



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés



Faculté des sciences et de la technologie Université
Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem

Thèse présentée pour l'obtention du

DIPLÔME DE DOCTORAT

SPECIALITE : GENIE DES PROCEDES

OPTION : GENIE ANALYTIQUE ET ENVIRONNEMENTAL

PAR

M^r Mohammed Fouad FERHAT

***Conception et réalisation d'un réacteur plasmagène
pour le traitement des films liquides***

Date de soutenance : 15/03/2017 à 10:00h

Devant la commission de jury composé de :

Présidente:	Fatiha ABDELMALEK	Professeur	Université de Mostaganem
Examineurs:	Abdelmadjid RAÏS	Professeur	Université de Sidi Belabes
	Belkacem ABSAR	Maitre de Conférences A	Université de Mostaganem
Encadreur:	Mouffok Redouane GHEZZAR	Professeur	Université de Mostaganem

ANNÉE UNIVERSITAIRE : 2016/2017

Table des matières

<i>Table des matières</i>	<i>1</i>
<i>Résumé.....</i>	<i>3</i>
<i>Absrtact</i>	<i>4</i>
<i>Remerciements.....</i>	<i>5</i>
<i>Liste des tableaux</i>	<i>1</i>
<i>Liste des Figures.....</i>	<i>2</i>
<i>Liste des abréviations</i>	<i>4</i>
<i>Introduction</i>	<i>6</i>
1 CHAPITRE 1- État de l'art sur les décharges glidarc et les transferts de masse gaz-liquide.....	9
1.1 Généralités sur les plasmas	12
1.2 Notions sur le transfert de masse gaz-liquide	32
2 CHAPITER 2- Matériels et méthodes- Mise en œuvre du réacteur GAD-ST	37
2.1 Corps Organiques	38
2.2 Dispositifs expérimentaux	40
2.3 Méthodes d'analyse.....	46
2.4 Mise en œuvre du réacteur GAD-ST.....	49
3 CHAPITER 3 - Conversion du phénol et de ses dérivés par GAD-ST	56
3.1 Traitement du phénol en solution aqueuse	58
3.2 Traitement des produits phénoliques	65
3.3 Analyse du mécanisme de transfert de masse.....	74
4 CHAPITRE 4 - Modélisation et simulation de l'hydrodynamique et des transferts de masse dans GAD-ST.....	77
4.1 Modélisation hydrodynamique dans la colonne de pulvérisation en 2D.....	79
4.2 Modélisation de l'écoulement du gaz ionisé dans le réacteur GAD-ST.....	88
4.3 Modelistation en 2D de diffusion physique dans GAD-ST	96

4.4	Modelisation en 1D de diffusion chimique dans GAD-ST	106
4.5	Mécanisme de conversion du phénol.....	112
<i>Conclusion</i>		115
<i>ANNEXES</i>		119
<i>Références Bibliographiques</i>		125

Résumé

Ce travail décrit une nouvelle génération de réacteur glidarc produisant un plasma non thermique à la pression atmosphérique dans l'air humide. Le gaz ionisé est généré dans un absorbeur de pulvérisation pour le traitement des polluants organiques. La configuration du réacteur permet au plasma la dégradation d'effluents de microgouttelettes dans le mode de post-décharge spatiale. Ce type de conception permet d'exclure le contact direct entre le panache de plasma et le liquide à traiter, afin d'éviter l'échauffement du liquide et des problèmes d'extinction de flamme.

L'étude du couplage de l'hydrodynamique représentée par les équations 'Navier-Stokes et celles de la 'convection-diffusion' a permis de calculer les profils de concentration de la gouttelette et la vitesse de chute. La dégradation du phénol a été étudiée pour valider l'approche hydrodynamique. Les expériences et les simulations ont montré que, après 1 h de traitement, seulement 5% du composé a été transféré dans la phase de plasma.

La spatialité du réacteur électrique a permis un taux de dégradation de 100% pour le catéchol après 38 min de traitement par plasma. Pour le 4-nitrophénol, le taux de dégradation a atteint 90% au bout de 120 min. Le phénol et ses sous-produits de dégradation ont été totalement dégradés par la combinaison de la spatialité du réacteur et de la post-décharge temporelle.

Un mécanisme de dégradation a été proposé et une réaction plasmachimique en relation avec le PON a été confirmée.

Absrtact

This paper describes a novel gliding Arc discharge reactor producing a non-thermal plasma at atmospheric pressure in humid air. The ionized gas is generated in a spray-tower absorber for the treatment of organic pollutants. The reactor configuration enables the plasma-degradation of micro-droplets effluents in the spatial post-discharge mode. This type of design allows to exclude the direct contact between the plasma plume and the liquid to be treated in order to avoid the liquid heating and the flame extinction problems.

