau

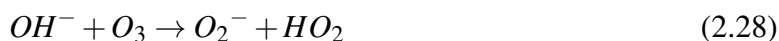
La décharge électrique est souvent induite dans le gaz au-dessus de la surface de l'eau, adoptant diverses configurations selon la disposition des électrodes (voir Figure 2.2). Étant donné que la décharge débute dans le gaz, une tension/courant relativement bas est requis pour ce type de plasma. De plus, la corrosion des électrodes est généralement moins prononcée que dans le cas des décharges directement dans l'eau (Dang et al., 2009). Cette méthode de décharge au-dessus de la solution a fait l'objet de nombreuses études visant à comprendre la chimie tant dans la phase gazeuse que dans la phase aqueuse, ainsi qu'au niveau de l'interface plasma-eau.

Selon Lukes et Locke (2005b), lorsque le plasma est engendré dans la phase gazeuse, ses canaux peuvent localement chauffer et vaporiser la solution traitée. Cette vapeur d'eau présente dans le gaz constitue une source principale de production des radicaux OH , qui sont générés par l'impact électronique avec les molécules de H_2O (2.15). Les radicaux OH produits dans le gaz doivent se dissoudre dans l'eau afin de participer ultimement à la dégradation des polluants.

Dans leur étude, Thagard et al. (2009) ont exploré la production de H_2O_2 par la décharge électrique au-dessus de la surface de l'eau. Les chercheurs ont observé que le H_2O_2 était généré soit directement dans le liquide, soit au niveau de l'interface gaz-liquide par la recombinaison des radicaux OH (2.23). Ces radicaux OH , dans des solutions à conductivité élevée, se forment par la réaction entre les molécules d'eau et les radicaux d'oxygène (O) (2.27).

Lukes et al. (2004) et Lukes et Locke (2005b) ont signalé que lors de la décharge au-dessus de la surface de l'eau, l'ozone produit pénètre dans le liquide à travers l'interface gaz-liquide, offrant ainsi un agent chimique potentiellement très efficace pour le processus de traitement. De plus, il a été démontré que la production d' O_3 dans le milieu aqueux est indépendante de la phase gazeuse de la décharge. En général, les principaux mécanismes qui se produisent dans ces types de réacteurs lorsque de l'oxygène est utilisé sont représentés sur la Figure 2.6.

Xue et al. (2008) ont constaté lors de leur étude sur la dégradation du colorant RA (Rouge Alizarine) que la présence d'ozone peut jouer un rôle crucial dans la formation d'autres espèces réactives telles que les OH , HO_2 , O_2^- et O_3^- (2.28-2.30), ce qui peut faciliter la dégradation du colorant examiné.



De manière générale, la décharge électrique au-dessus de la surface de la solution peut se produire en utilisant différents types de gaz tels que l'oxygène, l'argon, l'azote et l'air. Ainsi, la chimie des plasmas devient encore plus complexe, car elle varie en fonction de la composition du gaz utilisé.

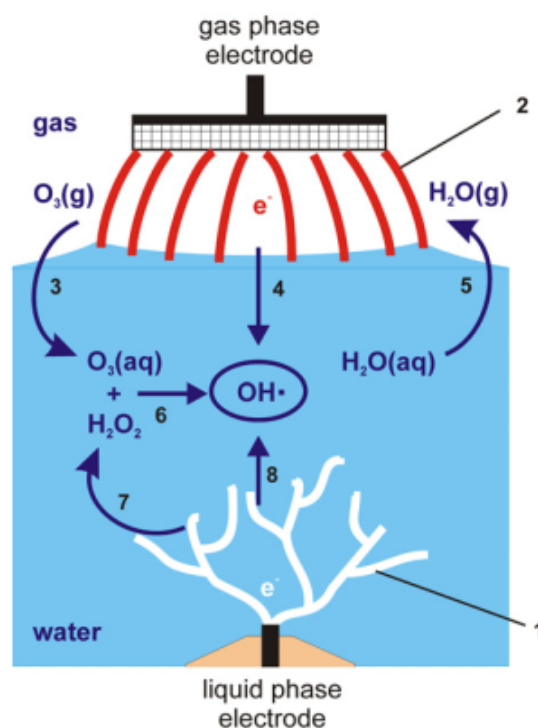


FIGURE 2.6 – Les principaux mécanismes chimiques dans un réacteur hybride lorsque la décharge électrique est générée dans l’oxygène. (1) la décharge dans la phase aqueuse; (2) la décharge dans le gaz; (3) production de l’ozone et sa dissolution dans l’eau; (4) la transfert des OH de la phase gazeuse vers la solution; (5) évaporation de la surface; (6) le processus de peroxyde; (7) et (8) production de H_2O_2 et OH par la décharge dans le liquide (Lukes & Locke, 2005b).

La décharge au-dessus de la surface de l’eau a été utilisée pour éliminer divers contaminants tels que l’acide acétique (Sano et al., 2002), le N,N-Diméthyl-4-nitrosoaniline (RNO) (Tochikubo et al., 2006), les produits pharmaceutiques (Dobrin et al., 2013) et pour l’inactivation des bactéries (El Shaer et al., 2020). Ces études ont examiné le rôle des différents agents chimiques dans le processus de traitement. En plus de ces contaminants, le phénol et ses dérivés ont été largement étudiés en utilisant la décharge électrique au-dessus de la surface de la solution. Hoeben et al. (1999) ont observé que la décharge couronne au-dessus de la surface est plus efficace que la décharge directe dans le liquide. Ce type de décharge peut produire de l’ozone dans la phase gazeuse, qui peut ensuite se diffuser dans le liquide pour jouer un rôle important dans la dégradation du phénol en réagissant avec H_2O pour produire H_2O_2 (2.3), ce qui conduit à la formation de radicaux OH en présence de photons UV ((2.4)). Grymonpre et al. (2004) ont étudié la dégradation du même polluant en utilisant deux types d’électrodes : (i) des électrodes en acier inoxydable et (ii) des électrodes en carbone vitreux réticulé (CVR). Ils ont observé que la quantité d’ozone dissous dans l’eau était considérablement plus importante avec les électrodes CVR, ce qui a entraîné une meilleure élimination du phénol par rapport aux électrodes en acier inoxydable. Kušić et al. (2005) ont étudié la dégradation du phénol en utilisant trois types de réacteurs (voir Figure 2.7). Dans le réacteur de référence (a), la décharge est formée unique-

ment dans la phase aqueuse, tandis que dans les réacteurs hybrides en série (b) et hybrides en parallèle (c), la décharge est générée dans les deux phases gazeuse et liquide. Le phénol a été partiellement dégradé dans les trois configurations : 34,7%, 41,1% et 50,7% dans les configurations (a), (c) et (b) respectivement. Cette amélioration de la dégradation dans les réacteurs hybrides (b) et (c) est principalement due à la production d'ozone dans le gaz. D'une manière intéressante, [Lukes et al. \(2004\)](#) ont démontré que malgré la meilleure performance du réacteur hybride en série (b), celui-ci produit moins d'ozone que le réacteur hybride en parallèle (c). Les auteurs ont expliqué cela par le fait que dans le cas (c), le transfert de masse est limité, ce qui signifie que dans le réacteur (b), plus d'espèces oxydantes sont transportées dans le liquide.

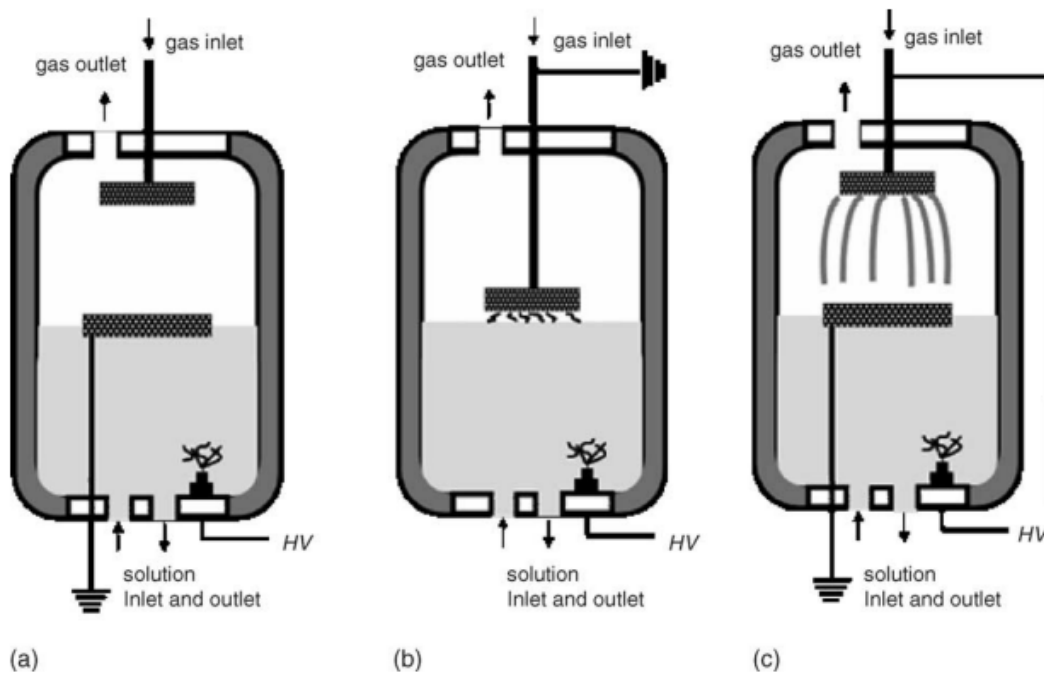


FIGURE 2.7 – Schéma représentative montrant les trios réacteurs utilisés par ([Kušić et al., 2005](#)) : (a) réacteur référence ; (b) réacteur hybride-séries ; (c) réacteur hybride-parallèle, ([Kušić et al., 2005](#)).

[Lukes et Locke \(2005b\)](#) ont examiné l'effet de la décharge d'oxygène et d'argon au-dessus d'une solution de phénol en utilisant un réacteur hybride en série, comme illustré dans la Figure 2.7(b). Leurs résultats ont révélé que ce type de réacteur améliorait la dégradation du phénol par rapport à la décharge directe dans le liquide, quel que soit le gaz utilisé. Lorsque de l'argon était employé, l'amélioration de l'élimination du phénol était attribuée à la production supplémentaire de radicaux OH , résultant non seulement de la dissociation de l'eau par impact électronique direct (2.15), mais également de la réaction de dissociation de H_2O par l'argon excité (2.31). En revanche, lors de la décharge dans de l'oxygène, une partie de l'amélioration de l'élimination du phénol était due à la présence d'ozone dissous dans le liquide. En contraste, [Bobkova et al. \(2016\)](#) ont abordé la dégradation du phénol par une décharge DC dans l'air. Contrairement aux décharges utilisant de l'oxygène et de l'argon, ils

ont observé que la décharge dans l'air génèrait des produits indésirables tels que les nitrophénols.



Grabowski et al. (2006) et Yang et al. (2009) ont également exploré la dégradation du phénol à l'aide d'un plasma généré au-dessus de la surface, en variant les conditions de composition du gaz, le débit, la pression, ainsi que le diamètre et la longueur de l'électrode. Leurs résultats ont souligné l'impact significatif du pH sur la dégradation du phénol, avec les taux d'élimination les plus élevés observés à des pH élevés (10,2 et 9 respectivement). Des observations similaires ont été faites par Lukes et Locke (2005b) lors de l'utilisation d'une décharge électrique dans de l'oxygène. Cependant, lorsque de l'argon était employé, l'acidité de la solution n'avait pas d'influence significative sur l'élimination du phénol.

En plus de l'élimination du phénol, les travaux se sont intéressés à la dégradation de ses dérivés par la décharge au-dessus de la solution. Dang et al. (2009) ont examiné la dégradation du 4-chlorophénol et du 4-nitrophénol en utilisant différents types de décharge : (i) décharge couronne dans l'air humide, (ii) décharge spark dans l'eau et (iii) décharge par streamer dans l'eau, constatant que la décharge corona au-dessus de la surface de l'eau est plus efficace que les autres modes. Lukes et Locke (2005a) ont étudié la dégradation des mêmes produits en utilisant de l'oxygène et de l'argon comme gaz, notant que le type de gaz employé joue un rôle crucial dans l'élimination des phénols substitués. (Zhang et al., 2007) ont examiné la dégradation du 4-chlorophénol en combinant une décharge au-dessus de la solution avec l'injection de bulles d'oxygène ou de nitrogène, constatant que le H_2O_2 et l' O_3 sont essentiels à la dégradation du 4-chlorophénol.

La décharge suscitée au-dessus de la surface de la solution a également été exploitée pour la décomposition des colorants. Zhou et al. (2015) ont examiné la dégradation d'un colorant azoïque et ont signalé l'efficacité remarquable de ce mode de décharge par rapport aux autres méthodes (décharge directe dans le liquide et décharge dans le liquide avec injection de gaz). Yamabe et al. (2005) ont exploré la dégradation du colorant indigo à l'aide d'une décharge impulsionnelle dans l'hélium, mettant en évidence le rôle crucial des OH et de H_2O_2 dans le processus de décoloration. D'autre part, Mok et al. (2007) ont étudié la dégradation du colorant amarante avec une décharge dans l'oxygène, constatant que ce type de décharge était efficace pour la décoloration, mais une partie des molécules de colorant n'était pas complètement oxydée en composés inorganiques, se décomposant uniquement en molécules plus petites. Magureanu et al. (2013) ont examiné la dégradation du BM avec une décharge couronne dans l'oxygène, notant que la concentration de H_2O_2 dans la solution de BM traitée par plasma était plus faible que dans l'eau déionisée, suggérant que la décomposition du BM se fait directement par les H_2O_2 ou les OH ,

conduisant à une faible concentration de H_2O_2 . Par contre, [Grabowski et al. \(2007\)](#) ont étudié le même cas mais avec l'ajout d'une quantité de t-butanol, qui agit comme inhibiteur des OH . Leurs résultats ont souligné le rôle crucial de l' O_3 dans le processus d'oxydation, contrairement aux autres études où les OH étaient le radical essentiel.

[Stratton et al. \(2015\)](#) ont étudié l'influence du diamètre de l'électrode de masse ayant une forme circulaire sur la dégradation du colorant RhB. Leur constatation principale était que plus le diamètre de l'électrode de masse était grand, plus la longueur des canaux de plasma se propageant à la surface de l'eau augmentait. Cela permettait un contact plus étendu entre le plasma et l'eau, augmentant ainsi le taux de dégradation du RhB. Ces résultats soulignent l'importance de l'interface entre le plasma et l'eau dans le processus de dégradation des colorants. [Burlica et al. \(2004\)](#) et [Diamond et al. \(2019\)](#) ont, quant à eux, étudié respectivement le bleu réactif 137 et le BM, dans différentes conditions opératoires, mettant en évidence l'impact significatif des paramètres électriques en plus de la zone interfaciale sur le processus de traitement. Enfin, [Grabowski et al. \(2007\)](#) ont abordé l'influence du pH sur la dégradation du BM. Ils ont remarqué que lors du traitement, le pH diminuait de manière significative. Ainsi, ils ont observé que dans des conditions acides, la dégradation du BM commençait rapidement puis ralentissait, tandis que dans un milieu alcalin, elle montrait un comportement différent, avec une conversion initiale plus lente qui s'accélérait à mesure que le pH diminuait. Malgré les différentes valeurs initiales de pH, la dégradation du BM atteignait finalement la même valeur finale.

2.3.2.3 Traitement des eaux par décharge électrique dans milieu multiphasique

Comme mentionné précédemment, ce type de décharge peut se produire dans des bulles de gaz ou dans une phase liquide dispersée. La décharge électrique dans l'eau avec la présence de bulles de gaz nécessite moins d'énergie par rapport à la décharge électrique directe dans l'eau, favorisant ainsi un contact accru entre le liquide et le plasma. Cette approche peut être efficace pour transporter une plus grande quantité d'espèces réactives vers la solution, tout en minimisant l'érosion de l'électrode, ce qui permet un temps de traitement prolongé ([Shin et al., 2000](#); [Shih & Locke, 2010](#); [Sommers & Foster, 2014](#); [Zhou et al., 2019](#)). En raison de ses nombreux avantages, la décharge électrique dans les bulles de gaz a fait l'objet de nombreuses études. Par exemple, [Miichi et al. \(2002\)](#) ont examiné la décharge dans l'eau en présence de bulles d'oxygène, constatant que la décharge ne se produisait pas pour de faibles débits qui génèrent de petites bulles, suggérant ainsi que la condition de claquage est liée au volume des bulles. Cette observation a été corroborée ultérieurement par [Yu et al. \(2006\)](#), qui ont rapporté que la tension minimale nécessaire pour déclencher une décharge étincelle dans l'eau contenant des bulles d'air était liée au débit d'injection. D'autres chercheurs se sont intéressés au comportement du plasma à l'intérieur des bulles, tel que [Tachibana et al. \(2011\)](#), qui ont examiné la décharge électrique dans des

bulles en utilisant divers gaz. Ils ont observé que l'émission du plasma variait selon le type de gaz, en termes d'intensité lumineuse et de distribution filamentaire du plasma à l'intérieur des bulles. Concernant ce dernier aspect, avec les gaz moléculaires, l'émission de plasma se produisait le long de la surface interne de la bulle, tandis qu'avec les gaz rares, une décharge volumétrique était observée. Hamdan et al. (2018) ont étudié le jet de plasma micro-ondes (JPMO) à l'intérieur des bulles d'argon en utilisant l'imagerie à grande vitesse pour examiner le comportement du plasma à l'intérieur des bulles d'argon. Ils ont signalé que la longueur des canaux plasmatiques augmentait avec le débit de gaz. En effet, un comportement pseudo-périodique du plasma et de la bulle a été observé, bien que le taux d'augmentation du plasma soit inférieur à celui de la bulle.

En plus d'observer le comportement du plasma en présence de bulles, certaines recherches se sont penchées sur les phénomènes chimiques et physiques qui se produisent dans ce type de décharge (Figure 2.8). Anpilov et al. (2001) et Barkhudarov et al. (2013) ont examiné les décharges multi-étincelles avec injection de gaz dans l'eau, notant que des rayonnements UV étaient émis en raison de la formation de plasma. D'autre part, Miichi et al. (2000) ont observé que des radicaux OH sont produits à l'intérieur des bulles par la dissociation des molécules d'eau (2.15), tandis que lors de l'utilisation d' O_2 , la formation de OH est plus efficace en raison des atomes d'oxygène produits par la réaction collisionnelle entre O_2 et les électrons (2.25- 2.27).

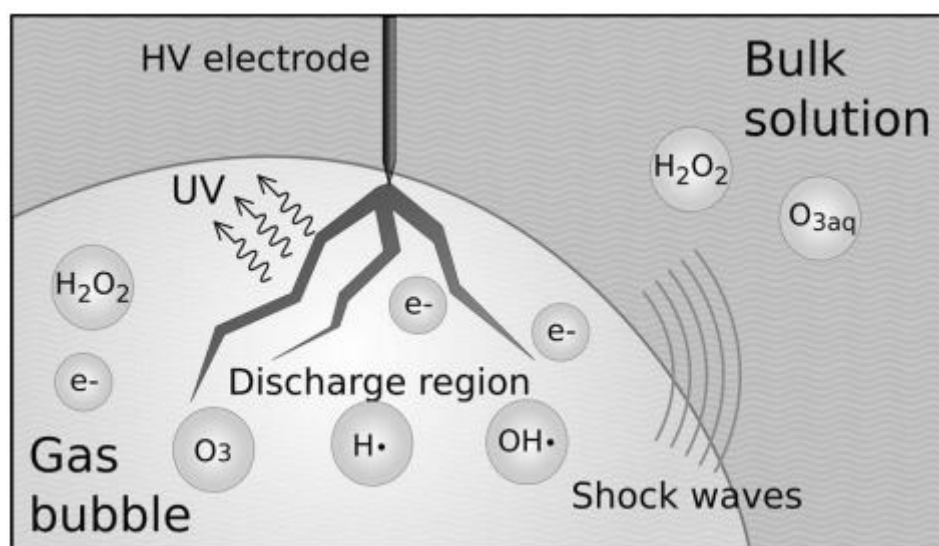
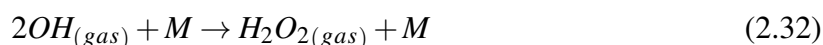


FIGURE 2.8 – Schéma représentant certains effets physiques et chimiques générés lorsque le plasma se produit dans une bulle de gaz (Mozgina et al., 2009).

Divers chercheurs, dont (Sun et al., 1999), ont mentionné la possibilité de formation d' O_3 lors d'une décharge électrique dans l'eau en présence de bulles de gaz. Lorsque ces bulles contiennent des molécules d' O_2 , des atomes d' O sont formés par réaction (2.25), suivis par la production d' O_3 par la réaction entre O et O_2 (2.26) (Magureanu et

al., 2007).

Selon (Bruggeman et al., 2016), les réactions chimiques peuvent se dérouler de manière simultanée dans la phase gazeuse, liquide ou à l'interface. Ils ont illustré cela en évoquant la réaction de recombinaison des radicaux OH pour former du H_2O_2 (2.32-2.34).



La réaction à l'interface (2.33) est suivie par l'infiltration du H_2O_2 dans le liquide ($H_2O_{2(int)} \rightarrow H_2O_{2(liq)}$), ce qui pourrait jouer un rôle crucial dans le processus de traitement. Par exemple, dans une étude de simulation numérique menée par (Matsui et al., 2011), la décomposition de l'acide acétique a été examinée. Les chercheurs ont observé qu'ignorer la formation de radicaux OH à l'interface entraînait une sous-estimation significative de la décomposition de l'acide acétique. Cependant, en tenant compte de cette réaction dans leur modèle numérique, ils ont obtenu des résultats cohérents avec les données expérimentales.

Dans l'ensemble, l'utilisation de la décharge électrique dans les bulles de gaz s'est révélée être une méthode efficace pour décomposer divers polluants tels que le phénol. Dans une étude, Sun et al. (1999) ont examiné la dégradation du phénol en utilisant une décharge impulsionnelle avec injection d'argon et d'oxygène, constatant que les bulles d'oxygène conduisaient à une élimination plus rapide du phénol que celles d'argon. Cette efficacité accrue dans le cas de l'oxygène pourrait s'expliquer par l'implication de divers agents tels que l' O_3 , le superoxyde O_2^- et l'oxygène singulet 1O_2 , en plus des radicaux OH habituels. Des conclusions similaires ont été tirées par Chen et al. (2004) lorsqu'ils ont étudié la dégradation de même polluant avec des bulles d'oxygène et de nitrogène. Ils ont également noté une diminution du pH pendant le traitement, probablement due à la production de H_2O_2 et d'acides organiques. De plus, Shin et al. (2000) ont observé une dégradation proportionnelle du phénol à la tension appliquée lors de l'utilisation d'une décharge couronne avec injection d'oxygène. Outre l'influence des gaz, Chen et al. (2004) ont examiné divers autres paramètres, tels que la distance entre les électrodes et les propriétés de la solution, constatant que des conditions spécifiques, comme une courte distance entre les électrodes et un milieu alcalin, favorisaient l'élimination du phénol. Des ajouts tels que l'inhibiteur de radicaux ou le sulfate ferreux ont également montré des effets significatifs sur la dégradation, notamment par la réaction de Fenton. Des observations similaires ont été faites par Shen et al. (2008), qui ont noté une amélioration de l'élimination du phénol avec l'ajout de H_2O_2 , attribuée à une photolyse accrue par rayonnement UV . Enfin, dans une étude de Liu et al. (2018) sur la dégradation du phénol par un jet de plasma

dans des bulles de nitrogène, ils ont souligné l'importance de l'énergie spécifique dans le processus, notant une efficacité moindre lorsque de l'argon était utilisé à la place du nitrogène. Ces auteurs ont tous discuté en détail des mécanismes sous-jacents à la dégradation du phénol et des intermédiaires produits.

La décomposition de l'acide acétique par décharge électrique dans des bulles de gaz suscite également un grand intérêt. En raison de la faible constante de réaction entre l'acide acétique et l' O_3 ($\sim 3 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), l'accent est mis sur le rôle crucial des radicaux OH dans le processus de dégradation (taux de réaction $\sim 1.6 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Sato et al., 2010).

Yasuoka et Sato (2009) ont exploré la décomposition de l'acide acétique en utilisant une décharge impulsionnelle dans des bulles d'oxygène et d'argon. Ils ont constaté que la décomposition était sensible à la conductivité de la solution, notamment avec l'oxygène, où une conductivité accrue de la solution améliorait la décomposition. En revanche, une faible dépendance à la conductivité a été observée avec l'argon (Yamatake et al., 2006). Nishiyama et al. (2015) ont également examiné ce même polluant avec une décharge dans des bulles d'argon. Leur étude a révélé qu'une augmentation du débit d'argon améliorait l'efficacité énergétique en réduisant la consommation d'énergie électrique, probablement en raison de la présence d'un grand nombre de bulles facilitant la génération de la décharge (Zhang et al., 2006). De plus, ils ont noté que l'efficacité énergétique était influencée par la concentration initiale de la solution d'acide acétique, une observation corroborée par (Matsui et al., 2011). Katayama et al. (2009) ont utilisé l'argon et le néon comme gaz et ont observé que l'efficacité énergétique du néon était deux fois plus élevée, augmentant avec la puissance fournie. Cependant, au-delà d'une certaine valeur de puissance, une diminution a été observée. Cela s'explique par le fait que des niveaux de puissance très élevés génèrent une quantité importante de radicaux OH , accélérant leur auto-extinction.

De Brito Benetoli et al. (2012), Takahashi et al. (2018) et Zhou et al. (2021) ont examiné la dégradation de différents types de colorants, soulignant que l'efficacité du traitement dépend de paramètres électriques tels que la fréquence des impulsions et le courant. Leur étude sur la dégradation de BM a révélé que l'augmentation du volume et de la concentration initiale du colorant améliore l'efficacité de la dégradation du BM. Hamdan et al. (2018) ont utilisé un JPMO pour étudier la dégradation du BM, en variant les compositions de gaz (99% d'argon et 1% d'oxygène, air ou azote). Ils ont constaté qu'une petite quantité de nitrogène (1 à 3%) augmente l'efficacité de l'élimination du BM en favorisant la production de NO , NH , et NO_2 , qui réagissent avec H_2O_2 pour produire des radicaux OH . Plusieurs auteurs, dont Clements et al. (1987) et Namihira et al. (2003), ont étudié la décomposition du colorant indigo par décharge électrique dans des bulles de gaz, montrant une meilleure dégradation lorsque de l'oxygène est utilisé en raison de la formation d' O_3 et d'atomes O . D'autre part, Miichi

et al. (2002) et Ruo-Bing et al. (2004) ont observé une amélioration significative de l'élimination du colorant avec l'augmentation du débit de gaz injecté. En plus des colorants, la décharge électrique dans les bulles de gaz liquides permet également l'élimination d'autres polluants tels que les composés énergétiques, l'acétophénone, et l'inactivation d'E. coli (Wen & Jiang, 2001; Zhang et al., 2006; Mozgina et al., 2009).

2.3.3 Paramètres influençant le traitement des eaux par plasma

Le traitement des eaux par le plasma en contact avec le liquide est une méthode largement employée, et son efficacité dépend étroitement des conditions opératoires. Ainsi, dans le cadre de l'optimisation des réacteurs, il est essentiel d'étudier l'influence de ces paramètres, ce qui constitue l'objectif de ce paragraphe visant à résumer les différentes influences déjà documentées dans la littérature.

2.3.3.1 Les paramètres électriques

Ruo-Bing et al. (2004), Liu et Jiang (2005), Wang et al. (2006) et Ji et al. (2012) ont observé que l'augmentation de la fréquence et du voltage appliqué améliore la dégradation du polluant. Cette amélioration est attribuée à la fourniture accrue d'énergie au système, ce qui augmente la concentration des espèces oxydantes. Cependant, Yasuoka et Sato (2009) ont signalé qu'au-delà d'une certaine valeur, l'augmentation de l'énergie diminue l'efficacité énergétique en raison de l'auto-extinction des radicaux OH .

En employant une décharge impulsionnelle bipolaire, Baroch et al. (2008) ont examiné la dégradation d'un colorant. Leurs résultats ont démontré que réduire la durée de la pause de la pulse, appelée " T_{off} ", en dessous de 200 μs accroissait la dégradation du colorant. Ils ont ainsi suggéré que le paramètre T_{off} pourrait jouer un rôle crucial dans l'optimisation de l'efficacité énergétique du réacteur.

2.3.3.2 La composition du gaz

Namihira et al. (2003), Magureanu et al. (2008) et Aloui, Pregent, et al. (2024) se sont penchés sur la dégradation du colorant indigo et du BM respectivement, en utilisant diverses compositions gazeuses (oxygène, argon, azote et air). Leur constat est unanime : les performances les plus élevées sont obtenues lorsque l'oxygène est utilisé. Ce résultat est attribué à la production accrue d'oxydants tels que O_3 et O , qui favorisent la génération de radicaux OH , cruciaux dans le processus d'oxydation. La moindre efficacité dans l'argon s'explique par l'absence de ces oxydants, tandis que dans le cas de l'air et de l'azote, la dissociation de N_2 consomme une part importante de l'énergie, entraînant des performances moindres. En outre, lorsqu'une décharge est appliquée au-dessus de la surface de la solution, l'oxygène surpasse également l'argon et l'azote en termes de performance (Lukes & Locke, 2005b; Zhang et al., 2007).

Outre la composition du gaz, son débit peut également influencer considérablement la dégradation du polluant. Les études de [Chen et al. \(2004\)](#) et de [Shen et al. \(2008\)](#) ont révélé que l'augmentation du débit de gaz favorisait l'élimination des contaminants en favorisant la formation de radicaux supplémentaires. Cette corrélation a également été constatée par [Miichi et al. \(2000\)](#), qui ont observé une augmentation de la concentration en OH avec l'augmentation du débit de gaz.

2.3.3.3 La configuration des électrodes

Ce facteur peut exercer une influence significative sur le processus de traitement. [Kunitomo et Sun \(2001\)](#) ont expérimenté avec trois configurations d'électrodes, notant que l'électrode fil-cylindre s'est avérée la plus efficace en raison de la génération de décharges à différents endroits. Des conclusions similaires ont été tirées par [Zhou et al. \(2015\)](#), qui ont démontré que l'utilisation d'une électrode en grille de fer surpassait celle d'une plaque à aiguilles multiples en raison de la plus grande surface de décharge, permettant ainsi la formation de davantage de radicaux. [Sato et al. \(2010\)](#) ont examiné la dégradation de l'acide acétique avec deux types d'électrodes : une unique et neuf électrodes. Ce dernier cas a montré une amélioration significative de l'efficacité énergétique, car le système de décharge multiple a réduit l'extinction des radicaux OH et la puissance délivrée. D'autre part, [Zhang et al. \(2008\)](#) ont analysé l'impact de la distance inter-électrodes, constatant une augmentation de la dégradation du contaminant avec une distance accrue, mais une diminution au-delà d'une certaine distance. Cela suggère qu'il existe une distance optimale entre les électrodes. Un espacement important entraîne une production moindre d'espèces réactives en raison d'un champ électrique faible, tandis qu'un espacement réduit favorise la formation de décharges spark moins efficaces en raison de l'énergie élevée délivrée.

2.3.3.4 Le pH (acidité) de la solution

Plusieurs études se sont penchées sur l'impact du pH sur l'efficacité du traitement, telles que [Sugiarto et al. \(2003\)](#), [Wang et al. \(2006\)](#) et [Grabowski et al. \(2007\)](#), qui ont constaté qu'un milieu acide (pH bas) favorise la dégradation des colorants. Cette observation peut s'expliquer par le fait qu'à des valeurs de pH élevées, les radicaux OH réagissent avec les ions carbonate, réduisant ainsi l'efficacité du processus d'oxydation. En revanche, lors de la dégradation du phénol, [Chen et al. \(2004\)](#) et [Lukes et Locke \(2005b\)](#) ont observé une efficacité accrue à un pH élevé. Cette tendance s'expliquerait par la décomposition rapide de l'ozone à un pH élevé, générant ainsi plus de radicaux OH , tandis que l'ozone est plus stable à des valeurs de pH plus faibles. Dans le cas de la décharge directe dans le liquide, [Liu et Jiang \(2005\)](#) ont également noté une meilleure dégradation du phénol dans un milieu acide.

2.3.3.5 La conductivité de la solution

Shih et Locke (2011) ont exploré l'impact de la conductivité de la solution sur la décharge électrique dans un liquide. Leur étude a révélé que l'augmentation de la conductivité de la solution entrave la formation des streamers (voir Figure 2.3) et réduit la production de certaines espèces réactives telles que les radicaux OH et le H_2O_2 . Ainsi, comme le rapportent Chen et al. (2004) et Zhou et al. (2015), une augmentation de la conductivité de la solution entraîne une baisse d'efficacité dans la dégradation des polluants. D'autre part, Sato et al. (2010) ont observé que lorsque la conductivité de la solution est élevée, le courant de décharge augmente également, ce qui génère davantage d'espèces réactives dans la solution, accélérant ainsi la dégradation du polluant. En revanche, Wang et al. (2006) ont souligné que la conductivité avait un effet marginal sur la dégradation du colorant. Ceci peut s'expliquer par le fait que dans une configuration utilisant plusieurs électrodes, les paramètres électriques et la présence de bulles de gaz jouent un rôle plus important que la conductivité de la solution.

Stará et al. (2009) ont souligné l'importance d'un réglage optimal de la conductivité de la solution. Leur observation a mis en lumière que le processus de traitement atteint son efficacité maximale pour une valeur de conductivité spécifique. Cependant, augmenter la conductivité au-delà de cette valeur optimale diminue l'efficacité de l'élimination du colorant.

2.3.3.6 La concentration initiale du polluant

L'efficacité du traitement est étroitement liée à la concentration initiale du polluant. Plusieurs études, telles que celles menées par Wu et al. (2019) et Magureanu et al. (2010), ont montré que l'augmentation de la concentration initiale des polluants entraîne une diminution de l'efficacité du traitement. Un résultat similaire a été observé par Wang et al. (2017), qui ont expliqué que cette tendance est due au fait qu'à une concentration plus élevée, il y a plus de polluants et d'intermédiaires présents dans la solution, alors que la production d'espèces réactives reste constante, ce qui entraîne une diminution de l'efficacité du traitement. En revanche, d'autres chercheurs comme Kim et al. (2013) ont rapporté que la concentration initiale n'a aucun effet sur l'efficacité du traitement.

2.3.3.7 La pression et la température

Bien que ces deux facteurs n'aient pas été étudiés aussi en profondeur que les paramètres mentionnés précédemment, ils peuvent avoir une incidence sur le processus de traitement. Par exemple, dans une étude menée par Namihira et al. (2003), la dégradation la plus efficace du colorant indigo a été observée dans une solution à température plus élevée ($\sim 50^\circ C$). Cela s'explique par la présence de canaux

de plasma plus épais, favorisée par l'augmentation de la conductivité, qui atteignait alors 6 mS/m. D'autre part, [Benetoli et al. \(2011\)](#) ont constaté que l'efficacité de la dégradation du BM s'améliorait avec l'augmentation de la température de la solution. Cependant, au-delà d'une certaine valeur (47°C), la température a eu un effet négatif sur la dégradation. De plus, ils ont observé que la dégradation était améliorée sous haute pression, en raison de l'augmentation de la concentration de certains agents, tels que les radicaux OH et O_3 .

2.3.4 Efficacité énergétique et performance des réacteurs

Le rendement énergétique joue un rôle crucial dans l'évaluation de l'efficacité d'un réacteur spécifique, défini comme la quantité de polluant éliminé par unité d'énergie délivrée. Dans une étude comparative menée par [\(Malik, 2010\)](#), le rendement énergétique à 50% de conversion des polluants ($Y_{50\%}$) a été utilisé pour évaluer 27 types de réacteurs. Les résultats ont révélé que le rendement énergétique était grandement influencé par divers paramètres tels que la composition du gaz, la distribution du liquide (sous forme de couche profonde, de film mince ou de pulvérisation d'eau) et le signal d'alimentation électrique (impulsionnel, continu ou alternatif). Cette variabilité a entraîné des écarts significatifs dans les performances des réacteurs examinés. Il a été observé que les réacteurs alimentés par un signal impulsionnel étaient les plus efficaces par rapport aux alimentations en courant continu ou alternatif, et que le plasma alimenté à l'oxygène surpassait celui alimenté à l'air pour le traitement de l'eau. De plus, les réacteurs utilisant de fines gouttelettes d'eau ou un film mince préformé pour traiter la solution ont montré de meilleures performances que ceux avec une couche de liquide profonde. En résumé, les réacteurs les plus efficaces sont ceux alimentés par un signal impulsionnel où la solution traitée est pulvérisée dans la zone plasma, tandis que les performances moins satisfaisantes sont observées pour les décharges générées directement dans le liquide.

Néanmoins, dans ce chapitre, nous avons opté pour une approche similaire à celle de l'étude antérieure menée par [\(Malik, 2010\)](#). Toutefois, dans notre analyse, nous nous concentrons uniquement sur les réacteurs fournissant des données concernant un seul colorant, le BM. Nous estimons que cette stratégie pourrait offrir des résultats plus précis que la prise en compte de données provenant de différents colorants.

Nous avons choisi le BM en raison de la disponibilité des données. Les valeurs initiales de pH dans les données sélectionnées varient de 5 à 8, et aucun additif n'est utilisé pendant le traitement. Le rendement énergétique ($Y_{50\%}$) est calculé à partir de l'équation (2.35) [\(García et al., 2017\)](#) :

$$Y_{50\%} = \frac{V \times C_0 \times \frac{C_0 - C}{C_0}}{P \times t_{50\%}} \quad (2.35)$$

$V(L)$ représente le volume de la solution à traiter, $C_0(g/L)$ est la concentration initiale de BM dans la solution, $C(g/L)$ est la concentration de BM dans la solution après une élimination de 50%, $P(kW)$ est la puissance fournie au système, $t_{50\%}(h)$ est le temps nécessaire pour atteindre une dégradation de 50% de BM, et $Y_{50\%}$ (g/kWh) représente le rendement énergétique pour éliminer 50% de BM.

L'efficacité énergétique relative (EER) est déterminée selon l'équation (2.36), où EER_r et $Y_{50\%r}$ représentent respectivement l'efficacité énergétique relative et le rendement énergétique du réacteur de référence. Il est important de noter que l'EER du réacteur de décharge corona impulsioneuse dans l'eau est défini comme le réacteur de référence, et donc fixé à 1. Les autres réacteurs sont évalués en comparaison avec ce réacteur de référence, en utilisant les données d'un réacteur de référence ayant une différence de concentration inférieure à 30%, tel que spécifié dans le Tableau 2.1.

$$EER = \frac{EER_r \times Y_{50\%}}{Y_{50\%r}} \quad (2.36)$$

Il convient de noter que la méthodologie utilisée pour obtenir les résultats présentés dans le Tableau 2.1 est similaire à celle adoptée par (Malik, 2010).

Les abréviations suivantes sont utilisées dans le tableau 2.1 et 2.2; AC DPEH : Décharge Plasma Electro-Hydraulique à Courant Alternatif (AC); AII : Arc Impulsioneuse Immersé; DBD : Décharge à Barrière Diélectrique; DCI : Décharge couronne Impulsioneuse; DD : Décharge à Diaphragme; DIBD : Décharge Impulsioneuse à Barrière Diélectrique; DMO : Décharge à Micro Onde; JP : Jet de Plasma et JPMO : Jet de Plasma à Micro Onde.

TABLEAU 2.1 – Efficacité énergétique relative (EER) de différents réacteurs plasma utilisés pour étudier la dégradation de BM.

Référence	C ₀ (mg/L)	Type de Réacteur	Y _{50%} (g/kWh)	EER
(Malik et al., 2002)	13,25	DCI dans l'eau	0,064	1
(Malik et al., 2002)	13,25	DCI dans l'eau avec injection d'oxygène	0,341	5
(Grabowski et al., 2007)	10	DIBD dans l'air au dessus d'une fine couche d'eau	6,37	130
(Grabowski et al., 2007)	10	DIBD dans l'oxygène au dessus d'une fine couche d'eau	11,97	240
(Ishijima et al., 2007)	10	DMO dans l'eau avec injection d'air	0,155	3
(Magureanu et al., 2008)	50	DCI dans l'eau avec injection de l'air	0,166	0,07
(Magureanu et al., 2008)	50	DCI dans l'eau avec injection de l'argon	1,037	4
(Magureanu et al., 2008)	50	DCI dans l'eau avec injection de l'oxygène	4,67	20
(Stará et al., 2009)	122	DD dans l'eau	0,042	0,7
(Ikoma et al., 2009)	15	DCI dans O ₂ au-dessus de la surface d'eau	1,5	20
(Shibata & Nishiyama, 2012)	5	Eau pulvérisée dans AC DBD dans l'air	-	120
(Parkansky et al., 2012)	10	AII utilisant une électrode C/C	5,12	100
(Parkansky et al., 2012)	10	AII utilisant une électrode Fe/Fe avec filtration	7,14	40
(Reddy et al., 2013)	100	AC DBD dans l'air	82,6	700
(Magureanu et al., 2013)	50	DCI dans O ₂ au-dessus d'une fine couche d'eau	1,3	6
(Liu et al., 2015)	48	DC décharge couronne dans l'air	2,7	10
(Czapka et al., 2017)	20	DIBD dans l'air	2,09	25
(Czapka et al., 2017)	40	DIBD dans l'air	2,95	25
(García et al., 2017)	50	JPMO dans l'argon en contact avec l'eau	0,033	0,15
(García et al., 2017)	100	JPMO dans l'argon en contact avec l'eau	0,018	0,15

(suite du tableau 2.1)

Référence	C_0 (mg/L)	Type de Réacteur	$Y_{50\%}$ (g/kWh)	EER
(Aziz et al., 2018)	50	DBD dans $Ar : O_2$ (80% :20%) en contact avec un film d'eau	0,84	4
(Aziz et al., 2018)	50	DBD dans l'argon en contact avec un film d'eau	1,36	6
(Hamdan et al., 2018)	50	JPMO immergé	0,3	1
(Diamond et al., 2019)	10	Décharge AC en contact avec l'eau	1,01	20
(Abdel-Fattah, 2019)	35	JP d'hélium au-dessus de l'eau	0,29	2
(Liang et al., 2020)	50	Décharge impulsionnelle Bipolaire dans l'air-liquide	2,29	10
(Liang et al., 2020)	50	arge impulsionnelle Bipo- laire dans l'air	9,14	40
(Krosuri et al., 2021)	10	AC DPEH	0,16	3
(Krosuri et al., 2021)	20	AC DPEH	0,27	3
(Krosuri et al., 2021)	50	AC DPEH	0,8	3

Par rapport aux travaux de Malik (2010), en général, nos résultats présentés dans les tableaux 2.1 et 2.2 montrent certaines similitudes, où nous avons constaté que les réacteurs alimentés par un signal impulsionnel ont les meilleurs rendements par rapport aux réacteurs à DC et AC. De plus, les réacteurs utilisant l'oxygène ont montré de meilleures performances que les autres gaz (air et argon). D'un autre côté, nos résultats ont également montré des résultats différents qui vont être discutés dans cette section.

Le tableau 2.2 révèle que le JPMO dans l'argon en contact avec l'eau (García et al., 2017) et la DD (Stará et al., 2009) ont enregistré les EER les plus bas, à 0,15 et 0,7 respectivement. Selon les explications fournies par (Malik, 2010), la performance médiocre du réacteur DD peut être attribuée au courant continu (DC) utilisé, qui entraîne une importante dissipation de puissance pour chauffer la solution traitée. En revanche, pour le JPMO dans l'argon en contact avec l'eau (García et al., 2017), le $Y_{50\%}$ est particulièrement sensible à la concentration initiale de BM. Une augmentation de la concentration initiale de 5 mg/L à 50 mg/L réduit le $Y_{50\%}$ d'environ dix fois (passant de 0,296 à 0,033 g/kWh). Nous présumons donc que les EER sont également sensibles à la concentration initiale, expliquant leur faible valeur à des concentrations élevées. Dans l'ensemble, à une concentration initiale de 50 mg/L de BM, le JPMO immergé (Hamdan et al., 2018) affiche une EER similaire à celle du réacteur de référence (Malik et al., 2002) (EER=1), et près de dix fois supérieure à celle du JPMO en contact avec

l'eau proposé par (García et al., 2017). Cette amélioration pourrait être attribuée au fait que le JPMO immergé permet aux espèces d'être dispersées dans tout le volume d'eau en raison de la turbulence, permettant ainsi aux espèces à longue durée de vie d'interagir également avec l'eau. Une autre explication de cette amélioration pourrait être liée à l'ajout d'une petite quantité d'azote ($N_2 = 1-3\%$) à l'argon dans l'étude de (Hamdan et al., 2018), ce qui a considérablement amélioré la décoloration du BM. Cela s'explique par la production de radicaux NH , qui peuvent contribuer à la dégradation du BM, et par la formation de NO et NO_2 , qui inhibent la consommation de radicaux OH .

TABLEAU 2.2 – Résumé des résultats de Tableau 2.1.

N°	EER	Réacteurs
1	0,15	JPMO dans l'argon en contact avec l'eau
2	0,7	DCI dans l'eau avec injection de l'air, DD dans l'eau
3	1	DCI dans l'eau, JPMO immergé
4	2	JP d'hélium au-dessus de l'eau
5	3	AC DPEH, DMO dans l'eau avec injection d'air
6	4	DCI dans l'eau avec injection de l'argon, DBD dans $Ar : O_2$ (80% :20%) en contact avec un film d'eau
7	5	DCI dans l'eau avec injection d'oxygène (Malik, 2010)
8	6	DCI dans O_2 au-dessus d'une fine couche d'eau en utilisant une électrode multi-fils, DBD dans l'argon en contact avec un film d'eau
9	10	DC décharge couronne dans l'air, Décharge impulsionnelle Bipolaire dans l'air-liquide
10	20	DCI dans O_2 au-dessus de la surface d'eau, Décharge AC en contact avec l'eau, DCI dans l'eau avec injection de l'oxygène (Magureanu et al., 2008)
11	25	DIBD dans l'air
12	40	Décharge impulsionnelle Bipolaire dans l'air
13	100	AII utilisant une électrode C/C
14	120	Eau pulvérisée dans AC DBD dans l'air
15	130	DIBD dans l'air au dessus une fine couche d'eau
16	140	AII utilisant une électrode Fe/Fe avec filtration
17	240	DIBD dans l'oxygène au dessus une fine couche d'eau
18	700	AC DBD dans l'air

La DMO dans l'eau avec injection d'air (Ishijima et al., 2007) et la DPEH (Krosuri et al., 2021) ont affiché une efficacité énergétique relative trois fois supérieure à celle du réacteur de référence. En revanche, le JP d'hélium au-dessus de l'eau (Abdel-Fattah, 2019) a enregistré une efficacité énergétique relative deux fois supérieure à celle du réacteur de référence. L'efficacité de dégradation du BM dans le réacteur JP d'hélium dépend étroitement de la longueur de la plume de plasma, qui augmente avec le débit d'hélium jusqu'à atteindre une longueur maximale de 35 mm, puis diminue avec le

débit. Les données utilisées pour calculer l'EER pour ce réacteur sont prises en compte lorsque la longueur de la plume de plasma est maximale, car cela offre une meilleure efficacité en permettant une pénétration plus profonde dans la solution et en générant également une forte concentration d'espèces réactives.

La décharge couronne impulsioneuse (DCI) avec injection de gaz a fait l'objet de nombreuses études. Lorsque de l'air est injecté (Magureanu et al., 2007), on constate que l'efficacité énergétique relative n'est que de 0,7, ce qui est inférieur à celui du DCI dans l'eau. Cette différence était attendue car la conversion du BM dans l'air n'était que de 16%. En revanche, lorsque de l'argon est injecté dans la solution dans la même étude, l'EER est améliorée quatre fois plus que celle du réacteur de référence. Cette amélioration pourrait être attribuée au fait que lors de l'injection de gaz dans une solution, la consommation d'énergie est réduite, car le plasma est généré dans des bulles de gaz plutôt que dans un liquide. Pour le DCI dans l'eau avec injection d'oxygène, on remarque une valeur d'EER de 20, calculée à partir des données de (Magureanu et al., 2008), ce qui est quatre fois supérieure à celle calculée à partir des données de (Malik et al., 2002) (EER = 5). Cette grande différence entre les deux réacteurs pourrait être attribuée aux conditions opératoires. La quantité d'oxygène injectée dans l'étude de (Magureanu et al., 2008) était plus importante, avec 80 mL/min d'oxygène pour 10 mL, par rapport à 5 mL/min d'oxygène pour 10 mL dans l'étude de (Malik et al., 2002). D'autres paramètres tels que le volume traité et la concentration initiale peuvent également influencer la valeur $Y_{50\%}$, ce qui, à son tour, affecte l'EER du réacteur.

Comparativement aux conclusions de (Malik, 2010), cette étude a abouti à des résultats surprenants, où un plasma alimenté en courant alternatif (AC) dans l'air au-dessus d'une solution de BM (Diamond et al., 2019) a montré une EER de 20, similaire à celle du DCI dans l'oxygène à la surface de l'eau (Ikoma et al., 2009). Une explication possible de ce résultat est que l'EER pour le plasma AC dans l'air est calculée lorsque le réacteur atteint son efficacité maximale ($Y_{50\%} = 1,01$ g/kWh), ce qui signifie que le réacteur fonctionne près de ses conditions optimales. Il est important de noter qu'à la même concentration initiale de BM, lorsque (Diamond et al., 2019) ont modifié les conditions de fonctionnement telles que la distance entre l'électrode et la surface de l'eau et la forme d'onde d'excitation électrique, le $Y_{50\%}$ a diminué pour atteindre 0,79 g/kWh. À cette valeur, l'EER n'est que 15 fois supérieure au réacteur de référence.

L'Arc Impulsioneuse Immersé (AII) développé par (Parkansky et al., 2012) a considérablement amélioré l'efficacité énergétique relative, augmentant jusqu'à 100 fois lorsqu'une électrode en carbone (C/C) est utilisée. Dans le cas d'une électrode en fer (Fe/Fe), l'EER a même été améliorée pour atteindre une valeur équivalente à 140. Cette amélioration pourrait être attribuée à la génération directe de plasma dans le liquide, utilisant une faible énergie, ce qui permettrait aux espèces actives générées

directement dans la solution traitée d'éliminer le BM. De plus, la production de micro ou de nanoparticules telles que le fer peut catalyser la destruction du BM en générant davantage de radicaux OH grâce à la réaction de Fenton.

L'efficacité énergétique relative connaît une amélioration notable lorsqu'une décharge impulsionnelle bipolaire gaz-liquide est générée en contact avec de l'eau, augmentant jusqu'à dix fois, tandis qu'elle s'améliore jusqu'à 40 fois lorsque la même décharge est générée dans l'air en contact avec une surface de quartz (Liang et al., 2020). Cette dernière configuration se distingue par une meilleure efficacité, car elle produit davantage d'espèces telles que O_3 et O , conduisant ainsi à une dégradation plus poussée. De plus, lors de la décharge gaz-liquide, une part significative de l'énergie est consacrée au chauffage du gaz. Dans le cas du DIBD dans l'air (Czapka et al., 2017), l'efficacité énergétique est augmentée jusqu'à 25 fois par rapport au réacteur de référence (Malik et al., 2001).

Malik (2010) a observé que les rendements les plus élevés, supérieurs à 400, sont obtenus pour les réacteurs où la solution est traitée sous forme de fines gouttelettes ou de couche mince. Lorsque la solution de BM est pulvérisée dans l'air avec une décharge couronne DC (Liu et al., 2015), l'EER est dix fois supérieur à celui du réacteur de référence. En revanche, la pulvérisation de la solution BM dans le réacteur AC DBD (Shibata & Nishiyama, 2012) améliore ce ratio pour atteindre 120. Ces faibles EER des réacteurs mentionnés sont attendus, en raison de l'utilisation du courant alternatif (AC) et continu (DC), qui offrent une efficacité moindre par rapport à la décharge impulsionnelle, capable de générer plus efficacement des espèces réactives (Malik, 2010; Shibata & Nishiyama, 2012).

Lorsque le plasma interagit avec une fine couche de solution, divers réacteurs ont été évalués pour leur efficacité énergétique relative (EER). Le réacteur proposé par Aziz et al. (2018), utilisant le DBD, a montré un EER de 4 lorsque le gaz d'alimentation est un mélange d'argon et d'oxygène (80%Ar : 20%O₂), et un EER de 6 lorsque seul l'argon est utilisé. Une valeur d'EER identique a été calculée pour le réacteur de Magureanu et al. (2013), qui ont utilisé une électrode multi-fils pour générer du DCI dans l'oxygène au-dessus d'une couche mince d'eau (~3,5 mm). Le DIBD au-dessus d'une couche mince d'eau (Grabowski et al., 2007) a montré une EER 130 fois supérieure à celle du DCI dans l'eau (Malik et al., 2002), et cette valeur a presque doublé pour atteindre 240 lorsque de l'oxygène a été utilisé au lieu de l'air. Globalement, par rapport aux données de référence fournies par (Malik, 2010), les efficacités relatives des réacteurs traitant la solution sous forme de couche mince sont très faibles.

Le plus haut rendement énergétique relatif (EER) atteint environ 700 pour l'AC DBD dans l'air (Reddy et al., 2013). Contrairement aux attentes basées sur les données

antérieures de [Malik \(2010\)](#), ce résultat surprenant peut être expliqué par l’ajustement minutieux des paramètres tels que le débit de gaz, la puissance et la concentration initiale dans l’étude de [Reddy et al. \(2013\)](#), visant à maximiser l’efficacité. Toutefois, il a été observé dans la même étude que le rendement énergétique pouvait chuter jusqu’à cinq fois après 10 minutes de traitement lorsque ces paramètres étaient modifiés. Cette divergence souligne la complexité de la comparaison des réacteurs, car ils dépendent de plusieurs variables telles que la puissance, le débit de gaz, la concentration initiale, la profondeur de la solution, le volume traité et les propriétés de la solution. Les ajustements de ces paramètres peuvent avoir un impact significatif sur l’efficacité énergétique des réacteurs, rendant leur comparaison difficile si les conditions opérationnelles diffèrent considérablement. Un exemple illustrant cette complexité est présenté dans le [Tableau 2.3](#), où l’on constate que l’AC DPEH ([Krosuri et al., 2021](#)) surpasse le JPMO en contact avec l’eau ([García et al., 2017](#)) de 24 fois à une concentration initiale de 50 mg/L de BM, mais cette performance relative passe à 45 fois lorsque la concentration de BM est augmentée à 100 mg/L. À ce stade, il est difficile de déterminer quelle valeur est la plus représentative.

TABLEAU 2.3 – Comparaison entre réacteur AC DPEH ([Krosuri et al., 2021](#)) et JPMO en contact avec l’eau ([García et al., 2017](#)) pour différente concentration de MB.

C (mg/L)	$Y_{50\%}$ (g/kWh) (García et al., 2017)	$Y'_{50\%}$ (g/kWh) (Krosuri et al., 2021)	$Y_{50\%} / Y'_{50\%}$
50	0,033	0,80	24
100	0,018	0,81	45

En conclusion, pour une comparaison juste entre réacteurs, il est crucial qu’ils opèrent dans des conditions similaires, couvrant le même type de polluant, la concentration initiale, la puissance, le volume traité, etc. De plus, compte tenu de l’importance économique dans le passage à l’échelle pilote et industrielle, il serait judicieux de comparer les performances des réacteurs lorsqu’ils fonctionnent près de leurs conditions optimales. En plus de l’efficacité énergétique, la durée du traitement doit être prise en compte, favorisant ainsi les réacteurs à temps de traitement court pour leur praticité et leur efficacité.

2.3.5 Les défis

Bien que le traitement des eaux par plasma ait montré des résultats prometteurs, comme en témoignent les sections précédentes, cette méthode est confrontée à divers problèmes et défis, comme toute nouvelle technologie.

Le principal défi auquel est confrontée cette technique réside dans son **passage à grande échelle**, c’est-à-dire dans la transition des installations expérimentales de

petite taille vers des réacteurs fonctionnant dans des conditions réelles. Foster (2017) et Foster et al. (2018) ont abordé les défis du passage à l'échelle pilote et industrielle, soulignant que la plupart des études sur la décontamination des eaux par plasma étaient menées dans de petits volumes de solution, alors que dans les applications réelles, le débit de la solution pouvait varier entre 20 et 500 L/min, voire plus. Dans de telles situations, il est difficile pour le plasma d'administrer des doses appropriées d'espèces réactives dans les effluents, ce qui remet en question l'applicabilité de cette méthode dans des scénarios réels. De plus, même si le passage à l'échelle pilote et industrielle est réalisé, la technologie plasma doit démontrer une efficacité économique et des coûts comparables à ceux des méthodes conventionnelles. Malgré ces défis, certains travaux ont évoqué la possibilité de passage à l'échelle pilote et industrielle. Ceriani et al. (2018) ont étudié un réacteur DBD d'une capacité de 200 mL utilisant des électrodes à sept fils, comparant sa performance à un prototype plus petit étudié par Marotta et al. (2011), qui avait la même configuration mais fonctionnait uniquement avec des électrodes à deux fils et d'une capacité de 70 mL. Crini et Lichtfouse (2019) ont constaté que le réacteur à sept fils était 2.5 fois plus efficace que celui à deux fils, démontrant ainsi la possibilité de passage à l'échelle pilote et industrielle. Sugai et al. (2016) ont étudié l'effet de l'agrandissement du système en comparant la performance d'un réacteur à une électrode et d'un réacteur à sept électrodes. Leurs résultats ont montré que, lorsque l'énergie de décharge et le débit des deux réacteurs étaient égaux, le temps de traitement dans le grand système à sept électrodes était légèrement plus court que dans le système à une seule électrode, ce qui signifie qu'un réacteur à sept électrodes nécessite moins d'énergie. D'autres tentatives ont été faites pour développer des échelles pilotes fonctionnant dans des conditions réelles. Even-Ezra et al. (2009) ont mis au point une échelle pilote pour le traitement des eaux souterraines en Californie, contaminées par un large éventail de polluants. Le débit dans ce système variait approximativement entre 10 et 15 L/min. Les tests sur le terrain ont montré un niveau élevé d'élimination des contaminants avec une efficacité énergétique comparable à celle d'autres systèmes de POAs. Ajo et al. (2018) ont développé un réacteur DCI à l'échelle pilote pour étudier l'élimination de plusieurs produits pharmaceutiques des eaux usées brutes d'un hôpital public ainsi que des eaux usées traitées biologiquement d'un institut de santé. Ils ont obtenu une réduction d'environ 87% pour les eaux usées hospitalières et une élimination de 100% pour les eaux traitées biologiquement. Van Nguyen et al. (2020) ont installé un prototype pour traiter les eaux souterraines directement pompées depuis un puits. Après traitement, la qualité de l'eau était conforme aux normes vietnamiennes et aux directives de l'OMS, avec une élimination réussie de divers composés, dont la bactérie E. Coli. Singh et al. (2019) ont utilisé une échelle pilote pour éliminer les substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS), avec succès. En outre, Nau-Hix et al. (2021) ont effectué une évaluation des coûts d'un système pilote de traitement de l'eau par plasma et ont montré son efficacité par rapport à d'autres technologies d'élimination du perfluorooctanesulfonate (PFOS) et de l'acide perfluorooctanoïque (PFOA), avec

un coût de traitement d'environ 7.3 \$ pour 3785L.

D'après plusieurs auteurs, **l'interaction entre le plasma et l'eau à l'interface** demeure l'un des défis majeurs en technologie plasma, en raison de la complexité inhérente de cette interface. Foster et Lai (2016) ainsi que Lai et al. (2018) ont exploré cette zone en utilisant une cellule 2D, où une décharge électrique a été initiée à l'intérieur d'une bulle de gaz. Les mesures de vélocimétrie par imagerie de particules (PIV) réalisées lors de ces expériences ont révélé la formation de tourbillons ou de circulations, potentiellement responsables du transfert des espèces du plasma vers le liquide. Il a été suggéré que cette circulation résulte des forces engendrées lors de la propagation du streamer, induites par des gradients de tension superficielle à l'interface, connus sous le nom d'effet Marangoni. En plus des phénomènes physiques générés par le plasma à l'interface liquide, plusieurs études ont signalé la production d'espèces en phase gazeuse lors du traitement de l'eau par plasma, ces espèces étant ensuite transportées vers le liquide à travers l'interface entre les deux milieux. Des réactions chimiques peuvent également se produire dans cette région, contribuant ainsi à la purification de l'eau (Bruggeman et al., 2016; Zhou et al., 2021). Malgré les multiples efforts déployés pour caractériser et comprendre l'interface plasma-liquide, les processus qui s'y déroulent demeurent encore largement incompris, représentant ainsi un véritable défi pour cette technologie. Cependant, il existe un consensus sur le fait qu'une compréhension approfondie de cette interface est essentielle pour optimiser l'application du plasma dans le traitement des eaux (Samukawa et al., 2012; Foster, 2017).

Les méthodes de diagnostic représentent l'un des défis majeurs à relever en raison de leur importance cruciale. Bruggeman et al. (2016) ainsi que Gorbanev et al. (2018) ont examiné divers outils de mesure décrits dans la littérature. Ces chercheurs ont souligné les limites auxquelles ce domaine est confronté, telles que des problèmes de non-sélectivité, d'interprétation des données et d'erreurs de mesure de concentration. Les méthodes de diagnostic revêtent une importance capitale car elles sont indispensables pour quantifier la physique et la chimie du plasma, ce qui permet de mieux comprendre de nombreux processus, y compris ceux se déroulant à l'interface entre le plasma et le liquide ainsi que lors du claquage (Samukawa et al., 2012).

En ce qui concerne les décharges dans un liquide, Samukawa et al. (2012) ont souligné qu'en plus des défis précédemment mentionnés, le phénomène de **claquage dans un liquide** demeure encore mal compris.

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons entrepris une étude exhaustive des recherches précédentes portant sur le traitement des eaux par les décharges électriques, que ce soit directement dans l'eau, en contact avec celle-ci, ou dans des bulles de gaz immergées dans le liquide. Les interactions entre le plasma et l'eau engendrent une gamme d'espèces réactives telles que les radicaux hydroxyles (OH), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'ozone (O_3), ainsi que divers effets physiques tels que la lumière ultraviolette et les ondes de choc. Cette combinaison de phénomènes offre une approche multifacette des procédés à plasma, ce qui contribue à l'amélioration globale du traitement de l'eau.

Le traitement des eaux par décharge électrique est sensiblement affecté par une gamme de paramètres expérimentaux, notamment la composition du gaz, la puissance appliquée, les caractéristiques de la solution et la concentration initiale des contaminants. Toutefois, malgré ses avantages, cette technologie doit surmonter plusieurs défis, ce qui incite à entreprendre de futures recherches pour en améliorer l'efficacité.

Nous avons également examiné la performance des réacteurs étudiés pour la dégradation du BM. Dans l'ensemble, nous avons constaté que la comparaison entre ces réacteurs demeure une tâche complexe, en particulier lorsqu'ils opèrent dans des conditions opératoires variées, comme c'est souvent le cas dans les données disponibles dans la littérature.

Comme mentionné précédemment, notre objectif est d'analyser la dégradation d'un polluant émergent, le colorant BM, en utilisant des décharges électriques. Le prochain chapitre détaillera la méthodologie expérimentale adoptée pour atteindre ces objectifs.

Chapitre 3

Matériels et méthodes

3.1 Introduction

À travers les deux chapitres précédents, nous avons constaté que la décharge électrique constitue un environnement propice à la production d'espèces réactives, ce qui en fait une technique envisageable pour le traitement des eaux. Pour contribuer à ce domaine, nous avons examiné la dégradation d'un polluant émergent, le colorant BM, en utilisant deux types de décharges électriques : le Jet de Plasma à Micro-Onde (JPMO) et une décharge impulsionnelle dans les bulles de gaz présentes dans le liquide.

Dans ce chapitre, nous détaillerons les produits, les équipements, les dispositifs et les méthodes utilisés pour mener notre étude. Nous examinerons également les procédures opérationnelles mises en place, ainsi que les méthodes de diagnostic utilisées pour évaluer nos expériences.

3.2 Le Bleu de Méthylène (BM) et sa toxicité

Le BM a été synthétisé pour la première fois en 1876 par le chimiste allemand Heinrich Caro (Wilson, 1907). Sa structure chimique (Figure 3.1a) révèle que le BM ($C_{16}H_{18}N_3SCl$) est un composé hétérocyclique à trois noyaux dérivé de la phénothiazine, utilisé à la fois comme médicament et colorant. À température ambiante, le BM se présente sous forme de poudre solide, inodore et de couleur verte foncée, dont la dissolution dans l'eau donne une solution bleue. Les spectres d'absorption (Figure 3.1b) du BM montrent un pic d'absorption le plus intense à environ 664 nm, associé à un monomère de BM, avec un pic d'épaule à environ 612 nm attribué au dimère de BM [(BM)₂]. Deux bandes supplémentaires apparaissent dans la région ultraviolette avec des pics autour de 292 et 245 nm (associés à des cycles benzéniques substitués) (Mondal et al., 2017; Khan et al., 2022).

Le BM peut avoir des répercussions néfastes sur la santé humaine et l'environnement, en particulier en cas d'exposition aiguë. Ce composé est toxique et cancérigène, présentant divers risques pour la santé tels que des problèmes respiratoires, des troubles gastro-intestinaux, la cécité, ainsi que des complications digestives et mentales. Il peut également entraîner des symptômes tels que des nausées, des diarrhées, des vomissements, une cyanose, un choc, une gastrite, une jaunisse, une méthémoglobinémie et une nécrose tissulaire, en plus d'accélérer le rythme cardiaque et de provoquer des irritations cutanées et oculaires (Jack Clifton & Leikin, 2003; Khan et al., 2022). Sur le plan environnemental, sa forte capacité d'absorption moléculaire ($8,4 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) réduit la pénétration de la lumière solaire dans l'eau, diminue la solubilité de l'oxygène, affecte la photosynthèse des organismes aquatiques et altère la diversité et l'esthétique des écosystèmes aquatiques (Jack Clifton & Leikin, 2003; Khan et al., 2022).

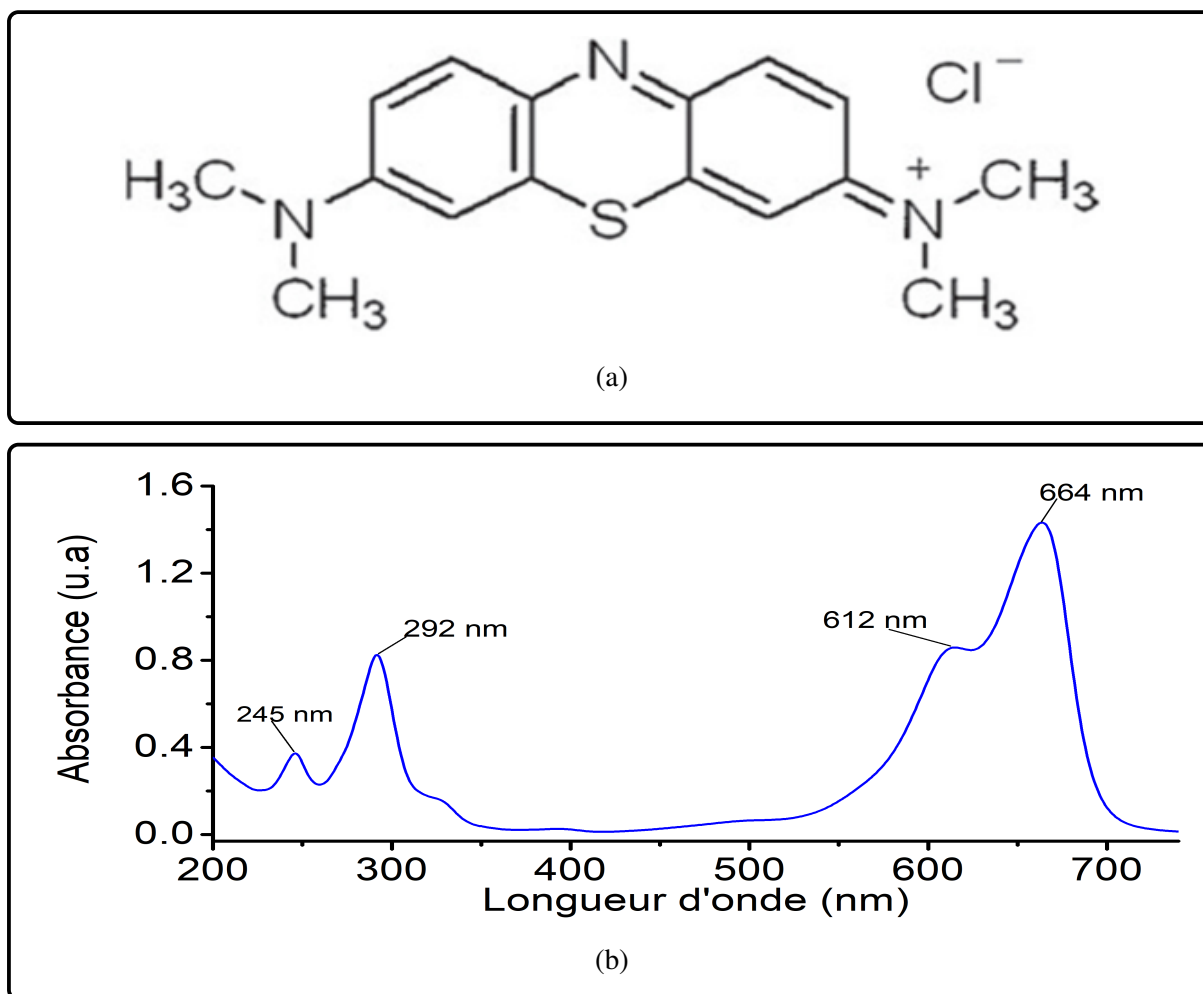


FIGURE 3.1 – Les propriétés de BM. (a) la structure chimique de la molécule de BM (Khan et al., 2022). (b) le spectre d'absorption du BM.

3.3 Produits utilisés

Les composants utilisés dans cette étude sont récapitulés dans le Tableau 3.1. Le colorant BM est sélectionné comme polluant à éliminer par le plasma. Afin d'évaluer l'efficacité des différents systèmes utilisés (décharge à micro-ondes et décharge impulsionnelle) dans diverses conditions opérationnelles, des électrolytes tels que le KCl, l'HCl et le NaOH sont employés pour ajuster la conductivité et le pH de la solution de BM. En outre, étant donné que la réaction entre les radicaux *OH* et le méthanol est extrêmement rapide, ce dernier est utilisé comme inhibiteur des *OH* dans la configuration à micro-ondes, permettant ainsi d'évaluer l'impact des *OH* sur le processus de traitement.

TABLEAU 3.1 – Produits utilisés.

Produit	Fonctionnalité
Bleu Méthylène (BM), poudre, 100g, fl.	Polluant à dégrader
Chlorure de Potassium (KCl) (poudre 99%)	Electrolyte pour augmenter la conductivité
Solution d'Acide Chlorhydrique (HCl) (50%)	Electrolyte pour augmenter la conductivité et l'acidité
Hydroxyde de Sodium (NaOH) (>97%)	Electrolyte pour augmenter la conductivité et le pH
solution de Méthanol (>99,9%)	Un inhibiteur des radicaux OH
Gaz (Argon et oxygène) (> 99,995%)	Utilisés comme un support gazeux dans les quels la décharge électrique est générée.
Eau distillée	Préparation des solutions
-Molybdate d'ammonium ($(NH_4)_2MoO_4$) -Poudre de réactif sulfite -Thiosulfate de Sodium ($Na_2S_2O_2$)	Produits fournis avec " Test kit, hydrogenperoxide, model HYP-1 " pour mesurer la concentration de H_2O_2

3.4 Méthodes d'analyse

3.4.1 Analyse par spectrophotométrie UV-Vis

Au cours de cette étude, un spectrophotomètre (Cary 5000 UV-Vis-NIR) est employé pour enregistrer l'absorbance et ainsi déterminer les concentrations inconnues des échantillons de BM. Ce spectrophotomètre est équipé de deux sources lumineuses : une lampe halogène au tungstène pour le domaine visible et une lampe arc au deutérium pour le domaine UV ([Agilent Technologies, Accédé 2024](#)).

a Principe

La figure 3.2 présente un schéma illustrant le principe de mesure de l'absorbance dans un spectrophotomètre. Un échantillon de BM est placé dans une cuve transparente positionnée sur le trajet optique et exposée à une source lumineuse d'intensité I_0 . Selon la composition de l'échantillon, les rayons UV ou les rayons visibles sont partiellement absorbés. La lumière résiduelle, ou lumière transmise, est enregistrée en fonction de la longueur d'onde par un détecteur approprié. Le spectrophotomètre calcule la transmission (T) en divisant l'intensité du faisceau incident I_0 par l'intensité du faisceau émergent I après avoir traversé la cuve contenant l'échantillon (équation 3.1). Ainsi, la mesure de la transmission permet de déterminer l'absorbance, qui

représente la quantité de lumière absorbée par l'échantillon (équation 3.2). Enfin, le détecteur produit le spectre UV-Vis unique de l'échantillon, également appelé spectre d'absorption (Meyer et al., 1996).

Il est important de noter que la mesure de l'absorbance de la solution BM se fait par rapport à une solution référence qui est l'eau distillée dans notre cas.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.1)$$

$$A = -\log(T) = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (3.2)$$

La Loi de Beer-Lambert (équation 3.3) établit une relation entre l'absorbance et la concentration de la solution. Cette loi stipule que la quantité de lumière absorbée par une solution est directement proportionnelle à la longueur du trajet optique (l) et à la concentration de l'échantillon (C). En d'autres termes, plus la solution est concentrée, plus elle absorbe la lumière. Ainsi, il est possible de déterminer la concentration de BM en mesurant l'absorbance de l'échantillon et en utilisant une courbe d'étalonnage.

$$A = \varepsilon l C \quad (3.3)$$

ε : Représente le coefficient d'absorption molaire ($L \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$).

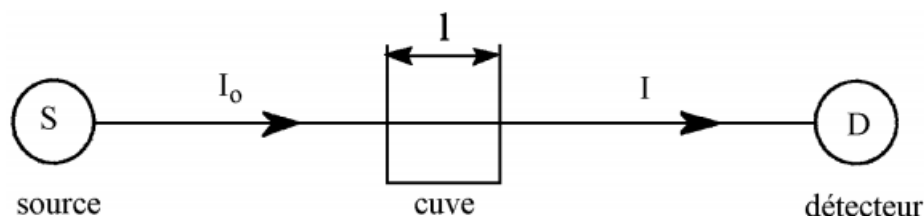


FIGURE 3.2 – Schéma montrant le principe de mesure de l'absorbance d'une solution (Meyer et al., 1996).

b La courbe d'étalonnage

La spectroscopie UV-Vis (ultraviolet-visible) opère en évaluant l'absorption de la lumière par un échantillon à différentes longueurs d'onde dans la plage allant des ultraviolets aux visibles, soit de 175 à 900 nanomètres, dans le spectre électromagnétique. En pratiquant la mesure de l'absorbance (A) pour une série d'échantillons (BM) de concentrations connues (C), une courbe d'étalonnage $A=f(C)$ est établie. Cette courbe permet ensuite de déterminer la concentration (C_i) d'une solution inconnue en mesurant son absorbance (A_i).

La construction de la courbe d'étalonnage du colorant BM (voir Figure 3.3) a nécessité l'utilisation de six solutions (voir tableau 3.2), pour lesquelles l'absorbance a été mesurée à la longueur d'onde $\lambda=664$ nm.

TABLEAU 3.2 – Données de la courbe d'étalonnage du bleu Méthylène.

Concentration $\pm \Delta C$ (mg/L)	1 \pm 0,1	3 \pm 0,1	5 \pm 0,1	10 \pm 0,15	15 \pm 0,2	20 \pm 0,2
Absorbance (-)	0,18	0,6	0,91	1,71	2,2	2,93

La courbe d'étalonnage révèle une variation linéaire de l'absorbance des échantillons en fonction de la concentration du colorant BM, se conformant ainsi à l'équation (3.4), où A et C représentent respectivement l'absorbance et la concentration de BM. Une fois établie, cette courbe peut être employée pour déterminer la concentration d'un échantillon inconnu en mesurant son absorbance et en appliquant la relation définie par la courbe pour calculer la concentration correspondante.

$$A = 0,1516 \times C \quad (3.4)$$

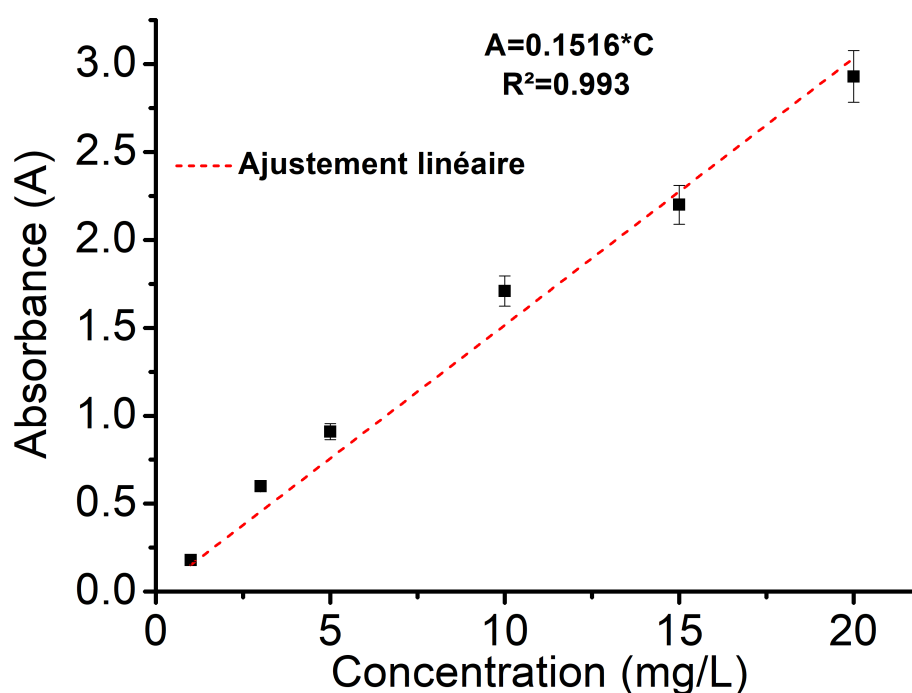


FIGURE 3.3 – Courbe d'étalonnage absorbance-concentration initiale de BM.

3.4.2 Spectroscopie d'émission optique (SEO)

Pour caractériser les plasmas employés dans la dégradation du BM, nous avons utilisé un spectromètre à fibre optique (AvaSpec-2048) permettant de collecter des spectres dans la plage 317-850 nm. Contrairement à la spectroscopie UV-Vis, qui mesure l'absorption de la lumière par un échantillon, la spectroscopie d'émission optique

(SEO) est une technique analytique étudiant la lumière émise par des substances après les avoir excitées par une source d'énergie externe. Dans le plasma, les particules (atomes, molécules et ions) sont portées à un état d'énergie élevée et émettent de la lumière à des longueurs d'onde spécifiques en se désexcitant vers un niveau inférieur. En d'autres termes, chaque élément de la décharge produit un ensemble de raies spectrales d'émission caractéristiques, les longueurs d'onde émises étant spécifiques à l'élément émetteur. Ainsi, la lumière générée par la décharge électrique est une combinaison des raies spectrales générées par les éléments présents dans l'échantillon (Sougueh, 2015). Il est également important de noter que l'intensité de chaque spectre d'émission dépend de la concentration de l'élément dans l'échantillon. En résumé, l'analyse du spectre permet d'identifier les densités, les températures électroniques et les compositions élémentaires du plasma.

3.4.3 Mesure de concentration de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)

La formation de H_2O_2 est généralement liée à la recombinaison de deux radicaux OH , soit $OH + OH \rightarrow H_2O_2$ (Locke & Shih, 2011). Ainsi, la détermination de la concentration de H_2O_2 dans la solution de BM traitée par plasma peut servir d'indicateur de la quantité d' OH produite.

Pour surveiller l'évolution temporelle de la concentration de H_2O_2 dans l'eau distillée exposée au plasma (sans la présence de BM), nous avons opté pour la méthode de titrage à la goutte en utilisant le **Test kit, hydrogenperoxide, model HYP-1**. Ce test rapide implique l'utilisation des produits et des flacons avec des concentrations et des volumes calibrés permettant ainsi la mesure directe de la concentration de H_2O_2 en suivant le protocole expérimental suivant :

- Remplissez le flacon de volume de 30 mL avec de l'eau exposée au plasma, auquel nous incorporons 1 mL de molybdate d'ammonium $[(NH_4)_2MoO_4]$ et de la poudre de réactif sulfite.
- Laissez la solution pendant 5 minutes pour qu'une couleur violette se développe, indiquant la présence de H_2O_2 .
- Remplissez un tube ayant un volume de 5,83 mL avec la solution préparée, puis transféré cet échantillon dans un Erlenmeyer.
- Ajoutez le titrant de thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_2$) goutte à goutte à l'échantillon. Après chaque goutte, mélangez et observez. Comptez les gouttes jusqu'à ce que l'échantillon devienne clair ou légèrement jaune.
- Le nombre de gouttes nécessaires pour obtenir une solution claire correspond à la concentration de H_2O_2 en mg/L.

3.4.4 Mesure de pH et conductivité

Pour suivre les fluctuations du pH et de la conductivité électrique de la solution de BM pendant le traitement, nous avons employé un pH-mètre et un conductimètre (pH/conductivité/DO; MU 6100 H). Cette démarche s'est révélée essentielle pour appréhender la dynamique chimique induite lors du processus de traitement.

3.5 Configurations utilisées

3.5.1 Matériels

Dans notre étude, nous avons exploité le plasma pour décomposer le colorant BM. Deux configurations de décharge ont été employées à cette fin : (i) un jet de plasma à micro-ondes au-dessus de la surface de la solution de BM, et (ii) une décharge impulsionnelle dans les bulles de gaz dans la solution. Concernant cette dernière méthode, deux types de cellules ont été utilisés : une avec une seule électrode (cellule mono-électrode) et une autre avec quatre électrodes (cellule multi-électrode). Le Tableau 3.3 récapitule les différents équipements employés au cours de nos expériences pour générer les décharges susmentionnées. Il convient de souligner que le débitmètre et le contrôleur de débit mentionnés pour le JPMO ont également été utilisés dans les autres configurations expérimentales.

TABLEAU 3.3 – Appareils utilisés.

Configuration	Matériel	Référence
Jet de plasma micro-onde	Surfatron	SAIREM S-WAVE 6 A
	Générateur micro-onde	SAIREM GMS200W
	Débit mètre	-
	Contrôleur de débit	-
Décharge impulsionnelle	Pulseur négatif	NSP 120-20-N-500-TG-H, Eagle Harbor Technologies
	Oscilloscope	MSO54, Tektronix
	Sonde de haute tension	P6015A, Tektronix
	Sonde de courant électrique	6585, Pearson

3.5.2 Modes opératoires

3.5.2.1 Configuration 1 : Jet de plasma à micro-onde

Dans cette phase de notre recherche, nous avons exploré la décomposition du BM en employant un réacteur à jet de plasma à micro-ondes doté d'une cellule fermée (voir Figure 3.4). L'adoption de cette configuration, avec un environnement clos, vise à ac-

croître l'humidité de l'air en contact avec le plasma, favorisant ainsi la génération des espèces réactives bénéfiques à la dégradation du BM.

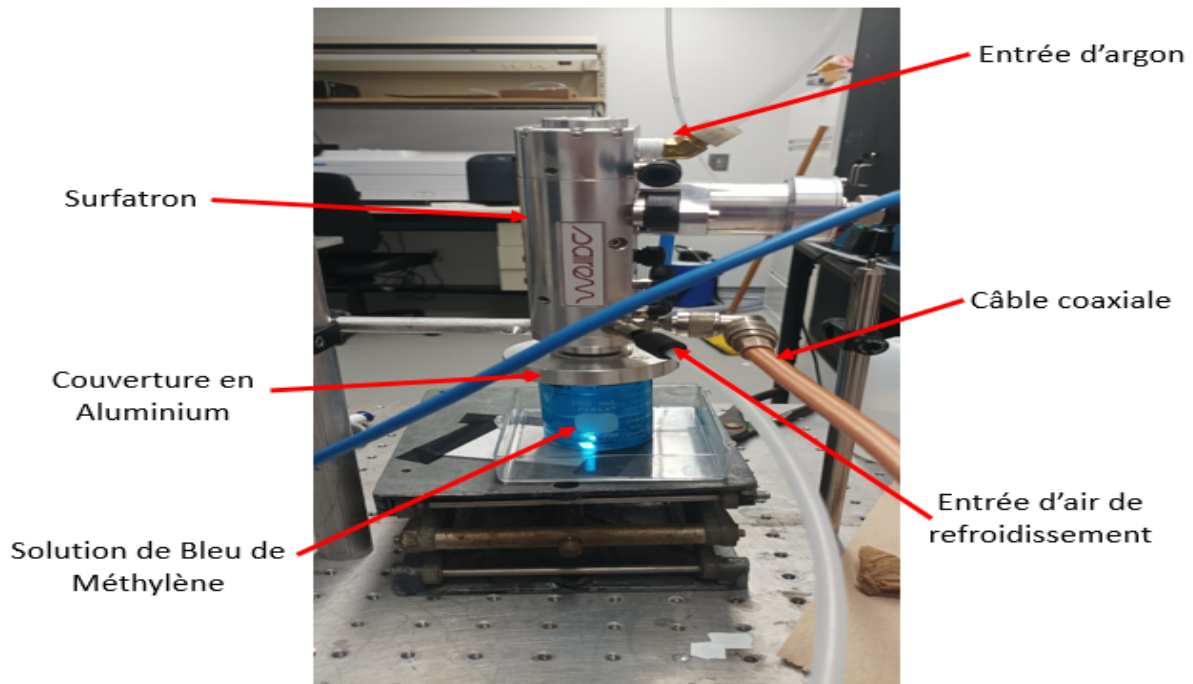


FIGURE 3.4 – Image de réacteur de jet de plasma à micro-ondes à cellule fermée utilisé pour étudier la dégradation du BM.

La Figure 3.5 offre une vue détaillée de la configuration utilisée pour le JPMO. Un dispositif surfatron sert à coupler l'énergie émise par un générateur micro-ondes fonctionnant à 2,45 GHz (avec une puissance maximale de 200 W) au gaz argon (avec une pureté supérieure à 99,995 %) circulant à l'intérieur d'un tube en quartz de 2 mm de diamètre intérieur (D_i) et de 6 mm de diamètre extérieur (D_e). L'argon est régulé à un débit (Q_{gaz}) de 0,5 L/min à l'aide d'un contrôleur de débit. Pendant les essais, la puissance incidente (P) est maintenue à 100 W, avec une puissance réfléchie enregistrée inférieure à 3 W. De plus, de l'air comprimé est utilisé pour refroidir à la fois le dispositif surfatron et le tube en quartz. Une solution de BM de 100 mL, avec une concentration initiale de 5 mg/L, est préparée pour l'étude de la dégradation du BM par le JPMO à l'argon. Au cours des expériences, une plaque circulaire en aluminium d'environ 70 mm de diamètre est utilisée pour recouvrir le récipient contenant la solution. Cette plaque possède un trou central de 7 mm de diamètre permettant l'insertion du tube en quartz dans le système clos pour générer le JPMO en contact direct avec la surface de la solution. L'extrémité du tube en quartz est placée à 8 mm au-dessus de l'eau, assurant ainsi que le jet de plasma entre en contact direct avec la surface de la solution.

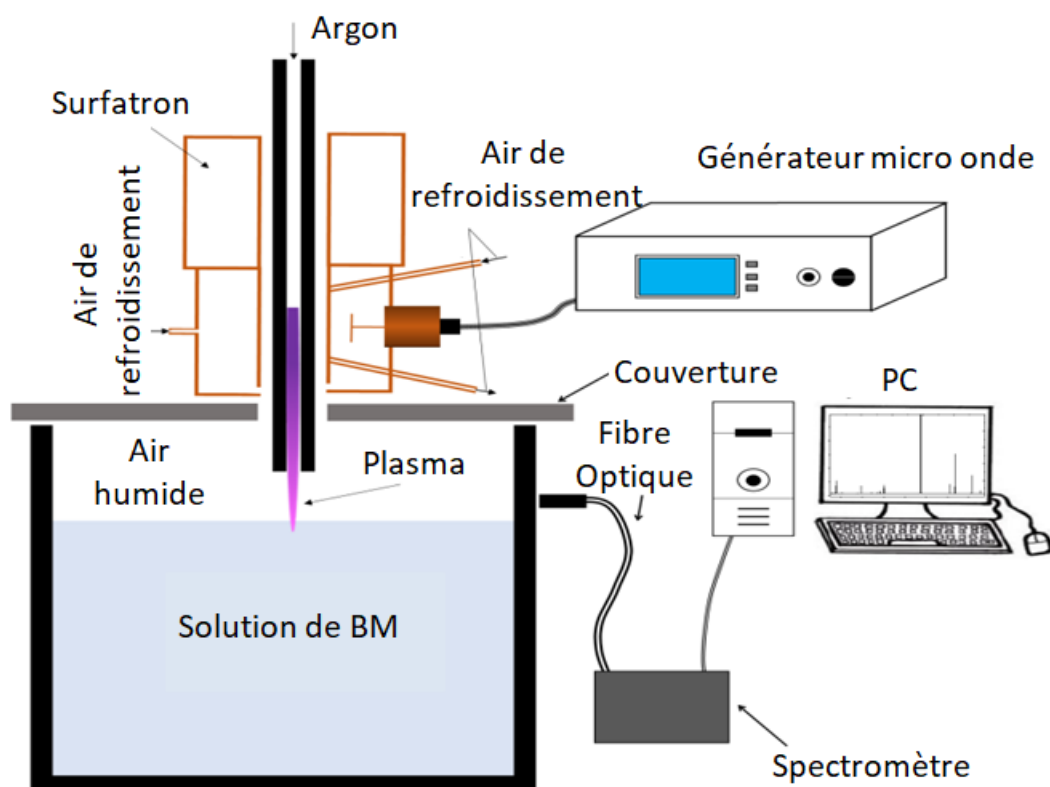


FIGURE 3.5 – Schéma de la configuration expérimentale utilisée pour dégrader le BM à l'aide de Jet de Plasma à Micro-onde (échelle non réel).