A hydrodynamic study coupling 'Navier-Stokes' equations and those of 'Convection-Diffusion' allowed to calculate the concentration profiles and the droplet falling velocity. The stripping of phenol was studied to valid the hydrodynamic approach. Experiences and simulations showed that after 1 h of treatment, only 5% of the compound was transferred into the plasma phase.

The spatiality of the novel reactor allowed a degradation rate of 100% for catechol after 38 min of plasma-treatment. For 4-nitrophenol, the degradation rate reached 90% after 120 min. Phenol and its by-products degradation were totally degraded by combining the spatiality of the reactor and the temporal post-discharge.

A degradation mechanism was proposed and a plasmachemical reaction in relation with the pernitrusacid species was confirmed.

المخلص

هذا المقال يصف تصميمًا جديدًا لمفاعل مزلق قوس تفريغ البلازما (Gliding Arc) وهو مفاعل إنتاج البلازما غير الحرارية في ظروف الضغط الجوي وذلك باستعمال الهواء الرطب الذي يتم تحويله إلى غاز متأين فيما يتم نقل هذا الأخير إلى برج الرذاذ لعلاج الملوثات العضوية عن طريقة عملية الامتصاص.

إن تصميم المفاعل يمكن من امتصاص البلازما من طرف قطرات الملوثات الصغيرة جدًا، لذا يتميز هذا المفاعل الجديد بإمكانية علاج السوائل بالرغم من عدم الاتصال المباشر بين البلازما والسائل المراد معالجته، فهذه الخاصية تجعله يبتعد عن كثير من عيوب المفاعلات السابقة في هذا المجال وخاصة مشاكل ارتفاع حرارة السوائل وانطفاء لهب البلازما.

كما أن اقتران الدراسة الهيدروديناميكية من خلال معادلات "نافير ستوكس" ودراسة انتقال المادة من خلال معادلة الانتشار والانتقال في السوائل نتيجة لنشوء تيارات فيها، سمح بحساب حالات التركيز للعناصر الموجودة في الموائع وسرعة السقوط الحر للقطرات.

ولإثبات صحة الدراسة الهيدروديناميكية قمنا بإجراء الدراسة التجريبية لعملية عزل الفينول أي انتقاله من الوسط المائع إلى وسط البلازما في غياب التفاعلات الكيميائية وعزز كل ذلك بالمحاكاة، أين أظهرت التجارب والمحاكاة أنه بعد 1 ساعة من العلاج، تم نقل 5% فقط من تركيز الفينول.

إن خاصية التباعد الموجودة بين البلازما والسائل المعالج والجديدة في هذا المفاعل، سمحت بتحويل الكاتيكول بنسبة 100% بعد 38 دقيقة فقط من المعالجة بالبلازما. أما بالنسبة إلى 4-نيتروفينول، بلغ معدل التحويل 90% بعد 120 دقيقة.

وعلى هذا فإن الفينول ونواتجه يتم تحويلهم بشكل مبهر من خلال هذا المفاعل الجديد الذي يجمع بين خاصيتي التباعد للسوائل والزمنية للبلازما.

كما يقدم البحث اقتراحات عن آلية التفاعل الكيميائي للبلازما وتأكيد العنصر المسؤول في عمليات التحويل لمشتقات الفينول وهو حمض البيروكسينتريت.

Remerciements

Tout d'abord je rends grâce à Dieu de m'avoir donné le courage et la volonté, ainsi que la conscience d'avoir pu terminer mon travail.

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement et de la Valorisation (S.T.E.V.A.), dirigé par Mademoiselle le Professeur FATIHA ABDELMALEK. Je la remercie vivement de m'avoir intégré dans son équipe de recherche. J'ai particulièrement apprécié ses pertinents conseils et sa large compréhension. Qu'elle trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Je veux particulièrement remercier Monsieur le Professeur AHMED ADDOU d'avoir ouvert la formation doctorale qui m'a permis d'accéder à la post-graduation. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude.

Mes remerciements vont à mon directeur de thèse Professeur MOUFFOK REDOUANE GHEZZAR, de l'Université de Mostaganem, qui est le principal instigateur de ce travail. Les connaissances scientifiques que j'ai acquises durant la préparation de ma thèse dans un domaine assez passionnant qu'est la technique du glidarc. Je lui exprime ma reconnaissance pour la qualité de son encadrement, sa rigueur et pour tout le temps qu'il m'a consacré afin que je puisse accomplir ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur ABDELMADJID RAÏS, Professeur à l'Université de Sidi Belabbes, qui m'honore par sa présence en acceptant d'examiner ce travail en dépit de ses nombreuses occupations.