Le traitement de la solution de BM par JPMO dure 60 minutes; toutes les 5 minutes, un échantillon est extrait pour mesurer son absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis. L'efficacité de décoloration est évaluée en fonction de l'intensité d'absorbance à 664 nm, tandis que la concentration de BM est déterminée à partir de la courbe d'étalonnage (Figure 3.3).

Afin d'évaluer l'impact du pH et de la conductivité sur l'efficacité du traitement, nous avons modifié les propriétés de la solution en utilisant des électrolytes tels que le KCl, le HCl et le NaOH. De plus, pour caractériser les espèces chimiques générées par le plasma, nous avons réalisé une spectroscopie d'émission optique (SEO) et mesuré la concentration de H_2O_2 dans le liquide en utilisant la méthode de titrage à la goutte décrite précédemment.

3.5.2.2 Configuration 2 : décharge impulsionnelle (cellule mono-électrode)

Le dispositif présenté dans la figure 3.6 est utilisé pour générer une décharge électrique à l'intérieur de bulles de gaz dans l'eau. Cette décharge est produite à l'aide d'un générateur pulsé à polarité négative avec une amplitude (U_{app}) de -20 kV, une durée d'impulsion de 500 ns et une fréquence (f) de 1 kHz. La haute tension est appliquée à une aiguille creuse montée au bas de la cellule de décharge, tandis que la masse est connectée à un disque en acier inoxydable monté au sommet de la cellule. La distance entre les électrodes est maintenue à 8 mm, et l'ensemble est placé dans une cellule

cylindrique en quartz de 10 cm de long, avec des diamètres intérieurs et extérieurs de 3,0 et 3,2 cm respectivement. Cette cellule est remplie avec 200 mL d'eau à différentes conductivités électriques, ajustées entre 5 (eau déionisée) et 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en utilisant du KCl. Un contrôleur de débit régule l'injection d'un mélange gazeux d'argon et d'oxygène à divers pourcentages dans le liquide à travers l'aiguille creuse, à un débit (Q_{gaz}) fixé à 1 L/min, créant ainsi un flux continu de bulles d'environ 1 mm de diamètre. Il est important de noter que, dans des conditions de tension similaires, les décharges ne peuvent se produire sans la présence de bulles.

Les propriétés électriques des décharges sont enregistrées à l'aide d'un oscilloscope. La tension et le courant sont mesurés à l'aide de sondes haute tension et de courant respectivement. Étant donné que l'oscilloscope ne peut pas enregistrer des données à des fréquences supérieures à 1 kHz, la fréquence de la décharge est réduite à quelques Hz pendant quelques secondes, et 50 signaux successifs sont enregistrés. Il convient de noter que les signaux électriques sont surveillés pendant toute la durée du traitement, et qu'il n'y a pas de différence significative entre les cas de basse et haute fréquence, ce qui signifie qu'il n'y a pas de changement de mode de décharge.

Trois concentrations initiales de BM sont préparées, à savoir 5, 10 et 20 mg/L, et leur dégradation est surveillée en utilisant un spectrophotomètre d'absorption UV-Vis. Les variations de pH et de conductivité de la solution pendant le traitement sont suivies à l'aide d'un multimètre. Parallèlement, la concentration de H_2O_2 dans l'eau exposée au plasma (sans BM) est mesurée en utilisant la méthode de titrage à la goutte.

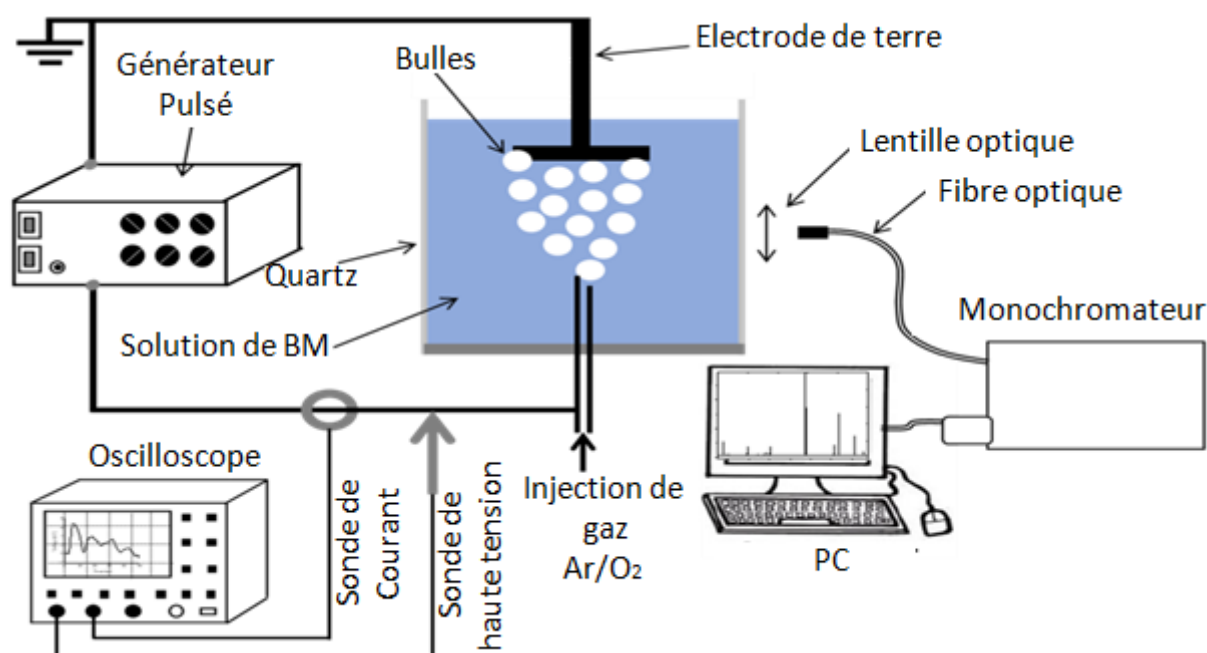


FIGURE 3.6 – Schéma de la configuration 2 : décharge impulsionnelle (cellule mono-électrode).

3.5.2.3 Configuration 3 : décharge impulsionnelle (cellule multi-électrode)

Dans cette phase de notre étude, nous avons utilisé le même dispositif que celui de la configuration 2, mais avec un changement crucial : nous avons remplacé la cellule à une électrode par une autre cellule équipée de quatre électrodes (cellule multi-électrode) (voir Figure 3.7).

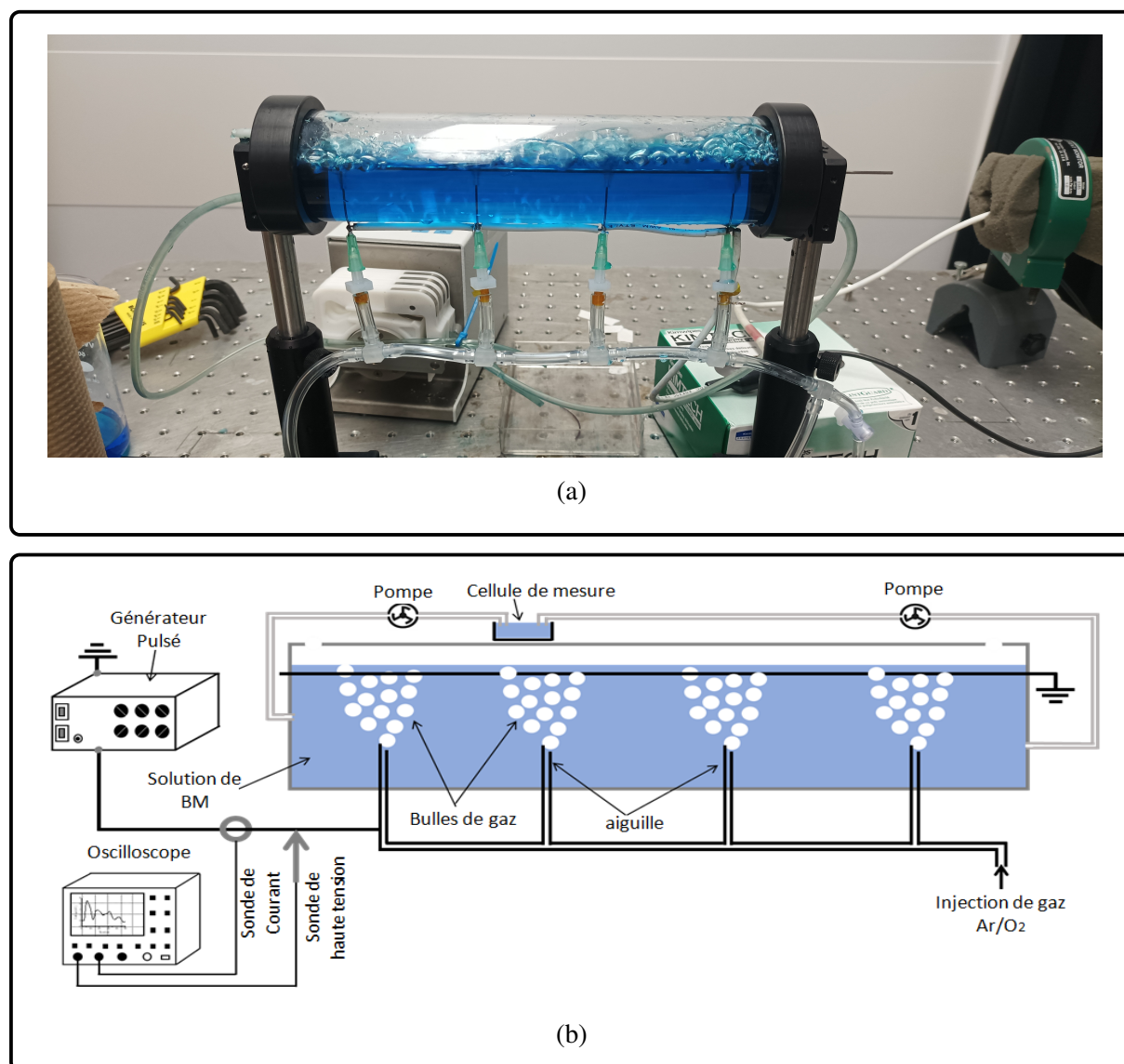


FIGURE 3.7 – Configuration 3 : décharge impulsionnelle (cellule multi-électrode). (a) image de réacteur utilisé. (b) schéma représentatif du réacteur.

L'objectif de cette configuration est double : d'une part, elle nous permet de faire un premier pas vers le passage à l'échelle pilote et industrielle, et d'autre part, elle nous offre l'opportunité d'évaluer l'impact de ce changement sur le processus de traitement. Dans cette cellule multi-électrode, les quatre aiguilles (électrodes) sont toutes connectées à la haute tension, tandis que l'électrode mise à la terre est un fil d'acier inoxydable (diamètre 1 mm) positionné à 8 mm au-dessus des aiguilles. Le volume de la solution de BM à traiter est de 300 mL, dont 200 mL sont remplis dans la cellule cylindrique, tandis que les 100 mL restants sont contenus dans une cellule où les mesures

des propriétés du liquide (acidité, conductivité et absorbance du BM) sont effectuées. Deux pompes (Ismatec™ MS-2/6 Reglo Analog Pump) sont utilisées à un débit de 50 mL/min pour assurer la circulation de la solution de BM. Les paramètres de décharge sont les mêmes que ceux de la configuration à une électrode (fréquence = 1 kHz, $U_{app} = -20$ kV, durée d'impulsion = 500 ns et débit de gaz (Q_{gaz}) = 4 L/min).

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé les divers produits, équipements, méthodes d'analyse et protocoles opérationnels utilisés pour étudier la dégradation du BM en utilisant le plasma selon trois configurations distinctes. Nos expériences visent à évaluer la performance de chaque configuration dans des conditions opérationnelles variées. Les résultats de nos mesures expérimentales sont abordés et discutés dans les chapitres suivants (4 et 5).

Chapitre 4

Cas d'étude A : Application de jet de plasma micro-ondes à l'argon dans un milieu humide pour la dégradation du bleu de méthylène

4.1 Introduction

La dégradation des colorants organiques dans les eaux usées constitue un défi majeur pour l'industrie de traitement des eaux en raison de leur persistance et de leur potentiel de pollution environnementale. Dans ce contexte, les techniques de dégradation avancées telles que le plasma à micro-ondes offrent une voie prometteuse pour éliminer ces contaminants de manière efficace et respectueuse de l'environnement. Notre étude expérimentale se concentre sur un cas d'étude particulier, à savoir la dégradation du bleu de méthylène (BM) par jet de plasma micro-ondes à l'argon dans un milieu humide.

Cette recherche vise à caractériser et à évaluer l'efficacité de cette technologie de plasma dans le traitement du BM, un colorant organique largement utilisé dans diverses applications industrielles. Nous avons réalisé une série d'expériences visant à comprendre les mécanismes de dégradation impliqués et à optimiser les paramètres opérationnels du système de plasma.

Il convient de noter que les résultats de notre étude ont été soumis à une rigoureuse évaluation par des pairs et ont été publiés dans le prestigieux journal *Plasma Chemistry and Plasma Processing* sous le titre "**Degradation of methylene blue by using an argon microwave plasma jet in humid environment**" ([Aloui, Belgacem, & Hamdan, 2024](#)).

Dans ce chapitre, nous allons d'abord fournir un aperçu des défis associés à la dégradation des colorants organiques et des avancées récentes dans l'utilisation du plasma à micro-ondes pour ce faire. Ensuite, nous décrirons notre méthodologie expérimentale, suivie des résultats obtenus et de leur discussion approfondie. Enfin, nous conclurons en exposant les résultats de l'étude détaillée qui a porté sur l'efficacité énergétique du réacteur en évaluant le rendement énergétique.

4.2 Dégradation du Bleu Méthylène

Dernièrement, le plasma a émergé comme une solution prometteuse pour le traitement des eaux. Ses performances remarquables dans la purification de l'eau ont suscité un vif intérêt, entraînant ainsi l'émergence de diverses configurations de réacteurs adaptées à cette technologie.

[García et al. \(2017\)](#) ont pionnièrement suggéré l'utilisation d'un Jet de Plasma Micro Onde (JPMO) à l'argon pour examiner la dégradation du BM. Leurs résultats ont souligné l'importante contribution des espèces *Ar* (métastables et excitées) à cette dégradation. En 2024, dans une autre recherche [Amaro-Gahete et al. \(2024\)](#) ont revu la conception du réacteur de ([García et al., 2017](#)) pour permettre un traitement

à de faibles puissances (à partir de 10 W). Contrairement au dispositif Surfatron conventionnel mentionné dans l'étude de (García et al., 2017), Amaro-Gahete et al. (2024) ont constaté une efficacité notable dans la dégradation du BM même à des concentrations initiales élevées de colorant. D'un autre côté, Hamdan et al. (2018) ont exploré l'utilisation du JPMO à l'argon immergé dans une solution pour dégrader le colorant BM. Leur recherche a démontré qu'ajouter une petite quantité de N_2 (1 à 3%) au gaz d'alimentation améliorerait considérablement l'efficacité de l'élimination du colorant. Dans une autre étude, Hamdan et al. (2020) ont proposé l'utilisation d'une configuration basée sur le JPMO-TIAGO (Torche à Injection Axiale sur Guide d'Onde). Cette configuration a révélé que la dégradation du BM pouvait être optimisée en ajustant divers paramètres, notamment la distance buse-eau, la conductivité électrique de l'eau, le débit de gaz et la puissance des micro-ondes. Plus significativement, contrairement à d'autres configurations, la dégradation du BM dans le dispositif TIAGO était peu influencée par la conductivité électrique de la solution, en particulier lorsqu'un mélange gazeux à 90%Ar-10%N₂ était utilisé comme gaz d'alimentation.

En règle générale, la température du gaz dans le JPMO peut atteindre des niveaux très élevés, parfois de l'ordre de plusieurs milliers de Kelvin, ce qui entraîne une évaporation significative de la solution. Dans ce chapitre, notre étude portera sur la dégradation du colorant BM par le JPMO à l'argon en contact avec une solution aqueuse dans un environnement non hermétique, c'est-à-dire humide. L'utilisation d'un environnement clos réduit la perte de solution par évaporation, mais cette évaporation peut également être considérée comme bénéfique. En effet, elle accroît le taux d'humidité dans le gaz, favorisant ainsi la génération ultérieure d'espèces réactives.

4.2.1 Par visualisation

Lorsque de la poudre de BM est introduite dans l'eau, une solution d'un bleu foncé se forme (Figure 4.1a). Au cours de son exposition au JPMO à l'argon, nous avons observé une diminution progressive de l'intensité de la couleur au fil du temps (Figure 4.1b et c). Après 60 minutes de traitement (Figure 4.1d), la solution devient claire. Ces observations suggèrent que le JPMO à l'argon, en contact avec la solution, a réussi à dégrader les molécules de BM, ce qui explique la disparition de la couleur bleue.

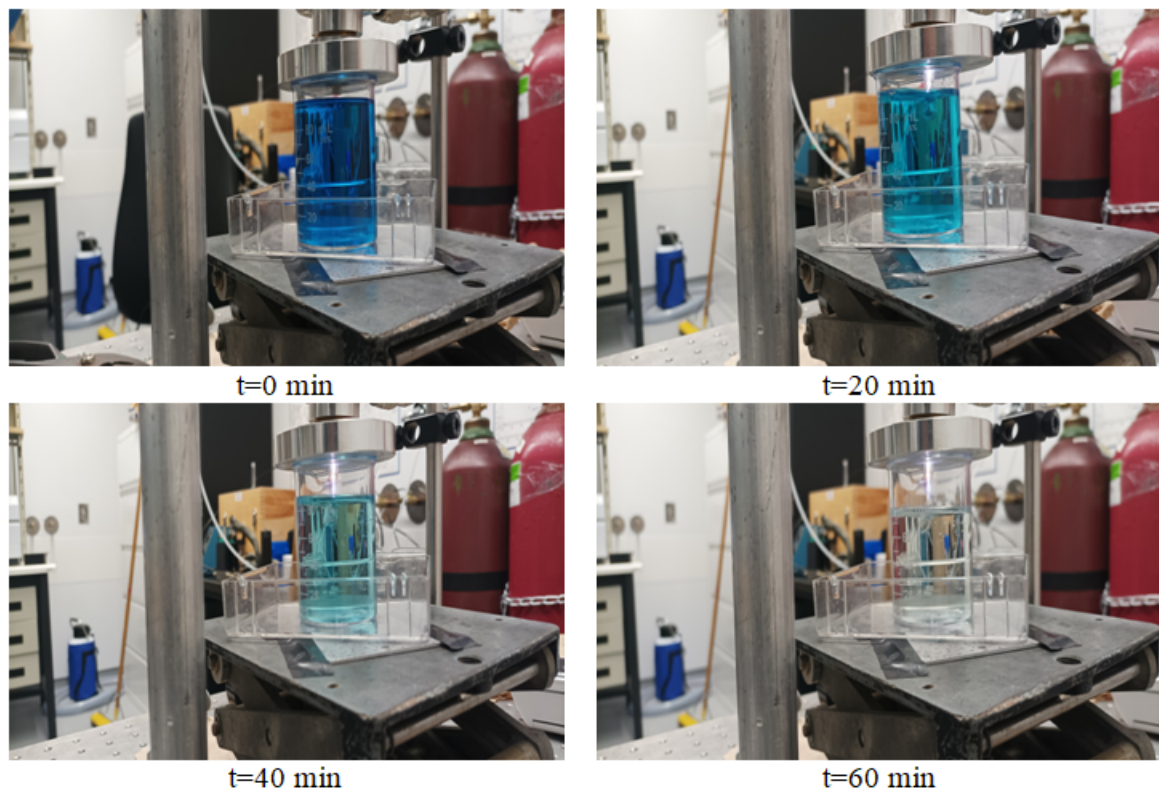


FIGURE 4.1 – Images réelles de la dégradation des BM en utilisant JPMO à l'Ar.

4.2.2 Par spectrophotométrie UV-Vis

La dégradation du BM a été évaluée quantitativement à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis. La Figure 4.2 illustre l'évolution temporelle du spectre d'absorption du BM lors du traitement par JPMO à l'argon. Les pics d'absorption du BM à 664, 292 et 246 nm correspondent respectivement au groupe auxochrome (groupe Diméthylamino) ($-N(CH_3)_2$), au système conjugué de la phénothiazine et au cycle benzénique. La diminution de l'intensité de ces pics au cours du traitement indique la dégradation du BM induite par les espèces du plasma. À 400 nm, nous observons une augmentation de l'absorbance avec l'augmentation de la durée du traitement et le déplacement vers des longueurs d'onde plus courtes. En règle générale, dans le domaine visible, l'absorbance est liée aux liaisons π conjuguées, tandis que dans l'UV, elle est associée à des liaisons π non conjuguées. Par conséquent, le décalage de l'absorbance des longueurs d'onde visibles vers les longueurs d'onde UV suggère la présence de sous-produits de BM avec moins de liaisons π conjuguées et plus de liaisons π non conjuguées (Ashenurst, 2016) ce qui témoigne de la décomposition des molécules de BM en produits plus petits par les espèces plasmatiques. Les prochaines sections aborderont le taux de dégradation du BM en fonction de l'intensité du pic à 664 nm, et la concentration du colorant sera déterminée en utilisant la courbe d'étalonnage établie précédemment dans le chapitre 3.

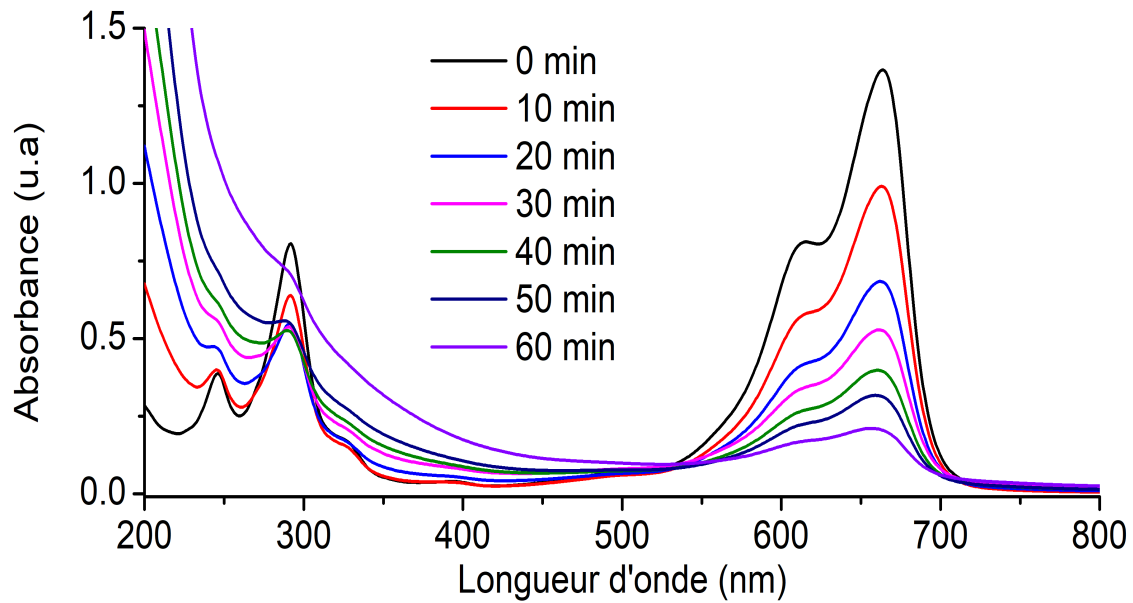


FIGURE 4.2 – Exemple d'évolution temporelle du spectre d'absorbance de la solution de BM.

4.3 Caractérisation du réacteur

Étant donné que l'application du JPMO à l'argon au-dessus de la solution de BM dans un environnement fermé constitue une nouveauté dans cette étude, il est essentiel, dans un premier temps, de comprendre la chimie induite par le plasma dans cette configuration. Ainsi, l'objectif de ce paragraphe est de fournir un aperçu de cette dynamique chimique.

4.3.1 Comparaison entre la cellule ouverte et fermée

Nous avons entrepris une série d'expériences dans de l'eau distillée, caractérisée par un pH d'environ 5,2 et une conductivité de 4,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$, afin d'évaluer la dégradation du BM en comparant les environnements plasma fermés et ouverts. Dans le système fermé, nous avons constaté une évaporation de l'eau d'environ 20%, tandis qu'elle était de 35% dans le système ouvert. Cette disparité suggère qu'une partie de l'eau évaporée demeure confinée dans le système fermé, induisant ainsi une augmentation de l'humidité de l'air en contact avec le jet de plasma. La figure 4.3a présente l'évolution de la concentration du BM, reflétant sa dégradation, en fonction du temps de traitement dans les deux configurations. Nos résultats révèlent que la dégradation du BM augmente proportionnellement à la durée du traitement, avec un temps nécessaire pour éliminer 50% du BM ($t_{50\%}$) d'environ 30 minutes dans un environnement ouvert, tandis que dans un environnement fermé, le $t_{50\%}$ est réduit à seulement 15 minutes. Ces constatations soulignent l'impact significatif de l'utilisation d'une cellule fermée sur l'efficacité globale du traitement.

Effectivement, il est bien établi que lorsqu'un JPMO à l'argon fonctionne dans l'air au-dessus d'une solution, la production de radicaux OH peut se produire par collision des électrons avec les molécules d'eau à l'interface (Magureanu et al., 2008) (4.1). De plus, les électrons peuvent engendrer des espèces métastables et excitées de l'argon (4.2) qui, en frappant les molécules d'eau à la surface de la solution, favorisent la formation de radicaux OH (4.3) dans le liquide (García et al., 2017; Qian et al., 2023).

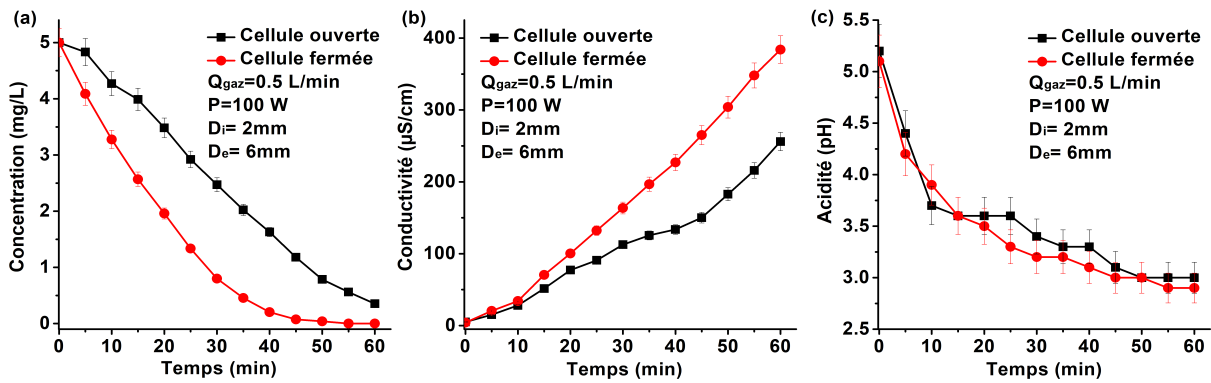
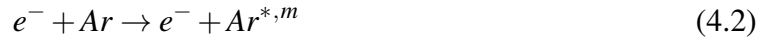


FIGURE 4.3 – Evolution de (a) la concentration de BM, (b) la conductivité électrique et (c) l'acidité de la solution, pour le système ouvert et couvert, en fonction du temps de traitement.

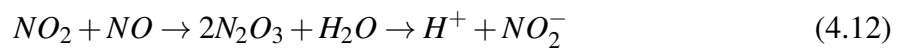
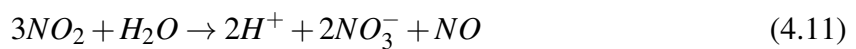
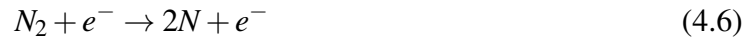
En présence de vapeur d'eau dans l'air, la formation de radicaux OH peut se produire selon les réactions (4.1-4.3) ou (4.4-4.5) (Lukes & Locke, 2005b; Magureanu et al., 2008; García et al., 2017; Babaeva et al., 2018). Ces radicaux OH produits en phase gazeuse se diffusent ensuite dans le liquide, contribuant ainsi à la dégradation du BM.



Dans le système fermé, l'humidité de l'air, c'est-à-dire la quantité de molécules H_2O présentes dans l'air au-dessus de la solution, est accrue. Par conséquent, les réactions (4.1), (4.3) et (4.5) en phase gazeuse sont renforcées, favorisant ainsi la production de radicaux OH , ce qui explique le taux de dégradation plus élevé observé dans le système fermé. En effet, une étude théorique antérieure portant sur la cinétique du jet de plasma à l'argon dans l'air humide (Van Gaens & Bogaerts, 2013) a démontré que l'augmentation de l'humidité augmente significativement la production de radicaux OH .

La figure 4.3b présente l'évolution temporelle de la conductivité de la solution pour les deux systèmes. La conductivité électrique augmente de manière linéaire dans les

deux cas, mais à un rythme plus soutenu dans le système couvert. Globalement, cette augmentation de la conductivité électrique peut être attribuée à la formation de produits ioniques dans la solution (De Brito Benetoli et al., 2012). En effet, lorsque le plasma est généré dans l'air en contact avec l'eau, l'augmentation de la conductivité électrique peut s'expliquer par la formation d'espèces d'oxydes d'azote (NO_x) (principalement NO et NO_2) dans la phase gazeuse. En présence de N_2 dans l'air, des nitrites (NO_2^-) et des nitrates (NO_3^-) se forment dans l'eau par dissolution des espèces NO_x (4.6-4.12) (Rong et al., 2014), ce qui entraîne une augmentation de la conductivité électrique et une diminution du pH due à la libération de H^+ dans la solution (Rong et al., 2014; Lukes et al., 2014; Wang et al., 2017). De plus, la dégradation du BM pourrait générer certains ions (par exemple SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^-) dans la solution, contribuant ainsi à l'augmentation de sa conductivité (De Brito Benetoli et al., 2012; Wang et al., 2017). La conductivité plus élevée mesurée dans la cellule fermée pourrait être associée à une humidité de l'air plus élevée dans cette configuration. En effet, Machala et al. (2018) ont indiqué que l'augmentation de la quantité de H_2O dans l'air favorise la production de radicaux OH . Ainsi, les radicaux OH formés réagissent avec les oxydes d'azote (NO_x), donnant naissance à d'autres espèces azotées réactives telles que HNO_3 et HNO_2 (4.13-4.15; M représente un troisième partenaire de collision) dans l'air. Le HNO_3 et le HNO_2 formés se dissolvent dans l'eau en raison de leur solubilité élevée, produisant ainsi des ions NO_2^- et NO_3^- dans la solution, ce qui augmente sa conductivité électrique.

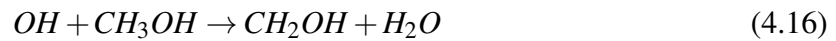


La figure 4.3c présente l'évolution temporelle de l'acidité de la solution pour les deux systèmes, mettant en évidence des tendances similaires. En effet, le pH de la solution subit une baisse significative, passant d'environ 5,2 à 3,5 au cours des 15 premières minutes de traitement, pour ensuite diminuer progressivement jusqu'à atteindre environ 3 après 60 minutes de traitement. Cette diminution du pH peut être attribuée à la formation d'intermédiaires acides résultant de la décomposition du BM (Dutta et al.,

2001), ou à la présence d'espèces acides telles que l'acide nitrique (HNO_3) et l'acide nitreux (HNO_2) (Brisset et al., 2011).

4.3.2 Le rôle de OH dans la dégradation du BM

D'après les résultats exposés ci-dessus, l'introduction de quantités supplémentaires de radicaux OH dans la solution favorise la dégradation du BM. Pour approfondir notre compréhension du rôle des radicaux OH dans ce processus, nous avons entrepris une série d'expériences en ajoutant différentes quantités de méthanol, soit 2, 3, 4 et 5 mL, à une solution de BM. Le méthanol est bien connu comme un puissant inhibiteur des radicaux OH (4.16) (Buxton et al., 1988). Ainsi, l'incorporation de méthanol dans la solution traitée limitera la réaction entre les radicaux OH et les molécules de BM. Cette approche nous permettra d'explorer plus précisément le rôle des radicaux OH dans la dégradation du BM.



La figure 4.4 met en lumière l'impact de l'ajout de méthanol sur la dégradation du BM. Les résultats révèlent une diminution significative du taux de dégradation lorsque du méthanol est incorporé dans la solution. Par exemple, après 60 minutes de traitement, la concentration de BM chute de 5,0 à environ 3,1, 3,9, 4,5 et 4,8 mg/L pour des quantités respectives de 2, 3, 4 et 5 mL de méthanol. Ces constatations confirment que les radicaux OH sont responsables d'environ 95% de la dégradation du BM (avec l'ajout de 5 mL de méthanol), corroborant ainsi les conclusions antérieures sur le rôle prépondérant des radicaux OH dans ce processus (De Brito Benetoli et al., 2012; Zhou et al., 2021).

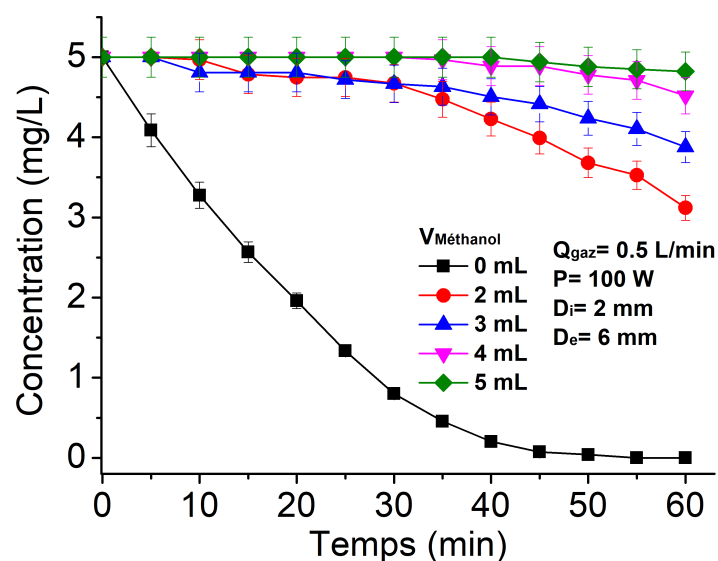


FIGURE 4.4 – Evolution de la concentration de BM en fonction du temps de traitement (en cellule couverte) en présence de différentes quantités de méthanol en solution, à savoir 2, 3, 4 et 5 mL.

4.3.3 Dégradation de BM en utilisant JPMO à l'Ar avec injection d'oxygène dans la solution

Dans le but d'optimiser la dégradation du BM dans le système fermé, nous avons introduit du gaz O_2 dans la solution près de sa surface. Cette approche vise à stimuler la production de radicaux OH en générant des atomes d'oxygène (O) au sein des bulles d' O_2 par collision électronique (4.17), qui réagissent ensuite avec les molécules d'eau pour former des radicaux OH (4.18). De plus, étant donné que la formation d' O_3 peut survenir par le biais de la réaction (4.19) (Lukes & Locke, 2005b; Wang et al., 2009), nous postulons que ce dernier pourrait encore renforcer l'élimination du colorant, sachant qu'il joue un rôle crucial dans la dégradation du BM, comme l'ont suggéré des recherches antérieures (Grabowski et al., 2007; Magureanu et al., 2008).



Les figures 4.5a, 4.5b et 4.5c présentent respectivement l'évolution temporelle de la concentration de BM, de la conductivité électrique et de l'acidité de la solution traitée par le plasma avec injection d' O_2 à différents débits (0,5, 1 et 2 L/min).

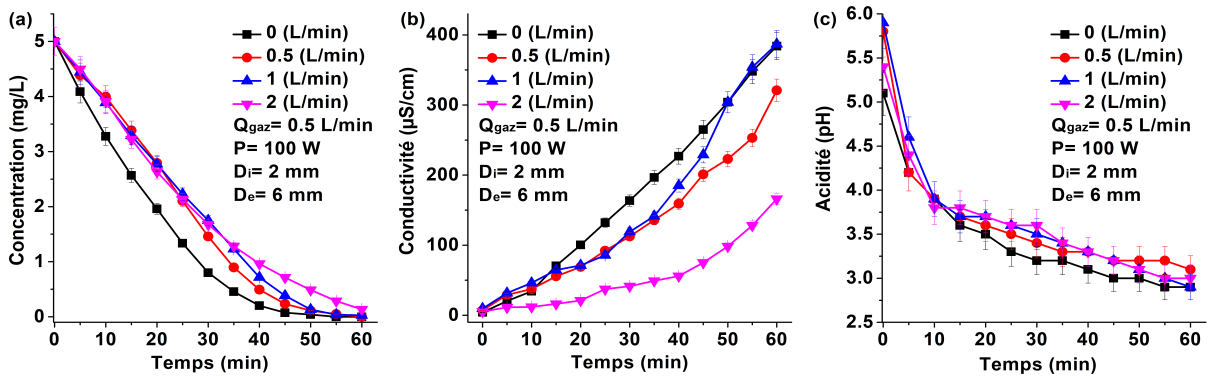


FIGURE 4.5 – Evolution de (a) la concentration de BM, (b) de la conductivité électrique et (c) de l'acidité de la solution en fonction du temps de traitement (dans une cellule couverte) pour différents débits d' O_2 , à savoir 0,5, 1 et 2 L/min

De manière intéressante, nous avons observé que l'introduction d' O_2 dans la solution entraîne une diminution de l'efficacité du plasma dans la dégradation du BM, plutôt que de l'améliorer. En effet, le temps nécessaire pour réduire de moitié la concentration de BM ($t_{50\%}$) sans injection de gaz est de 15 minutes; cependant, lorsque de l' O_2 est injecté dans la solution, le $t_{50\%}$ est prolongé pour atteindre environ 21 à 22 minutes, quel que soit le débit mentionné ci-dessus. La conductivité électrique de la solution augmente avec le temps de traitement à un taux qui dépend du débit d' O_2 ; plus le débit d' O_2 est élevé, plus le taux d'augmentation est faible. En revanche,

l'influence du débit d' O_2 sur l'acidité de la solution n'est pas significative, car l'acidité de la solution suit la même tendance pour tous les débits de gaz.

Afin de comprendre ce phénomène, nous avons évalué la concentration de H_2O_2 générée dans de l'eau déionisée (sans BM) exposée au JPMO à l'Ar, avec et sans injection d' O_2 . Les résultats, illustrés dans la figure 4.6, révèlent qu'avec une injection d' O_2 à un débit de 2 L/min, la concentration de H_2O_2 augmente de manière linéaire pour atteindre environ 30 mg/L après 60 minutes de traitement. En revanche, en l'absence d'injection d' O_2 , la concentration de H_2O_2 augmente également de façon linéaire pour atteindre un plateau d'environ 20 mg/L après 40 minutes; par la suite, un traitement supplémentaire au plasma ne modifie pas la concentration de H_2O_2 .

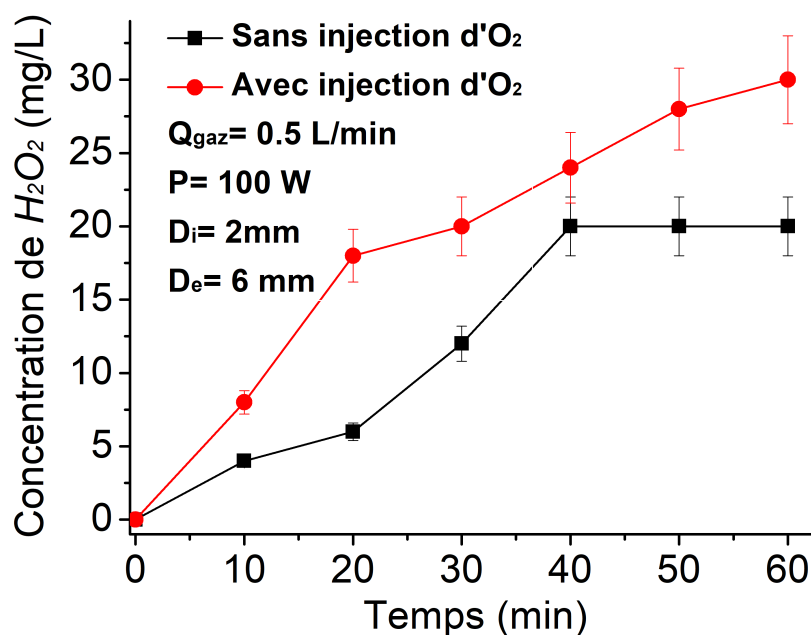


FIGURE 4.6 – Concentration de H_2O_2 en fonction du temps de traitement dans de l'eau déionisée (sans MB) avec et sans injection d' O_2 .

De manière générale, la production de H_2O_2 est habituellement associée à la recombinaison de deux radicaux OH (4.20) (Anjaneyulu et al., 2005), ce qui suggère qu'en cas d'injection d' O_2 , davantage de radicaux OH sont engendrés. Malgré la moindre efficacité à produire des radicaux OH dans le scénario sans injection d' O_2 , cette configuration présente une meilleure performance dans la dégradation du BM. Ces résultats pourraient être expliqués de la manière suivante : lors de l'injection d' O_2 dans la solution, une quantité accrue de radicaux OH est produite (bien que leur concentration n'ait pas été mesurée dans cette étude), accélérant ainsi leur consommation via la réaction de recombinaison (4.20) (Takeuchi et al., 2015). Une autre explication possible réside dans le fait qu'à des concentrations élevées de H_2O_2 , ce peroxyde d'hydrogène agit comme un inhibiteur des radicaux OH , générant ainsi le radical hydroperoxyde (HO_2) (4.21) (Zhang et al., 2008; Takeuchi et al., 2015). Ce dernier peut également consommer les radicaux OH via (4.22) (Takeuchi et al., 2015), réduisant ainsi davantage la quantité de

radicaux OH disponibles dans la solution, ce qui entraîne une diminution du taux de dégradation du BM.



4.4 Effet des propriétés de la solution sur la dégradation du BM

Les caractéristiques initiales de la solution jouent un rôle essentiel et doivent être prises en considération lors de l'élaboration de techniques de traitement de l'eau. Ce paragraphe se penche sur l'influence de la conductivité électrique et de l'acidité de la solution sur la dégradation du BM.

4.4.1 Effet de la conductivité électrique

L'impact de la conductivité électrique sur les traitements des eaux par plasma a été examiné dans diverses études utilisant une gamme de réacteurs différents (Chen et al., 2004; Ruo-Bing et al., 2004; Wang et al., 2006; Stará et al., 2009; Zhou et al., 2015; Hamdan et al., 2018, 2020). Certaines de ces recherches (Chen et al., 2004; Ruo-Bing et al., 2004; Stará et al., 2009; Zhou et al., 2015; Hamdan et al., 2018) ont suggéré que la conductivité de la solution peut influencer de manière significative l'efficacité du traitement, tandis que d'autres n'ont rapporté aucun effet significatif (Wang et al., 2006; Hamdan et al., 2020). Dans cette étude, nous évaluons l'efficacité du JPMO à l'Ar lorsqu'il est en contact avec une solution présentant différentes conductivités électriques (5, 5 000, 10 000, 20 000 et 50 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$) pour la dégradation du BM. Il convient de noter que la conductivité électrique de la solution a été ajustée en ajoutant du KCl.

Les graphiques 4.7a, 4.7b et 4.7c mettent en lumière l'influence de la conductivité initiale de la solution sur l'évolution temporelle de la concentration du BM, de la conductivité et de l'acidité, respectivement. Dans l'ensemble, il est observé que le taux de dégradation du BM diminue à mesure que la conductivité de la solution augmente. Passer d'une conductivité électrique de 5 à 5 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ entraîne une légère réduction de la dégradation du BM. Cependant, une diminution significative de l'efficacité est constatée à 10 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$; pour des conductivités plus élevées (allant jusqu'à 50 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$), le taux de dégradation du BM devient indépendant de la conductivité électrique. Bien que la dégradation du BM diminue à des niveaux de conductivité élevés, nos résultats revêtent un intérêt considérable. En effet, la plupart des

études antérieures (par exemple : (Chen et al., 2004; Ruo-Bing et al., 2004; Zhou et al., 2015; Stará et al., 2009; Hamdan et al., 2018)) ont évalué les réacteurs de traitement au plasma dans des conditions de conductivité relativement faible ($<10\ 000\ \mu\text{S}/\text{cm}$), notant une forte corrélation entre l'efficacité et la conductivité. Dans notre configuration, la dégradation du BM a dépassé les 90% même à une conductivité très élevée ($50\ 000\ \mu\text{S}/\text{cm}$), ouvrant ainsi des perspectives prometteuses pour le traitement de solutions à haute conductivité.

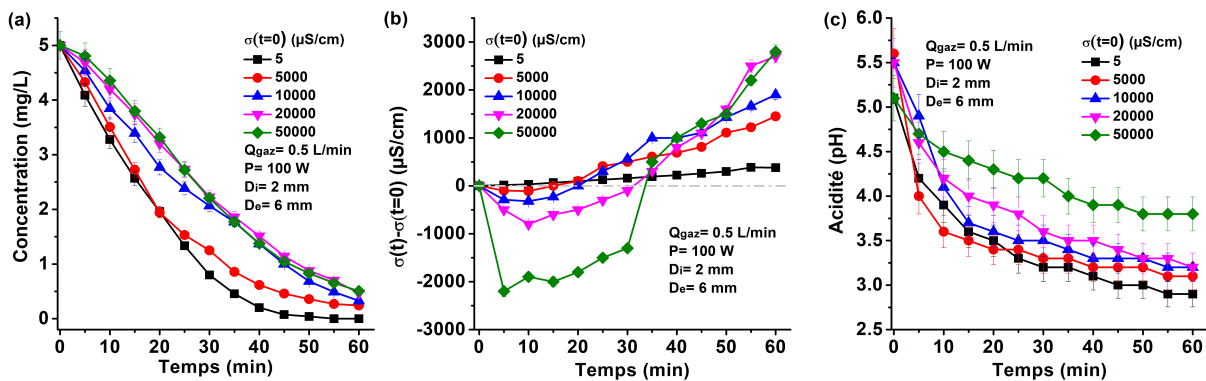
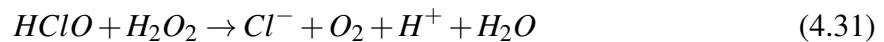
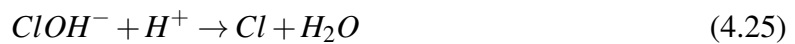


FIGURE 4.7 – Evolution de (a) la concentration de BM, (b) de la conductivité électrique et (c) de l'acidité de la solution en fonction du temps de traitement au plasma (en cellule couverte) pour différentes conductivités, à savoir 5, 5 000, 10 000, 20 000 et 50 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

La variation temporelle de la conductivité de la solution pendant le traitement au plasma ($\sigma(t) - \sigma(t_0)$) est exposée dans la figure 4.7b. Lorsque l'eau déionisée est considérée ($\sigma(t_0) \sim 5\ \mu\text{S}/\text{cm}$), la conductivité augmente de manière continue pour atteindre environ 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ après 60 minutes de traitement au plasma (Figure 4.3b). Dans le cas où la conductivité initiale est plus élevée, on observe initialement une diminution de la conductivité avant qu'elle ne commence à augmenter de manière continue. Cette diminution de la conductivité est plus marquée lorsque $\sigma(t_0)$ est plus élevée. Par exemple, pour $\sigma(t_0) = 5\ 000$ et $50\ 000\ \mu\text{S}/\text{cm}$, nous constatons une diminution d'environ 120 et 2 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectivement. En outre, plus la valeur de $\sigma(t_0)$ est élevée, plus l'augmentation de la conductivité de la solution après 60 minutes de traitement est prononcée. À titre d'exemple, pour $\sigma(t_0) = 5\ 000$ et $50\ 000\ \mu\text{S}/\text{cm}$, nous observons une augmentation d'environ 1 500 et 3 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectivement.

À notre connaissance, une telle fluctuation de la conductivité n'a pas été documentée auparavant. La diminution initiale de la conductivité électrique peut être attribuée à la neutralisation des ions préexistants. Par exemple, il est bien établi que les radicaux OH réagissent rapidement avec les ions Cl^- (dérivés de la dissociation du KCl), les consommant par les réactions (4.23-4.27) (Gao et al., 2009) ou (4.28-4.31) (Li et al., 2016) pour générer des produits primaires tels que HCl , $ClOH^-$ et $HClO$. Nous supposons que cette baisse de conductivité est due à de telles réactions. De plus, lorsque la conductivité initiale est élevée (c'est-à-dire une concentration initiale plus élevée de Cl^-), les réactions de consommation des ions Cl^- sont accélérées, expliquant

la diminution relativement plus significative. D'autre part, la hausse subséquente de la conductivité de la solution après la phase initiale de diminution pourrait être attribuée à plusieurs facteurs, notamment : (i) la formation de produits ioniques issus de la dégradation du BM (De Brito Benetoli et al., 2012), (ii) la forte production de NO_2^- et NO_3^- (Oehmigen et al., 2010; Kornev et al., 2013; Lukes et al., 2014; Rong et al., 2014; Wang et al., 2017), et (iii) la libération d'ions issus de la décomposition des produits primaires (formés via les réactions (4.23-4.31)). Dans ce dernier cas (iii), les ions produits sont proportionnels à la concentration des produits primaires, ce qui signifie qu'une conductivité initiale élevée entraîne une libération accrue d'ions due à une concentration plus élevée de produits primaires.



En ce qui concerne l'évolution de l'acidité (illustrée dans la Figure 4.7c), on observe une diminution monotone avec le traitement au plasma dans le temps. Bien que la tendance soit similaire, la valeur finale du pH dépend de $\sigma(t_0)$. Plus précisément, une valeur plus faible de $\sigma(t_0)$ est associée à une acidité accrue de la solution (pH plus bas). Cette augmentation de l'acidité peut être attribuée à la formation d'acide HNO_3 et HNO_2 lorsque le plasma est généré dans l'air (Oehmigen et al., 2010; Brisset et al., 2011; Machala et al., 2013; Lukes et al., 2014). Cependant, l'ajout de KCl à la solution BM peut entraîner la consommation de H^+ (réaction 4.25) ou la formation d' OH^- (réaction 4.28), ce qui peut expliquer la diminution de l'acidité de la solution.

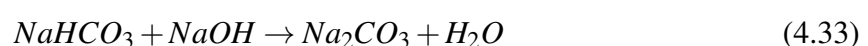
4.4.2 Effet de l'acidité (pH) de la solution

En plus de la conductivité électrique, l'acidité de la solution peut aussi jouer un rôle dans l'efficacité du processus de dégradation du BM. Pour explorer cette influence, nous avons examiné la dégradation du BM dans trois conditions de pH différentes : environ pH 2,2, 5,6 et 11,6. Les solutions acides et basiques ont été obtenues en ajoutant respectivement de l'acide chlorhydrique (HCl) et de la soude (NaOH). Cette étude a

été menée avec une conductivité initiale de 5 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

La Figure 4.8a démontre que la dégradation du BM par le JPMO à l'Ar n'est pas influencée par l'acidité initiale de la solution. Les évolutions de la conductivité et de l'acidité de la solution sont présentées dans les figures 4.8b et 4.8c. Remarquablement, les tendances de conductivité observées dans les solutions acides et basiques sont similaires, mais très différentes de celles de l'eau déionisée. En effet, dans l'eau déionisée, on observe une légère diminution suivie d'une augmentation quasi-linéaire (après 60 minutes de traitement, on mesure environ 6 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Dans les solutions acides et basiques, nous observons une diminution d'environ 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pendant les 15 premières minutes de traitement, suivie d'un plateau autour de cette valeur pour un traitement prolongé. La baisse de la conductivité de la solution acide (avec HCl) est attribuée à la consommation de Cl^- , comme expliqué précédemment. Cependant, dans des conditions acides, des réactions concurrentes de consommation et de formation de Cl^- peuvent se produire (Elmorsi et al., 2010; Yuan et al., 2012), expliquant la stabilité de la conductivité. Dans la solution basique (avec NaOH), nous pensons que la baisse de conductivité est due à la formation d'un complexe, probablement Na_2CO_3 . Le CO_2 présent dans la solution (issue de l'air ou de la décomposition du BM) réagit avec NaOH pour former NaHCO_3 (4.32). À des valeurs de pH élevées, le NaHCO_3 se transforme en Na_2CO_3 (4.33) (Cheng et al., 2021). La formation de ce dernier implique la consommation de Na^+ et OH^- , réduisant ainsi la conductivité de la solution. En effet, lors de nos expériences, l'ajout de NaOH à la solution de BM a provoqué la formation d'un précipité autour des parois de la cellule et même autour du tube de quartz.

En ce qui concerne les changements d'acidité, une légère diminution d'environ un pH est observée dans les solutions acides et basiques, tandis qu'une diminution plus significative d'environ trois unités de pH est mesurée dans l'eau déionisée après 60 minutes de traitement. Dans la solution basique, nous supposons que la variation limitée du pH est probablement due à la concentration élevée de OH^- par rapport à celle de H^+ (issu de la décomposition des acides). Ainsi, une neutralisation complète des OH^- est peu probable, maintenant le pH de la solution relativement stable (Benstaali et al., 1998; Brisset et al., 2011). En revanche, dans des conditions acides, la variation limitée du pH peut être attribuée à l'effet tampon du couple $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$ ($\text{pK}_a=3.3$) (Brisset et al., 2011). Cet effet tampon maintient un équilibre dynamique entre HNO_2 et NO_2^- (4.34) (Lukes et al., 2014). Cette dynamique réduit les fluctuations du pH, car elle assure que les ions H^+ supplémentaires introduits dans la solution sont consommés par les NO_2^- pour former HNO_2 (réaction directe 4.34). De même, lorsque les ions H^+ sont retirés, le HNO_2 se dissocie pour les compenser (réaction inverse 4.34).



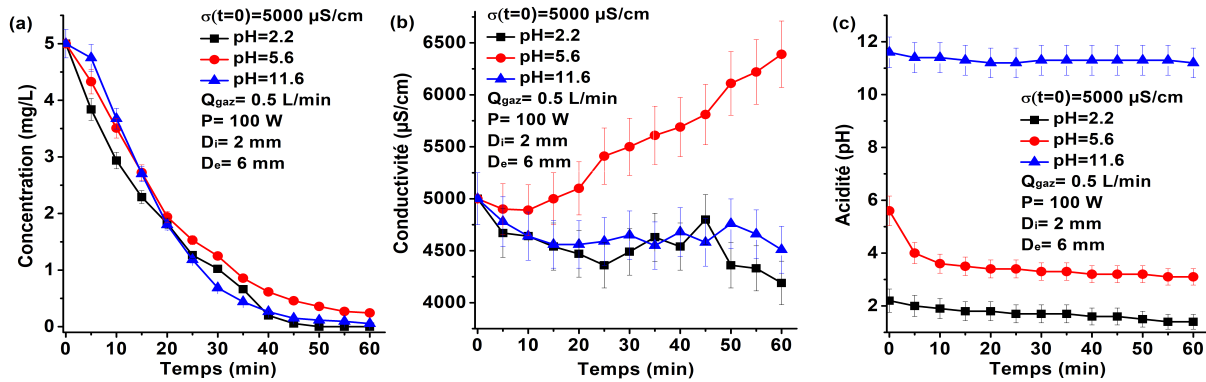


FIGURE 4.8 – Evolution de (a) la concentration de BM, (b) de la conductivité électrique et (c) de l'acidité de la solution en fonction du temps de traitement (dans une cellule couverte) pour différents pH, à savoir 2,2, 5,6 et 11,6; la conductivité est fixée à 5 000 $\mu\text{S/cm}$.

Pour évaluer l'impact de la conductivité électrique sur la dégradation du BM dans des milieux acides et basiques, nous avons reproduit des conditions similaires à celles décrites précédemment (dégradation du BM dans des environnements acides, basiques et neutres), mais avec une conductivité plus élevée (50 000 $\mu\text{S/cm}$). Les résultats de ces expériences sont présentés dans la figure 4.9.

La Figure 4.9a révèle que, à une conductivité de 50 000 $\mu\text{S/cm}$, le taux de dégradation du BM dans les solutions acide et basique dépasse celui observé dans l'eau déionisée. Le temps nécessaire pour atteindre 50% de dégradation ($t_{50\%}$) dans une solution acide ou basique est d'environ 20 minutes, tandis qu'il est d'environ 30 minutes dans l'eau déionisée. Aux faibles pH, le potentiel d'oxydation des radicaux OH (V_{OH}) augmente (par exemple, à pH=9, le V_{OH} est de 2,34 V et il atteint 2,7 V à pH=3), facilitant ainsi la dégradation du BM (Gao et al., 2004). En revanche, en solution basique (avec des valeurs de pH élevées), la décomposition du H_2O_2 sous l'effet du rayonnement UV (4.35) pourrait être favorisée, augmentant ainsi la concentration des radicaux OH dans la solution (Beltran et al., 1996).



La figure 4.9b illustre l'évolution temporelle de la conductivité électrique de la solution. Dans ces conditions, nous observons une tendance similaire, indépendamment de l'acidité initiale de la solution. Initialement, une diminution est observée au cours des 15-20 premières minutes, suivie d'une augmentation quasi-linéaire. Cependant, il convient de noter que la valeur minimale atteinte dépend du pH. À des pH de 1,7, 5,6 et 12,2, nous observons des conductivités d'environ 43 000, 46 000 et 47 000 $\mu\text{S/cm}$, respectivement. Dans les solutions basiques, la chute de la conductivité est probablement due à la formation de Na_2CO_3 (réactions 4.32-4.33), comme expliqué précédemment.

La dissolution de ce composé pourrait expliquer l'augmentation de la conductivité après 15 minutes. En revanche, la variation de la conductivité dans des conditions acides (avec ajout de HCl) pourrait être attribuée à la présence d'ions Cl^- , comme expliqué précédemment. Cependant, les mécanismes sous-jacents responsables de la variation de la conductivité électrique sont complexes, nécessitant des caractérisations supplémentaires pour une compréhension complète des comportements observés.

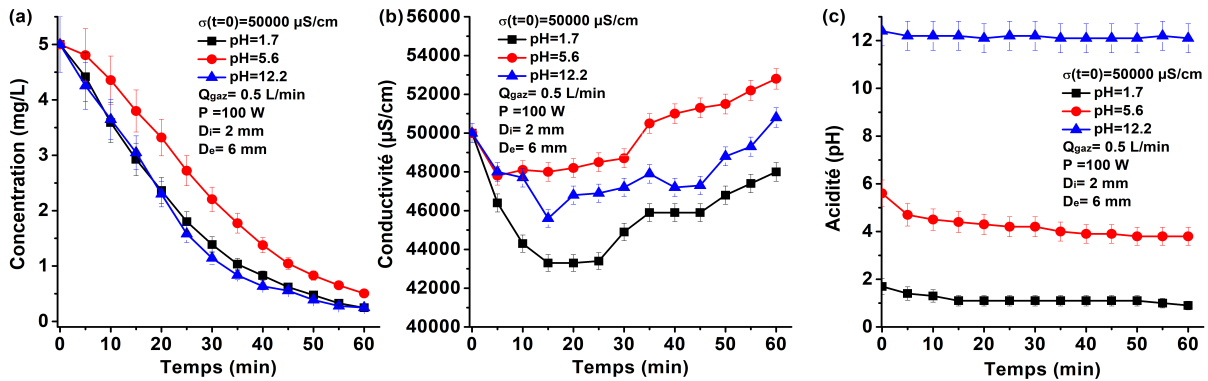


FIGURE 4.9 – Evolution de (a) la concentration de BM, (b) de la conductivité électrique et (c) de l'acidité de la solution en fonction du temps de traitement (dans une cellule couverte) pour différents pH, à savoir 1,7, 5,6 et 12,2 ; la conductivité est fixée à 50 000 $\mu S/cm$.

En ce qui concerne l'acidité (Figure 4.9c), son évolution suit une tendance similaire à celle observée à 5 000 $\mu S/cm$, bien qu'une légère différence puisse être remarquée dans le milieu neutre (pH=5,6). À 5 000 $\mu S/cm$, la variation de pH est d'environ 3 unités, tandis qu'à 50 000 $\mu S/cm$, cette variation est d'environ 2 unités après 60 minutes de traitement. Ce comportement du pH, observé pour les deux conductivités (5 000 et 50 000 $\mu S/cm$) dans un milieu neutre, a déjà été discuté dans la section 4.4.1.

4.4.3 Discussions

À la lumière des discussions menées dans les paragraphes 4.4.1 et 4.4.2, il apparaît que, à l'exception du cas du pH neutre (Figure 4.7), où la conductivité de la solution a manifesté un impact négatif sur la dégradation du BM, les résultats d'ensemble révèlent une légère dépendance du JPMO à l' Ar en cellule fermée vis-à-vis des propriétés de la solution (pH et conductivité), ce qui constitue une caractéristique significative pour cette configuration. De fait, la Figure 4.10 synthétise l'influence de la conductivité de la solution sur la dégradation du BM dans des environnements acides et basiques. Cette figure met en évidence que, dans les deux contextes, une augmentation de dix fois de la conductivité électrique (de 5 000 à 50 000 $\mu S/cm$) a entraînée un effet très marginal sur la dégradation du BM, un constat qui diffère de celui observé en milieu neutre (Figure 4.7).

En somme, pour des pH neutres, le taux de dégradation du BM est réduit en raison de la présence d'ions Cl^- , qui exercent un effet inhibiteur sur les radicaux OH (4.23)

et (4.28) (Gao et al., 2009; Elmorsi et al., 2010; Yuan et al., 2012; Li et al., 2016). Par conséquent, l'augmentation de la conductivité de la solution par l'ajout de KCl entraîne une consommation accrue de radicaux OH en raison de la concentration plus élevée de Cl^- , ce qui explique la diminution du taux de dégradation du BM. Cependant, à une conductivité élevée de la solution ($> 10\ 000\ \mu S/cm$), le taux de dégradation du BM se stabilise en raison de la concentration accrue de Cl^- . En effet, lorsque la concentration de Cl^- est très élevée, l'équilibre de la réaction (4.36) (Ramjaun et al., 2011) est modifié en faveur de la formation de Cl_2 , qui pourrait être plus efficace pour le processus de dégradation que $HClO$ (Ramjaun et al., 2011).

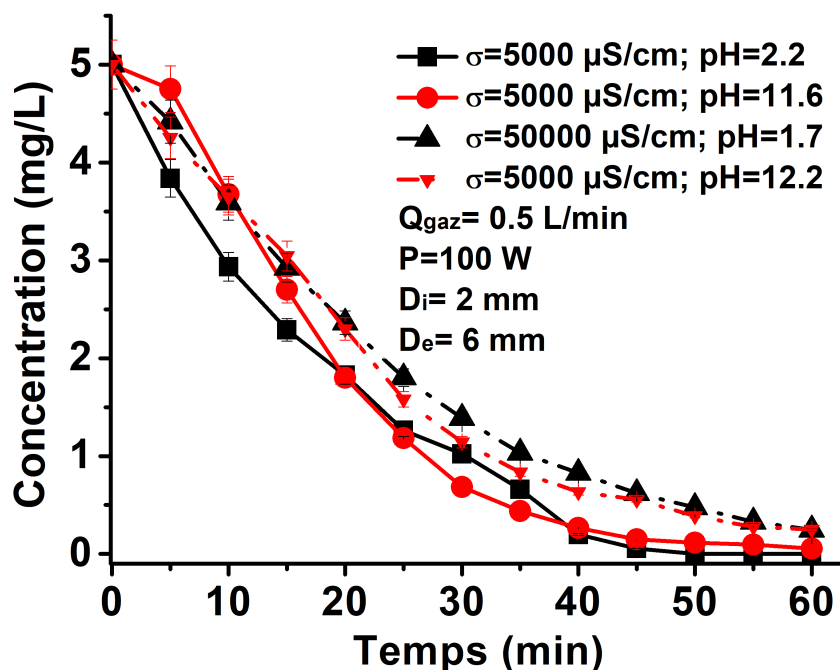
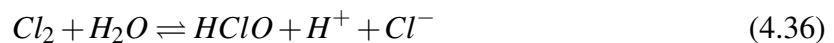
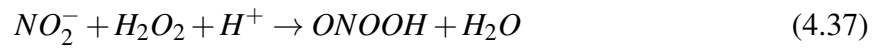


FIGURE 4.10 – La dégradation du BM dans un milieu acide et basique pour deux conductivités différentes, à savoir 5 000 et 50 000 $\mu S/cm$.

Lorsque nous avons examiné l'effet combiné des deux paramètres (pH et conductivité), nous avons constaté que l'acidité de la solution avait un impact très léger sur l'élimination du BM à faible conductivité de la solution (5 000 $\mu S/cm$) (voir Figure 4.8). Cependant, à une conductivité de solution élevée (50 000 $\mu S/cm$), la dégradation du BM est accrue dans les solutions acides et basiques par rapport au pH neutre (Figure 4.9). Malgré la présence d'ions Cl^- sous des conditions acides dues à l'ajout de HCl, le taux de dégradation du BM est amélioré. En fait, cette amélioration pourrait être attribuée à plusieurs facteurs tels que : (i) l'augmentation significative de la capacité d'oxydation des radicaux OH dans des conditions acides (Gao et al., 2004; Haghghat et al., 2017), (ii) la production favorisée d'espèces réactives de l'oxygène telles que les radicaux OH et H_2O_2 à de faibles valeurs de pH (Singh et al., 2016), et (iii) dans

des conditions acides, la réaction des nitrites (NO_2^-) avec H_2O_2 pour générer du peroxy-nitrite ($ONOOH$) (4.37). Pour un pH < 6,8, la décomposition du peroxy-nitrite peut libérer des radicaux OH et NO_2 (4.38), qui sont de puissants agents oxydants (Lukes et al., 2014; Haghghat et al., 2017). D'autre part, dans une solution basique, le taux de dégradation du BM est probablement augmenté en raison de l'absence d'ions Cl^- . Cela pourrait également être attribué à une amélioration de la photolyse du H_2O_2 pour libérer des radicaux OH (4.35) à des valeurs de pH élevées (Beltran et al., 1996).



4.5 Cinétique de dégradation de BM

Pour confirmer l'influence des divers paramètres sur l'efficacité de la dégradation du BM, une étude cinétique de sa dégradation a été entreprise. Comme observé dans les figures précédentes, la concentration de BM diminue de manière exponentielle au cours du traitement, suggérant ainsi que sa dégradation peut être modélisée par une cinétique du premier ordre (équation (4.39)).

$$-\ln(C_t/C_0) = kt \quad (4.39)$$

La dégradation du BM peut être exprimée par l'équation $-\ln(C_t/C_0) = f(t)$.

Où C_t (mg/L) est la concentration à l'instant t , C_0 (mg/L) la concentration initiale et k est la constante cinétique (min^{-1}) représentant la pente de la droite.

Les résultats de cette étude cinétique sont présentés dans la Figure 4.11 et dans le tableau 4.1. Pour chaque cas, le coefficient de corrélation (R^2) varie entre 0,93 et 0,997, ce qui confirme notre hypothèse selon laquelle la dégradation du BM suit une cinétique du premier ordre.

Les constantes cinétiques présentées dans le Tableau 4.1 et la figure 4.11 confirment les conclusions précédentes de ce chapitre. Lorsque la cellule fermée est utilisée (cas b) pour traiter l'eau avec JPMO, la constante cinétique double par rapport à un environnement ouvert (cas a) (0,08 contre 0,0345 min^{-1}), ce qui témoigne d'une dégradation plus rapide du BM. Avec une augmentation de la conductivité électrique de la solution, la constante cinétique diminue pour atteindre 0,051 (cas c) et 0,038 min^{-1} (cas d) à 5 000 et 10 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectivement. De plus, nous avons remarqué que la constante cinétique ($\sim 0,033-0,038 \text{ min}^{-1}$) reste stable (cas d, e et f) lorsque la conductivité électrique dépasse cette valeur ($> 10\,000 \mu\text{S}/\text{cm}$). Pour une conductivité constante (cas g et h) et (cas i et j), la valeur de la constante cinétique est pratiquement inchangée pour les milieux acide et basique, ce qui suggère que le traitement de l'eau

par JPMO est peu sensible au pH de la solution.

La constante cinétique (k) de notre configuration oscille entre 0,033 et 0,08 min^{-1} . Ces valeurs sont relativement modestes comparées aux constantes obtenues dans d'autres études, telles que celle de [García et al. \(2017\)](#) et [Amaro-Gahete et al. \(2024\)](#) (0,118 et 0,332 min^{-1} , respectivement) pour une concentration de 5 mg/L de BM. Il est probable que nos résultats puissent être améliorés en optimisant les conditions de fonctionnement de notre réacteur.

TABLEAU 4.1 – La constante cinétique de premier ordre (k) de dégradation du BM et le coefficient de corrélation (R^2) sous différentes conditions expérimentales.

Configuration	Cas	Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH	R^2	K (min^{-1})
Ouverte	a	5	5,2	0,943	0,0345
Fermée	b	4,2	5,1	0,95	0,08
	c	5 000	5,6	0,997	0,051
	d	10 000	5,6	0,972	0,038
	e	20 000	5,6	0,975	0,033
	f	50 000	5,6	0,976	0,034
	g	5 000	2,2	0,93	0,073
	h	5 000	11,6	0,987	0,0717
	i	50 000	1,7	0,994	0,047
	j	50 000	12,2	0,995	0,05

4.6 Les spectres d'émission optique (SEO) et la stabilité de JPMO a l'Ar pendant le traitement

L'un des avantages du JPMO à l'Ar réside dans sa stabilité temporelle. Au cours du traitement, les caractéristiques du liquide, telles que la conductivité électrique et l'acidité, évoluent notablement avec la durée du processus, comme décrit précédemment. Pour évaluer cette stabilité, nous avons caractérisé le JPMO par spectroscopie d'émission optique (SEO) au fil du temps, ainsi que dans différentes conditions de conductivité et d'acidité. Les spectres obtenus (collectés entre 317 et 850 nm à proximité de l'interface plasma-eau), présentés sur la figure 4.12, correspondent à différentes configurations du JPMO, notamment : sans liquide, à une conductivité de $= 5 \mu\text{S}/\text{cm}$ et un pH de 5,6, à une conductivité de $= 10\,000 \mu\text{S}/\text{cm}$ et un pH de 5,6, à une conductivité de $= 10\,000 \mu\text{S}/\text{cm}$ et un pH de 2,2, et enfin à une conductivité de $= 10\,000 \mu\text{S}/\text{cm}$ et un pH de 11,6.

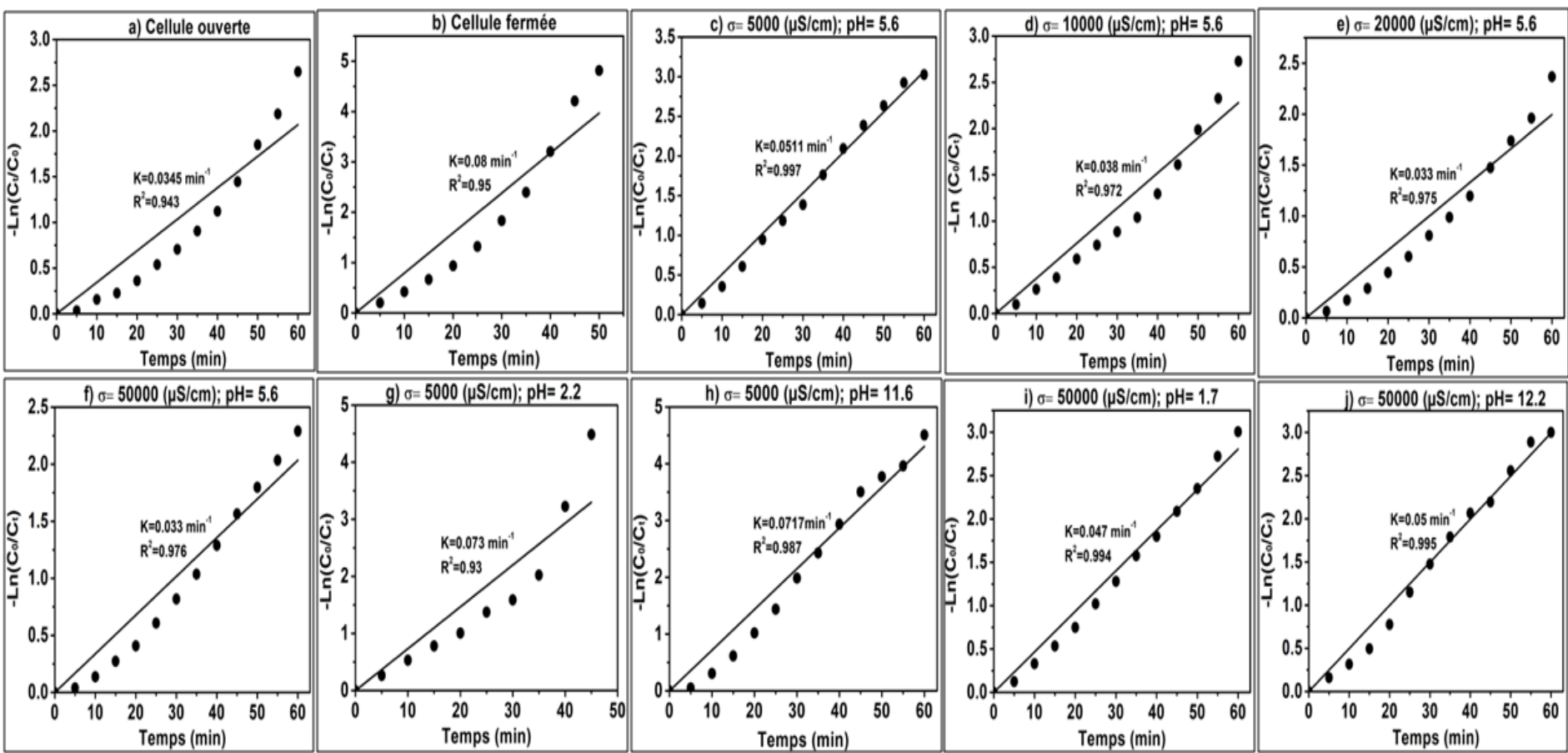


FIGURE 4.11 – Cinétique de premier ordre de dégradation du MB dans différentes conditions expérimentales.

En ce qui concerne la composition du plasma, les lignes spectrales de l'argon (entre environ 695 et 850 nm) sont visibles et prédominantes dans toutes les configurations. Lorsque la solution est introduite en contact avec le JPMO, on observe l'apparition de raies correspondant à l'oxygène (vers 777 et 844 nm), l'hydrogène (vers 656,3 nm), l'ammoniac (vers 337 nm), ainsi que du diazote (N_2) et du diazote ionisé (N_2^+) (entre 350 et 500 nm), en plus des lignes de l'argon. Les raies d'oxygène pourraient résulter de la dissociation des molécules d'oxygène de l'air ambiant. De même, les lignes spectrales de l'ammoniac (NH), du diazote (N_2) et du diazote ionisé (N_2^+) proviennent de la présence de N_2 , soit dans l'air, soit dans le gaz argon (en tant qu'impureté gazeuse).

Dans le cas d'une conductivité de 10 000 $\mu S/cm$ et d'un pH de 5,6, on observe l'apparition de raies de potassium (K) à 766 et 769 nm (attribuables à l'ajout de chlorure de potassium); de même, la raie du sodium apparaît (Na) à 589 nm dans des conditions de conductivité de 10 000 $\mu S/cm$ et de pH de 11,6 (en raison de l'ajout d'hydroxyde de sodium). La présence de ces raies spectrales suggère une réactivité notable du plasma à la surface de l'eau. De nombreuses réactions répertoriées dans la littérature pourraient expliquer la production de radicaux OH , qui sont essentiels pour la dégradation du BM. Dans le cas du JPMO, nous supposons que les radicaux OH sont principalement générés par la dissociation des molécules d'eau sous l'action des électrons, ainsi que par des espèces excitées et métastables de l'argon (voir les réactions 4.2-4.5).

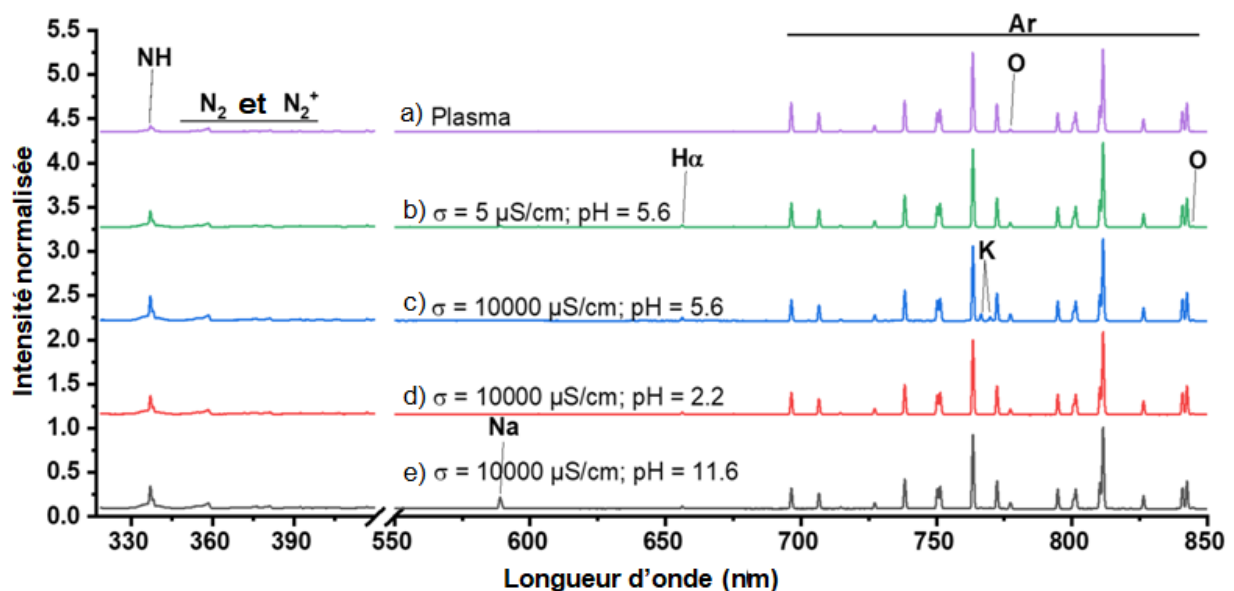


FIGURE 4.12 – Les spectres d'émission optique pour : (a) le plasma seul, (b) le plasma en contact avec le BM dans de l'eau déminéralisée, (c) le plasma en contact avec la solution de BM à 10000 $\mu S/cm$, (d) le plasma en contact avec la solution de BM à pH =2,2 et (e) plasma en contact avec une solution BM à pH=11,6.

La fluctuation des intensités des principales raies spectrales en fonction de l'acidité de la solution (voir Figure 4.13) et de la conductivité (comme illustré dans la Figure 4.12) est négligeable. De plus, aucune évolution significative n'a été observée dans

les données spectroscopiques collectées pendant toute la durée du traitement (60 minutes). Ces résultats revêtent un intérêt particulier car, en plus de la légère dépendance de la dégradation du BM aux propriétés de la solution, les caractéristiques du JPMO demeurent constantes, à la fois en termes de propriétés de la solution et de durée de traitement. Cela suggère que le JPMO à l'argon pourrait être appliqué pour le traitement des eaux dans une gamme variée de conditions, sans contraintes majeures en ce qui concerne la durée du processus.

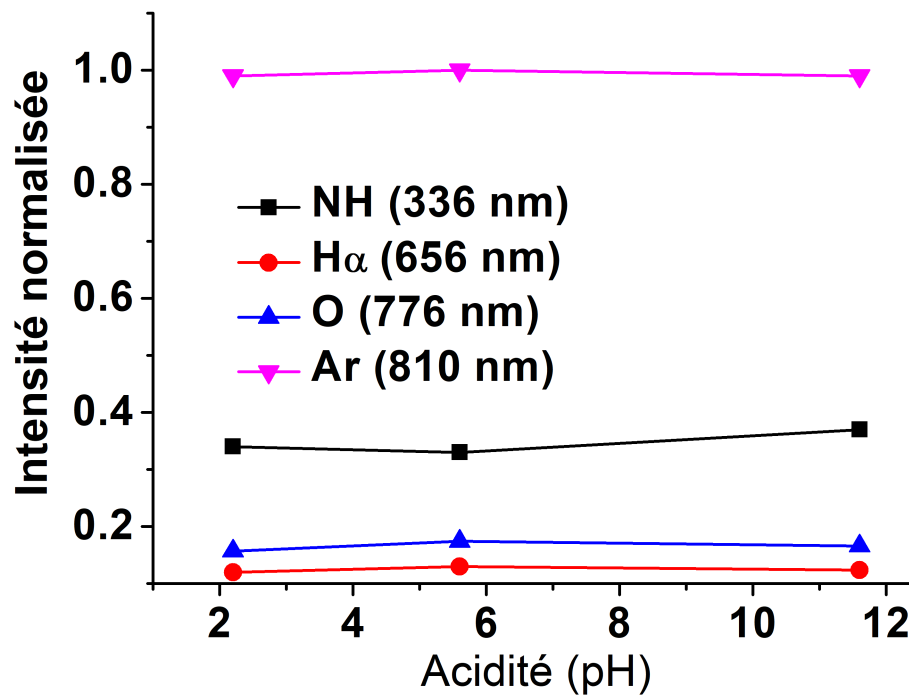


FIGURE 4.13 – Variation d'intensité de NH (336 nm), $H\alpha$ (656 nm), O (776 nm) et Ar (810 nm) en fonction de l'acidité de la solution (pH).

4.7 L'efficacité énergétique

Afin de mesurer l'efficacité énergétique du JPMO, nous calculons le rendement énergétique ($Y_{50\%}$) nécessaire pour dégrader 50% du colorant BM. Cette métrique évalue la quantité de BM éliminée par unité d'énergie délivrée, comme défini par l'équation suivante (4.40) (García et al., 2017) :

$$Y_{50\%} = \frac{V \times C_0 \times \frac{C_0 - C}{C_0}}{P \times t_{50\%}} \quad (4.40)$$

V désigne le volume de la solution de BM en litres, C_0 représente la concentration initiale du BM en mg/L, C est la concentration du BM à 50% de conversion en mg/L, P est la puissance délivrée par le générateur micro-ondes en kW, et $t_{50\%}$ est le temps nécessaire pour atteindre 50% de dégradation du BM en heures.

Les données du tableau 4.2 révèlent les valeurs de $Y_{50\%}$ dans diverses conditions opérationnelles. Dans un environnement fermé, le $Y_{50\%}$ (10 mg/kWh) est le double de celui mesuré dans un système ouvert exposé à l'air libre (5 mg/kWh). Cette amélioration peut être attribuée à la production accrue de radicaux OH résultant de l'humidité supplémentaire de l'air, comme précédemment expliqué. Par ailleurs, l'augmentation de la conductivité électrique de la solution réduit le $Y_{50\%}$ de 10 mg/kWh à $\sigma = 5 \mu\text{S/cm}$ à environ 9,4, 6,3 et 5,6 mg/kWh à $\sigma = 5\ 000, 10\ 000, 20\ 000$ et $50\ 000 \mu\text{S/cm}$, respectivement.

Pour une conductivité électrique maintenue constante à $5\ 000 \mu\text{S/cm}$, le $Y_{50\%}$ demeure similaire ($\sim 9,4$ mg/kWh) dans les solutions basiques et neutres, et augmente légèrement jusqu'à $\sim 10,7$ mg/kWh dans les solutions acides. En revanche, à $50\ 000 \mu\text{S/cm}$, le $Y_{50\%}$ diminue à 7,9 mg/kWh pour les solutions basiques et acides, mais demeure supérieur à celui observé dans les solutions neutres (5,6 mg/kWh).

TABEAU 4.2 – Résumé de $Y_{50\%}$ de JPMO à l'Ar dans différentes conditions expérimentales.

Configuration	pH	Conductivité ($\mu\text{S/cm}$)	$t_{50\%}$ (min)	$Y_{50\%} \pm \Delta Y_{50\%}$ (mg/kWh)
ouverte	5,2	5	30	$5,0 \pm 0,4$
Fermée	5,1	4,2	15	10 ± 1
	5,6	5 000	16	$9,4 \pm 1$
	5,6	10 000	24	$6,3 \pm 0,5$
	5,6	20 000	27	$5,6 \pm 0,5$
	5,6	50 000	27	$5,6 \pm 0,5$
	2,2	5 000	14	$10,7 \pm 1$
	11,6	5 000	16	$9,4 \pm 1$
	1,7	50 000	19	$7,9 \pm 1$
	12,2	50 000	19	$7,9 \pm 1$

Dans l'ensemble, l'efficacité du traitement dans un système fermé reste constamment supérieure à celle observée dans un environnement ouvert à l'air libre, ce qui confirme la réussite de notre objectif de favoriser la dégradation du BM en utilisant une configuration fermée. Toutefois, l'efficacité énergétique de notre système fermé demeure inférieure à celle du JPMO à l'Ar proposé par (García et al., 2017) (296 mg/kWh) et du JPMO immergé (Hamdan et al., 2018) (300 mg/kWh). Cependant, elle reste du même ordre de grandeur (6,3 mg/kWh) que celle de la configuration de (Amaro-Gahete et al., 2024), qui ont utilisé un dispositif Sufatron modifié. Ces résultats étaient prévus, étant donné que la puissance délivrée et le débit de gaz dans les travaux mentionnés (García et al., 2017; Hamdan et al., 2018) étaient supérieurs à ceux utilisés dans notre étude. Par conséquent, les performances de notre configuration pourraient être améliorées en ajustant la puissance d'entrée, le débit de gaz et la composition du gaz (García et al., 2017; Hamdan et al., 2018, 2020).

4.8 Conclusion

Dans cette investigation, nous avons examiné la décomposition du BM en utilisant le JPMO à l'Ar dans un environnement confiné. Cette configuration a permis d'enrichir l'humidité de l'air en contact avec le jet de plasma, améliorant ainsi la génération de radicaux OH , ce qui accélère la dégradation du BM. Les spectres d'émission optique recueillis à la surface de l'eau ont révélé que les caractéristiques du JPMO à l'Ar demeurent stables dans le temps et face à diverses propriétés de la solution. Dans cette étude, nous avons établi que les radicaux OH jouent un rôle prépondérant dans la dégradation du BM. Toutefois, une production accrue de cet agent par injection d' O_2 dans la solution a été associée à une diminution de l'efficacité du traitement.

Nous avons également examiné l'incidence des propriétés de la solution, telles que la conductivité électrique et l'acidité. Nous avons observé une réduction de l'efficacité d'élimination du BM avec l'augmentation de la conductivité de la solution. Cette diminution est attribuée à la présence d'ions Cl^- qui exercent un effet inhibiteur sur les radicaux OH . En revanche, l'acidité de la solution n'a pas montré d'effet significatif sur l'élimination du BM. Dans l'ensemble, la dégradation du BM a dépassé les 90% après 60 minutes de traitement dans diverses conditions, démontrant ainsi une caractéristique importante de la configuration proposée : sa capacité à être utilisée pour des effluents à haute conductivité et pour différentes acidités de solution. Ces observations ont été corroborées par une étude cinétique de dégradation du BM, qui s'est avérée suivre une cinétique du premier ordre.

En conclusion, nous avons évalué l'efficacité du réacteur en mesurant le rendement énergétique à 50% de conversion du BM, $Y_{50\%}$. Nos résultats ont confirmé que nous avons réussi à favoriser la dégradation du BM en utilisant un système fermé. Cependant, nous sommes d'avis que l'efficacité du réacteur pourrait être optimisée en ajustant certains paramètres expérimentaux tels que la composition du gaz, la puissance d'entrée et le débit de gaz.

Chapitre 5

**Cas d'étude B : Application de la décharge
impulsionnelle nanoseconde dans les bulles
de gaz pour la dégradation du bleu de
méthylène**

5.1 Introduction

Le traitement des eaux par décharge impulsionnelle au sein de bulles de gaz suscite un intérêt considérable en raison de ses nombreux avantages. Tout d'abord, la génération de plasma à l'intérieur des bulles de gaz offre plusieurs bénéfices : (i) une consommation d'énergie réduite, étant donné que la décharge électrique se forme dans le gaz plutôt que dans le liquide, nécessitant ainsi une tension de claquage plus faible (Shih & Locke, 2010), (ii) une diffusion accrue des espèces réactives à travers l'interface gaz/plasma-liquide (Wright et al., 2019), et (iii) une chimie de plasma adaptable en fonction de la composition du gaz utilisé.

Dans leurs étude, Bourbeau et al. (2022) ont exploré l'impact de la composition gazeuse sur le traitement par décharge impulsionnelle à l'intérieur de bulles de gaz. Les résultats ont révélé que l'utilisation d' O_2 conduisait à la meilleure efficacité de traitement, tandis que l'utilisation de N_2 donnait les résultats les plus faibles; l'utilisation d' Ar conduisait à des performances intermédiaires. Lorsque l' Ar était utilisé, les radicaux OH jouaient un rôle prépondérant dans le processus de traitement, tandis que l'utilisation d' O_2 entraînait une chimie beaucoup plus complexe, impliquant plusieurs espèces (O_2 , O , O_3 , H_2O_2 , etc.), et générant différentes voies de production de radicaux.

Dans ce chapitre, nous explorons deux approches pour étudier la dégradation du bleu de méthylène (BM) en utilisant une décharge impulsionnelle. Tout d'abord, nous examinons l'impact de l'utilisation d'une électrode unique dans une configuration de décharge impulsionnelle, en utilisant un mélange gazeux $Ar-O_2$. L'objectif est de déterminer si l'efficacité de dégradation du BM est influencée par la combinaison d'un gaz à faible seuil d'ionisation (Ar) et d'un autre gaz capable de générer un grand nombre d'espèces réactives de l'oxygène (O_2). Ensuite, nous passons à une configuration à quatre électrodes (multi-électrode) pour étudier l'effet de l'échelle sur la dégradation du BM.

Les résultats de cette étude ont été publiés sous le titre " **Degradation of Methylene Blue by Pulsed Nanosecond Discharge in Water with $Ar-O_2$ Gaseous Bubbles** " (Aloui, Pregent, et al., 2024) dans la revue Plasma Chemistry and Plasma Processing.