Je suis honoré par la présence de Monsieur BELKACEM ABSAR, Maître de Conférences à l'Université de Mostaganem, de m'avoir initié aux programmations par MATLAB. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère gratitude pour avoir bien voulu se détacher de son activité très prenantes afin d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier vivement mes collègues au laboratoire avec qui j'ai passé des moments forts en discussions scientifiques et amicales.

Je suis redevable à mes parents, baba et ommi, de m'avoir éduqué et pour leur soutien moral et leur confiance indéfectible dans mes choix.

Mes sincères remerciements vont à mon épouse ainsi qu'à mes filles Ghalia, Rama et Rofayda de m'avoir encouragé à reprendre mes études depuis la PGS jusqu'au doctorat.

Je remercie tous mes frères et sœurs ainsi que toute ma famille. Mes remerciements vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'accomplissement de cette thèse de doctorat.

Au terme de ce parcours, je remercie enfin celles et ceux qui me sont chers et que j'ai quelque peu délaissés ces derniers mois pour achever cette thèse. Leurs attentions et encouragements m'ont accompagnée tout au long de ces années.

Je reprends Monsieur Ghezzar qui m'a dit une fois :

**« L'imagination est plus importante que le savoir. Le savoir est limité alors
que l'imagination englobe le monde entier, stimule le progrès, suscite
l'évolution».**

**“Imagination is more important than knowledge. For knowledge is limited,
whereas imagination embraces the entire world, stimulating progress, giving
birth to evolution” .**

Albert Einstein

Liste des tableaux

Tableau 1-1: paramètres fonctionnels des différentes générations de glidarc.....	28
Tableau 1-2: comparaison des performances des différents modèles des réacteurs glidarc ..	31
Tableau 2-1: différents polluants utilisés au cours de cette étude.....	38
Tableau 2-2: propriétés physico-chimiques du phénol et ses dérivés	39
Tableau 3-1: sous-produits obtenus par dégradation d'une solution de phénol ($1.10^{-3}M$).....	63
Tableau 4-1: paramètres du maillage.....	83
Tableau 4-2: résultats du Stripping simple du phénol (modèle sous COMSOL et expérience)	103
Tableau 4-3: réactions se déroulant en phase gaz et liquide	108
Tableau 1: différentes solutions filles étalons des ions nitrites	120
Tableau 2: différentes solutions filles étalons des ions nitrates	121
Tableau 3: paramètres d'analyse chromatographique du phénol et de ses dérivés.....	123

Liste des Figures

Figure 1-1: températures des électrons (T_e) et des espèces lourdes (T_g) dans un plasma en fonction de la pression	13
Figure 1-2: profil des électrodes et évolution de l'arc glissant.....	16
Figure 1-3: différentes configurations (planes et cylindriques possibles d'une DBD).....	17
Figure 1-4: mécanisme de formation des espèces en phase plasma froid	18
Figure 1-5: schéma du glidarc I- Cellule ouverte.	23
Figure 1-6: réacteur glidarc semi bach à deux électrodes.....	24
Figure 1-7: glidarc III- (GAD-Film tombant).....	25
Figure 1-8: réacteur Glidarc « spray » à deux électrodes.....	29
Figure 1-9: réacteur glidarc « spray » à deux électrodes utilisées dans le laboratoire de Brisset	29
Figure 1-10: réacteur « spray » à trois électrodes	30
Figure 1-11: représentation du modèle du double film.....	34
Figure 2-1: installation pilote glidarc IV- (GAD.ST Spray Tower) laboratoire STEVA.....	42
Figure 2-2: buse de pulvérisation en cône plein de flux axial série 460 (LECHLER)	45
Figure 2-3: évolution du pH en fonction de temps de traitement et du:(a) débit d'air (b) nature d'air (c) volume d'eau (d) comparaison avec GAD précédents.....	50
Figure 2-4: évolution des nitrites en fonction de temps de traitement et du :(a) débit d'air (b) nature d'air (c) volume d'eau (d) comparaison avec GAD précédents.....	52
Figure 2-5: évolution des nitrates en fonction de temps de traitement et du :(a) débit d'air (b) nature d'air (c) volume d'eau (d) comparaison avec GAD précédents:.....	54
Figure 3-1: évolution du taux d'élimination (a) et dégradation (b) du phénol.....	58
Figure 3-2: chromatogramme de Phénol ($1.10^{-3}M$) traité en fonction du temps et différents longueurs d'onde: (a) brut (b) 15min (c) 30 min (d) 45 min (e) 60 min (f) 75 min (g) 90 min (h) 120 min.	61
Figure 3-3: chromatogramme d'une solution de Phénol ($1.10^{-3}M$) traité pendant 2 heures.	62
Figure 3-4: cinétique de formation de sous-produits du Phénol ($1.10^{-3}M$) traité pendant 2 heures.....	63
Figure 3-5: évolution des taux d'élimination (a) et de dégradation (b) du 2-nitrophénol.....	65
Figure 3-6 : chromatogramme d'une solution de 2-nitrophénol ($1.10^{-3}M$) traitée pendant 2 heures	66
Figure 3-7: évolution du taux d'élimination (a) et dégradation (b) du catéchol	67
Figure 3-8: chromatogramme d'une solution de catéchol ($1.10^{-3}M$) traitée pendant 2 heures.	69
Figure 3-9: évolution du taux d'élimination (a) et dégradation (b) de l'hydroquinone.....	70
Figure 3-10: chromatogramme d'une solution de l'hydroquinone ($1.10^{-3}M$) traitée pendant 2 heures.....	71
Figure 3-11: évolution du taux d'élimination (a) et dégradation (b) du résorcinol.....	72
Figure 3-12: chromatogramme d'une solution du résorcinol ($1.10^{-3}M$) traitée pendant 2 heures.	73
Figure 3-13: taux d'élimination, dégradation et R de différents polluants pour 120 min de traitement	73
Figure 4-1: géométrie simplifiée de gouttelette dans la colonne en 2D	80
Figure 4-2: chute de gouttelette dans une phase gazeuse.....	82
Figure 4-3: représentation du maillage et agrandissement sur la zone au voisinage de l'interface.....	83

Figure 4-4: vitesse de chute ($m s^{-1}$) en fonction du temps, la vitesse approche de la vitesse terminale	85
Figure 4-5: champ de vitesse au régime stationnaire	86
Figure 4-6: champs de vitesse autour de la gouttelette en fonction de temps.	86
Figure 4-7: schéma simplifié des électrodes de la buse et de la plume de plasma [7]	90
Figure 4-8: schéma simplifié du réacteur glidarc utilisé.....	91
Figure 4-9: géométrie simplifiée 2D.....	92
Figure 4-10: structure du maillage du modèle 2D.....	93
Figure 4-11: écoulement du gaz dans le réacteur 2D.....	94
Figure 4-12: champ de vitesse du gaz dans le réacteur (2D).....	95
Figure 4-13: représentation du domaine de calcul.	97
Figure 4-14: représentation du maillage et agrandissement sur la zone au voisinage de l'interface	99
Figure 4-15: distributions de concentration du phénol autour de la gouttelette en fonction du temps.....	100
Figure 4-16: distributions de concentration d'une gouttelette de phénol en fonction du temps.....	101
Figure 4-17: résultats du Stripping simple du phénol (modèle sous COMSOL) pour différent D_g	102
Figure 4-18: résultats du Stripping simple du phénol (modèle sous COMSOL et expérience).....	103
Figure 4-19: champs de concentration du phénol dans les deux phases à $t = 0.2 s$	104
Figure 4-20: estimation de l'épaisseur de la couche limite côté gaz et liquide	105
Figure 4-21: représentation du modèle du double film adapté à notre cas.....	106
Figure 4-22: représentation du modèle du double film adapté à notre cas.....	107
Figure 4-23: valeur concentration de nitrite et nitrate expérimentales et Calculée	109
Figure 4-24: Comparaison des valeurs calculées et expérimentales (Phénol).....	110
Figure 4-25: mécanisme probable de la conversion du phénol en GAD-ST	112
Figure 1: courbe d'étalonnage des ions nitrites	120
Figure 2: courbe d'étalonnage des ions nitrates	122

Liste des abréviations

$\mu^\circ G$	Potentiels chimiques normaux dans l'état standard de l'espèce « A » en milieu gazeux (1atm, 298 K)
$\mu^\circ L$	Potentiels chimiques normaux dans l'état standard de l'espèce « A » en solution infiniment diluée (1atm, 298 K)
ACN	Acétonitril
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
BCF	Facteur de bioconcentration
C	Concentration résiduelle du polluant
C0	Concentration initiale du polluant
CAi	Concentration du gaz dissous A à l'interface [kg m^{-3}]
CA0	Concentration du gaz dissous A au sein du liquide [kg m^{-3}]
CFD	Computational Fluid Dynamics
Cliquide	Concentration du soluté dans la phase aqueuse
COT	Carbone organique total
d	Diamètre
DBD	Décharge à Barrière Diélectrique
ddp	Différence de potentielle
DEC	Décoloration
DEG	Dégradation
Dfg	Diffusion dans le film gazeux
Dfl	Diffusion dans le film liquide
Dg	Diffusion dans la phase gazeuse
DI	Diffusion dans la phase liquide
Dtotal,	Débit total du gaz
F	Gravité
Fr	Force radicale exercée par le gaz sur la gouttelette
Fd	Force exercée par le gaz sur la gouttelette
Gd	Vitesse de glissement
GAD.ST	Gliding Arc Spray Tower
GHT	Générateur Haute Tension
He	Constante de Henry
HPLC	Chromatographie Liquide Haute Performance
ICPS	International Classification for Patient Safety
k	Constante de vitesse
KG	Coefficient local de transfert de matière dans le gaz en [$\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{Pa}^{-1}$]
KL	Coefficient local de transfert de matière dans le liquide en [m s^{-1}]
kV	Kilovolts
MITI I	Ministry of International Trade and Industry
ms	milliseconde
MW	Puissances en Watts