5.2 Cellule mono électrode

En raison de ses nombreux avantages, la décharge impulsionnelle dans les bulles de gaz est devenue une méthode largement explorée pour évaluer son efficacité dans l'élimination de divers types de polluants dans l'eau. Cette configuration offre la possibilité de moduler la chimie induite dans la solution en ajustant la composition du gaz utilisé. Cette partie de l'étude se concentre sur l'évaluation de l'efficacité de la

dégradation du bleu de méthylène (BM) en utilisant une décharge électrique dans un mélange gazeux ($Ar-O_2$) pour le traitement des eaux.

5.2.1 Caractéristique du plasma

Les données de tension et de courant sont collectées à intervalles d'une minute pendant le traitement. Les graphiques représentant les signaux d'une décharge typique dans de l'eau contenant 70% d' O_2 (et 30% d' Ar) sont présentés à la Figure 5.1, où nous avons également inclus les signaux correspondant à une décharge qui n'a pas eu lieu. Dans cet exemple, le moment de l'amorçage est identifié à environ 150 nanosecondes, marqué par une chute de tension et un pic de courant. Comparativement aux signaux d'une décharge ratée, on observe une légère différence dans la période de montée de la tension. Cette variation pourrait être liée à l'initiation de la décharge dans les bulles avant qu'elle ne se transforme en étincelle. Par la suite, les données collectées sont traitées à l'aide d'un algorithme pour extraire les paramètres tels que la tension de claquage, le pic de courant et le retard de la décharge.

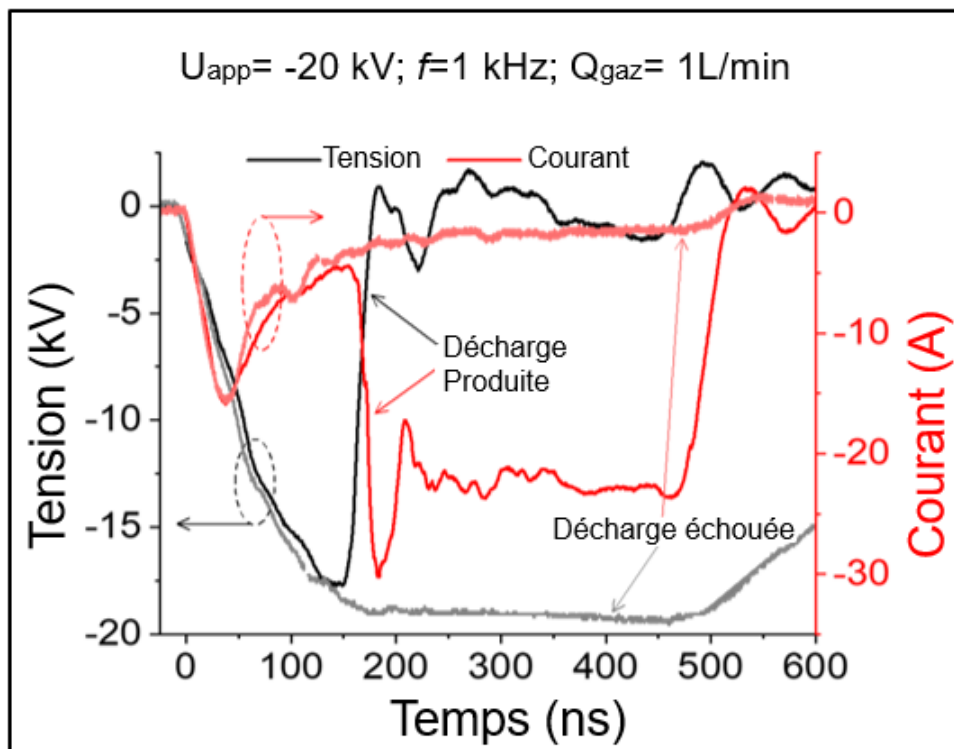


FIGURE 5.1 – Signal courant-tension pour une décharge typique dans de l'eau dé-ionisée.

Avant d'explorer l'impact des différents paramètres expérimentaux sur les propriétés électriques, nous avons comparé la tension de claquage (Figure 5.2a) et le courant de décharge (Figure 5.2b) pour les décharges effectuées dans de l'eau déionisée avec des bulles d' Ar , avec et sans la présence de BM, sur une période de traitement de 30 minutes. Ces graphiques démontrent clairement que la présence de BM n'affecte pas les caractéristiques électriques de la décharge. Il convient de noter que des décharges

utilisant d'autres compositions gazeuses (comme $Ar-O_2$) ont été effectuées et ont donné des résultats similaires à ceux précédemment observés.

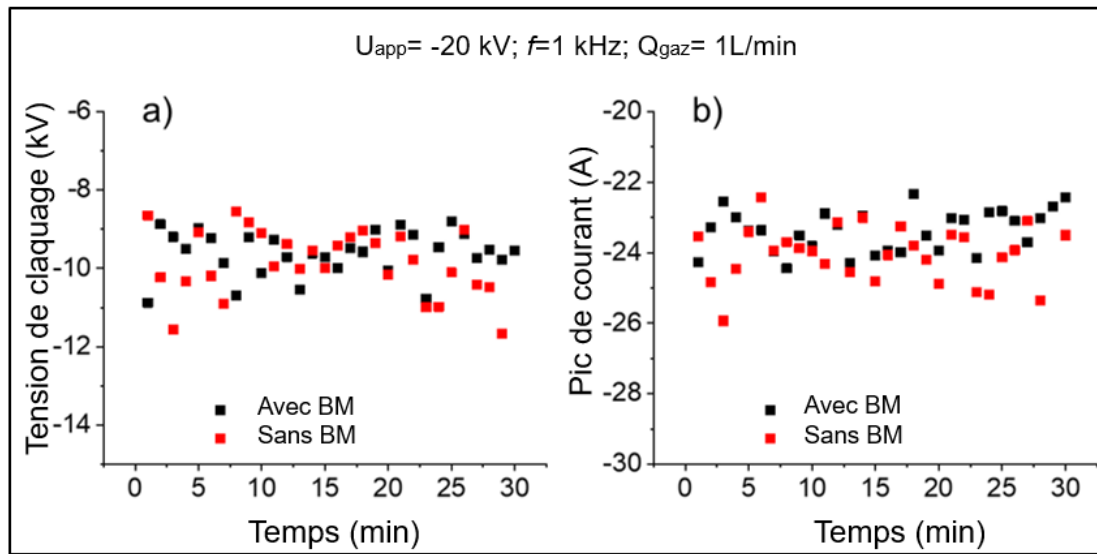


FIGURE 5.2 – Evolution temporelle de a) tension de claquage, b) le courant de décharge dans l'Ar avec et sans BM ($C_0=10$ mg/L).

Les résultats illustrés dans la Figure 5.3 révèlent l'évolution temporelle de la tension de claquage, du courant de décharge et du retard de décharge, en fonction du temps de traitement par plasma avec différentes proportions d' O_2 dans l'Ar. Dans le cas d'une absence totale d' O_2 , la tension de claquage reste relativement constante autour de -9 ± 1 kV, tandis que le courant de décharge demeure à des valeurs avoisinant les -23 ± 1 A tout au long des 30 minutes de traitement. La majorité des décharges présente un retard variant entre 50 et 100 ns, suggérant qu'elles se produisent pendant la phase ascendante de la haute tension. Lorsque 30% d' O_2 sont présents, des tendances similaires sont observées avec une tension de claquage (-12 à -14 kV), un courant de décharge plus élevé (-24 à -26 A) et un retard de décharge prolongé (100 à 150 ns). À une concentration de 70% d' O_2 , la tension de claquage, bien que relativement plus élevée initialement (~ -18 kV), diminue linéairement avec le temps de traitement pour atteindre environ -15 kV après 30 minutes. Le courant de décharge suit une tendance similaire, diminuant d'environ 2 A (de ~ -29 à -27 A) sur la même période. Cependant, le retard de décharge augmente d'environ 50 ns (de ~ 175 à 225 ns), suggérant que les décharges dans cette configuration se produisent au début de la période plateau de l'impulsion haute tension. Les mesures effectuées à des pourcentages d' O_2 plus élevés présentent des résultats similaires à ceux obtenus à 70% d' O_2 . Ces résultats soulignent deux faits importants : premièrement, l'addition d' O_2 dans l'Ar augmente la tension de claquage, et deuxièmement, à des concentrations élevées d' O_2 , les caractéristiques de décharge évoluent au fil du temps de traitement. L'augmentation de la tension de claquage peut être expliquée par la perte d'électrons par attachement à l'O et à l' O_2 pour former respectivement O^- et O_2^- , un processus qui

augmente l'intensité de champ électrique critique de 20 à 120 TD à mesure que la teneur en O_2 dans Ar augmente de 0 à 100% (Talviste et al., 2022). L'augmentation de la teneur en O_2 de 30 à 70% induit une augmentation de l'intensité du champ électrique critique de ~ 80 à 120 Td, soit un facteur de 1,5. Cette augmentation est en accord avec les mesures de tension de claquage, qui montrent un rapport cohérent ($\sim 18/12 = 1,5$ avec 18 et 12 représente la tension de claquage à $t=0$ pour une teneur en O_2 de 30 à 70%, respectivement) avec le rapport des tensions mesurées initialement (à $t=0$) pour des concentrations d' O_2 de 30 à 70%. En ce qui concerne la diminution de la tension de claquage avec le temps de traitement, elle est probablement due à l'enrichissement de l'eau en espèces ioniques, comme en témoigne l'augmentation de la conductivité électrique de l'eau de 5 à 50 $\mu S/cm$ après 30 minutes de traitement dans le cas de 70% de O_2 ; plus le teneur en O_2 est élevée plus l'augmentation de la conductivité de la solution au cours de traitement est importante (Figure A.1 dans l'Annexe). L'ajout de l' O_2 dans l' Ar engendre la production d' O_3 , favorisant ainsi la formation d'un plus grand nombre de produits ioniques tels que O_2^- , O_3^- , HO_2^- , H^+ et OH^- (Stahelin & Hoigne, 1982). Cette présence accrue d'espèces ioniques dans l'eau entraîne une diminution de la valeur plateau et non de l'intensité du champ électrique critique, ce qui est confirmé par l'augmentation du retard de décharge, indiquant que les décharges se produisent plus tard dans l'impulsion.

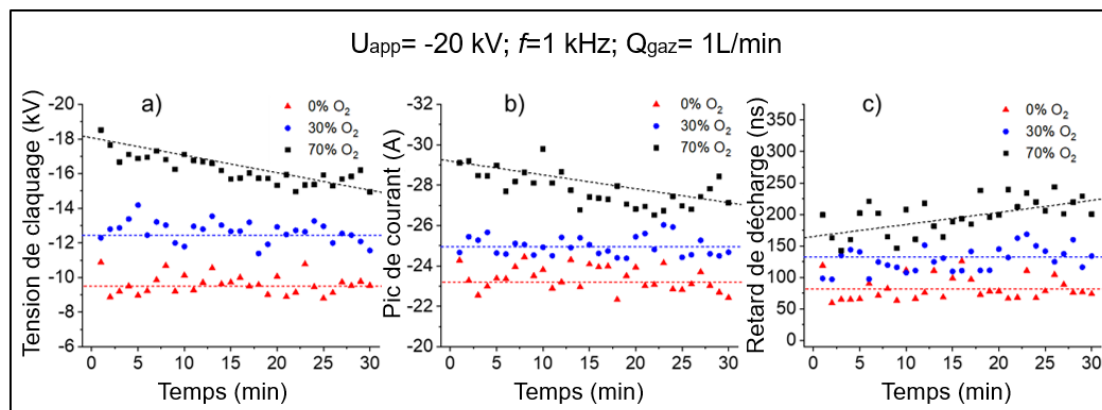


FIGURE 5.3 – Evolution de a) la tension de claquage, b) le courant de décharge, et c) le retard de décharge en fonction du temps de traitement de l'eau déionisée avec du BM (10 mg/L) pour différents pourcentages d' O_2 dans Ar : 0%, 30%, et 70%.

Les figures 5.4a, 5.4b et 5.4c présentent l'évolution de la tension de claquage au fil du temps pour différentes concentrations de BM, à savoir 5, 10 et 20 mg/L, sous différentes teneurs en O_2 : 0%, 30% et 70%. Pour les concentrations de 0% et 30% d' O_2 , la tension de claquage reste stable au cours du temps de traitement, avec des valeurs moyennes d'environ ~ -10 et -14 kV respectivement. En revanche, avec 70% d' O_2 , tel que mentionné précédemment, on observe une diminution de la tension de claquage avec le temps de traitement. Cette diminution (de ~ -18 à -15 kV après 30 min de traitement) est similaire pour des concentrations de 5 et 10 mg/L de BM. En revanche,

pour une concentration de 20 mg/L de BM, la baisse de la tension de claquage est beaucoup plus prononcée : elle chute de manière linéaire de ~ -18 à -10 kV après 30 min de traitement. Globalement, cette diminution de la tension de claquage est attribuable à l'augmentation de la conductivité électrique de l'eau, ce qui entraîne une réduction de la valeur du plateau d'impulsion. Ainsi, la baisse significative de la tension à 20 mg/L peut être associée à une concentration plus élevée de produits ioniques intermédiaires dans l'eau, résultant de la dégradation du BM.

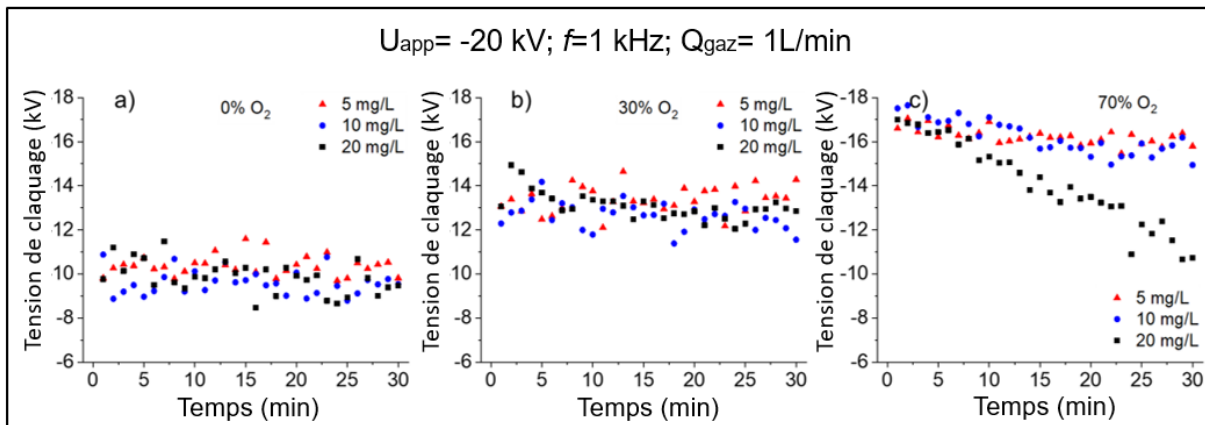


FIGURE 5.4 – Evolution de la tension de claquage en fonction du temps de traitement de l'eau dé-ionisée avec du BM à différentes concentrations initiales (5, 10 et 20 mg/L) pour différents pourcentages d' O_2 dans Ar : a) 0%, b) 30%, et c) 70%.

La Figure 5.5 présente l'évolution des spectres d'émission optique au cours du traitement par plasma pour deux concentrations différentes en O_2 : 0% (Figure 5.5a) et 70% (Figure 5.5b). Ces spectres révèlent la présence de raies spectrales associées à l'argon (Ar), à l'hydrogène (H) et à l'oxygène (O). Les raies Ar émanent des bulles gazeuses, la raie H résulte de la dissociation de l'eau, tandis que les raies O proviennent à la fois de la dissociation de l'eau (en l'absence d' O_2) et des bulles gazeuses. Lorsque l' O_2 est présent (à 30% et 70%), les spectres sont principalement dominés par les raies O à 777 nm, tandis que dans le cas de l'absence d' O_2 , c'est la raie Ar à 811 nm qui prédomine.

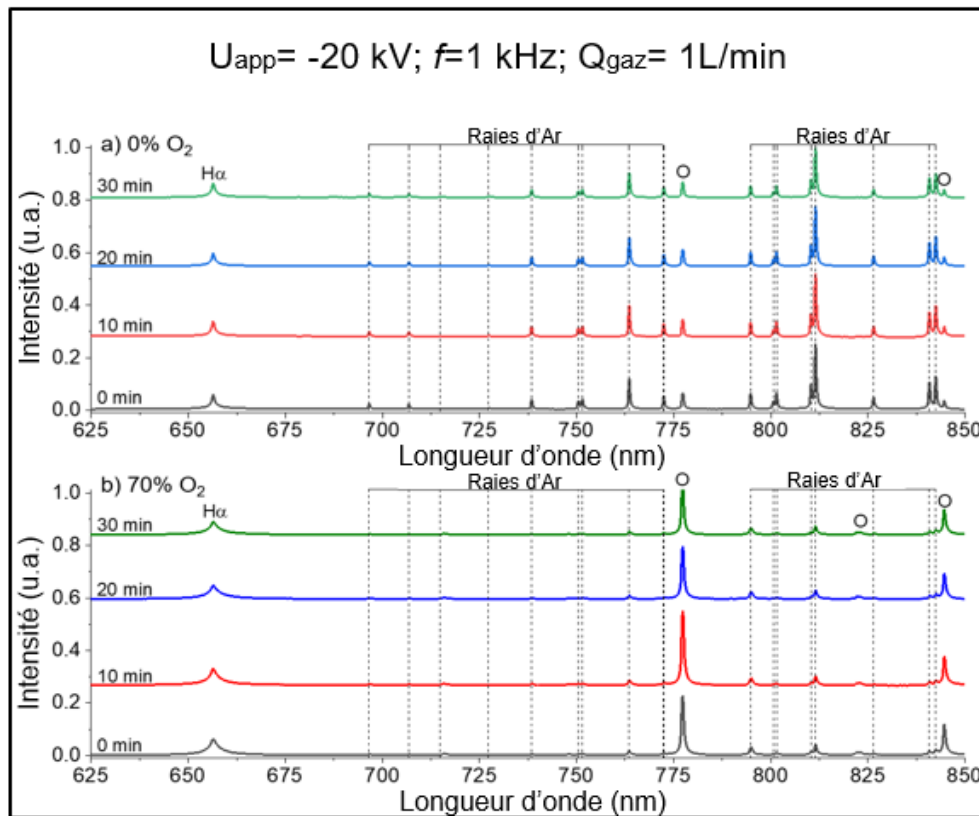


FIGURE 5.5 – Evolution des spectres d'émission optique en fonction du temps de traitement par plasma de l'eau dé-ionisée avec BM à 10mg/L pour différents pourcentages d' O_2 dans Ar : a) 0% et b) 70%.

La Figure 5.6 illustre l'évolution de l'intensité des raies $H\alpha$ (à 656,3 nm), Ar (à 764 nm) et O (à 777 nm) pendant le traitement par plasma. Les données révèlent une stabilité remarquable de ces raies au fil du temps de traitement. Cette constance est notable, car elle suggère que les caractéristiques du plasma demeurent inchangées, même lorsque le BM est complètement dégradé après 30 minutes de traitement. Il est intéressant de noter que l'utilisation de l'argon seul et en combinaison avec l'oxygène n'a pas engendré la production abondante d'espèces ioniques à longue durée de vie. En effet, la conductivité électrique la plus élevée (40-50 $\mu\text{S}/\text{cm}$) a été enregistrée dans le cas où 70% d' O_2 était présent. En revanche, le profil de la raie $H\alpha$ n'a pas varié avec le temps de traitement, mais il était influencé par la concentration en O_2 ; les raies $H\alpha$ les plus larges ont été observées avec 70% et 30% d' O_2 , suggérant une densité électronique accrue en présence d'oxygène. Cette observation concorde avec les valeurs plus élevées de tension de claquage et de courant de décharge mesurées dans ces conditions.

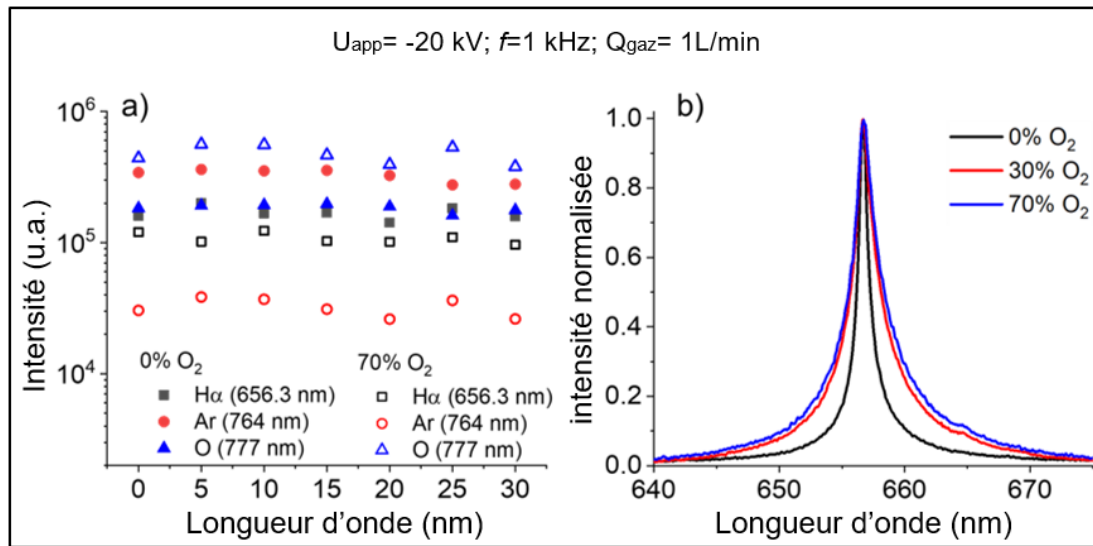


FIGURE 5.6 – a) Evolution de l'intensité d'émission de $H\alpha$, Ar et O en fonction du temps de traitement par plasma cas de l'eau dé-ionisée (BM à 10 mg/L) pour différents pourcentage d' O_2 dans Ar (0% et 70%). b) L'émission de $H\alpha$ normalisée acquise avec différents pourcentages d' O_2 .

La Figure 5.7 présente l'évolution de la concentration de H_2O_2 dans les plasmas à 0% et à 70% d' O_2 en fonction du temps. Après 30 minutes de traitement, la concentration de H_2O_2 atteint environ 70 mg/L dans le plasma sans O_2 , tandis qu'elle atteint environ 90 mg/L dans le plasma avec 70% d' O_2 . Dans les deux conditions, la concentration de H_2O_2 augmente de manière linéaire avec le temps de traitement, avec un taux d'augmentation d'environ $2,3 \pm 0,1$ mg/Lmin dans le plasma sans O_2 et d'environ $2,9 \pm 0,1$ mg/Lmin dans le plasma avec 70% d' O_2 .

La production de H_2O_2 dans les décharges électriques en contact avec l'eau est généralement attribuée à la recombinaison de deux radicaux OH (5.1) (Locke & Shih, 2011), ainsi le taux de production élevé de H_2O_2 dans la décharge contenant de l' O_2 indique également une production plus élevée de radicaux OH dans le plasma Ar- O_2 . Étant donné que la dissociation électronique de la molécule d'eau est connue comme une réaction majeure pour la production de radicaux OH (5.2) (Magureanu et al., 2018), cela est cohérent avec la tension de claquage et les densités électroniques plus élevées dans ces conditions (plasma Ar- O_2), comme indiqué précédemment par la caractérisation électrique et optique. De plus, dans la décharge (Ar- O_2), les atomes d'oxygène O sont générés (5.3) (Magureanu et al., 2018), ce qui favorise la production des OH (5.4) (Miichi et al., 2002).



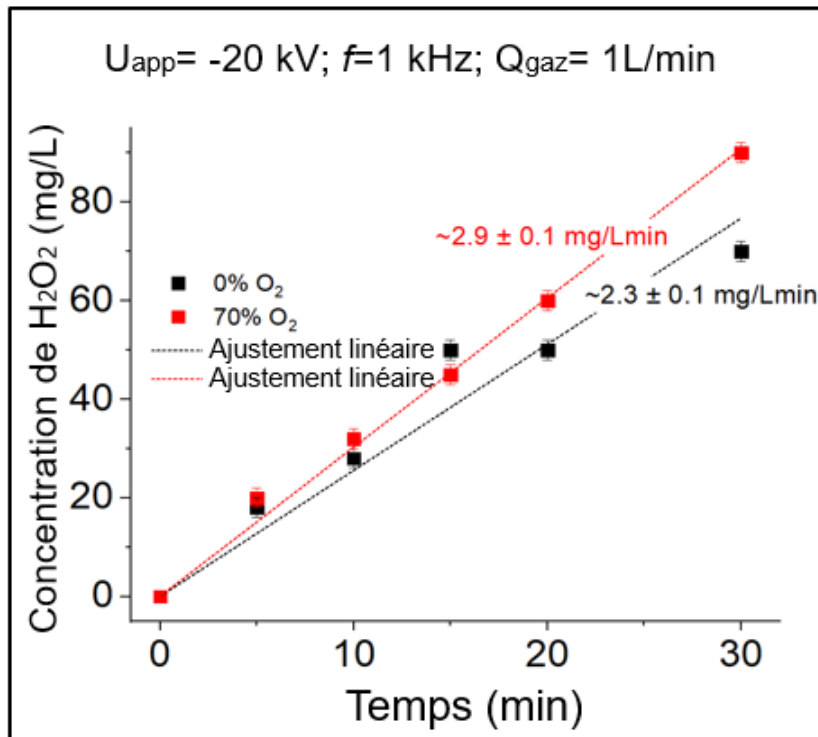


FIGURE 5.7 – Concentration de H_2O_2 en fonction du temps de traitement par plasma dans l'eau déionisée (Sans BM) pour différents pourcentages d' O_2 dans Ar (0% et 70%).

5.2.2 Dégradation du BM

Comme abordé précédemment dans la section 4.2.1 du chapitre 4, lors du traitement de la solution de BM par une décharge impulsionnelle dans les bulles de gaz, tant dans les configurations mono-électrode que multi-électrodes, une disparition progressive de la couleur bleue a été observée au fil du traitement. De plus, le suivi effectué par spectroscopie UV-vis a révélé une diminution de l'intensité du pic à 664 nm au cours du traitement. Ces résultats suggèrent la dégradation de la molécule de BM par la décharge impulsionnelle dans les bulles de gaz. Dans la suite de cette étude, nous examinerons l'impact de certains paramètres, notamment la composition du gaz, la concentration initiale de BM et la conductivité électrique, sur le processus de traitement.

5.2.2.1 Effet de la composition du gaz

La Figure 5.8 présente l'évolution de la concentration normalisée en fonction du temps de traitement par plasma avec différentes concentrations d' O_2 . Les résultats indiquent une augmentation de l'efficacité de la dégradation du BM avec une augmentation de la concentration en O_2 . La Figure 5.8b illustre la variation du temps nécessaire pour dégrader 50% du BM ($t_{50\%}$) en fonction de la concentration en O_2 . On observe une diminution linéaire du $t_{50\%}$ de $\sim 12,5$ à 4,5 minutes lorsque la concentration en O_2 passe de 0 à 50%. Une augmentation supplémentaire de la concentration en O_2 n'a pas d'effet significatif sur le $t_{50\%}$. En réalité, l'amélioration de l'efficacité de traitement lors de l'ajout d' O_2 à l' Ar pourrait être attribuée à une production accrue de radicaux OH

(voir Figure 5.7), qui jouent un rôle clé dans la dégradation du BM (De Brito Benevoli et al., 2012). De plus, la présence d' O_2 dans le gaz favorise la formation d' O_3 (5.5) (Magureanu et al., 2018), qui peut jouer un rôle crucial dans la dégradation du BM par oxydation directe (Grabowski et al., 2007) ou en décomposant le H_2O_2 produit pour former des radicaux OH supplémentaires (5.6) (Magureanu et al., 2018).

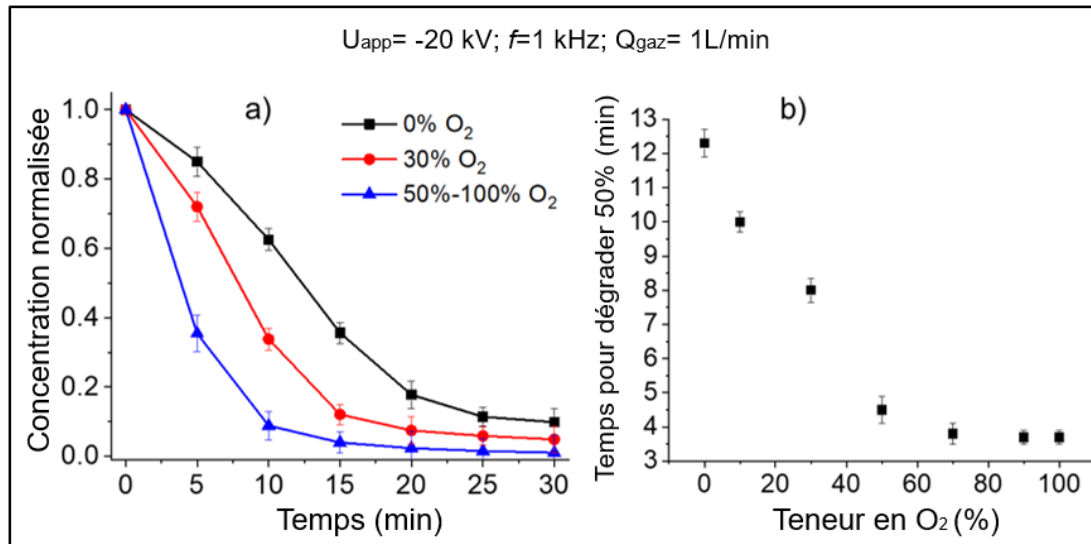
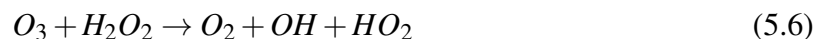


FIGURE 5.8 – a) Evolution de la concentration normalisée de la solution BM (10 mg/L) en fonction du temps de traitement pour différents pourcentages d' O_2 dans Ar. b) la variation du temps de traitement nécessaire pour dégrader 50% de BM en fonction de pourcentage d' O_2 .



5.2.2.2 Effet de la concentration initiale de BM

La Figure 5.9 présente l'évolution de la concentration normalisée en fonction du temps de traitement par plasma pour différentes concentrations initiales de BM (5, 10 et 20 mg/L) et différentes proportions de O_2 dans l'Ar (0%, 30% et 70%).

À 0% d' O_2 , la dégradation est plus rapide dans la solution à 5 mg/L par rapport aux autres solutions (à 10 et 20 mg/L), avec un $t_{50\%}$ d'environ 7 minutes pour la solution à 5 mg/L et d'environ 12.5 minutes pour les autres solutions. Nous remarquons également une diminution plus rapide de la concentration pour la solution la moins concentrée (5 mg/L) au cours des 15 premières minutes de traitement, tandis que pour les autres solutions, la concentration diminue plus lentement au cours des 5 premières minutes avant de devenir comparable après cette période. À 30% d' O_2 , les résultats sont similaires au cas à 0% d' O_2 , mais la dégradation est plus rapide ($t_{50\%} = 4$ minutes pour les solutions à 5 mg/L et 8 minutes pour les solutions à 10 et 20 mg/L). À 70%

d' O_2 , la dégradation est encore plus rapide ($t_{50\%} = 3, 4$ et 5 minutes pour les solutions à $5, 10$ et 20 mg/L respectivement), et elle commence à un taux plus rapide dès le début pour les trois solutions. Enfin, nous notons qu'une dégradation complète (concentration ~ 0) est obtenue pour la solution à 5 mg/L dans les trois conditions d' O_2 , tandis que pour les autres concentrations (10 et 20 mg/L), une dégradation complète n'est obtenue qu'à une forte teneur en O_2 . Étant donné que la concentration est normalisée par rapport à la concentration initiale de BM, un changement dans le taux de dégradation du BM indique un changement dans la cinétique chimique impliquée. Ce changement pourrait être expliqué par une saturation du traitement où pas assez d'espèces réactives d'oxygène sont générées, limitant ainsi le nombre de molécules de BM pouvant être traitées simultanément à 10 et 20 mg/L. Cependant, à faible concentration de BM (5 mg/L), un taux de dégradation plus élevé indique une transition vers un ordre de cinétique chimique plus élevé, où la concentration de BM influence la vitesse de réaction. L'ajout d' O_2 au mélange gazeux augmente le nombre d'espèces réactives d'oxygène présentes. Par conséquent, la dégradation du BM n'est pas limitée par le nombre d'espèces réactives d'oxygène, ce qui peut expliquer pourquoi les courbes de la Figure 5.9b et 5.9c sont moins affectées lorsque la concentration initiale en BM varie de 5 à 20 mg/L.

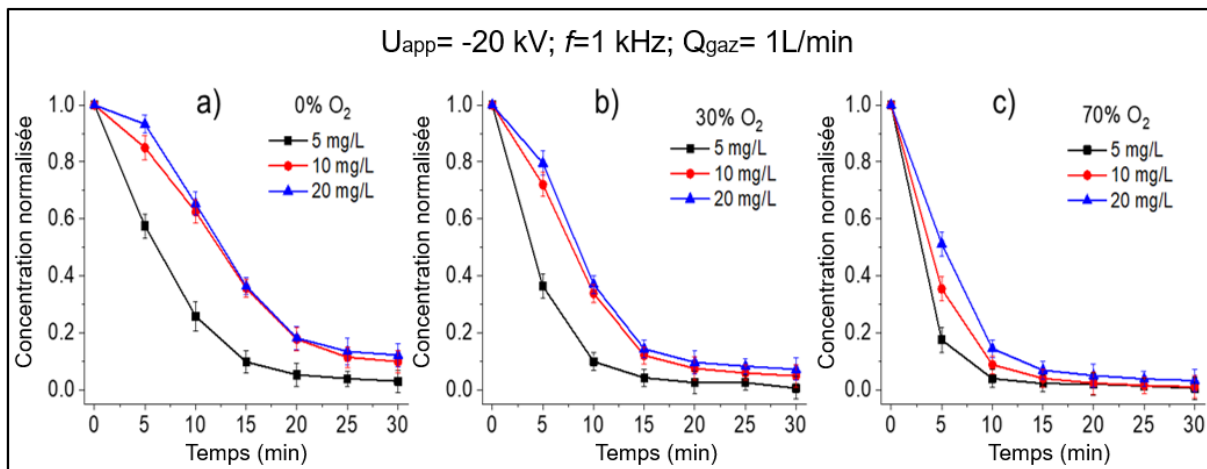


FIGURE 5.9 – Evolution de la concentration normalisée de la solution BM en fonction du temps de traitement par plasma pour différentes concentrations initiales ($5, 10$ et 20 mg/L) dans différentes conditions de teneur en O_2 dans Ar : a) 0% , b) 30% , et c) 70% .

5.2.2.3 Effet de la conductivité initiale de la solution

La Figure 5.10 présente l'évolution de la concentration normalisée de la solution de BM (5 mg/L) en fonction du temps de traitement à différentes conductivités électriques, à savoir $5, 50, 100$ et 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Le traitement est effectué dans différentes conditions de teneur en O_2 dans l'Ar, à savoir 0% (Figure 5.10a) et 30% (Figure 5.10b).

Dans les deux cas, nous constatons que l'augmentation de la conductivité électrique de l'eau réduit l'efficacité du plasma à induire la dégradation du BM. À 0% d' O_2 , le $t_{50\%}$

est d'environ 6 et 9 minutes à 5 et 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ respectivement, tandis qu'à 30% d' O_2 , le $t_{50\%}$ est d'environ 4 et 7,5 minutes à 5 et 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ respectivement. Cette diminution de rendement est associée à des modifications des caractéristiques électriques de la décharge (c'est-à-dire les propriétés de la décharge), notamment une diminution du courant de décharge de quelques ampères, une diminution de la probabilité d'apparition d'une décharge (de 10 à 20%) et une augmentation du retard de décharge d'environ 100 ns, indiquant ainsi l'apparition de décharges plus tard dans l'impulsion, c'est-à-dire un plasma avec une durée de vie plus courte et une énergie plus faible (Figure A.2 dans l'Annexe).

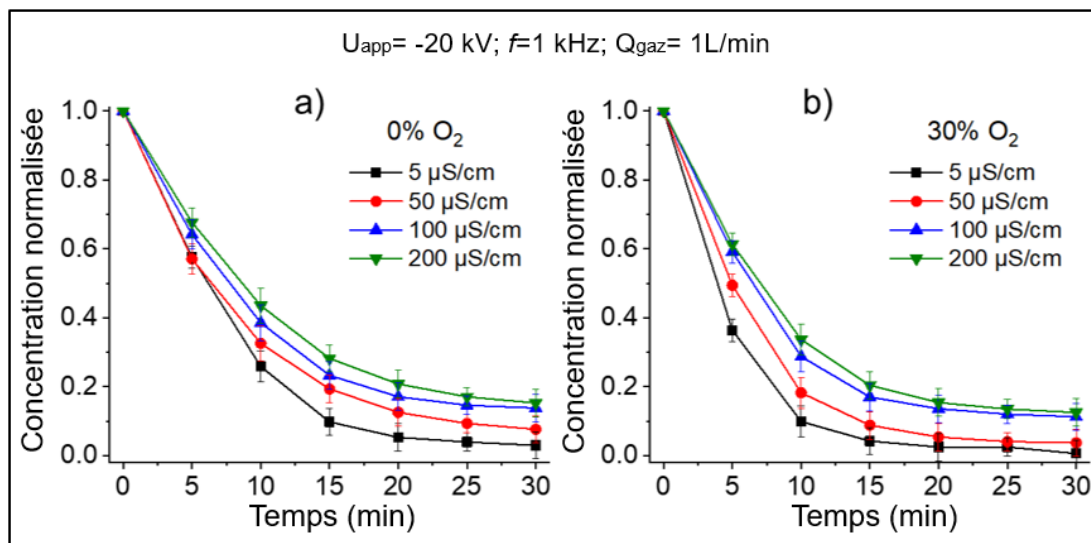


FIGURE 5.10 – Evolution de la concentration normalisée de la solution BM (5 mg/L) en fonction du temps de traitement à différentes conductivités électriques (5, 50, 100 et 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$) et pour différentes teneur en O_2 dans l'Ar : a) 0% et b) 30%.

5.2.2.4 Cinétique de dégradation de BM

Les données présentées dans le Tableau 5.1 et (Figure A.3 dans l'Annexe) révèlent des coefficients de corrélation R^2 compris entre 0,95 et 0,99. Ces valeurs confirment notre hypothèse selon laquelle la dégradation du BM dans la décharge impulsionnelle suit une cinétique de premier ordre, comme discuté dans la section 4.5 du chapitre 4.

Les résultats du Tableau 5.1 révèlent que les constantes cinétiques les plus basses ($0,071\text{-}0,078 \text{ min}^{-1}$) sont observées lorsque de l'argon pur est utilisé (cas j, cas a et cas e). Ces constantes cinétiques augmentent avec la teneur en O_2 pour atteindre leurs valeurs maximales ($0,197$ et $0,21 \text{ min}^{-1}$) à 70% d' O_2 (cas c et cas h). Pour les trois niveaux de teneur en O_2 (0%, 30% et 70%), nous avons noté une diminution presque uniforme de la constante cinétique, avec un facteur d'approximativement 1,56-1,7, à mesure que la concentration initiale en BM augmente de 5 à 20 mg/L. Cela indique que l'influence de la concentration initiale est similaire quelle que soit la composition du gaz utilisé. En revanche, nous avons observé que la conductivité électrique (200 $\mu\text{S}/\text{cm}$) diminue la

constante cinétique d'un facteur d'environ 2 dans les cas où la teneur en O_2 est de 0% et 30% (passant de 0,128 à 0,071 min^{-1} et de 0,17 à 0,084 min^{-1} dans 0% et 30% d' O_2 , respectivement), soulignant ainsi l'importance majeure de la conductivité électrique sur la dégradation du BM dans cette configuration.

TABLEAU 5.1 – La constante cinétique de premier ordre (k) de dégradation du BM et le coefficient de corrélation (R^2) sous différentes conditions expérimentales (cas d'une cellule a une électrode)

Cas	Composition du gaz	$C_0(\text{mg/L})$	$\sigma(\mu\text{S/cm})$	R^2	$K(\text{min}^{-1})$
a	100% Ar + 0% O_2	10	5	0,98	0,078
b	70% Ar + 30% O_2	10	5	0,987	0,115
c	30% Ar + 70% O_2	10	5	0,99	0,197
d	100% Ar + 0% O_2	5	5	0,99	0,128
e	100% Ar + 0% O_2	20	5	0,97	0,075
f	70% Ar + 30% O_2	5	5	0,96	0,17
g	70% Ar + 30% O_2	20	5	0,97	0,099
h	30% Ar + 70% O_2	5	5	0,95	0,21
i	30% Ar + 70% O_2	20	5	0,97	0,134
j	100% Ar + 0% O_2	5	200	0,98	0,071
k	70% Ar + 30% O_2	5	200	0,97	0,084

Les résultats susmentionnés démontrent clairement l'influence significative du mélange gazeux $Ar-O_2$ sur les caractéristiques de décharge ainsi que sur le taux de dégradation du BM. Les analyses des caractéristiques électriques ont révélé que l'addition d'Ar à l' O_2 réduit la tension de claquage de plusieurs kilovolts. Ce phénomène est attribué à la diminution de l'intensité du champ électrique critique réduit (Talviste et al., 2022), résultant de la diminution de la concentration des espèces O^- et donc d'un taux moindre de perte d'électrons par attachement pour former O^- et O_2^- . Nous avons également observé une amélioration considérable de la dégradation du BM en ajoutant de l' O_2 à l'Ar jusqu'à 50%. Cependant, une teneur en O_2 plus élevée (>50%) n'a pas amélioré la dégradation. Ce comportement peut s'expliquer par une compétition entre l'augmentation de la production d'espèces réactives d'oxygène et la diminution de l'efficacité de décharge. En d'autres termes, alors que l'augmentation de la teneur en O_2 dans l'Ar favorise la production d'espèces réactives d'oxygène, bénéfique pour la dégradation du BM, un pourcentage élevé d' O_2 dans le mélange gazeux entraîne une injection d'énergie plus faible, retardant ainsi l'initiation des décharges dans l'impulsion (courte durée de décharge) (voir Figure 5.3). Ces résultats suggèrent que le contrôle du mélange gazeux $Ar-O_2$ pourrait être exploité pour optimiser les performances du réacteur, en maximisant la dégradation du BM tout en minimisant la consommation d'énergie.

5.3 Cellule Multi électrode

L'objectif de cette section est de progresser vers le passage à l'échelle pilote et industrielle (scale up). Pour atteindre les objectifs de notre étude, nous avons substitué la cellule mono-électrode (section 5.2) par une autre équipée de quatre électrodes. Les paramètres de décharge lors de cette étape sont identiques à ceux de la première configuration; fréquence = 1 kHz, tension = -20 kV, durée d'impulsion = 500 ns. Dans le cadre des expériences réalisées avec la configuration à quatre électrodes, nous avons utilisé des gaz purs, à savoir 100% O_2 et 100% Ar , ce qui signifie que nous n'avons pas employé de mélange gazeux $Ar-O_2$. Le débit de gaz est maintenu à 4 L/min (1 L/min pour chaque électrode).

5.3.1 Caractéristique du plasma

Les signaux électriques (tension et courant) ont été captés le long des quatre électrodes. Par conséquent, les caractéristiques de la décharge étaient comparables à celles obtenues précédemment avec la configuration à une seule électrode. Dans le cas de l' Ar , l'évolution temporelle de la tension de claquage et du courant de décharge n'a pas présenté de variations significatives. Cependant, nous avons remarqué une diminution de la probabilité d'apparition de décharge, surtout après 25 minutes de traitement. En ce qui concerne le gaz O_2 , une diminution de la probabilité d'apparition de décharge a également été observée avec le temps de traitement, accompagnée d'une réduction de la tension de claquage (passant d'environ -17 à -14 kV) et du pic de courant de décharge (passant d'environ -41 à -39 A) après 30 minutes de traitement. Cette baisse avait déjà été notée dans la configuration à une seule électrode et attribuée à l'augmentation de la conductivité électrique de la solution. De manière intéressante, nous avons observé une diminution de tension de claquage de même amplitude ($\Delta V = 3$ kV) dans les deux configurations (une et quatre électrodes), bien que l'augmentation de la conductivité de la solution soit beaucoup plus prononcée dans la configuration à une seule électrode. Après 30 minutes de traitement, la conductivité électrique de la solution est passée d'environ 5 à 50 $\mu S/cm$ dans la configuration à une seule électrode (Figure A.1) et d'environ 5 à 27 $\mu S/cm$ dans la configuration à quatre électrodes (Figure A.4). À ce stade, nous envisageons que ce comportement puisse être un indicateur de la sensibilité accrue de la configuration à plusieurs électrodes à la conductivité de la solution.

Nous avons également suivi l'émission de plasma dans la configuration à quatre électrodes (sur une électrode), et les spectres obtenus ont révélé des raies d'émission similaires à celles enregistrées dans la configuration à une seule électrode, bien que l'intensité ait été moindre.

La concentration de H_2O_2 a également été mesurée dans la configuration à quatre

électrodes utilisant à la fois de l'Ar et de l'O₂, comme illustré dans la Figure 5.11. Dans les deux gaz, la concentration de H₂O₂ augmente de manière linéaire avec le temps de traitement, atteignant environ 54 mg/L pour l'O₂ et 36 mg/L pour l'Ar après 30 minutes de traitement. Le taux de production de H₂O₂ dans la configuration à quatre électrodes est estimé à environ 1,2 ± 0,1 mg/Lmin pour l'Ar et à environ 1,9 ± 0,1 mg/Lmin pour l'O₂. Comparé à la configuration à une seule électrode, le taux de production de H₂O₂ est réduit d'environ 2 fois pour l'Ar et de 1,6 fois pour l'O₂ dans la configuration à quatre électrodes. Cette réduction d'efficacité dans la production de H₂O₂ dans la configuration à quatre électrodes peut s'expliquer par le fait qu'en augmentant le nombre d'électrodes, la densité de courant et de puissance aux bornes de l'électrode diminue, ce qui réduit la quantité d'OH produite en solution. Par conséquent, la quantité de H₂O₂ formée par la recombinaison des OH est également réduite (voir (Liu et al., 2014; Sugai et al., 2016)).

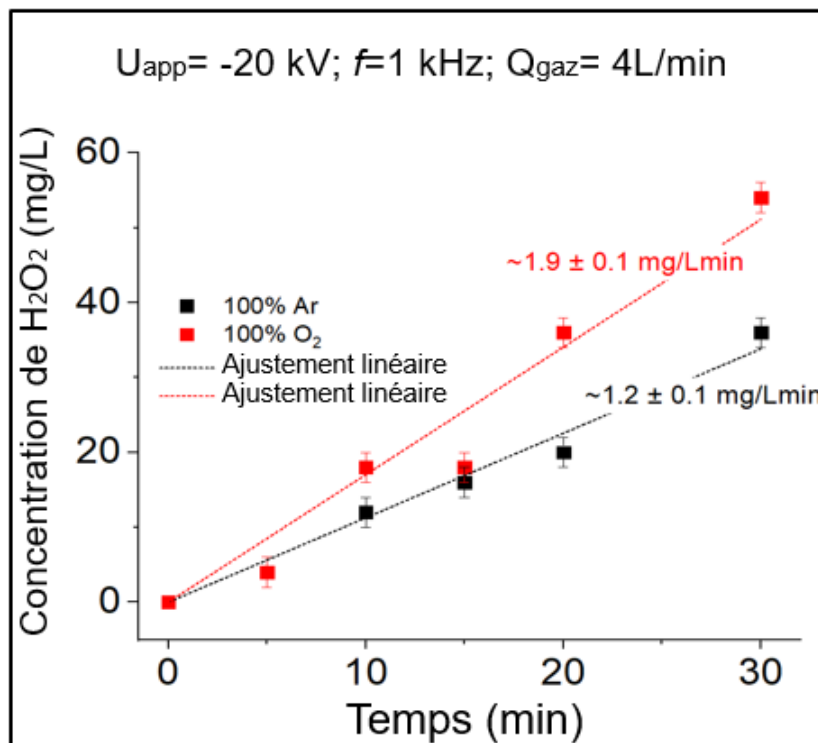


FIGURE 5.11 – Concentration de H₂O₂ dans une configuration multi-électrodes en fonction du temps de traitement par plasma (eau déionisée sans BM) avec 100% d'Ar et 100% d'O₂.

5.3.2 Dégradation de BM

5.3.2.1 Effet de la nature du gaz

La configuration à quatre électrodes a été évaluée pour la dégradation du BM à une concentration initiale de 10 mg/L en utilisant à la fois de l'Ar et de l'O₂ à un débit de gaz de 4 L/min. Les données obtenues ont été comparées à celles de la configuration à une électrode et présentées dans la Figure 5.12. D'un côté, les résultats ont démontré

que l'utilisation de l' O_2 dans la configuration à quatre électrodes offre de meilleures performances, en raison des mêmes facteurs avancés précédemment pour la configuration à une électrode (voir section 5.2.2.1) : une production accrue d' OH (Figure 5.11) et la génération d'ozone lors de l'utilisation d' O_2 . D'un autre côté, les données de la Figure 5.12 révèlent une forte concordance entre la configuration à une électrode et celle à quatre électrodes. Ces résultats revêtent une grande importance car ils illustrent la faisabilité du passage à l'échelle pilote et industrielle.

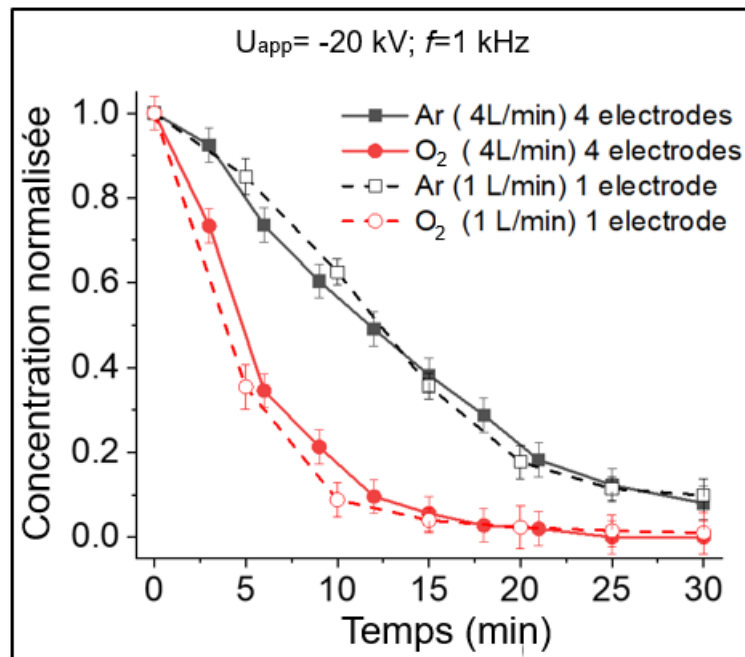


FIGURE 5.12 – Taux de dégradation du BM dans différentes conditions en utilisant Ar et O_2 à un débit de gaz de 4 L/min ; les données obtenues dans la configuration une électrode (1 L/min) sont ajoutées à la figure.

5.3.2.2 Effet de la concentration initiale du BM

La figure 5.13 présente les performances de la configuration à quatre électrodes dans la dégradation du BM à différentes concentrations initiales, à savoir 5, 10 et 20 mg/L. Les expériences ont été réalisées avec de l' O_2 à un débit de 4 L/min, et les données sont comparées à celles obtenues dans la configuration à une électrode. Tout comme dans la configuration à une électrode, une augmentation de la concentration initiale de BM diminue l'efficacité de la dégradation, en particulier à 20 mg/L. On remarque également que les taux de dégradation du BM obtenus dans les deux configurations sont comparables pour les concentrations de 5 et 10 mg/L. Cependant, la configuration à quatre électrodes est moins performante pour une concentration de 20 mg/L. Cette disparité peut être attribuée au faible taux de production d' OH dans la configuration à quatre électrodes, comme en témoigne la concentration plus faible de H_2O_2 (voir Figure 5.7 et Figure 5.11). Cela suggère que la configuration multi-électrode génère moins d'espèces réactives d'oxygène, limitant ainsi le nombre de molécules de BM pouvant être éliminées, surtout à des concentrations élevées.

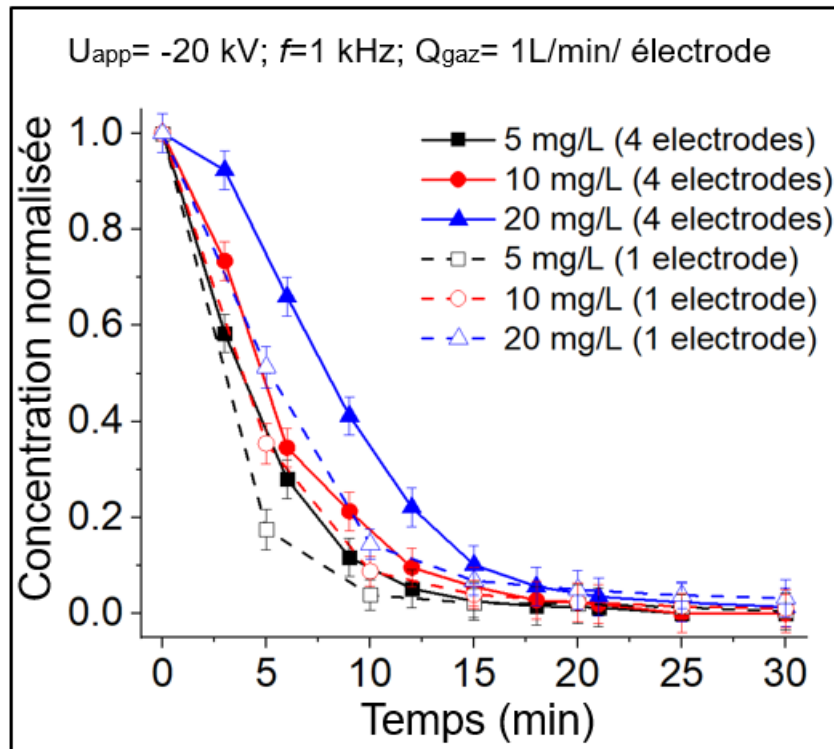


FIGURE 5.13 – Evolution de la concentration normalisée de la solution de BM en fonction du temps de traitement par plasma à différentes concentrations initiales (5, 10 et 20 mg/L) en utilisant de l'O₂ à un débit de gaz de 4 L/min; les données obtenues dans une configuration d'électrode (1 L/min) sont ajoutées à la figure.

5.3.2.3 Effet de la conductivité initiale de la solution

La figure 5.14 présente l'évolution de la concentration normalisée d'une solution de BM (concentration initiale de 10 mg/L) à différentes conductivités électriques, à savoir 5, 50, 100 et 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Dans cette configuration, l'O₂ pur est utilisé à un débit de 4 L/min. Les résultats mettent en évidence que l'augmentation de la conductivité électrique de la solution entraîne une nette diminution du taux de dégradation du BM. Comparativement à la configuration à une électrode, cette réduction d'efficacité est encore plus marquée dans la configuration à quatre électrodes. Nous estimons que cette diminution de l'efficacité de dégradation est due au partage du courant de décharge (ou de la puissance) entre quatre électrodes au lieu d'une seule. Cette répartition rend l'apparition de la décharge très sensible à la conductivité électrique de la solution, entraînant ainsi une réduction significative de la probabilité d'apparition de la décharge avec une conductivité plus élevée et un temps de traitement plus long.

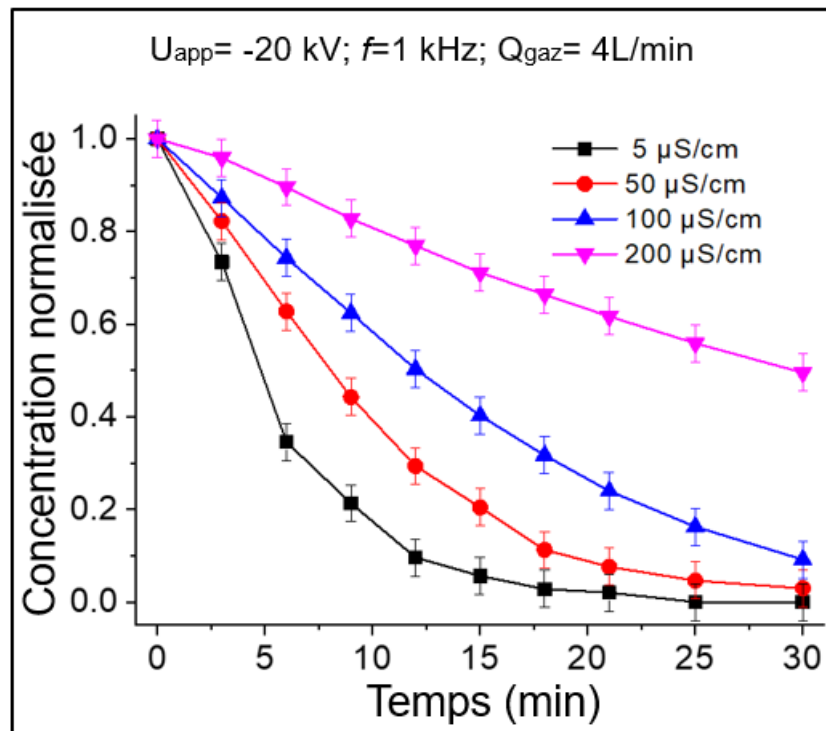


FIGURE 5.14 – Evolution de la concentration normalisée de la solution de BM (concentration initiale 10 mg/L) en fonction de temps de traitement par plasma à différentes conductivités électriques (5, 50, 100 et 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Le traitement est effectué avec O_2 à 4 L/min.

5.3.2.4 Cinétique de dégradation de BM

Dans la configuration à quatre électrodes, le coefficient de corrélation (R^2) varie de 0,98 à 0,99, ce qui confirme également que la dégradation du BM suit une cinétique de premier ordre. Le Tableau 5.2 et la Figure A.5 présentent la variation de la constante cinétique en fonction des différentes conditions opératoires. Les résultats indiquent que la cinétique de dégradation du BM ne varie pas considérablement avec l'augmentation de l'échelle. En effet, pour l'eau déionisée, la constante cinétique la plus faible ($0,077 \text{ min}^{-1}$) est observée lorsque l'Ar est utilisé. Cette valeur augmente pour atteindre $0,22 \text{ min}^{-1}$ lorsque l' O_2 est utilisé à la place de l'Ar. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues dans la configuration à une électrode (voir Tableau 5.1). Intéressant à noter, malgré les résultats montrant la faible performance de la configuration à quatre électrodes à une concentration de 20 mg/L (voir Figure 5.13), l'étude cinétique montre que la diminution de la vitesse de réaction (k) est similaire à celle obtenue dans la configuration à une électrode. Dans la configuration à quatre électrodes, la constante cinétique diminue d'un facteur de 1,5 (de $0,22$ à $0,146 \text{ min}^{-1}$) lorsque la concentration varie de 5 à 20 mg/L, une variation identique à celle estimée dans le cas d'une cellule à une électrode ($1,56$ - $1,7$). À ce stade, nous pensons que dans le cas de l'eau déionisée, le passage à l'échelle pilote et industrielle n'influence pas la cinétique de la dégradation du BM. Cependant, à des conductivités électriques élevées de la solution ($200 \mu\text{S}/\text{cm}$), la constante cinétique diminue de 10 fois (de $0,22$ à $0,023 \text{ min}^{-1}$), tandis que dans la configuration à une électrode, la même variation de conductivité

électrique induit seulement une diminution de la constante cinétique de moitié.

TABLEAU 5.2 – La constante cinétique de premier ordre (k) de dégradation du BM et le coefficient de corrélation (R^2) sous différentes conditions expérimentales (cas d'une cellule a Quatre électrodes)

Cas	gaz utilisé	C_0 (mg/L)	σ (μ S/cm)	R^2	K (min^{-1})
a	Ar	10	5	0,98	0,077
b	O ₂	10	5	0,99	0,19
c	O ₂	5	5	0,99	0,22
d	O ₂	20	5	0,98	0,146
e	O ₂	10	200	0,99	0,023

Les résultats obtenus avec la configuration à quatre électrodes ont été surprenants. En ce qui concerne le taux de production de H_2O_2 , une réduction d'un facteur d'environ 1,6 à 2,0, en fonction de la composition du gaz, a été observée. Cette diminution peut être attribuée à une densité de courant et de puissance plus faible due au nombre accru d'électrodes. À une faible concentration initiale de BM et à une faible conductivité électrique, les performances des deux configurations pour la dégradation du BM étaient comparables, ce qui suggère la possibilité de passage à l'échelle pilote et industrielle. Cependant, à des valeurs élevées de conductivité électrique et de concentration initiale de BM, le réacteur à quatre électrodes devient moins efficace que celui à une électrode. Ces résultats revêtent une grande importance car ils mettent en lumière un défi complexe auquel est confrontée l'utilisation du plasma à grande échelle. En effet, la sensibilité du réacteur à certains paramètres (comme la concentration initiale du polluant, les propriétés de la solution, la puissance d'entrée, etc.) nécessite une attention particulière lors de la conception de réacteurs à grande échelle.

5.4 L'efficacité énergétique

Le rendement énergétique ($Y_{50\%}$) est utilisé comme métrique pour évaluer et comparer les performances des deux configurations étudiées (mono et multi-électrodes), comme expliqué dans la section 4.7 du chapitre 4. Le $Y_{50\%}$ tient compte de plusieurs paramètres, ce qui en fait un outil approprié pour cette étude.

Le Tableau 5.3 présente les valeurs de $Y_{50\%}$ dans différentes conditions opérationnelles pour les configurations à une et quatre électrodes. Pour évaluer précisément la puissance consommée, deux méthodes ont été adoptées. La première consiste à calculer la puissance à partir des signaux électriques de tension et de courant (équation 5.7) (Malik, 2010). Bien que ces signaux varient selon les conditions expérimentales, une valeur moyenne d'environ 20 W a été estimée. Ensuite, la puissance totale consommée par l'ensemble du dispositif expérimental a été mesurée en

ajoutant un moniteur à la prise à laquelle l'équipement était connecté, ce qui a donné une puissance totale de 181 W. Les valeurs de $Y_{50\%}$ pour les deux puissances sont ajoutées au tableau.

Il est intéressant de noter que si l'on considère uniquement la puissance dissipée par la décharge, le rendement est environ 10 fois supérieur à celui obtenu lorsque la consommation totale d'énergie est prise en compte. Le $Y_{50\%}$ le plus élevé est obtenu pour la configuration à une électrode dans le cas d'une concentration de BM de 20 mg/L à faible conductivité électrique avec 70% d' O_2 . En tenant compte de la puissance totale, le $Y_{50\%}$ est d'environ 133 mg/kWh, tandis qu'en considérant uniquement la puissance de décharge, le $Y_{50\%}$ est de 1263 mg/kWh.

$$P = E_p \times f = \int U(t).I(t).dt \times f \quad (5.7)$$

Avec E_p : est l'énergie par impulsion; f : la fréquence; I : le courant (A) et U : la tension (V).

TABLEAU 5.3 – Résumé du $Y_{50\%}$ déterminé dans les configurations à une et quatre électrodes pour différentes conditions opératoires.

Configuration utilisée	Composition du gaz	C_O (mg/L)	σ (μ S/cm)	$t_{50\%}$ (min)	$Y_{50\%} \pm \Delta Y_{50\%}$ (mg/kWh)	
					181 W	20 W
Mono- électrode Débit=1 L/min	100%Ar + 0% O_2	10	5	12,5	27 ± 1	252 ± 1
	30%Ar + 70% O_2	10	5	4,5	74 ± 3	701 ± 3
		5	5	3	55 ± 3	526 ± 3
	20	5	5	5	133 ± 4	1263 ± 4
		5	5	6	28 ± 2	263 ± 2
	100%Ar + 0% O_2	5	200	9	18 ± 1	175 ± 1
		5	5	4	41 ± 3	394 ± 3
	70%Ar + 30% O_2	5	200	7,5	22 ± 1	210 ± 1
5		5	5	41 ± 2	394 ± 2	
Multit- électrode Débit=4 L/min	100%Ar + 0% O_2	10	5	12	41 ± 2	394 ± 2
	0%Ar + 100% O_2	10	5	5	99 ± 4	947 ± 4
		5	5	4	62 ± 4	592 ± 4
		20	5	8	124 ± 4	1184 ± 4
		10	200	30	17 ± 1	157 ± 1

Le tableau 5.3 révèle que lorsque la puissance totale est considérée, le $Y_{50\%}$ dans la configuration à une électrode varie de 18 à 133 mg/kWh, avec le rendement le plus élevé observé à 70% d' O_2 pour une concentration initiale de 20 mg/L dans de l'eau déionisée. En revanche, dans la configuration à quatre électrodes, les valeurs de $Y_{50\%}$ (41 et 99 mg/kWh en Ar et O_2 , respectivement) sont relativement plus élevées que celles de la configuration à une électrode (27 et 74 mg/kWh en Ar et

O_2 , respectivement). Cette différence de performance peut s'expliquer par le fait que la configuration à quatre électrodes offre davantage de zones de décharge (4 zones de décharge), ce qui améliore l'interface plasma-liquide et favorise un transfert plus efficace des espèces réactives de la zone de décharge vers la solution.

Pour différentes concentrations initiales de BM, soit 5, 10 et 20 mg/L, l'utilisation de gaz O_2 a montré des performances relativement meilleures dans la configuration à quatre électrodes comparée à celle à une électrode. À 5 et 10 mg/L, le $Y_{50\%}$ dans la configuration à quatre électrodes était de 62 et 99 mg/kWh respectivement, contre 55 et 74 mg/kWh dans la configuration à une électrode. Cependant, à 20 mg/L, le $Y_{50\%}$ dans la configuration à une électrode était légèrement supérieur (133 mg/kWh contre 124 mg/kWh). Ces résultats suggèrent qu'à faible concentration de BM (<10 mg/L), l'échelle de traitement à quatre électrodes est plus efficace, mais pour des concentrations plus élevées, la configuration à une électrode l'emporte.

En ce qui concerne la conductivité électrique de la solution, son augmentation entraîne une réduction de l'efficacité énergétique dans les deux configurations. À une conductivité de 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$, le $Y_{50\%}$ dans la configuration à quatre électrodes (99 mg/kWh) était significativement plus élevé que dans la configuration à une électrode (28 et 41 mg/kWh à 0% et 30% d' O_2 , respectivement). Cependant, à 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$, le $Y_{50\%}$ dans la configuration à quatre électrodes a chuté considérablement pour atteindre 17 mg/kWh, se rapprochant de celui trouvé dans la configuration à une électrode à la même conductivité électrique (18 et 22 mg/kWh à 0% et 30% d' O_2 , respectivement).

En comparant nos résultats avec ceux de la littérature (Tableau 5.4), où la plupart des réacteurs utilisés pour dégrader le BM ont rapporté un $Y_{50\%}$ entre ~ 37 et 1500 mg/kWh (Malik et al., 2002; Ishijima et al., 2007; Maehara et al., 2008; Stará et al., 2009; Ikoma et al., 2009; García et al., 2017; Hamdan et al., 2018; Diamond et al., 2019; Krosuri et al., 2021), nous observons que nos valeurs (157 à 1263 mg/kWh) sont comparables. Cependant, il est à noter que ces valeurs sont déterminées à partir de la puissance consommée par la décharge, ce qui rend la comparaison pertinente avec notre approche adoptée ici pour évaluer le $Y_{50\%}$.

À la lumière des résultats obtenus, il semble peu probable de concevoir un seul réacteur capable d'éliminer efficacement différents types de polluants présents dans des eaux variées. Notre vision de l'avenir de la technologie plasma dans le domaine de la dépollution de l'eau repose plutôt sur l'optimisation spécifique de chaque réacteur pour cibler un polluant particulier présent dans l'eau.

TABLEAU 5.4 – Le rendement énergétique à 50% de l'élimination du BM ($Y_{50\%}$) rapporté dans la littérature.

Références	C_0 (mg/L)	Type de réacteur	$Y_{50\%}$ (g/kWh)
Ce travail	20	Décharge impulsionnelle dans l'eau dans les bulles de Ar/O_2	1,263
(Malik et al., 2002)	13	Décharge Couronne impulsionnelle dans l'eau	0,064
(Malik et al., 2002)	13,25	Décharge Couronne impulsionnelle dans l'eau avec injection d' O_2	0,341
(Ishijima et al., 2007)	10	Décharge micro onde dans l'eau avec injection de gaz	0,155
(Maehara et al., 2008)	5	Décharge Radio fréquence dans l'eau	0,037
(Stará et al., 2009)	12	décharge diaphragma DC	0,042
(Ikoma et al., 2009)	15	Décharge Couronne impulsionnelle dans l' O_2 en contact avec l'eau	1,5
(García et al., 2017)	5	Jet de plasma a micro onde en contact avec l'eau	0,296
(Hamdan et al., 2018)	50	Jet de plasma a micro onde immergé	0,3
(Diamond et al., 2019)	10	Plasma d'air alimenté en AC en contact avec l'eau	1,01
(Krosuri et al., 2021)	20	Décharge Plasma Electro-Hydraulique	0,27

5.5 Etude comparative

Dans le domaine du traitement des eaux par plasma, de nombreux types de réacteurs ont été proposés, démontrant la viabilité de cette technologie pour dégrader divers polluants. Cependant, peu d'études ont comparé les performances de ces réacteurs, une démarche cruciale compte tenu de la diversité des configurations de plasma disponibles. Une étude notable réalisée par Malik (2010) a comparé la performance de 27 types de réacteurs pour mettre en évidence les configurations les plus efficaces pour le traitement. Cette étude a utilisé le rendement énergétique à 50% ($Y_{50\%}$) pour évaluer les performances. Bien que les résultats obtenus par Malik (2010) soient intéressants, la comparaison entre les réacteurs à plasma nécessite une prise en compte plus large de plusieurs paramètres. Dans ce contexte, nous entreprenons une étude comparative entre deux réacteurs explorés dans cette thèse : le JPMO et la décharge impulsionnelle.

La Figure 5.15 présente l'évolution de la concentration normalisée de la solution de BM (5 mg/L) en fonction du temps de traitement par plasma pour les deux configurations. Les résultats révèlent une dégradation considérablement plus efficace du BM dans la décharge impulsionnelle. Cette observation peut être expliquée par

deux raisons principales. Tout d'abord, la production d'espèces réactives d'oxygène est plus efficace dans le cas de la décharge impulsionnelle. En effet, après 30 minutes de traitement, la production de H_2O_2 dans la décharge impulsionnelle est de 54 et 36 mg/L dans l' O_2 et l' Ar , respectivement, tandis que dans le JPMO, elle se situe seulement à 20 mg/L. Deuxièmement, dans la décharge impulsionnelle, le plasma est généré dans les bulles de gaz présentes dans le liquide, ce qui favorise un transfert plus efficace des espèces réactives par rapport au JPMO.

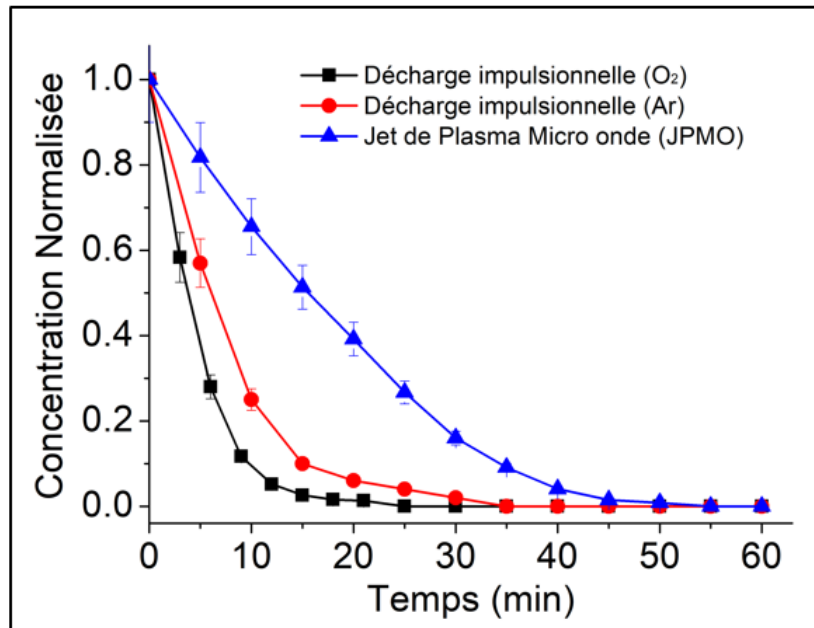


FIGURE 5.15 – Comparaison de la dégradation de BM dans la décharge impulsionnelle (Ar et O_2) et dans le JPMO.

Le rendement énergétique ($Y_{50\%}$) (voir Tableau 5.5) souligne une fois de plus la nette supériorité de la décharge impulsionnelle par rapport au JPMO : la décharge impulsionnelle se révèle environ 3 fois plus efficace que le JPMO lors de l'utilisation d' Ar , tandis que dans le cas de l' O_2 , cette efficacité est multipliée par environ 6. La performance énergétique relativement faible du JPMO peut être attribuée au fait qu'une grande partie de l'énergie est dissipée pour chauffer l'environnement, où la température du gaz de plasma peut atteindre plusieurs milliers de Kelvin (Hamdan et al., 2018). En revanche, la décharge impulsionnelle fonctionne dans des conditions plus optimales : la brève durée de la tension de l'impulsion signifie que seuls les électrons acquièrent une énergie élevée pour ioniser le gaz, tandis que les ions plus lourds restent près de la température ambiante (Malik, 2010). Ainsi, la décharge impulsionnelle garantit une faible dissipation d'énergie.

TABLEAU 5.5 – Tableau comparatif de rendement énergétique de JPMO et la décharge impulsionnelle.

Configuration	Gaz	$t_{50\%}$ (min)	$Y_{50\%}$ (mg/kWh)
JPMO	Ar	15	10
Décharge impulsionnelle	Ar	6	28
	O ₂	4	62

Malgré la supériorité démontrée par la décharge impulsionnelle, le JPMO présente également certains avantages indéniables. En effet, le JPMO a démontré une stabilité remarquable dans la dégradation du BM, même lorsque la conductivité électrique varie considérablement. Dans le JPMO, la baisse de performance est estimée à environ 44% (passant de 10 à 5,6 mg/kWh) lorsque la conductivité a été augmentée de 10 000 fois (de 5 à 50 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$). En revanche, dans la décharge impulsionnelle, l'efficacité énergétique diminue de $\sim 34\text{-}46\%$ dans la configuration à une électrode et de 87% dans la configuration multi-électrodes lorsque la conductivité est augmentée seulement de 40 fois (de 5 à 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$). De plus, dans le JPMO, la diminution du rendement n'est pas causée par l'augmentation de la conductivité, mais plutôt par la présence de Cl^- (provenant de KCl), qui ont un effet inhibiteur sur les radicaux OH . En revanche, dans la décharge impulsionnelle, le rendement diminue en raison de la présence d'espèces ioniques en général. [Shih et Locke \(2011\)](#) ont démontré que l'augmentation de la conductivité de la solution réduit la longueur des canaux de plasma en raison d'une dissipation plus rapide du courant dans le liquide. Ainsi, une conductivité élevée de la solution empêche la formation du plasma et diminue le contact plasma-liquide, ce qui réduit à son tour la formation des espèces réactives.

À ce stade, on peut conclure que la décharge impulsionnelle montre une meilleure performance en termes de dégradation et de rendement énergétique par rapport au JPMO. Cependant, ce dernier semble être une excellente alternative pour les solutions hautement conductrices, contrairement à la décharge impulsionnelle qui perd rapidement en efficacité face à de petites variations de conductivité.

5.6 Conclusion

Ce chapitre explore la dégradation du BM en utilisant une décharge impulsionnelle dans les bulles de gaz présentes dans l'eau. Les caractéristiques électriques et optiques de la décharge restent stables dans l'Ar, même lorsque du BM est introduit dans l'eau. Toutefois, l'introduction d'une concentration élevée d'O₂ (70%) dans le mélange gazeux Ar-O₂ entraîne une légère variation des caractéristiques électriques au fil du temps, due à l'incorporation progressive d'espèces ioniques dans la solution.

L'évaluation de la dégradation du BM a été réalisée à l'aide de configurations à une et quatre électrodes. Dans la configuration à une électrode, l'efficacité de dégradation augmente avec l'ajout d' O_2 au gaz Ar , atteignant un plateau lorsque le % O_2 dépasse 70%. L'effet de la conductivité électrique de l'eau (jusqu'à 200 S/cm) a été évalué, révélant une diminution de l'efficacité de dégradation à des conductivités élevées.

Concernant la configuration à quatre électrodes, les résultats montrent que les caractéristiques électriques et optiques se comportent de manière similaire à celles de la configuration à une électrode. Cependant, le taux de production de H_2O_2 est réduit d'environ un facteur de 2 et 1.6 dans l' Ar et l' O_2 , respectivement. Par ailleurs, à faible concentration de BM et faible conductivité électrique, la performance de la configuration à quatre électrodes est supérieure, tandis qu'à concentration élevée de BM, la configuration à une électrode semble plus performante. De plus, la performance de la configuration à quatre électrodes diminue considérablement avec l'augmentation de la conductivité de la solution, ce qui souligne la grande sensibilité de la décharge à la conductivité dans cette configuration.

En conclusion, la comparaison entre le JPMO et la décharge impulsionnelle révèle que cette dernière est nettement plus efficace. Cependant, en présence de conductivités de solution élevées, le JPMO semble être plus efficace.

Conclusion générale et perspectives

La présence croissante de polluants émergents dans l'environnement suscite une préoccupation mondiale, non seulement en raison des risques potentiels qu'ils posent pour la biodiversité, mais également en raison de leur difficulté à être détectés. Ainsi, l'élimination de ces contaminants avant leur dispersion est devenue une priorité cruciale. Pour répondre à ce défi, diverses recherches ont proposé l'utilisation de procédés d'oxydation avancés (POAs) comme une solution efficace pour le traitement des eaux usées contenant ces polluants émergents. Dans le cadre de cette thèse, nous avons examiné de près une méthode spécifique de POAs, à savoir le traitement des eaux par plasma.

Cette thèse se concentre sur l'analyse de la décomposition d'un polluant émergent, le colorant Bleu de Méthylène, en utilisant une approche expérimentale impliquant une décharge électrique en contact avec un milieu diphasique, gaz-liquide. Pour atteindre nos objectifs, nous avons exploré l'utilisation de deux types de plasma : d'une part, le jet de plasma micro-onde à l'argon, et d'autre part, la décharge impulsionnelle dans les bulles de gaz immergées dans le liquide.

Dans la configuration du JPMO, l'introduction d'une cellule fermée a considérablement amélioré l'efficacité du traitement, presque doublant son rendement. Cette amélioration découle d'une optimisation de la réaction entre la vapeur d'eau et le plasma, favorisant ainsi la génération accrue de radicaux OH , essentiels à la dégradation du colorant. Ces radicaux OH sont produits par la réaction des molécules d'eau avec les électrons, ainsi qu'avec les espèces d'argon (excitées et métastables) et les espèces d'azote excitées. Les expériences menées avec l'ajout de méthanol dans la solution de BM ont confirmé que ces radicaux OH sont responsables de la dégradation d'environ 95% du colorant. Cependant, une concentration excessive de radicaux OH due à l'introduction d'oxygène peut entraîner une diminution de l'efficacité du traitement. En effet, lorsque la concentration de radicaux OH dans la solution est très élevée, leur disparition est accélérée par leur recombinaison pour former du H_2O_2 . Ce dernier peut agir comme un inhibiteur des radicaux OH en formant du HO_2 , qui à son tour consomme les radicaux OH pour produire de l'eau et de l'oxygène. Ces mécanismes entraînent une diminution de la concentration de radicaux OH dans la solution, expliquant ainsi la baisse d'efficacité dans la dégradation du BM.

Dans cette étude, nous avons examiné l'impact de la conductivité électrique de la solution sur l'efficacité du JPMO dans la dégradation du BM. Pour ce faire, nous avons utilisé du KCl pour créer des solutions présentant différentes conductivités électriques, allant de 5 à 50 000 $\mu S/cm$. Nos résultats ont révélé une diminution du taux de dégradation du BM avec l'augmentation de la conductivité électrique. Cependant, cette baisse d'efficacité de traitement est relativement mineure par rapport à ce qui a été observé dans d'autres études antérieures. De plus, nous avons constaté que cette diminution de l'efficacité dans la configuration JPMO n'est pas directement

attribuable à la conductivité électrique elle-même, mais plutôt à la présence d'ions Cl^- (issus de la décomposition du KCl), qui agissent comme inhibiteurs des radicaux OH . Dans l'ensemble, le JPMO s'est avéré très efficace pour traiter les solutions à haute conductivité, avec des taux d'élimination du BM dépassant 90%, quelle que soit la conductivité initiale de la solution.

Nous avons également examiné l'impact du pH de la solution sur la dégradation du BM. Pour ce faire, nous avons ajusté le pH en utilisant du NaOH pour des solutions basiques et du HCl pour des solutions acides. Nos résultats ont révélé que le pH n'avait pas d'influence significative sur l'efficacité du traitement. Cependant, nous avons observé une tendance intéressante : contrairement au pH neutre, l'effet de la conductivité électrique sur la dégradation du BM est devenu négligeable dans les solutions basiques et acides. Dans un environnement acide, la stabilité du traitement peut s'expliquer par divers phénomènes chimiques favorisés dans un milieu à faible pH, tels que le potentiel d'oxydation élevé des radicaux OH , la production d'espèces réactives de l'oxygène et la production de $ONOOH$. En revanche, dans un milieu basique, le traitement est stable en raison de l'absence d'ions Cl^- .

Les analyses des spectres d'émissions optiques ont révélé une caractéristique intéressante de JPMO : ses performances restent constantes indépendamment des propriétés de la solution telles que le pH et la conductivité, ainsi que de la durée du traitement. Cette observation est significative car elle suggère que JPMO à l'Ar peut être utilisé pour traiter les eaux dans diverses conditions de pH et de conductivité, sans être limité par le temps. Cependant, malgré cette polyvalence, une évaluation de l'efficacité énergétique a montré que cette configuration présente un rendement relativement faible par rapport à d'autres méthodes, soulignant ainsi la nécessité d'une optimisation ultérieure.

Pour explorer la décharge impulsionnelle dans les bulles de gaz, nous avons adopté deux configurations distinctes : une avec une cellule à une électrode et une autre avec une cellule à quatre électrodes. Dans la configuration à une électrode, nous avons utilisé un mélange gazeux $Ar-O_2$, tandis que dans la configuration multi-électrode, nous avons injecté des gaz purs (Ar ou O_2). Les caractéristiques électriques de la décharge sont similaires dans les deux configurations. Lorsque l'Ar est utilisé, les paramètres de la décharge, tels que la tension de claquage, le pic de courant et le retard de décharge, ne montrent pas de variations significatives avec le temps de traitement. Cependant, l'introduction d'une teneur en O_2 dans l'Ar, notamment 30%, 70% ou 100%, entraîne une augmentation du retard de décharge, du pic de courant et de la tension de claquage. Ces deux derniers paramètres diminuent linéairement avec le temps de traitement. En plus des caractéristiques électriques de la décharge, les spectres d'émission optique présentent un comportement similaire dans les deux configurations, avec une stabilité temporelle au niveau des variations

des raies, indiquant que les propriétés du plasma restent constantes avec le temps de traitement. Malgré ces similitudes entre les deux configurations, la formation des espèces réactives d'oxygène semble plus efficace dans la cellule à une électrode. Par exemple, la production de H_2O_2 dans cette configuration atteint environ 70 et 90 mg/L à 0% et 70% d' O_2 , respectivement. En revanche, dans la cellule à quatre électrodes, la concentration de H_2O_2 atteint environ 54 et 36 mg/L après la même durée de traitement avec de l' O_2 et de l' Ar , respectivement. Cette réduction de la production de H_2O_2 dans la cellule multi-électrode est attribuable à l'augmentation du nombre d'électrodes, ce qui réduit la densité de courant et de puissance aux bornes de ces dernières, entraînant ainsi une production moins importante de radicaux OH .

En ce qui concerne la dégradation du BM dans la cellule à une électrode, nous avons observé une amélioration de son élimination avec l'augmentation de la teneur en O_2 . Cette amélioration est attribuable à la formation d' O_3 ainsi qu'à une concentration plus élevée de radicaux OH , qui jouent un rôle crucial dans le processus de dégradation du BM. Nous avons également étudié l'effet de la concentration initiale de BM. Les résultats ont révélé que la cinétique de dégradation du BM varie en fonction de la teneur en O_2 et de la concentration initiale du polluant. Cette variation est due au taux de production d'espèces réactives d'oxygène par rapport à la quantité de BM présente dans la solution. Cependant, l'étude cinétique a montré que, indépendamment de la composition du gaz ($Ar-O_2$), la vitesse de dégradation du BM diminue selon un facteur similaire ($\sim 1,56-1,7$) lorsque la concentration initiale de BM est augmentée de 5 à 20 mg/L.

L'étude de la dégradation du BM par la décharge impulsionnelle dans la configuration à quatre électrodes a révélé que son rendement est comparable à celui obtenu dans la configuration à une électrode lorsque les valeurs de la concentration initiale de BM et de la conductivité électrique sont faibles. Cela suggère la possibilité de passer à l'échelle pilote et industrielle avec succès dans de telles conditions. Cependant, lorsque ces deux paramètres sont élevés, la configuration multi-électrode devient moins efficace que la cellule à une électrode, mettant en lumière les défis auxquels le processus de passage à l'échelle est confronté.

Finalement, la comparaison entre les deux types de plasma utilisés dans le cadre de cette étude, à savoir le JPMO et la décharge impulsionnelle, a clairement démontré la supériorité de cette dernière en termes d'efficacité de dégradation du BM. Cette prééminence de la décharge impulsionnelle s'explique par sa capacité à générer une concentration plus élevée d'espèces réactives, ainsi que par son efficacité de transfert de masse accrue dans cette configuration. En revanche, le JPMO présente un avantage significatif en ce qu'il est capable de traiter efficacement les solutions présentant une conductivité électrique considérablement élevée. À l'inverse, la décharge impulsionnelle perd rapidement en efficacité face à de légères variations de la conductivité

électrique de la solution.

En ce qui concerne les perspectives liées à ce travail, nous suggérons pour le JPMO :

Mener une étude sur l'effet de la conductivité sur le processus de traitement en utilisant un électrolyte différent de KCl et HCl (pour éviter la présence d'ions Cl^-) et comparer les résultats obtenus avec ceux actuels. Cette étape pourrait mettre en lumière la stabilité de cette configuration face aux variations de la conductivité de la solution.

Procéder à une optimisation du réacteur. Cela pourrait être réalisé en ajustant certains paramètres tels que la puissance, la composition du gaz, le débit de gaz, la distance entre le plasma et la surface de l'eau, ainsi que l'humidité de l'air en contact avec le jet de plasma. Nous suggérons également d'étudier la performance de cette configuration à une plus grande échelle.

Étant donné que ce réacteur produit des concentrations faibles d'espèces réactives, il serait intéressant d'investir dans l'optimisation de son rendement lorsque la concentration initiale des polluants est élevée.

En ce qui concerne la décharge impulsionnelle dans les bulles de gaz, nous suggérons :

Optimiser le mélange gazeux ($Ar-O_2$) en tenant compte d'autres paramètres pour obtenir une dégradation maximale avec une consommation d'énergie réduite.

Étant donné que les résultats de la configuration à quatre électrodes indiquent la possibilité de passage à l'échelle pilote et industrielle, il serait intéressant de tester cette configuration à une plus grande échelle et d'estimer le coût du traitement.

Examiner l'effet du nombre d'électrodes et de leur espacement sur le rendement du traitement.

Les décharges impliquent souvent une érosion des électrodes et donc des nanoparticules qui sont présentes dans l'eau. Il sera alors possible de choisir finement la nature des électrodes afin de produire des nanomatériaux ayant des propriétés photocatalytiques. Dans ce cas, il devient possible d'augmenter l'efficacité du système en couplant plasma et photocatalyse.

Références

- Abdel-Fattah, E. (2019). Atmospheric pressure helium plasma jet and its applications to methylene blue degradation. *Journal of Electrostatics*, 101, 103360.
- Abou-Ghazala, A., Katsuki, S., Schoenbach, K. H., Dobbs, F., & Moreira, K. (2002). Bacterial decontamination of water by means of pulsed-corona discharges. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 30(4), 1449–1453.
- Agilent Technologies. (Accédé 2024). *Cary 5000 uv-vis-nir systems*. Consulté sur <https://www.agilent.com/en/product/molecular-spectroscopy/uv-vis-uv-vis-nir-spectroscopy/uv-vis-uv-vis-nir-systems/cary-5000-uv-vis-nir>
- Ajo, P., Preis, S., Vornamo, T., Mänttari, M., Kallioinen, M., & Louhi-Kultanen, M. (2018). Hospital wastewater treatment with pilot-scale pulsed corona discharge for removal of pharmaceutical residues. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 1569–1577.
- Al Momani, F. (2007). Degradation of cyanobacteria anatoxin-a by advanced oxidation processes. *Separation and Purification Technology*, 57(1), 85–93.
- Alnaizy, R., & Akgerman, A. (2000). Advanced oxidation of phenolic compounds. *Advances in environmental research*, 4(3), 233–244.
- Aloui, N., Belgacem, I., & Hamdan, A. (2024). Degradation of methylene blue by using an argon microwave plasma jet in humid environment. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 1–19.
- Aloui, N., Pregent, J., Gouze, C., Belgacem, I., & Hamdan, A. (2024). Degradation of methylene blue by pulsed nanosecond discharge in water with ar-o2 gaseous bubbles. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 1–19.
- Amamou, H. (2002). *Forte et faible auto-absorption dans les plasmas créés par laser : correction des paramètres des raies et des probabilités de transitions* (Thèse de doctorat publiée en ligne). Université du Sud Toulon-Var (USTV).
- Amaro-Gahete, J., Romero-Salguero, F. J., & Garcia, M. C. (2024). Modified surfatron device to improve microwave-plasma-assisted generation of rons and methylene blue degradation in water. *Chemosphere*, 349, 140820.
- Anjaneyulu, Y., Sreedhara Chary, N., & Samuel Suman Raj, D. (2005). Decolourization of industrial effluents—available methods and emerging technologies—a review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 4, 245–273.
- Anpilov, A., Barkhudarov, E., Bark, Y. B., Zadiraka, Y. V., Christofi, M., Kozlov, Y. N., ... others (2001). Electric discharge in water as a source of uv radiation, ozone and hydrogen peroxide. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 34(6), 993.