Ø	Diamètre
OCDE	Organisation de coopération et de développement économiques
OMS	Organisation mondiale de la santé
P	Pression
PA0	Pression partielle du gaz soluble A au sein de la phase gazeuse [Pa]
PAi	Pression partielle du gaz soluble A au sein de l'interface [Pa]
Pgaz	Pression partielle du soluté dans la phase gazeuse
POPs	Polluants Organiques Persistants
r	Coordonnée radiale
R	Terme source représentant la réaction chimique
Re	Nombre de Reynolds
S	Surface interfaciale gaz-liquide [m ²]
T	Température absolue en (K)
Te	Température des électrons
Tg	Température de gaz
Tion	Température des ions
u	Vitesse en [m. s ⁻¹]
Ug (z)	Vitesse du gaz en [m. s ⁻¹]
Ud (z)	Vitesse de la gouttelette en [m. s ⁻¹]
Varc	Volume de l'arc (plasma)
Vgaz	Volume total du gaz
VME	Valeur Moyenne d'Exposition
z	Coordonnée axiale
η	Viscosité dynamique [Pa.s]
ηg	Viscosité dynamique de gaz
ρ	Masse volumique de liquide en [kg.m ⁻³]
ρg	Masse volumique de gaz [kg.m ⁻³]
Φ	Flux de matière [kg.s ⁻¹]

Introduction

L'accroissement spectaculaire des niveaux de pollution des eaux est un souci universel et permanent dans la mesure où il ne cesse de s'accroître en raison de l'industrialisation excessive durant ce siècle.

Pour résoudre le problème de la pollution des eaux, plusieurs procédés de traitement ont été développés. D'abord les procédés classiques, dits aussi conventionnels, comme le charbon actif, la filtration, la coagulation-floculation, les lits bactériens, etc. Dans ce cas, l'inconvénient majeur est le transfert de la pollution de la phase liquide vers la phase solide. Ces procédés génèrent des quantités considérables de résidus solides inertes et/ou vivants dont la gestion serait difficile et onéreuse. Pour combler les failles dont souffrent ces procédés, les **Procédés d'Oxydation Avancés (POAs)** ont émergés lors des deux dernières décennies pour traiter les effluents liquides réfractaires (non biodégradables). Les POAs les plus connus et utilisés sont : l'ozone, la photolyse, Fenton, photo Fenton, catalyse hétérogène de TiO_2 , le plasma non thermique généré par décharge électrique et bien d'autres techniques. À chaque fois, l'idée est de créer des espèces fortement oxydantes telles que les radicaux $^{\circ}\text{OH}$ afin de dégrader la matière organique récalcitrante.

Le plasma non thermique présente l'avantage de regrouper plusieurs POA à la fois à savoir : l'ozonation [1] et les rayonnements UV [2]. Il permet de produire, en fonction de la nature du gaz vecteur choisi, une large gamme d'espèces réactives : (i) les espèces à courte durée de vie ayant un pouvoir oxydant élevé telles que : $^{\circ}\text{OH}$, O° , $^{\circ}\text{HO}_2$, $^{\circ}\text{NO}_2$ et $^{\circ}\text{NO}$; et (ii) les espèces stables à longue durée de vie comme : O_3 , H_2O_2 , HO_2 , NO_2 , N_2O_4 et N_2O_5 .

Les designs des dispositifs plasmagènes utilisés pour la dépollution des eaux tels que la décharge à barrière diélectrique (DBD) et la décharge glissante (glidarc) font l'objet d'une évolution continue. Cette démarche consiste assez souvent à modifier les annexes des réacteurs ainsi que le mode d'écoulement afin d'intensifier le procédé électrique. Les paramètres électriques sont par contre maintenus constants afin de rester dans la gamme des plasmas non thermiques.