- Arman, N. Z., Salmiati, S., Aris, A., Salim, M. R., Nazifa, T. H., Muhamad, M. S., & Marpongahtun, M. (2021). A review on emerging pollutants in the water environment : Existences, health effects and treatment processes. *Water*, 13(22), 3258.
- Asad, S. S. (2009). *Torche plasma micro-onde à la pression atmosphérique : application au dépôt de couches minces d'oxyde de silicium* (Thèse de doctorat publiée en ligne). Limoges.
- Ashenhurst, J. (2016). *Introduction to uv-vis spectroscopy*. Consulté sur <https://www.masterorganicchemistry.com/2016/09/16/introduction-to-uv-vis-spectroscopy/>
- Audier, P. (2012). *Etude d'une décharge à barrière diélectrique surfacique. application au contrôle d'écoulement autour d'un profil d'aile de type naca 0012* (Thèse de doctorat publiée en ligne). Université d'Orléans.
- Awad, H., & Galwa, N. A. (2005). Electrochemical degradation of acid blue and basic brown dyes on pb/pbo2 electrode in the presence of different conductive electrolyte and effect of various operating factors. *Chemosphere*, 61(9), 1327–1335.
- Aziz, K. H. H., Mahyar, A., Miessner, H., Mueller, S., Kalass, D., Moeller, D., ... Rashid, M. A. M. (2018). Application of a planar falling film reactor for decomposition and mineralization of methylene blue in the aqueous media via ozonation, fenton, photocatalysis and non-thermal plasma : A comparative study. *Process Safety and Environmental Protection*, 113, 319–329.
- Babaeva, N. Y., Naidis, G., Tereshonok, D., Son, E., Vasiliev, M., Petrov, O., & Fortov, V. (2018). Production of active species in an argon microwave plasma torch. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 51(46), 464004.
- Bahouh, H. (2014). *Modèle fluide d'une décharge plasma radiofréquence* (Thèse de doctorat publiée en ligne). Thèse Université Constantine 1 Faculté Des Sciences De La Technologie
- Balarak, D., Bazzi, M., Shehu, Z., & Chandrika, K. (2020). Application of surfactant-modified bentonite for methylene blue adsorption from aqueous solution. *Oriental Journal of Chemistry*, 36(2), 293.
- Barkhudarov, E., Kossyi, I., Kozlov, Y. N., Temchin, S., Taktakishvili, M., & Christofi, N. (2013). Multispark discharge in water as a method of environmental sustainability problems solution. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2013.
- Baroch, P., Anita, V., Saito, N., & Takai, O. (2008). Bipolar pulsed electrical discharge for decomposition of organic compounds in water. *Journal of Electrostatics*, 66(5-6), 294–299.
- Baroch, P., Takeda, T., Oda, M., Saito, N., & Takai, O. (2006). Degradation of bacteria using pulse plasma discharge in liquid medium. In *Conference record of the 2006 twenty-seventh international power modulator symposium* (pp. 482–485).
- Bauman, M., Lobnik, A., & Hribernik, A. (2011). Decolorization and modeling of synthetic wastewater using o3 and h2o2/o3 processes. *Ozone : science & engineering*, 33(1), 23–30.
- Bejan, D., Malcolm, J. D., Morrison, L., & Bunce, N. J. (2009). Mechanistic investigation

- of the conductive ceramic ebonex® as an anode material. *Electrochimica Acta*, 54(23), 5548–5556.
- Bell, K. Y., Wells, M. J., Traexler, K. A., Pellegrin, M.-L., Morse, A., & Bandy, J. (2011). Emerging pollutants. *Water Environment Research*, 83(10), 1906–1984.
- Belouad, K. L., et al. (2023). *Traitement des eaux contaminées en antibiotiques par les procédés d'oxydation avancée* (Thèse de doctorat publiée en ligne). Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou.
- Beloucif, F. (2017). *Analyse et prédiction des seuils d'apparition des décharges couronnées dans les gaz isolants en haute tension* (Thèse de doctorat publiée en ligne). Université 8 mai 1945 Guelma.
- Beltran, F. J., Ovejero, G., & Rivas, J. (1996). Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. 3. uv radiation combined with hydrogen peroxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(3), 883–890.
- Benetoli, L. O. d. B., Cadorin, B. M., Postiglione, C. d. S., Souza, I. G. d., & Debacher, N. A. (2011). Effect of temperature on methylene blue decolorization in aqueous medium in electrical discharge plasma reactor. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22, 1669–1678.
- Benstaali, B., Moussa, D., Addou, A., & Brisset, J.-L. (1998). Plasma treatment of aqueous solutes : some chemical properties of a gliding arc in humid air. *The European Physical Journal-Applied Physics*, 4(2), 171–179.
- Benyoucef, D. (2011). *Modélisation particulière et multidimensionnelle des décharges hors équilibre à basse pression excitées par champs électromagnétiques* (Thèse de doctorat publiée en ligne). Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.
- Bittencourt, J. A. (2013). *Fundamentals of plasma physics*. Springer Science & Business Media.
- Bobkova, E. S., Krasnov, D. S., Sungurova, A. V., Rybkin, V. V., & Choi, H.-S. (2016). Phenol decomposition in water cathode of dc atmospheric pressure discharge in air. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33, 1620–1628.
- Bojovschi, A., Rowe, W., & Wong, K. L. (2011). The influence of hanging water droplets on discharge activity, application to high voltage insulators. *Applied Physics Letters*, 98(9).
- Bonizzoni, G., & Vassallo, E. (2002). Plasma physics and technology ; industrial applications. *Vacuum*, 64(3-4), 327–336.
- Boudissa, R., Belhoul, T., Haim, K. D., & Kornhuber, S. (2017). Effect of inclination angle of hydrophobic silicone insulation covered by water drops on its dc performance. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 24(5), 2890–2900.
- Bouherine, K., & Tibbouche, A. R. (2018). *Modélisation et simulation des phénomènes magnétohydrodynamique et thermique d'un plasma micro-onde* (Thèse de doctorat publiée en ligne). Université de Mohammed Seddik Benyahia-Jijel.
- Boukadoum, R. (2018). *Étude des décharges partielles et de leur transition à l'arc dans la connectique aéronautique du futur* (Thèse de doctorat publiée en ligne). Université Paris Saclay (COMUE).

- Bourbeau, N., Soussan, L., & Hamdan, A. (2022). Degradation of methylene blue by pulsed nanosecond discharge in ar, o₂, and n₂ gaseous bubbles in water : evaluation of direct and postprocessing modes. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 40(5).
- Bracamontes-Ruelas, A. R., Ordaz-Díaz, L. A., Bailón-Salas, A. M., Ríos-Saucedo, J. C., Reyes-Vidal, Y., & Reynoso-Cuevas, L. (2022). Emerging pollutants in wastewater, advanced oxidation processes as an alternative treatment and perspectives. *Processes*, 10(5), 1041.
- Brisset, J.-L., Benstaali, B., Moussa, D., Fanmoe, J., & Njoyim-Tamungang, E. (2011). Acidity control of plasma-chemical oxidation : applications to dye removal, urban waste abatement and microbial inactivation. *Plasma Sources Science and Technology*, 20(3), 034021.
- Bruggeman, P., & Leys, C. (2009). Non-thermal plasmas in and in contact with liquids. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 42(5), 053001.
- Bruggeman, P., & Schram, D. C. (2010). On oh production in water containing atmospheric pressure plasmas. *Plasma Sources Science and Technology*, 19(4).
- Bruggeman, P. J., Kushner, M. J., Locke, B. R., Gardeniers, J. G., Graham, W., Graves, D. B., ... others (2016). Plasma-liquid interactions : a review and roadmap. *Plasma sources science and technology*, 25(5), 053002.
- Burlica, R., Kirkpatrick, M. J., Finney, W. C., Clark, R. J., & Locke, B. R. (2004). Organic dye removal from aqueous solution by glidarc discharges. *Journal of Electrostatics*, 62(4), 309–321.
- Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Phillips Helman, W., & Ross, A. B. (1988). Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons. *J. Phys. Chem. Ref. Data;(United States)*, 17(2).
- Calvo-Flores, F. G., Isac-García, J., & Dobado, J. A. (2018). *Emerging pollutants : origin, structure, and properties*. John Wiley & Sons.
- Ceriani, E., Marotta, E., Schiorlin, M., Ren, X., Ceretta, C., Gobbo, R., ... Paradisi, C. (2018). A versatile prototype plasma reactor for water treatment supporting different discharge regimes. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 51(27), 274001.
- Chanikya, P., Nidheesh, P., Babu, D. S., Gopinath, A., & Kumar, M. S. (2021). Treatment of dyeing wastewater by combined sulfate radical based electrochemical advanced oxidation and electrocoagulation processes. *Separation and Purification Technology*, 254, 117570.
- Chaplin, B. P. (2014). Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications. *Environmental Science : Processes & Impacts*, 16(6), 1182–1203.
- Chaudhry, F. N., & Malik, M. (2017). Factors affecting water pollution : a review. *J. Ecosyst. Ecography*, 7(1), 225–231.
- Chebbah, A., et al. (2018). *Contribution à l'étude de la production de l'ozone par décharge à barrière diélectrique surfacique et à électrodes planes. application au traitement des eaux polluées*. (Thèse de doctorat publiée en ligne). Université Djillali Liabes de Sidi-

- Bel-Abbes.
- Chen, F. F., et al. (1984). *Introduction to plasma physics and controlled fusion* (Vol. 1). Springer.
- Chen, Q., Li, J., & Li, Y. (2015). A review of plasma–liquid interactions for nanomaterial synthesis. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 48(42), 424005.
- Chen, Y.-S., Zhang, X.-S., Dai, Y.-C., & Yuan, W.-K. (2004). Pulsed high-voltage discharge plasma for degradation of phenol in aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, 34(1-3), 5–12.
- Cheng, Y.-l., Xie, H.-j., Cao, J.-h., & Cheng, Y.-l. (2021). Effect of naoh on plasma electrolytic oxidation of a356 aluminium alloy in moderately concentrated aluminate electrolyte. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 31(12), 3677–3690.
- Ching, W.-K., Colussi, A., Sun, H., Neelson, K., & Hoffmann, M. (2001). Escherichia coli disinfection by electrohydraulic discharges. *Environmental science & technology*, 35(20), 4139–4144.
- Chu, J.-H., Kang, J.-K., Park, S.-J., & Lee, C.-G. (2020). Application of magnetic biochar derived from food waste in heterogeneous sono-fenton-like process for removal of organic dyes from aqueous solution. *Journal of Water Process Engineering*, 37, 101455.
- Clements, J. S., Sato, M., & Davis, R. H. (1987). Preliminary investigation of prebreak-down phenomena and chemical reactions using a pulsed high-voltage discharge in water. *IEEE Transactions on Industry Applications*(2), 224–235.
- Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S. A., Poullos, I., & Mantzavinos, D. (2008). Advanced oxidation processes for water treatment : advances and trends for r&d. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology : International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 83(6), 769–776.
- Cooper, W. J., Cadavid, E., Nickelsen, M. G., Lin, K., Kurucz, C. N., & Waite, T. D. (1993). Removing thms from drinking water using high-energy electron-beam irradiation. *Journal-American Water Works Association*, 85(9), 106–112.
- Cosandey, C., Bigot, S., Dacharry, M., Gille, E., Laganier, R., & Salvador, P. (2003). Les eaux courantes, géographie et environnement. *Paris : Berlin*.
- Coulibaly, M. L. (2009). *Caractérisation des décharges électriques se propageant aux interfaces gaz/solide–relation entre propriétés des matériaux et dimension fractale* (Thèse de doctorat publiée en ligne). Ecole Centrale de Lyon.
- Crini, G., & Lichtfouse, E. (2019). Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental chemistry letters*, 17, 145–155.
- Cuiping, B., Xianfeng, X., Wenqi, G., Dexin, F., Mo, X., Zhongxue, G., & Nian, X. (2011). Removal of rhodamine b by ozone-based advanced oxidation process. *Desalination*, 278(1-3), 84–90.
- Czapka, T., Mirkowska, A., & Palewicz, M. (2017). Decolorization of methylene blue in aqueous medium using dielectric barrier discharge plasma reactor. *Power*, 2, 7.
- Dang, T. H., Denat, A., Lesaint, O., & Teissedre, G. (2009). Pulsed electrical discharges

- in water for removal of organic pollutants : a comparative study. *The European Physical Journal-Applied Physics*, 47(2), 22818.
- De Brito Benetoli, L. O., Cadornin, B. M., Baldissarelli, V. Z., Geremias, R., de Souza, I. G., & Debacher, N. A. (2012). Pyrite-enhanced methylene blue degradation in non-thermal plasma water treatment reactor. *Journal of hazardous materials*, 237, 55–62.
- Delahaye, F. (2019). *Fibre microstructurée à cœur plasma pour la génération de radiations ultraviolettes* (Thèse de doctorat publiée en ligne). Limoges.
- Deng, J., Shao, Y., Gao, N., Xia, S., Tan, C., Zhou, S., & Hu, X. (2013). Degradation of the antiepileptic drug carbamazepine upon different uv-based advanced oxidation processes in water. *Chemical Engineering Journal*, 222, 150–158.
- Deng, Y., & Zhao, R. (2015). Advanced oxidation processes (aops) in wastewater treatment. *Current Pollution Reports*, 1, 167–176.
- Deo, R. P. (2014). Pharmaceuticals in the surface water of the usa : A review. *Current environmental health Reports*, 1, 113–122.
- Diamond, J., Profili, J., & Hamdan, A. (2019). Characterization of various air plasma discharge modes in contact with water and their effect on the degradation of reactive dyes. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 39, 1483–1498.
- Dindaş, G. B., Çalışkan, Y., Celebi, E. E., Tekbaş, M., Bektaş, N., & Yatmaz, H. C. (2020). Treatment of pharmaceutical wastewater by combination of electrocoagulation, electro-fenton and photocatalytic oxidation processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(3), 103777.
- Dobrin, D., Bradu, C., Magureanu, M., Mandache, N., & Parvulescu, V. (2013). Degradation of diclofenac in water using a pulsed corona discharge. *Chemical engineering journal*, 234, 389–396.
- Dutta, K., Mukhopadhyay, S., Bhattacharjee, S., & Chaudhuri, B. (2001). Chemical oxidation of methylene blue using a fenton-like reaction. *Journal of hazardous materials*, 84(1), 57–71.
- Ealia, S. A. M., & Saravanakumar, M. P. (2017). A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. In *Iop conference series : materials science and engineering* (Vol. 263, p. 032019).
- Elmorsi, T. M., Riyad, Y. M., Mohamed, Z. H., & Abd El Bary, H. M. (2010). Decolorization of mordant red 73 azo dye in water using h₂o₂/uv and photo-fenton treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3), 352–358.
- El Shaer, M., Eldaly, M., Heikal, G., Sharaf, Y., Diab, H., Mobasher, M., & Rousseau, A. (2020). Antibiotics degradation and bacteria inactivation in water by cold atmospheric plasma discharges above and below water surface. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 40, 971–983.
- Emam, E. A. (2012). Effect of ozonation combined with heterogeneous catalysts and ultraviolet radiation on recycling of gas-station wastewater. *Egyptian Journal of Petroleum*, 21(1), 55–60.
- Estifae, P., Su, X., Yannam, S., Rogers, S., & Thagard, S. M. (2019). Mechanism of e. coli

- inactivation by direct-in-liquid electrical discharge plasma in low conductivity solutions. *Scientific reports*, 9(1), 2326.
- Even-Ezra, I., Mizrahi, A., Gerrity, D., Snyder, S., Salveson, A., & Lahav, O. (2009). Application of a novel plasma-based advanced oxidation process for efficient and cost-effective destruction of refractory organics in tertiary effluents and contaminated groundwater. *Desalination and Water Treatment*, 11(1-3), 236–244.
- Fenton, H. J. H. (1894). Lxxiii.—oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 65, 899–910.
- Fiorentino, A., Cucciniello, R., Di Cesare, A., Fontaneto, D., Prete, P., Rizzo, L., ... Proto, A. (2018). Disinfection of urban wastewater by a new photo-fenton like process using cu-iminodisuccinic acid complex as catalyst at neutral ph. *Water research*, 146, 206–215.
- Foster, J. E. (2017). Plasma-based water purification : Challenges and prospects for the future. *Physics of Plasmas*, 24(5).
- Foster, J. E., & Lai, J. (2016). 2-d bubble test cell for the study of interactions at the plasma–liquid interface. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 44(7), 1127–1136.
- Foster, J. E., Mujovic, S., Groele, J., & Blankson, I. M. (2018). Towards high throughput plasma based water purifiers : Design considerations and the pathway towards practical application. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 51(29), 293001.
- Foster, J. E., Sommers, B. S., Gucker, S. N., Blankson, I. M., & Adamovsky, G. (2012). Perspectives on the interaction of plasmas with liquid water for water purification. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 40(5), 1311–1323.
- Frank-Kamenetskii, D. (2012). *Plasma : the fourth state of matter*. Springer Science & Business Media.
- Fujii, O., Honsali, K., Mizuno, Y., & Naito, K. (2010). Vibration of a water droplet on a polymeric insulating material subjected to ac voltage stress. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 17(2), 566–571.
- Gadonna, K. (2012). *Torche à plasma micro-onde à la pression atmosphérique : transfert thermique* (Thèse de doctorat publiée en ligne). Paris 11.
- Gagol, M., Przyjazny, A., & Boczkaj, G. (2018). Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes based on cavitation—a review. *Chemical Engineering Journal*, 338, 599–627.
- Gan, L., Zhang, S., Poorun, D., Liu, D., Lu, X., He, M., ... Chen, H. (2018). Medical applications of nonthermal atmospheric pressure plasma in dermatology. *JDDG : Journal der Deutschen Dermatologischen Gesellschaft*, 16(1), 7–13.
- Gao, J., Pu, L., Yang, W., Yu, J., & Li, Y. (2004). Oxidative degradation of nitrophenols in aqueous solution induced by plasma with submersed glow discharge electrolysis. *Plasma processes and Polymers*, 1(2), 171–176.
- Gao, N.-y., Deng, Y., & Zhao, D. (2009). Ametryn degradation in the ultraviolet (uv) irradiation/hydrogen peroxide (h₂o₂) treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3), 640–645.
- García, M. C., Mora, M., Esquivel, D., Foster, J. E., Rodero, A., Jiménez-Sanchidrián,

- C., & Romero-Salguero, F. J. (2017). Microwave atmospheric pressure plasma jets for wastewater treatment : degradation of methylene blue as a model dye. *Chemosphere*, 180, 239–246.
- Ghaleb, F. (2013). *Calcul de la courbe de paschen et la tension de claquage pour les décharges à gaz rare* (Thèse de doctorat publiée en ligne). thèse de Doctorat, Université D'Oran.
- Gibbon, P. (2020). Introduction to plasma physics. *arXiv preprint arXiv :2007.04783*.
- Gorbanev, Y., Privat-Maldonado, A., & Bogaerts, A. (2018). *Analysis of short-lived reactive species in plasma–air–water systems : The dos and the do nots*. ACS Publications.
- Grabowski, L., Van Veldhuizen, E., Pemen, A., & Rutgers, W. (2006). Corona above water reactor for systematic study of aqueous phenol degradation. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 26, 3–17.
- Grabowski, L., Van Veldhuizen, E., Pemen, A., & Rutgers, W. (2007). Breakdown of methylene blue and methyl orange by pulsed corona discharge. *Plasma Sources Science and Technology*, 16(2), 226.
- Grymonpre, D. R., Finney, W. C., Clark, R. J., & Locke, B. R. (2004). Hybrid gas-liquid electrical discharge reactors for organic compound degradation. *Industrial & engineering chemistry research*, 43(9), 1975–1989.
- Guelfi, D. R. V., Gozzi, F., Machulek Jr, A., Sirés, I., Brillas, E., & de Oliveira, S. C. (2018). Degradation of herbicide s-metolachlor by electrochemical aops using a boron-doped diamond anode. *Catalysis Today*, 313, 182–188.
- Hadji, K. (2014). *Etudes de la production d'ozone par décharge électrique*. (Thèse de doctorat publiée en ligne). oran, Université des sciences et de la technologie Med Boudiaf.
- Haghighat, G., Sohrabi, A., Shaibani, P. M., Van Neste, C., Naicker, S., & Thundat, T. (2017). The role of chloride ions in plasma-activated water treatment processes. *Environmental Science : Water Research & Technology*, 3(1), 156–168.
- Hamdan, A., Abiad, D. E., & Cha, M. S. (2021). Synthesis of silicon and silicon carbide nanoparticles by pulsed electrical discharges in dielectric liquids. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 41, 1647–1660.
- Hamdan, A., Gagnon, C., Aykul, M., & Profili, J. (2020). Characterization of a microwave plasma jet (tiago) in-contact with water : Application in degradation of methylene blue dye. *Plasma Processes and Polymers*, 17(3), 1900157.
- Hamdan, A., Liu, J.-L., & Cha, M. S. (2018). Microwave plasma jet in water : Characterization and feasibility to wastewater treatment. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 38, 1003–1020.
- Haseena, M., Malik, M. F., Javed, A., Arshad, S., Asif, N., Zulfiqar, S., & Hanif, J. (2017). *Volume 1, issue 3, environmental risk assessment and remediation, water pollution and human health, department of zoology, university of gujrat, pakistan*.
- Hayashi, Y., Takada, N., Wahyudiono, Kanda, H., & Goto, M. (2017). Hydrogen peroxide formation by electric discharge with fine bubbles. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 37, 125–135.
- Heinlin, J., Isbary, G., Stolz, W., Morfill, G., Landthaler, M., Shimizu, T., ... Karrer, S.

- (2011). Plasma applications in medicine with a special focus on dermatology. *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology*, 25(1), 1–11.
- Hoeben, W., Van Veldhuizen, E., Rutgers, W., & Kroesen, G. (1999). Gas phase corona discharges for oxidation of phenol in an aqueous solution. *Journal of physics D : Applied physics*, 32(24), L133.
- Holzer, F., & Locke, B. R. (2008). Influence of high voltage needle electrode material on hydrogen peroxide formation and electrode erosion in a hybrid gas–liquid series electrical discharge reactor. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 28, 1–13.
- Hortal, A. P., García, S. E., & Caranti, G. M. (2012). Droplet charging by high voltage discharges and its influence on precipitation enhancement. *Atmospheric research*, 108, 115–121.
- Hsieh, K. C., Wang, H., & Locke, B. R. (2016). Analysis of electrical discharge plasma in a gas-liquid flow reactor using optical emission spectroscopy and the formation of hydrogen peroxide. *Plasma Processes and Polymers*, 13(9), 908–917.
- Ikhlef, N. (2010). *Modélisation numérique d'une installation convertisseur–plasma d'induction en vue d'une commande optimale* (Thèse de doctorat publiée en ligne). Université de Batna 2.
- Ikoma, S., Satoh, K., & Itoh, H. (2009). Decomposition of methylene blue in an aqueous solution using a pulsed-discharge plasma at atmospheric pressure. *IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials*, 129(4), 237–244.
- Ishijima, T., Hotta, H., Sugai, H., & Sato, M. (2007). Multibubble plasma production and solvent decomposition in water by slot-excited microwave discharge. *Applied Physics Letters*, 91(12).
- Izquierdo, E. (2008). *Étude théorique et expérimentale de décharges électriques à haute pression et faible courant en milieu non-réactif et réactif appliqué à la synthèse d'hydrocarbures* (Thèse de doctorat publiée en ligne). École Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- Jack Clifton, I., & Leikin, J. B. (2003). Methylene blue. *American journal of therapeutics*, 10(4), 289–291.
- Jasiński, M., Mizeraczyk, J., Zakrzewski, Z., Ohkubo, T., & Chang, J.-S. (2002). Cfc-11 destruction by microwave torch generated atmospheric-pressure nitrogen discharge. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 35(18), 2274.
- Ji, L., Zou, S., Shen, M., & Xin, Y. (2012). Radio frequency underwater discharge operation and its application to congo red degradation. *Plasma Science and Technology*, 14(2), 111.
- Jiang, B., Zheng, J., Qiu, S., Wu, M., Zhang, Q., Yan, Z., & Xue, Q. (2014). Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation. *Chemical Engineering Journal*, 236, 348–368.
- Jimenez-Diaz, M., Carbone, E., van Dijk, J., & Van der Mullen, J. (2012). A two-dimensional plasimo multiphysics model for the plasma–electromagnetic interaction in surface wave discharges : the surfatron source. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 45(33), 335204.

- Jolibois, J. (2008). *Etude et développement d'un actionneur plasma à décharge à barrière diélectrique : application au contrôle d'écoulement sur profil d'aile* (Thèse de doctorat publiée en ligne). Poitiers.
- Jones, E. R., Van Vliet, M. T., Qadir, M., & Bierkens, M. F. (2021). Country-level and gridded estimates of wastewater production, collection, treatment and reuse. *Earth System Science Data*, 13(2), 237–254.
- Joshi, R. P., & Thagard, S. M. (2013). Streamer-like electrical discharges in water : Part ii. environmental applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 33, 17–49.
- Kasprzyk-Hordern, B., Ziółek, M., & Nawrocki, J. (2003). Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B : Environmental*, 46(4), 639–669.
- Katayama, H., Honma, H., Nakagawara, N., & Yasuoka, K. (2009). Decomposition of persistent organics in water using a gas–liquid two-phase flow plasma reactor. *IEEE transactions on plasma science*, 37(6), 897–904.
- Khain, A., Arkhipov, V., Pinsky, M., Feldman, Y., & Ryabov, Y. (2004). Rain enhancement and fog elimination by seeding with charged droplets. part i : Theory and numerical simulations. *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 43(10), 1513–1529.
- Khan, I., Saeed, K., Zekker, I., Zhang, B., Hendi, A. H., Ahmad, A., ... others (2022). Review on methylene blue : Its properties, uses, toxicity and photodegradation. *Water*, 14(2), 242.
- Kim, I., Yamashita, N., & Tanaka, H. (2009). Performance of uv and uv/h₂o₂ processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in japan. *Journal of hazardous materials*, 166(2-3), 1134–1140.
- Kim, S., Jang, D., Lim, B., Lee, S., & Mok, Y. (2013). Degradation of synthetic dyeing wastewater by underwater electrical discharge processes. *Plasma Science and Technology*, 15(7), 659.
- Kirkpatrick, M. J., & Locke, B. R. (2005). Hydrogen, oxygen, and hydrogen peroxide formation in aqueous phase pulsed corona electrical discharge. *Industrial & engineering chemistry research*, 44(12), 4243–4248.
- Kolikov, V., Kurochkin, V., Panina, L., Rutberg, A., Rutberg, F., Snetov, V., & Stogov, A. Y. (2007). Prolonged microbial resistance of water treated by a pulsed electrical discharge. *Technical Physics*, 52, 263–270.
- Kornev, I., Osokin, G., Galanov, A., Yavorovskiy, N., & Preis, S. (2013). Formation of nitrite-and nitrate-ions in aqueous solutions treated with pulsed electric discharges. *Ozone : science & engineering*, 35(1), 22–30.
- Koyuncu, H., & Kul, A. R. (2020). Removal of methylene blue dye from aqueous solution by nonliving lichen (*pseudevernia furfuracea* (l.) zopf.), as a novel bio-sorbent. *Applied Water Science*, 10(2), 72.
- Kozáková, Z., Nejezchleb, M., Krčma, F., Halamová, I., Čáslavský, J., & Dolinová, J. (2010). Removal of organic dye direct red 79 from water solutions by dc diaphragm discharge : Analysis of decomposition products. *Desalination*, 258(1-3),

- 93–99.
- Krcma, F., Stara, Z., & Prochazkova, J. (2010). Diaphragm discharge in liquids : Fundamentals and applications. In *Journal of physics : Conference series* (Vol. 207, p. 012010).
- Krosuri, A., Wu, S., Bashir, M. A., & Walquist, M. (2021). Efficient degradation and mineralization of methylene blue via continuous-flow electrohydraulic plasma discharge. *Journal of Water Process Engineering*, 40, 101926.
- Kuffel, J., & Kuffel, P. (2000). *High voltage engineering fundamentals*. Elsevier.
- Kunitomo, S., Ohbo, T., & Sun, B. (2003). The effects of using various types of pulsed discharge reactors for phenol removal in waste water. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 6(1), 70–74.
- Kunitomo, S., & Sun, B. (2001). Removal of phenol in water by pulsed high voltage discharge. In *Ppps-2001 pulsed power plasma science 2001. 28th ieee international conference on plasma science and 13th ieee international pulsed power conference. digest of papers (cat. no. 01ch37251)* (Vol. 2, pp. 1138–1141).
- Kurahashi, M., Katsura, S., & Mizuno, A. (1997). Radical formation due to discharge inside bubble in liquid. *Journal of Electrostatics*, 42(1-2), 93–105.
- Kurbus, T., Le Marechal, A. M., & Voncina, D. B. (2003). Comparison of h₂o₂/uv, h₂o₂/o₃ and h₂o₂/fe²⁺ processes for the decolorisation of vinylsulphone reactive dyes. *Dyes and Pigments*, 58(3), 245–252.
- Kušić, H., Koprivanac, N., & Locke, B. R. (2005). Decomposition of phenol by hybrid gas/liquid electrical discharge reactors with zeolite catalysts. *Journal of hazardous materials*, 125(1-3), 190–200.
- Kusic, H., Koprivanac, N., & Srsan, L. (2006). Azo dye degradation using fenton type processes assisted by uv irradiation : A kinetic study. *Journal of Photochemistry and photobiology A : Chemistry*, 181(2-3), 195–202.
- Kuskova, N. (2001). Spark discharges in condensed media. *Technical Physics*, 46, 182–185.
- Lai, J., Petrov, V., & Foster, J. E. (2018). Understanding plasma–liquid interface instabilities using particle image velocimetry and shadowgraphy imaging methods. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 46(4), 875–881.
- Lang, P., Ching, W., Willberg, D., & Hoffmann, M. (1998). Oxidative degradation of 2, 4, 6-trinitrotoluene by ozone in an electrohydraulic discharge reactor. *Environmental Science & Technology*, 32(20), 3142–3148.
- Langmuir, I. (1928). Oscillations in ionized gases. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 14(8), 627–637.
- Larbi daho, B., Bendalia, S., & Belsari, A. (2013). Formation and decay of excimer in krcl* excilamp for an vuv emission.
- Laxmi, P. N. V., Saritha, P., Rambabu, N., Himabindu, V., & Anjaneyulu, Y. (2010). Sonochemical degradation of 2chloro-5methyl phenol assisted by tio₂ and h₂o₂. *Journal of hazardous materials*, 174(1-3), 151–155.
- Lee, C.-C., Hsieh, C.-Y., Chen, C. S., & Tien, C.-J. (2020). Emergent contaminants in se-

- diments and fishes from the tamsui river (taiwan) : Their spatial-temporal distribution and risk to aquatic ecosystems and human health. *Environmental Pollution*, 258, 113733.
- Lee, H., Park, S. H., Cheong, C.-J., Kim, S.-J., Seo, S.-G., Park, Y.-K., & Jung, S.-C. (2014). Contribution of dissolved oxygen to methyl orange decomposition by liquid phase plasma processes system. *Ozone : Science & Engineering*, 36(3), 244–248.
- Lemaire, J. (1979). La fréquence de plasma. *Ciel et Terre*, Vol. 95, p. 205, 95, 205.
- Lesko, T., Colussi, A. J., & Hoffmann, M. R. (2006). Sonochemical decomposition of phenol : evidence for a synergistic effect of ozone and ultrasound for the elimination of total organic carbon from water. *Environmental science & technology*, 40(21), 6818–6823.
- Li, S., Liu, L., Ma, X., & Li, Y. (2016). Degradation of thiamethoxam in wastewater by low temperature plasma. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 19(2), 347–357.
- Li, Y., Jin, H., Nie, S., Zhang, P., & Gao, N. (2017). Dynamic behavior of water droplets and flashover characteristics on a superhydrophobic silicone rubber surface. *Applied Physics Letters*, 110(20).
- Liang, J.-P., Zhao, Z.-L., Zhou, X.-F., Yang, D.-Z., Yuan, H., Wang, W.-C., & Qiao, J.-J. (2020). Comparison of gas phase discharge and gas-liquid discharge for water activation and methylene blue degradation. *Vacuum*, 181, 109644.
- Lipeng, L. (2017). Physics of electrical discharge transitions in air. *KTH Royal Institute of Technology School of Electrical Engineering Stockholm, Sweden*.
- Liu, J.-L., Park, H.-W., Hamdan, A., & Cha, M. S. (2018). In-liquid arc plasma jet and its application to phenol degradation. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 51(11), 114005.
- Liu, X., Zhang, H., Qin, D., Yang, Y., Kang, Y., Zou, F., & Wu, Z. (2015). Radical-initiated decoloration of methylene blue in a gas–liquid multiphase system via dc corona plasma. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 35, 321–337.
- Liu, Y. J., & Jiang, X. Z. (2005). Phenol degradation by a nonpulsed diaphragm glow discharge in an aqueous solution. *Environmental science & technology*, 39(21), 8512–8517.
- Liu, Z.-j., Wang, W.-c., Zhang, L., Wang, S., Yang, D.-z., Zhang, S., & Tang, K. (2014). Electrical and optical characteristics of diffuse nanosecond pulsed discharge plasma using a needle-array electrode in atmospheric air. *Journal of Applied Physics*, 115(20).
- Locke, B. R., Sato, M., Sunka, P., Hoffmann, M., & Chang, J.-S. (2006). Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment. *Industrial & engineering chemistry research*, 45(3), 882–905.
- Locke, B. R., & Shih, K.-Y. (2011). Review of the methods to form hydrogen peroxide in electrical discharge plasma with liquid water. *Plasma Sources Science and Technology*, 20(3), 034006.

- Locke, B. R., & Thagard, S. M. (2012). Analysis and review of chemical reactions and transport processes in pulsed electrical discharge plasma formed directly in liquid water. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 32, 875–917.
- Lončarić Božić, A., Koprivanac, N., Šunka, P., Člupek, M., & Babický, V. (2004). Organic synthetic dye degradation by modified pinhole discharge. *Czechoslovak journal of physics*, 54, C958–C963.
- Lukes, P., Appleton, A. T., & Locke, B. R. (2004). Hydrogen peroxide and ozone formation in hybrid gas-liquid electrical discharge reactors. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 40(1), 60–67.
- Lukes, P., Clupek, M., Babický, V., Janda, V., & Sunka, P. (2005). Generation of ozone by pulsed corona discharge over water surface in hybrid gas-liquid electrical discharge reactor. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 38(3), 409.
- Lukes, P., Clupek, M., Babický, V., & Sunka, P. (2008). Ultraviolet radiation from the pulsed corona discharge in water. *Plasma sources science and technology*, 17(2), 024012.
- Lukes, P., Clupek, M., Sunka, P., Peterka, F., Sano, T., Negishi, N., ... Takeuchi, K. (2005). Degradation of phenol by underwater pulsed corona discharge in combination with tio₂ photocatalysis. *Research on chemical intermediates*, 31(4), 285–294.
- Lukes, P., Dolezalova, E., Sisrova, I., & Clupek, M. (2014). Aqueous-phase chemistry and bactericidal effects from an air discharge plasma in contact with water : evidence for the formation of peroxyxynitrite through a pseudo-second-order post-discharge reaction of h₂o₂ and hno₂. *Plasma Sources Science and Technology*, 23(1), 015019.
- Lukes, P., & Locke, B. R. (2005a). Degradation of substituted phenols in a hybrid gas-liquid electrical discharge reactor. *Industrial & engineering chemistry research*, 44(9), 2921–2930.
- Lukes, P., & Locke, B. R. (2005b). Plasmachemical oxidation processes in a hybrid gas-liquid electrical discharge reactor. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 38(22), 4074.
- Ma, S., Kim, K., Chun, S., Moon, S. Y., & Hong, Y. (2020). Plasma-assisted advanced oxidation process by a multi-hole dielectric barrier discharge in water and its application to wastewater treatment. *Chemosphere*, 243, 125377.
- Machala, Z., Tarabova, B., Hensel, K., Spetlikova, E., Sikurova, L., & Lukes, P. (2013). Formation of ros and rns in water electro-s prayed through transient spark discharge in air and their bactericidal effects. *Plasma Processes and Polymers*, 10(7), 649–659.
- Machala, Z., Tarabová, B., Sersenová, D., Janda, M., & Hensel, K. (2018). Chemical and antibacterial effects of plasma activated water : Correlation with gaseous and aqueous reactive oxygen and nitrogen species, plasma sources and air flow conditions. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 52(3), 034002.
- Maehara, T., Miyamoto, I., Kurokawa, K., Hashimoto, Y., Iwamae, A., Kuramoto, M., ... others (2008). Degradation of methylene blue by rf plasma in water. *Plasma*

- Chemistry and Plasma Processing*, 28, 467–482.
- Magureanu, M., Bradu, C., & Parvulescu, V. (2018). Plasma processes for the treatment of water contaminated with harmful organic compounds. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 51(31), 313002.
- Magureanu, M., Bradu, C., Piroi, D., Mandache, N. B., & Parvulescu, V. (2013). Pulsed corona discharge for degradation of methylene blue in water. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 33, 51–64.
- Magureanu, M., Mandache, N. B., & Parvulescu, V. I. (2007). Degradation of organic dyes in water by electrical discharges. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 27, 589–598.
- Magureanu, M., Piroi, D., Gherendi, F., Mandache, N. B., & Parvulescu, V. (2008). Decomposition of methylene blue in water by corona discharges. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 28, 677–688.
- Magureanu, M., Piroi, D., Mandache, N. B., David, V., Medvedovici, A., & Parvulescu, V. I. (2010). Degradation of pharmaceutical compound pentoxifylline in water by non-thermal plasma treatment. *Water research*, 44(11), 3445–3453.
- Mahamuni, N. N., & Adewuyi, Y. G. (2010). Advanced oxidation processes (aops) involving ultrasound for waste water treatment : a review with emphasis on cost estimation. *Ultrasonics sonochemistry*, 17(6), 990–1003.
- Mahvi, A. H., & Maleki, A. (2010). Photosonochemical degradation of phenol in water. *Desalination and Water Treatment*, 20(1-3), 197–202.
- Malik, M. A. (2010). Water purification by plasmas : Which reactors are most energy efficient? *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 30, 21–31.
- Malik, M. A., Ghaffar, A., Ahmed, K., et al. (2002). Synergistic effect of pulsed corona discharges and ozonation on decolourization of methylene blue in water. *Plasma sources science and technology*, 11(3), 236.
- Malik, M. A., Ghaffar, A., & Malik, S. A. (2001). Water purification by electrical discharges. *Plasma sources science and technology*, 10(1), 82.
- Mandal, G., & Kumar, P. (2002). A laboratory study of ice nucleation due to electrical discharge. *Atmospheric research*, 61, 115–123.
- Manning, T. J. (2000). Production of ozone in an electrical discharge using inert gases as catalyts.
- Marotta, E., Schiorlin, M., Ren, X., Rea, M., & Paradisi, C. (2011). Advanced oxidation process for degradation of aqueous phenol in a dielectric barrier discharge reactor. *Plasma Processes and Polymers*, 8(9), 867–875.
- Matsui, Y., Takeuchi, N., Sasaki, K., Hayashi, R., & Yasuoka, K. (2011). Experimental and theoretical study of acetic-acid decomposition by a pulsed dielectric-barrier plasma in a gas–liquid two-phase flow. *Plasma Sources Science and Technology*, 20(3), 034015.
- Mededovic, S., & Locke, B. R. (2007). Side-chain degradation of atrazine by pulsed electrical discharge in water. *Industrial & engineering chemistry research*, 46(9), 2702–2709.

- Mehalaine, K. (2016). Contribution a l'amélioration des paramètres électriques dans la modification des écoulements par plasma.
- Meichsner, J., Schmidt, M., Schneider, R., & Wagner, H.-E. (2013). *Nonthermal plasma chemistry and physics*. CRC press Boca Raton.
- Meyer, R., Denier, C., & Biasini, G. (1996). Spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultraviolet. *Bull. Un. Phys*, 784, 895–908.
- Miichi, T., Hayashi, N., Ihara, S., Satoh, S., & Yamabe, C. (2002). Generation of radicals using discharge inside bubbles in water for water treatment. *Ozone : science & engineering*, 24(6), 471–477.
- Miichi, T., Ihara, S., Satoh, S., & Yamabe, C. (2000). Spectroscopic measurements of discharges inside bubbles in water. *Vacuum*, 59(1), 236–243.
- Mijinyawa, A. H., Durga, G., & Mishra, A. (2019). A sustainable process for adsorptive removal of methylene blue onto a food grade mucilage : kinetics, thermodynamics, and equilibrium evaluation. *International Journal of Phytoremediation*, 21(11), 1122–1129.
- Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E., & Hübner, U. (2018). Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment—a critical review. *Water research*, 139, 118–131.
- Minamitani, Y., Shoji, S., Ohba, Y., & Higashiyama, Y. (2008). Decomposition of dye in water solution by pulsed power discharge in a water droplet spray. *IEEE Transactions on plasma science*, 36(5), 2586–2591.
- Mishra, R. K., Mentha, S. S., Misra, Y., & Dwivedi, N. (2023). Emerging pollutants of severe environmental concern in water and wastewater : A comprehensive review on current developments and future research. *Water-Energy Nexus*.
- Moisan, M., & Pelletier, J. (2012). *Physics of collisional plasmas : introduction to high-frequency discharges*. Springer Science & Business Media.
- Moisan, M., Sauve, G., Zakrzewski, Z., & Hubert, J. (1994). An atmospheric pressure waveguide-fed microwave plasma torch : the tia design. *Plasma Sources Science and Technology*, 3(4), 584.
- Moisan, M., Zakrzewski, Z., & Pantel, R. (1979). The theory and characteristics of an efficient surface wave launcher (surfatron) producing long plasma columns. *Journal of physics D : Applied physics*, 12(2), 219.
- Moisan, M., Zakrzewski, Z., & Rostaing, J. (2001). Waveguide-based single and multiple nozzle plasma torches : the tiago concept. *Plasma Sources Science and Technology*, 10(3), 387.
- Mok, Y. S., Ahn, H. T., & Kim, J. T. (2007). Treatment of dyeing wastewater by using positive pulsed corona discharge to water surface. *Plasma Science and Technology*, 9(1), 71.
- Mondal, S., Reyes, M. E. D. A., & Pal, U. (2017). Plasmon induced enhanced photocatalytic activity of gold loaded hydroxyapatite nanoparticles for methylene blue degradation under visible light. *RSC advances*, 7(14), 8633–8645.
- Moss, B. (2008). Water pollution by agriculture. *Philosophical Transactions of the Royal*

- Society B : Biological Sciences*, 363(1491), 659–666.
- Mozgina, O., Koutsospyros, A., Gershman, S., Belkind, A., Christodoulatos, C., & Becker, K. (2009). Decomposition of energetic materials by pulsed electrical discharges in gas-bubbled aqueous solutions. *IEEE transactions on plasma science*, 37(6), 905–910.
- Namihira, T., Wang, D., Takashima, T., Katsuki, S., & Akiyama, H. (2003). Water purification using pulsed streamer discharges in micro-bubbled water. In *Digest of technical papers. ppc-2003. 14th ieee international pulsed power conference (ieee cat. no. 03ch37472)* (Vol. 2, pp. 1266–1269).
- Nau-Hix, C., Multari, N., Singh, R. K., Richardson, S., Kulkarni, P., Anderson, R. H., ... Mededovic Thagard, S. (2021). Field demonstration of a pilot-scale plasma reactor for the rapid removal of poly-and perfluoroalkyl substances in groundwater. *ACS ES&T Water*, 1(3), 680–687.
- Nawrocki, J., & Kasprzyk-Hordern, B. (2010). The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Applied Catalysis B : Environmental*, 99(1-2), 27–42.
- Nayak, A., Chaudhary, P., Bhushan, B., Ghai, K., Singh, S., & Sillanpää, M. (2024). Removal of emergent pollutants : A review on recent updates and future perspectives on polysaccharide-based composites vis-à-vis traditional adsorbents. *International Journal of Biological Macromolecules*, 129092.
- Nidheesh, P. V., Gandhimathi, R., & Ramesh, S. T. (2013). Degradation of dyes from aqueous solution by fenton processes : a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 2099–2132.
- Nijdam, S., Teunissen, J., & Ebert, U. (2020). The physics of streamer discharge phenomena. *Plasma Sources Science and Technology*, 29(10), 103001.
- Nishikawa, K., & Wakatani, M. (2000). *Plasma physics* (Vol. 8). Springer Science & Business Media.
- Nishiyama, H., Niinuma, K., Shinoki, S., & Takana, H. (2015). Decomposition of acetic acid using multiple bubble jets with pulsed electrical discharge. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 35, 339–354.
- Noel, C. (2009). *Plasmas micro-ondes d'argon à la pression atmosphérique : diagnostics et application au nettoyage des surfaces*. Lorraine : Institut national polytechnique de Lorraine.
- Oehmigen, K., Hähnel, M., Brandenburg, R., Wilke, C., Weltmann, K.-D., & Von Woedtke, T. (2010). The role of acidification for antimicrobial activity of atmospheric pressure plasma in liquids. *Plasma processes and polymers*, 7(3-4), 250–257.
- OMS. (2021, July 1). *Billions of people will lack access to safe water, sanitation and hygiene in 2030 unless progress quadruples, warn who, unicef*. Consulté sur <https://www.who.int/fr/news/item/01-07-2021-billions-of-people-will-lack-access-to-safe-water-sanitation-and-hygiene-in-2030-unless-progress-quadruples-warn-who-unicef> (Accessed : (2024-05-02))
- OMS. (2023). *Drinking-water*. Consulté sur <https://www.who.int/fr/news-room/fact>

- [-sheets/detail/drinking-water](#) (Accessed : (2024-05-02))
- Oturan, M. A., & Aaron, J.-J. (2014). Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment : principles and applications. a review. *Critical reviews in environmental science and technology*, 44(23), 2577–2641.
- Pankaj, S. K., Bueno-Ferrer, C., Misra, N., Milosavljević, V., O'donnell, C., Bourke, P., ... Cullen, P. (2014). Applications of cold plasma technology in food packaging. *Trends in Food Science & Technology*, 35(1), 5–17.
- Pankaj, S. K., & Keener, K. M. (2017). Cold plasma : Background, applications and current trends. *Current Opinion in Food Science*, 16, 49–52.
- Parakala, S., Moulik, S., & Sridhar, S. (2019). Effective separation of methylene blue dye from aqueous solutions by integration of micellar enhanced ultrafiltration with vacuum membrane distillation. *Chemical Engineering Journal*, 375, 122015.
- Parkansky, N., Vegerhof, A., Alterkop, B. A., Berkh, O., & Boxman, R. L. (2012). Submerged arc breakdown of methylene blue in aqueous solutions. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 32, 933–947.
- Peratt, A. L. (1992). *Physics of the plasma universe* (Vol. 48). Springer.
- Piel, A. (2010). An introduction to laboratory, space, and fusion plasmas. *Plasma Physics*.
- Pignatello, J. J., Oliveros, E., & MacKay, A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. *Critical reviews in environmental science and technology*, 36(1), 1–84.
- Poyatos, J. M., Muñoz, M., Almecija, M., Torres, J., Hontoria, E., & Osorio, F. (2010). Advanced oxidation processes for wastewater treatment : state of the art. *Water, Air, and Soil Pollution*, 205, 187–204.
- Qian, C., Ma, J., & Wu, Q. (2023). A microwave-induced plasma jet for efficient degradation of methomyl in aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(23), 64352–64362.
- Ramjaun, S. N., Yuan, R., Wang, Z., & Liu, J. (2011). Degradation of reactive dyes by contact glow discharge electrolysis in the presence of cl⁻ ions : kinetics and aox formation. *Electrochimica Acta*, 58, 364–371.
- Ranković, B., Sagatova, A., Vujčić, I., Mašić, S., Veljović, Đ., Pavićević, V., & Kambe- rović, Ž. (2020). Utilization of gamma and e-beam irradiation in the treatment of waste sludge from a drinking water treatment plant. *Radiation Physics and Chemistry*, 177, 109174.
- Reddy, P. M. K., Raju, B. R., Karuppiah, J., Reddy, E. L., & Subrahmanyam, C. (2013). Degradation and mineralization of methylene blue by dielectric barrier discharge non-thermal plasma reactor. *Chemical Engineering Journal*, 217, 41–47.
- Rekhate, C. V., & Srivastava, J. (2020). Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater-a review. *Chemical Engineering Journal Advances*, 3, 100031.
- Ren, L., Cui, E., & Sun, H. (2014). Temporal and spatial variations in the relationship between urbanization and water quality. *Environmental science and pollution*

- Research*, 21, 13646–13655.
- Rezaei, F., Vanraes, P., Nikiforov, A., Morent, R., & De Geyter, N. (2019). Applications of plasma-liquid systems : A review. *Materials*, 12(17), 2751.
- Ricard, A. (1997). The production of active plasma species for surface treatments. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 30(16), 2261.
- Rodriguez-Narvaez, O. M., Peralta-Hernandez, J. M., Goonetilleke, A., & Bandala, E. R. (2017). Treatment technologies for emerging contaminants in water : A review. *Chemical Engineering Journal*, 323, 361–380.
- Rong, S.-P., Sun, Y.-B., & Zhao, Z.-H. (2014). Degradation of sulfadiazine antibiotics by water falling film dielectric barrier discharge. *Chinese Chemical Letters*, 25(1), 187–192.
- Rosenfeldt, E. J., Chen, P. J., Kullman, S., & Linden, K. G. (2007). Destruction of estrogenic activity in water using uv advanced oxidation. *Science of the Total Environment*, 377(1), 105–113.
- Ruo-Bing, Z., Yan, W., Jie, L., Guo-Feng, L., Teng-Fei, L., & Zhi-Gang, Z. (2004). Water treatment by the bipolar pulsed dielectric barrier discharge (dbd) in water-air mixture. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 7(2), 172–177.
- Rybkin, V., & Shutov, D. (2017). Atmospheric-pressure electric discharge as an instrument of chemical activation of water solutions. *Plasma Physics Reports*, 43, 1089–1113.
- Sahni, M., Finney, W. C., & Locke, B. R. (2005). Degradation of aqueous phase polychlorinated biphenyls (pcb) using pulsed corona discharges. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 8(1), 105–111.
- Sahni, M., & Locke, B. R. (2006). Quantification of hydroxyl radicals produced in aqueous phase pulsed electrical discharge reactors. *Industrial & engineering chemistry research*, 45(17), 5819–5825.
- Samukawa, S., Hori, M., Rauf, S., Tachibana, K., Bruggeman, P., Kroesen, G., ... others (2012). The 2012 plasma roadmap. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 45(25), 253001.
- Sano, N., Kawashima, T., Fujikawa, J., Fujimoto, T., Kitai, T., Kanki, T., & Toyoda, A. (2002). Decomposition of organic compounds in water by direct contact of gas corona discharge : influence of discharge conditions. *Industrial & engineering chemistry research*, 41(24), 5906–5911.
- Sarangapani, C., Misra, N., Milosavljevic, V., Bourke, P., O'Regan, F., & Cullen, P. (2016). Pesticide degradation in water using atmospheric air cold plasma. *J water process eng 9* : 225–232.
- Sato, K., Yasuoka, K., & Ishii, S. (2010). Water treatment with pulsed discharges generated inside bubbles. *Electrical Engineering in Japan*, 170(1), 1–7.
- Sato, M., Tokutake, T., Ohshima, T., & Sugiarto, A. T. (2008). Aqueous phenol decomposition by pulsed discharges on the water surface. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 44(5), 1397–1402.
- Schrank, S. G., Dos Santos, J. N. R., Souza, D. S., & Souza, E. E. S. (2007). Decolour-

- risation effects of vat green 01 textile dye and textile wastewater using h₂O₂/uv process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 186(2-3), 125–129.
- Selby, M., & Hieftje, G. M. (1987). Taming the surfatron. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 42(1-2), 285–298.
- Sharbaugh, A., Devins, J., & Rzad, S. (1980). Review of past work on liquid breakdown. *IEEE Transactions on Electrical Insulation*(3), 167–170.
- Sharma, A., Locke, B., Arce, P., & Finney, W. (1993). A preliminary study of pulsed streamer corona discharge for the degradation of phenol in aqueous solutions. *Hazardous waste and hazardous materials*, 10(2), 209–219.
- Sharma, S., & Bhattacharya, A. (2017). Drinking water contamination and treatment techniques. *Applied water science*, 7(3), 1043–1067.
- Sharma, S., Buddhdev, J., Patel, M., & Ruparelia, J. P. (2013). Studies on degradation of reactive red 135 dye in wastewater using ozone. *Procedia Engineering*, 51, 451–455.
- Shen, Y., Lei, L., Zhang, X., Zhou, M., & Zhang, Y. (2008). Effect of various gases and chemical catalysts on phenol degradation pathways by pulsed electrical discharges. *Journal of hazardous materials*, 150(3), 713–722.
- Shibata, T., & Nishiyama, H. (2012). Decomposition of methylene blue in water using mist flow plasma reactor. *Int. J. of Plasma Environmental Science & Technology*, 6(3), 253–259.
- Shih, K.-Y., & Locke, B. R. (2010). Chemical and physical characteristics of pulsed electrical discharge within gas bubbles in aqueous solutions. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 30, 1–20.
- Shih, K.-Y., & Locke, B. R. (2011). Optical and electrical diagnostics of the effects of conductivity on liquid phase electrical discharge. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 39(3), 883–892.
- Shin, W.-T., Yiacoumi, S., Tsouris, C., & Dai, S. (2000). A pulseless corona-discharge process for the oxidation of organic compounds in water. *Industrial & engineering chemistry research*, 39(11), 4408–4414.
- Singh, R. K., Babu, V., Philip, L., & Ramanujam, S. (2016). Applicability of pulsed power technique for the degradation of methylene blue. *Journal of Water Process Engineering*, 11, 118–129.
- Singh, R. K., Multari, N., Nau-Hix, C., Anderson, R. H., Richardson, S. D., Holsen, T. M., & Mededovic Thagard, S. (2019). Rapid removal of poly-and perfluorinated compounds from investigation-derived waste (idw) in a pilot-scale plasma reactor. *Environmental science & technology*, 53(19), 11375–11382.
- Skoumal, M., Cabot, P.-L., Centellas, F., Arias, C., Rodríguez, R. M., Garrido, J. A., & Brillas, E. (2006). Mineralization of paracetamol by ozonation catalyzed with fe²⁺, cu²⁺ and uva light. *Applied Catalysis B : Environmental*, 66(3-4), 228–240.
- Sobahan, M., Mir, S., bin Zakaria, I., & Hossain, M. (2013). Surface water contamination due to industrial activities in gebeng area. *Kuantan, Malaysia*.
- Sommers, B., & Foster, J. (2014). Plasma formation in underwater gas bubbles. *Plasma Sources Science and Technology*, 23(1), 015020.

- Sougueh, A. F. (2015). *Spectroscopie optique d'émission et spectroscopie laser pour le diagnostic des plasmas induits par laser* (Thèse de doctorat publiée en ligne). Université d'Orléans.
- Srivastav, A. L. (2020). Chemical fertilizers and pesticides : role in groundwater contamination. In *Agrochemicals detection, treatment and remediation* (pp. 143–159). Elsevier.
- Stahelin, J., & Hoigne, J. (1982). Decomposition of ozone in water : rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environmental science & technology*, 16(10), 676–681.
- Stará, Z., & Krcma, F. (2005). Influence of oh radicals on organic dyes in dc diaphragm discharge in water solutions. *Proceedings of ICPIG*, 27, 18–226.
- Stará, Z., Krčma, F., Nejezchleb, M., & Skalný, J. D. (2009). Organic dye decomposition by dc diaphragm discharge in water : Effect of solution properties on dye removal. *Desalination*, 239(1-3), 283–294.
- Stefanakis, A. I., & Becker, J. A. (2016). A review of emerging contaminants in water : classification, sources, and potential risks. *Impact of water pollution on human health and environmental sustainability*, 55–80.
- Stehle, S., & Schulz, R. (2015). Agricultural insecticides threaten surface waters at the global scale. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(18), 5750–5755.
- Stratton, G. R., Bellona, C. L., Dai, F., Holsen, T. M., & Thagard, S. M. (2015). Plasma-based water treatment : Conception and application of a new general principle for reactor design. *Chemical Engineering Journal*, 273, 543–550.
- Sugai, T., Nguyen, P. T., Maruyama, T., Tokuchi, A., & Jiang, W. (2016). The effect of scale-up of pulsed corona discharge for treatment of pollution water sprayed in discharge gap. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 44(10), 2204–2210.
- Sugiarto, A. T., Ito, S., Ohshima, T., Sato, M., & Skalny, J. D. (2003). Oxidative decoloration of dyes by pulsed discharge plasma in water. *Journal of Electrostatics*, 58(1-2), 135–145.
- Sugiarto, A. T., & Sato, M. (2001). Pulsed plasma processing of organic compounds in aqueous solution. *Thin solid films*, 386(2), 295–299.
- Sun, B., Sato, M., & Clements, J. (1999). Use of a pulsed high-voltage discharge for removal of organic compounds in aqueous solution. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 32(15), 1908.
- Sun, B., Sato, M., & Clements, J. (2000). Oxidative processes occurring when pulsed high voltage discharges degrade phenol in aqueous solution. *Environmental science & technology*, 34(3), 509–513.
- Šunka, P. (2001). Pulse electrical discharges in water and their applications. *Physics of plasmas*, 8(5), 2587–2594.
- Sunka, P., Babický, V., Clupek, M., Lukes, P., Simek, M., Schmidt, J., & Cernak, M. (1999). Generation of chemically active species by electrical discharges in water. *Plasma Sources Science and Technology*, 8(2), 258.
- Tachibana, K., Takekata, Y., Mizumoto, Y., Motomura, H., & Jinno, M. (2011). Ana-

- lysis of a pulsed discharge within single bubbles in water under synchronized conditions. *Plasma Sources Science and Technology*, 20(3), 034005.
- Tahergorabi, M., Esrafil, A., Kermani, M., Gholami, M., Farzadkia, M., et al. (2019). Degradation of four antibiotics from aqueous solution by ozonation : intermediates identification and reaction pathways. *Desalination and Water Treatment*, 139, 277–287.
- Takahashi, K., Takeda, M., Konno, R., Takaki, K., & Satta, N. (2018). Influence of electric parameters on hydroxyl radical production by positive pulsed discharge inside of a bubble in water. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 47(2), 1105–1113.
- Takeuchi, N., Ando, M., & Yasuoka, K. (2015). Investigation of the loss mechanisms of hydroxyl radicals in the decomposition of organic compounds using plasma generated over water. *Japanese Journal of Applied Physics*, 54(11), 116201.
- Takeuchi, N., Ishii, Y., & Yasuoka, K. (2012). Modelling chemical reactions in dc plasma inside oxygen bubbles in water. *Plasma Sources Science and Technology*, 21(1), 015006.
- Takeuchi, N., & Yasuoka, K. (2020). Review of plasma-based water treatment technologies for the decomposition of persistent organic compounds. *Japanese Journal of Applied Physics*, 60(SA), SA0801.
- Talviste, R., Erme, K., Paris, P., Raud, J., Plank, T., & Jõgi, I. (2022). Effective ionization coefficient in mixtures of ar and o2 determined using the townsend discharge. *AIP Advances*, 12(10).
- Tandon, P. K., & Singh, S. B. (2016). Redox processes in water remediation. *Environmental chemistry letters*, 14, 15–25.
- Tariq, S. R., Shah, M. H., Shaheen, N., Jaffar, M., & Khalique, A. (2008). Statistical source identification of metals in groundwater exposed to industrial contamination. *Environmental Monitoring and Assessment*, 138, 159–165.
- Tendero, C. (2005). *Torche plasma micro-onde à la pression atmosphérique : application au traitement de surfaces métalliques* (Thèse de doctorat publiée en ligne). Limoges.
- Thagard, S. M., Takashima, K., & Mizuno, A. (2009). Chemistry of the positive and negative electrical discharges formed in liquid water and above a gas–liquid surface. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 29, 455–473.
- Tian, F.-X., Ye, W.-K., Xu, B., Hu, X.-J., Ma, S.-X., Lai, F., . . . Wang, B. (2020). Comparison of uv-induced aops (uv/cl₂, uv/nh₂cl, uv/clo₂ and uv/h₂o₂) in the degradation of iopamidol : Kinetics, energy requirements and dbps-related toxicity in sequential disinfection processes. *Chemical Engineering Journal*, 398, 125570.
- Tichonovas, M., Krugly, E., Racys, V., Hippler, R., Kauneliene, V., Stasiulaitiene, I., & Martuzevicius, D. (2013). Degradation of various textile dyes as wastewater pollutants under dielectric barrier discharge plasma treatment. *Chemical Engineering Journal*, 229, 9–19.
- Tochikubo, F., Furuta, Y., Uchida, S., & Watanabe, T. (2006). Study of wastewater treatment by oh radicals using dc and pulsed corona discharge over water. *Japanese journal of applied physics*, 45(4R), 2743.

- Tong, S.-p., Xie, D.-m., Wei, H., & Liu, W.-p. (2005). Degradation of sulfosalicylic acid by o_3/uv , $o_3/tio_2/uv$, and $o_3/vo/tio_2$: a comparative study. *Ozone : science & engineering*, 27(3), 233–238.
- Ucar, Y., Ceylan, Z., Durmus, M., Tomar, O., & Cetinkaya, T. (2021). Application of cold plasma technology in the food industry and its combination with other emerging technologies. *Trends in Food Science & Technology*, 114, 355–371.
- Van Gaens, W., & Bogaerts, A. (2013). Kinetic modelling for an atmospheric pressure argon plasma jet in humid air. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 46(27), 275201.
- Van Nguyen, D., Ho, N., Hoang, K., et al. (2020). An investigation on treatment of groundwater with cold plasma for domestic water supply. *groundw sustain dev* 10 : 100309.
- Verlicchi, P., Galletti, A., Petrovic, M., & Barceló, D. (2010). Hospital effluents as a source of emerging pollutants : an overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Journal of hydrology*, 389(3-4), 416–428.
- Verma, P., & Samanta, S. K. (2018). Microwave-enhanced advanced oxidation processes for the degradation of dyes in water. *Environmental chemistry letters*, 16, 969–1007.
- Wang, B., Dong, B., Xu, M., Chi, C., & Wang, C. (2017). Degradation of methylene blue using double-chamber dielectric barrier discharge reactor under different carrier gases. *Chemical Engineering Science*, 168, 90–100.
- Wang, C., Srivastava, N., & Dibble, T. S. (2009). Observation and quantification of oh radicals in the far downstream part of an atmospheric microwave plasma jet using cavity ringdown spectroscopy. *Applied physics letters*, 95(5).
- Wang, H., Chi, G., Jia, Y., Yu, F., Wang, Z., & Wang, Y. (2020). A novel combination of electrical discharge machining and electrodeposition for superamphiphobic metallic surface fabrication. *Applied Surface Science*, 504, 144285.
- Wang, H., Li, J., & Quan, X. (2006). Decoloration of azo dye by a multi-needle-to-plate high-voltage pulsed corona discharge system in water. *Journal of Electrostatics*, 64(6), 416–421.
- Wang, J., & Chen, H. (2020). Catalytic ozonation for water and wastewater treatment : Recent advances and perspective. *Science of the Total Environment*, 704, 135249.
- Wang, J., Sun, Y., Jiang, H., & Feng, J. (2017). Removal of caffeine from water by combining dielectric barrier discharge (dbd) plasma with goethite. *Journal of Saudi Chemical Society*, 21(5), 545–557.
- Wang, M., Webber, M., Finlayson, B., & Barnett, J. (2008). Rural industries and water pollution in china. *Journal of Environmental management*, 86(4), 648–659.
- Wang, Y., Wei, Y., & Liu, J. (2009). Effect of h_2o_2 dosing strategy on sludge pretreatment by microwave- h_2o_2 advanced oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3), 680–684.
- Wen, Y.-Z., & Jiang, X.-Z. (2001). Pulsed corona discharge-induced reactions of acetophenone in water. *Plasma chemistry and plasma processing*, 21, 345–354.
- Wiesemann, K. (2014). A short introduction to plasma physics. *arXiv preprint arXiv :1404.0509*.
- Wilson, T. M. (1907). On the chemistry and staining properties of certain derivatives of

- the methylene blue group when combined with eosin. *The Journal of experimental medicine*, 9(6), 645.
- Wormeester, G. (2013). Propagation mechanisms of positive streamers in different gases.
- Wright, A., Taglioli, M., Montazersadgh, F., Shaw, A., Iza, F., & Bandulasena, H. H. (2019). Microbubble-enhanced dbd plasma reactor : Design, characterisation and modelling. *Chemical Engineering Research and Design*, 144, 159–173.
- Wu, L., Xie, Q., Lv, Y., Wu, Z., Liang, X., Lu, M., & Nie, Y. (2019). Degradation of methylene blue via dielectric barrier discharge plasma treatment. *Water*, 11(9), 1818.
- Xu, H., Li, A.-P., Qi, Q., Jiang, W., & Sun, Y.-M. (2012). Electrochemical degradation of phenol on the la and ru doped ti/sno 2-sb electrodes. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29, 1178–1186.
- Xue, J., Chen, L., & Wang, H. (2008). Degradation mechanism of alizarin red in hybrid gas–liquid phase dielectric barrier discharge plasmas : experimental and theoretical examination. *Chemical Engineering Journal*, 138(1-3), 120–127.
- Yamabe, C., Takeshita, F., Miichi, T., Hayashi, N., & Ihara, S. (2005). Water treatment using discharge on the surface of a bubble in water. *Plasma Processes and Polymers*, 2(3), 246–251.
- Yamamoto, T., Okubo, M., Imai, N., & Mori, Y. (2004). Improvement on hydrophilic and hydrophobic properties of glass surface treated by nonthermal plasma induced by silent corona discharge. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 24, 1–12.
- Yamatake, A., Fletcher, J., Yasuoka, K., & Ishii, S. (2006). Water treatment by fast oxygen radical flow with dc-driven microhollow cathode discharge. *IEEE transactions on plasma science*, 34(4), 1375–1381.
- Yang, C., Guangzhou, Q., Tengfei, L., Jiang, N., & Tiecheng, W. (2018). Review on reactive species in water treatment using electrical discharge plasma : formation, measurement, mechanisms and mass transfer. *Plasma Science and Technology*, 20(10), 103001.
- Yang, H., Zhang, X., Wen, S., & Yuan, W. (2009). Decomposition of organic compounds in water by direct high voltage discharge. *Chemical Engineering & Technology : Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, 32(6), 887–890.
- Yang, W., Zhou, H., & Cicek, N. (2014). Treatment of organic micropollutants in water and wastewater by uv-based processes : a literature review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(13), 1443–1476.
- Yang, Y., Tan, X., Liu, D., Lu, X., Zhao, C., Lu, J., & Pan, Y. (2018). Corona discharge-induced rain and snow formation in air. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 46(5), 1786–1792.
- Yao, H., Sun, P., Minakata, D., Crittenden, J. C., & Huang, C.-H. (2013). Kinetics and modeling of degradation of ionophore antibiotics by uv and uv/h₂o₂. *Environmental science & technology*, 47(9), 4581–4589.

- Yasuoka, K., & Sato, K. (2009). Development of repetitive pulsed plasmas in gas bubbles for water treatment. *Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol*, 3(1), 22–27.
- Yu, A., Grushin, M., Karalnik, V., Monich, A., Pankin, M., Trushkin, N., ... others (2006). Generation of non-equilibrium plasma in heterophase atmospheric pressure gas-liquid media and demonstration of its sterilization ability. *Plasma Phys Rep*, 32, 1052–1061.
- Yuan, R., Ramjaun, S. N., Wang, Z., & Liu, J. (2012). Concentration profiles of chlorine radicals and their significances in • oh-induced dye degradation : kinetic modeling and reaction pathways. *Chemical engineering journal*, 209, 38–45.
- Zahi, S. E., Ouazene, N., Tchekiken, C., Elaglia, W. F. Z., Kerchich, Y., & Belhaneche-Bensemra, N. (2023). Optimization of azithromycin degradation by fenton oxidation : a comparative study of general full factorial design 33 and box-behnken design. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 136(4), 2147–2165.
- Zeghioud, H., Nguyen-Tri, P., Khezami, L., Amrane, A., & Assadi, A. A. (2020). Review on discharge plasma for water treatment : Mechanism, reactor geometries, active species and combined processes. *Journal of Water Process Engineering*, 38, 101664.
- Zhang, J., Zheng, Z., Zhang, Y., Feng, J., & Li, J. (2008). Low-temperature plasma-induced degradation of aqueous 2, 4-dinitrophenol. *Journal of hazardous materials*, 154(1-3), 506–512.
- Zhang, R., Wang, L., Wu, Y., Guan, Z., & Jia, Z. (2006). Bacterial decontamination of water by bipolar pulsed discharge in a gas-liquid-solid three-phase discharge reactor. *IEEE transactions on plasma science*, 34(4), 1370–1374.
- Zhang, X., Wang, Y., & Li, G. (2005). Effect of operating parameters on microwave assisted photocatalytic degradation of azo dye x-3b with grain tio2 catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 237(1-2), 199–205.
- Zhang, Y., Zheng, J., Qu, X., & Chen, H. (2008). Design of a novel non-equilibrium plasma-based water treatment reactor. *Chemosphere*, 70(8), 1518–1524.
- Zhang, Y., Zhou, M., Hao, X., & Lei, L. (2007). Degradation mechanisms of 4-chlorophenol in a novel gas-liquid hybrid discharge reactor by pulsed high voltage system with oxygen or nitrogen bubbling. *Chemosphere*, 67(4), 702–711.
- Zhou, R., Zhang, T., Zhou, R., Mai-Prochnow, A., Ponraj, S. B., Fang, Z., ... others (2021). Underwater microplasma bubbles for efficient and simultaneous degradation of mixed dye pollutants. *Science of the Total Environment*, 750, 142295.
- Zhou, R., Zhou, R., Wang, P., Luan, B., Zhang, X., Fang, Z., ... Bazaka, K. (2019). Microplasma bubbles : reactive vehicles for biofilm dispersal. *ACS applied materials & interfaces*, 11(23), 20660–20669.
- Zhou, Z., Zhang, X., Liu, Y., Ma, Y., Lu, S., Zhang, W., & Ren, Z. (2015). Treatment of azo dye (acid orange ii) wastewater by pulsed high-voltage hybrid gas-liquid discharge. *Rsc Advances*, 5(88), 71973–71979.
- Zouaghi, A. (2017). *Etudes numérique et expérimentale de la décharge à barrière diélectrique appliquée dans le domaine de la dépollution de l'aire* (Thèse de doctorat publiée en ligne). Alger, Ecole Nationale Polytechnique.

Annexe A

Résultats complémentaires du chapitre 5

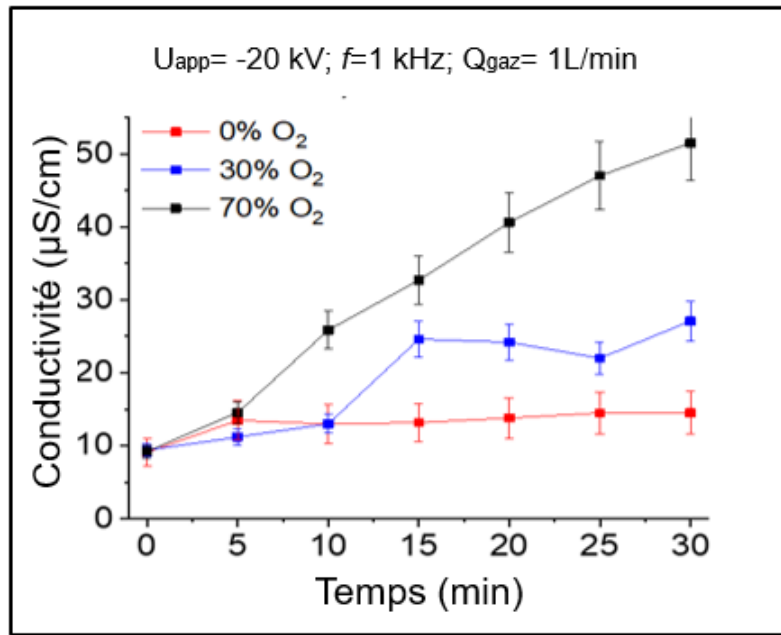


FIGURE A.1 – Variation de la conductivité électrique de la solution BM (10 mg/L) en fonction du temps de traitement par plasma pour différentes conditions de teneur en O_2 : 0%, 30% et 70%.

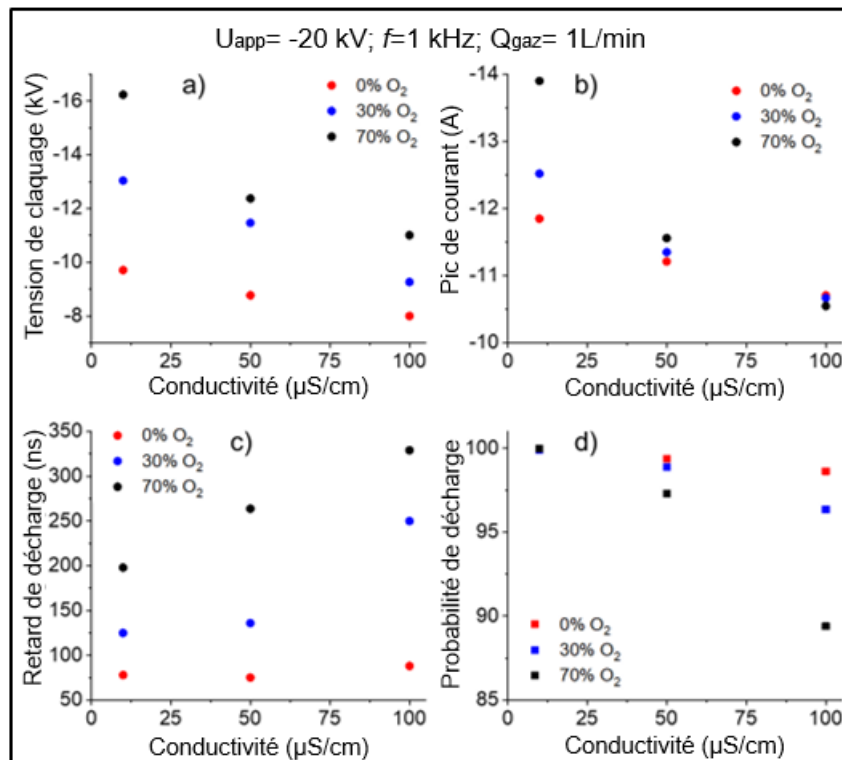


FIGURE A.2 – Variation de a) tension de claquage, b) pic de courant, c) retard de décharge et d) la probabilité de décharge en fonction de la conductivité initiale de la solution BM (10 mg/L) en fonction du temps de traitement par plasma pour différentes conditions de teneur en O_2 : 0%, 30% et 70%.

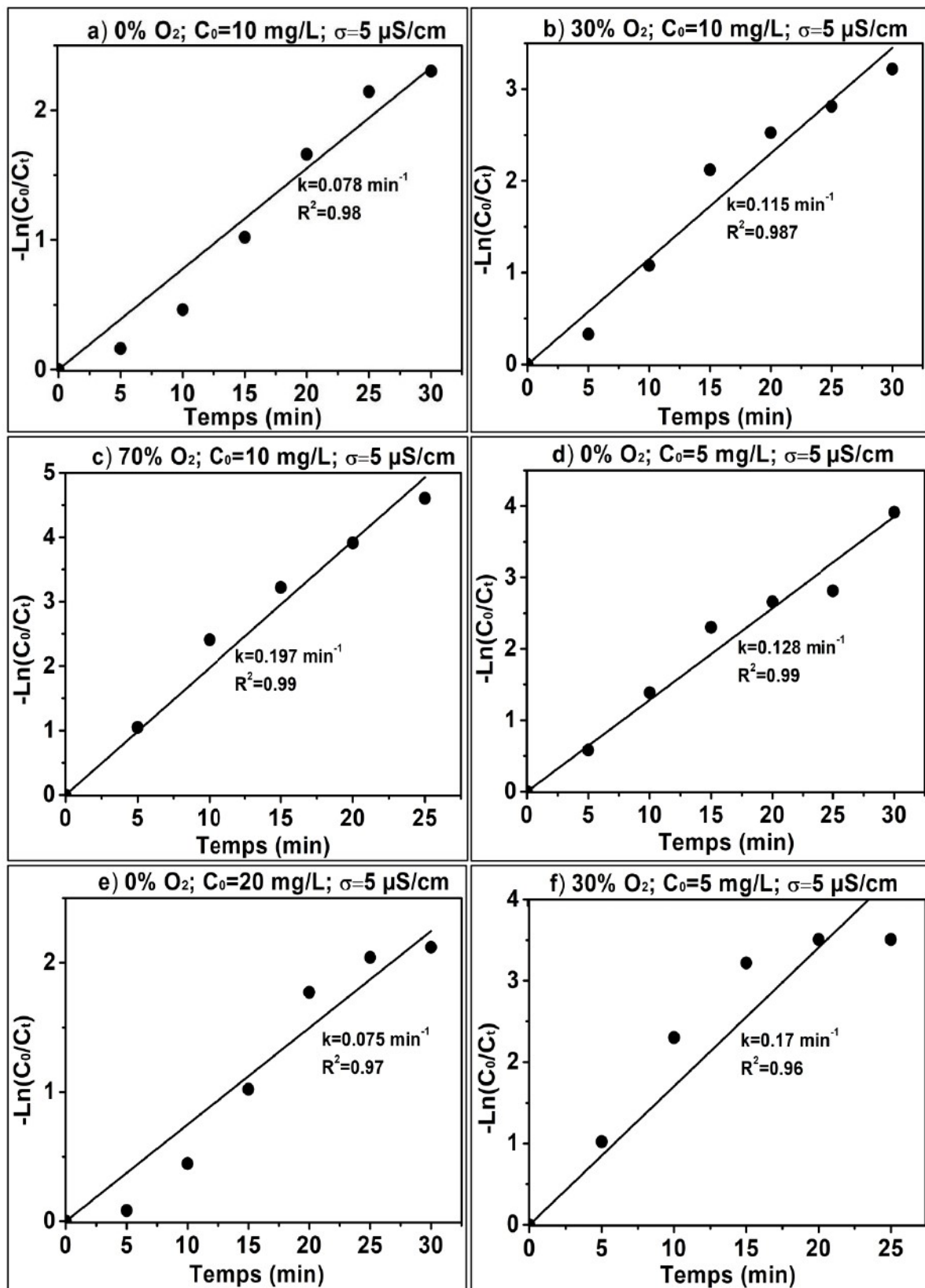


FIGURE A.3 – Cinétique de premier ordre de dégradation du BM dans différentes conditions expérimentales dans le cas d'une décharge impulsionnelle dans le bulle de gaz (configuration a une électrode).

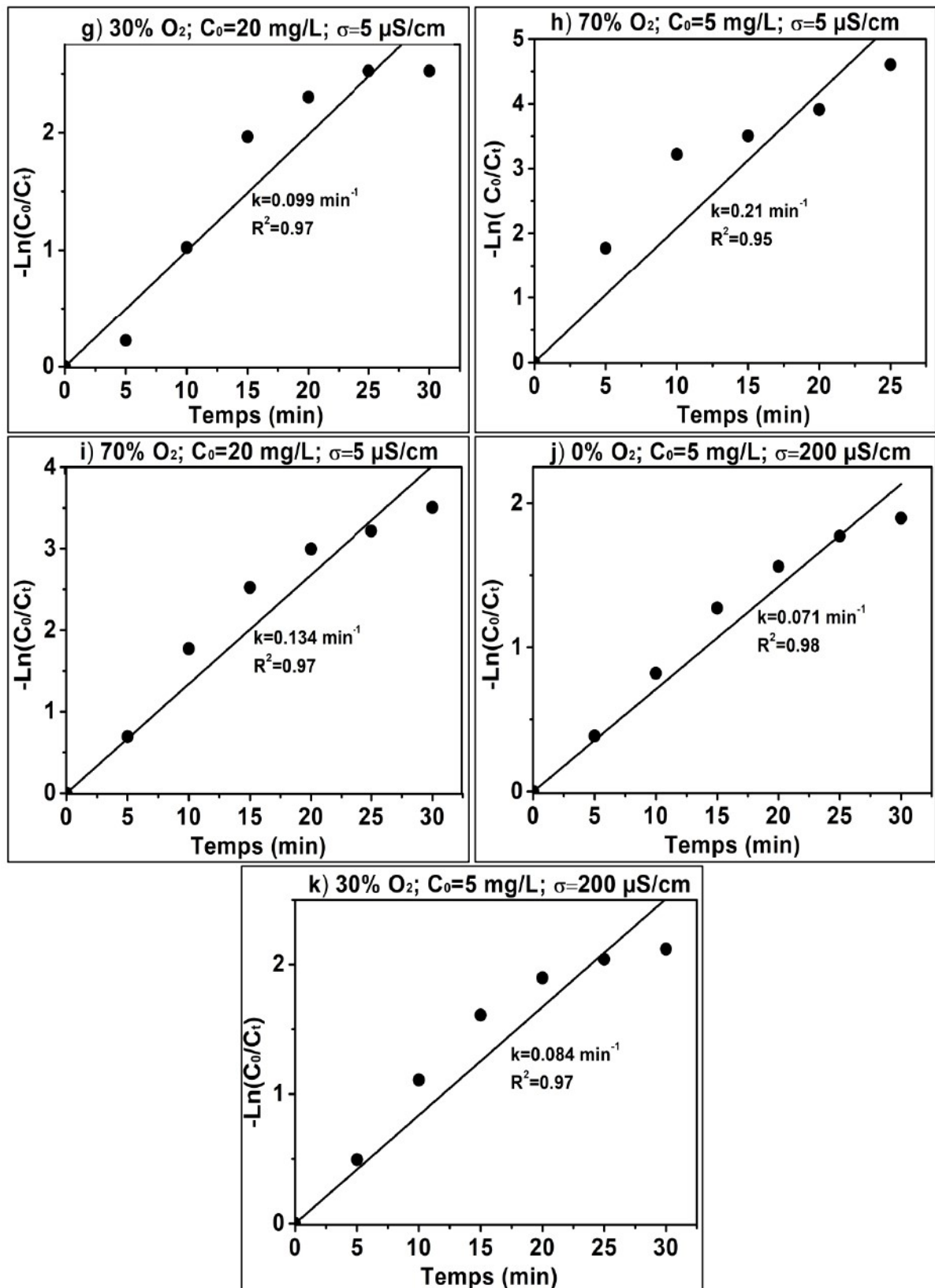


FIGURE A.3 – (Suite) Cinétique de premier ordre de dégradation du BM dans différentes conditions expérimentales dans le cas d'une décharge impulsionnelle dans le bulle de gaz (configuration à une électrode).

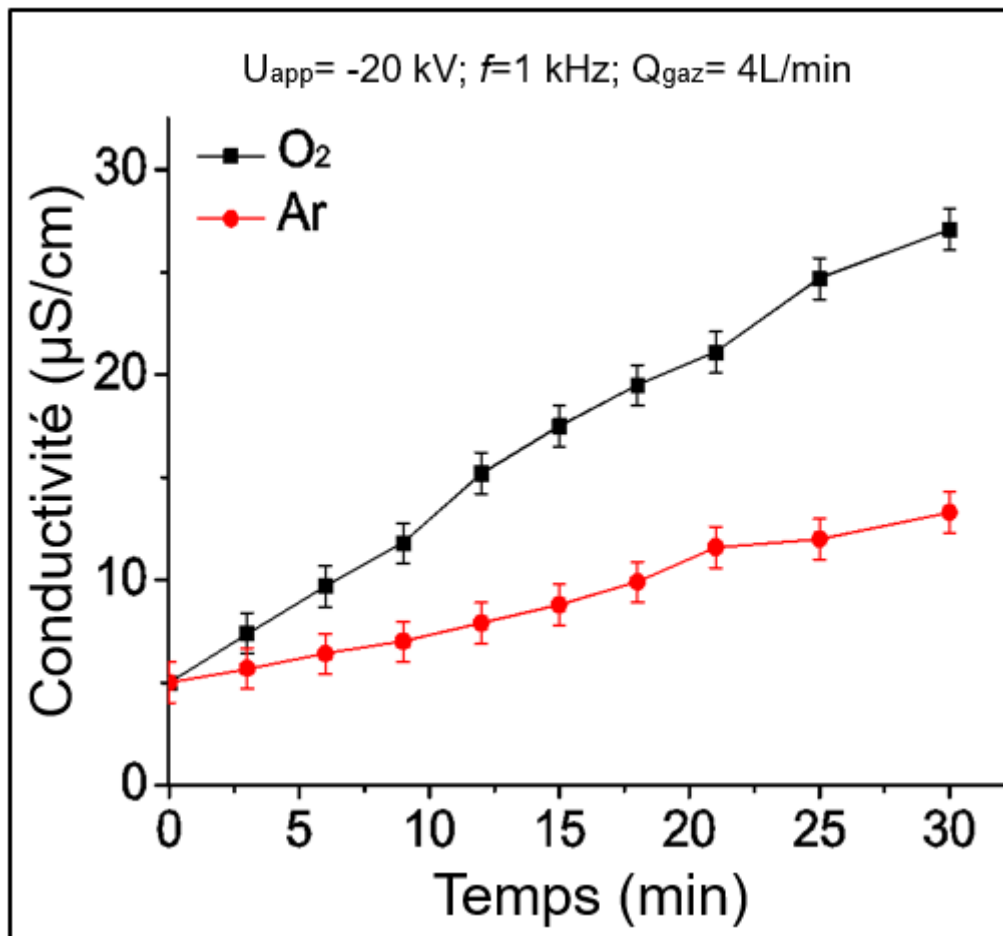


FIGURE A.4 – Variation de la conductivité électrique de la solution BM (10 mg/L) en fonction du temps de traitement par plasma dans la configuration a quatre électrodes en utilisant du gaz O_2 et Ar .

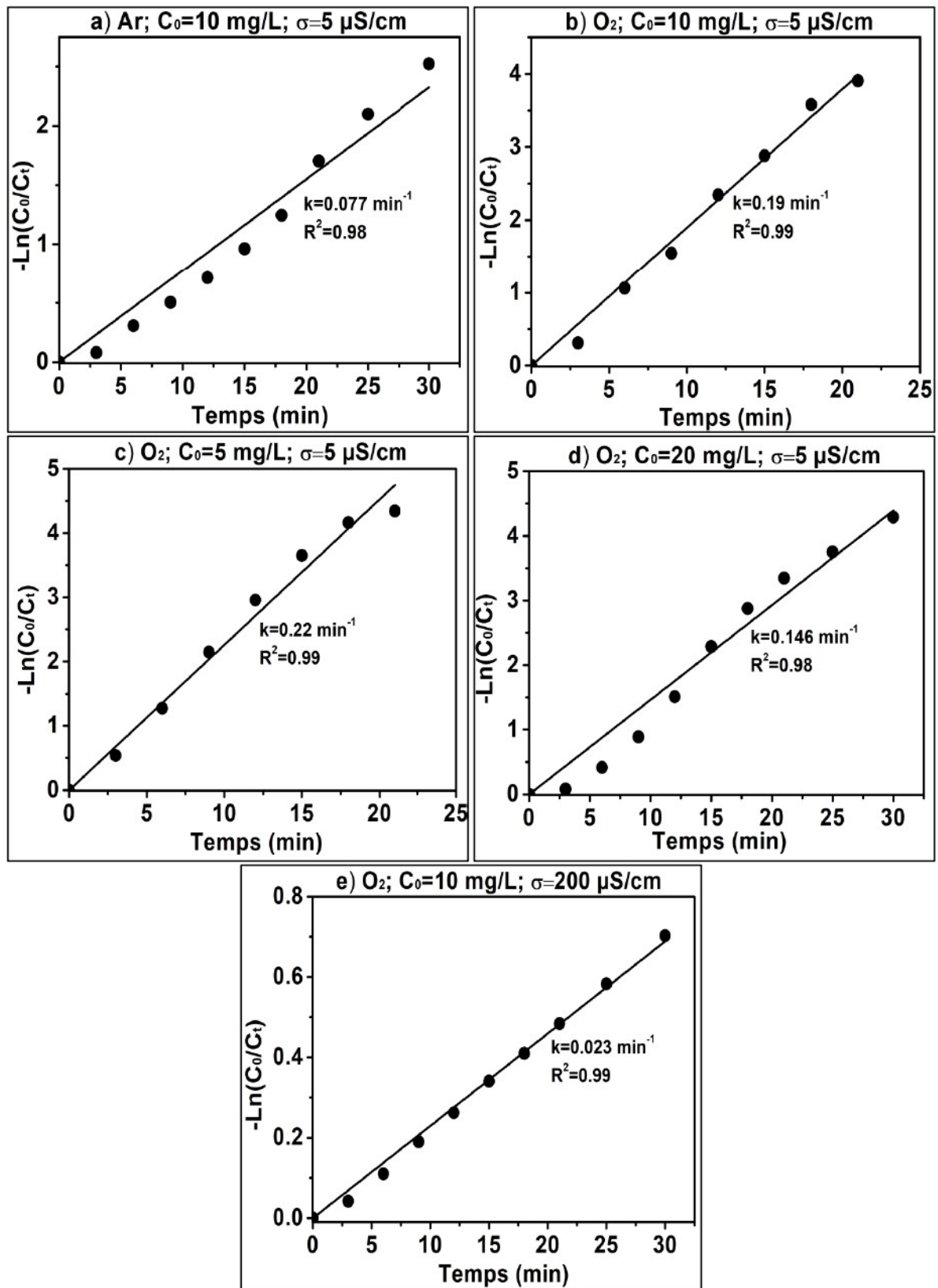


FIGURE A.5 – Cinétique de premier ordre de dégradation du BM dans différentes conditions expérimentales dans le cas d'une décharge impulsionnelle dans le bulle de gaz (configuration à quatre électrodes).