Le glidarc a subi différentes évolutions depuis son émergence comme techniques efficaces pour le traitement des eaux. Les plus importantes sont : (i) réacteurs en mode batch ouvert (glidarc I), (ii) réacteurs en mode batch fermé (glidarc II) et (iii) réacteur pour le traitement d'un

film liquide (glidarc III). Il est important de signaler que d'autres configurations ont été proposées dans le passé proche mais ne sont pas utilisées actuellement à cause des différentes contraintes rencontrées lors des expériences.

Dans ce travail, nous avons imaginé une nouvelle configuration de glidarc pour le traitement des films liquides pulvérisés sous l'action d'une pression extérieure. Cette nouvelle génération nous l'avons appelé 'glidarc IV' ou encore 'GAD-ST' en référence à **G**liding **A**rc **D**ischarge-**S**pray **T**ower en anglais. Le nouveau dispositif est un pilote pragmatique et peut faire l'objet d'une extrapolation et une intégration à une échelle industrielle.

Sa conception et sa réalisation est inspirée des installations industrielles connues telles que les tours d'absorption gaz-liquide très connues sous le nom de colonnes d'absorption. La théorie de base de dimensionnement de ces équipements est disponible dans la littérature de l'ingénierie chimique et de l'hydrodynamique. La conceptualisation du transfert de matière gaz ionisé-liquide est relativement similaire à celui du transfert gaz-liquide.

Le glidarc IV ainsi réalisé fera l'objet d'études faisant intervenir le génie de la réaction chimique et la mécanique des fluides pour interpréter les expériences en relation avec le traitement de polluants en solution aqueuse. L'objectif s'inscrit donc dans un contexte global reliant la dépollution des eaux et l'ingénierie. La modélisation numérique et la simulation validées par des expériences, rendra plus évident le rôle spécifique de chaque espèce plasmagène dans la conversion des polluants traités en milieu aqueux.

Le manuscrit est divisé en quatre chapitres dépendants. Le premier traite de la littérature et le deuxième décrit le nouveau dispositif GAD-ST, la méthodologie de travail et le matériel utilisé. Les deux derniers chapitres présentent les résultats de l'interaction plasma-polluants organiques et les différentes simulations réalisées et leurs validations. Ainsi, et avec plus de détails :

- le chapitre 1 expose les notions de base sur les plasmas en général et la décharge glissante en particulier. L'aspect théorique de l'interaction gaz-liquide a été abordé dans cette partie afin de se familiariser avec le lexique utilisé dans cette thèse.
- Le deuxième chapitre présentera le nouveau réacteur GAD-ST avec les résultats de son optimisation. La méthodologie de travail ainsi que les modes opératoires ayant servi comme moyen de diagnostic ont été brièvement expliqués.
- Le chapitre 3 est consacré à l'étude de l'interaction GAD-ST-polluant. Les résultats expérimentaux y sont présentés de façon succincte et comparative. Le phénol et ses

dérivés ont été choisis comme cibles aqueuses afin de mettre en évidence la particularité du nouveau réacteur, en l'occurrence, la post-décharge en mode spatiotemporelle.

- Le dernier chapitre a pour objectif l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus grâce à la modélisation numérique de transfert de masse et de l'hydrodynamique en utilisant le logiciel COMSOL.5 multiphysics.

Enfin, la conclusion générale de ce manuscrit ressortira l'ensemble des résultats obtenus ainsi que les perspectives quant à une application à une échelle industrielle.

CHAPITRE 1- État de l'art sur les décharges glidarc et les transferts de masse gaz-liquide

Introduction

Le présent chapitre décrit quelques procédés plasmas générés par décharge électrique. Ces techniques appartiennent à la famille des procédés d'oxydation avancés appliqués pour le traitement des eaux. Dans le travail de thèse que nous présentons, le gaz ionisé est un plasma non thermique à pression atmosphérique, phases usuellement générées par décharge glissante (glidarc) ou par décharge à barrière diélectrique (DBD). Une attention particulière a été portée sur le glidarc puisque il a fait l'objet d'intensification dans ce travail.

Pour mener à bien cette tâche, nous avons passé en revue quelques références bibliographiques, les plus pertinentes, afin de faire l'état de l'art sur les différentes générations des dispositifs plasmas réalisés au sein du laboratoire STEVA ou par d'autres chercheurs extérieurs à cette institution.

1.1 Généralités sur les plasmas

Les plasmas sont désignés comme étant le quatrième état de la matière, faisant suite dans l'ordre de l'échelle des températures aux trois états classiques : solide – liquide – gaz. Le terme « plasma » du grec matière informe, a été introduit la première fois en 1923 par les physiciens américains I. Langmuir et L. Touks pour désigner dans les tubes à décharge certaines régions équipotentielles contenant un gaz ionisé électroniquement neutre [3, 4]. Cet état de la matière peut être généré en fournissant de l'énergie à un gaz, en appliquant par exemple un champ électrique intense conduisant à l'ionisation du gaz [5]. Ainsi, un plasma est défini comme étant un gaz, contenant des particules neutres et chargées (ions et électrons), telles que cet ensemble soit globalement électriquement neutre [5, 6]. La formation d'un gaz ionisé est due à un transfert d'énergie cinétique par collision entre un électron accéléré par un champ électrique et les molécules neutres du gaz.

1.1.1 Classification thermique des plasmas

Deux catégories de plasmas sont présentes à l'état macroscopique selon la figure 1-1[7].

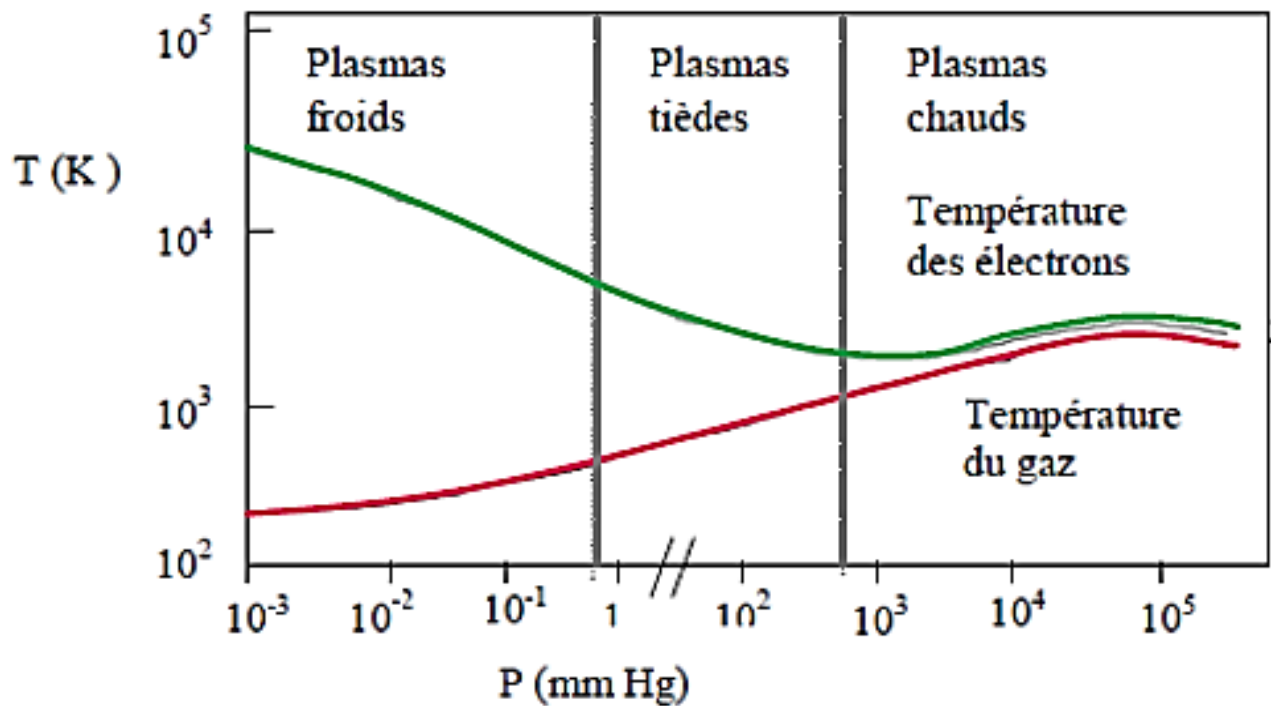


Figure 1-1: températures des électrons (T_e) et des espèces lourdes (T_g) dans un plasma en fonction de la pression

Les plasmas chauds ou thermiques présentent une température électronique qui est proche de celle des gaz, de 5000 à 50 000 K. Ces plasmas sont dits à l'équilibre thermodynamique et les énergies mises en jeu sont importantes. A l'inverse, les plasmas non thermiques sont caractérisés par leur état hors équilibre thermodynamique. La température du gaz est dans ce cas proche de la température ambiante, alors que celle des électrons, jusqu'à 10^4 K, est suffisante pour permettre un taux élevé de collision inélastiques. La majeure partie de l'énergie injectée est alors convertie en réactivité chimique, et non en énergie thermique.

Entre ces deux types de plasmas, existe un autre milieu appelé parfois plasma « tiède » obtenu à température modérée et à pression proche de la pression atmosphérique et dont les propriétés présentent des analogies avec les deux autres cas limites.

1.1.1.1 Les plasmas thermiques (chauds)

Riche en ions et électrons très énergétiques, les plasmas thermiques sont ordinairement réalisés sous pression élevée. L'énergie mise en jeu peut être considérable et exige des puissances allant jusqu'à 50MW[8, 9]. Ils sont caractérisés par un pseudo équilibre thermodynamique local réalisé entre les électrons et les espèces lourdes. La température caractéristique du gaz peut être du même ordre pour toutes les particules et peut atteindre des valeurs très élevées ($T_e = T_{ion} = T_g = 10^4$ K). Dans ce cas, c'est l'enthalpie du gaz qui est mise à profit dans les applications. Des exemples de ce type de plasma sont l'arc électrique et les torches à plasma.

L'arc électrique [10, 11]

Le régime d'arc électrique est une décharge dite avec rupture. L'arc électrique est généré à pression atmosphérique entre deux électrodes suffisamment rapprochées et alimentées par un générateur pouvant délivrer de fortes intensités de courant et des tensions élevées. Cette décharge est caractérisée par une densité de courant élevée (> 10 A), une tension allant de 10 à 20 Volt.

Les plasmas thermiques présentent certains inconvénients comme les coûts des installations, l'usure rapide des électrodes et la formation des dérivés toxiques [12], dans le cas du traitement des déchets. De plus l'énergie de fonctionnement est élevée [13].

1.1.1.2 Les plasmas non thermiques

Générés aussi par un champ électrique, les plasmas non thermiques sont établis à basse pression c'est à dire à une pression réduite ($P < 10^{-1}$ atm). L'énergie (ou la température) des électrons y est largement supérieure à celle des espèces lourdes ($T_e = 10^5$ - 10^6 , $T_g = 102$ – 103 K). La température très élevée des électrons leur permet d'interagir avec les autres particules du plasma en leur conférant une grande réactivité. Ces plasmas faiblement ionisés ($0 < \alpha < 10^{-4}$), sont plus faciles à obtenir et plus stables à pression atmosphérique [4-6]. Les électrons accélérés par le champ électrique entrent en collision non élastique avec les espèces lourdes et leur transfèrent une partie de leur énergie cinétique pour donner des espèces réactives telles que : les espèces métastables, radicaux et ions. Grâce aux espèces réactives créées, ils sont très utilisés et peuvent être adaptés à plusieurs applications (dépollution des liquides et des sols par exemple)[14].

Parmi les décharges électriques à pression atmosphérique (Schütze et al, 1998) on trouve la décharge couronne, la Décharge à Barrière Diélectrique et la décharge glidarc électrique [15].

a) Caractéristiques électriques du glidarc [5, 9]

La compréhension des différents régimes de fonctionnement des décharges plasmas obtenues par glidarc, passe en supposant le circuit électrique utilisé équivalent à un système électrique contenant une résistance et l'arc électrique.

La résistance R_c représente la résistance interne du générateur. L'arc électrique s'établit entre les électrodes à l'écartement minimal, ce qui provoque un passage de courant électrique et par conséquent une résistance relativement faible de plasma de gaz formé. Les transferts d'énergie électrique en énergie thermique fournie aux molécules de gaz sont compensés par les générateurs à haute tension. Au fur et à mesure que l'arc électrique s'étale le long des électrodes, sa résistance augmente ainsi que sa tension aux bornes des électrodes. Le comportement de l'arc est similaire à une résistance qui augmente avec sa longueur. On a constaté qu'au-delà de 4 cm, l'arc électrique ne s'amorce plus et la résistance est alors élevée.

En outre, ces décharges s'obtiennent à partir des tensions d'alimentations faibles de 5 à 10 kV, par rapport aux décharges à barrière diélectrique et couronne qui demandent des valeurs de tension très hautes (< 10 kV)

b) La décharge couronne

La décharge couronne étudiée depuis fort longtemps, s'obtient en appliquant une différence de potentielle (ddp) convenable entre deux électrodes dont les rayons de courbure respectifs sont très différents : pointe/plan, pointe cône, fil- tube coaxiaux. Les phénomènes qui interviennent dans cette décharge dépendent de la polarité de l'électrode de plus faible rayon de courbure. La décharge couronne comprend deux zones distinctes [15]: la zone d'ionisation lumineuse localisée autour de l'électrode de plus faible rayon de courbure et la zone de diffusion où les ions se déplacent le long des lignes de champ. Cette décharge présente un champ d'applications variées. Une description exhaustive des phénomènes peut être trouvée dans le HDR de D. Avaly (2002) [6].

c) La décharge d'arc rampante « glidarc »

Développé par Czertnichwski [16, 17] et Fridmen [18], le glidarc s'obtient en appliquant une ddp alternative ou continue, généralement élevée, entre deux ou plusieurs électrodes de profils continûment divergents et disposées systématiquement autour d'un jet de gaz (figure 1-2) [7].

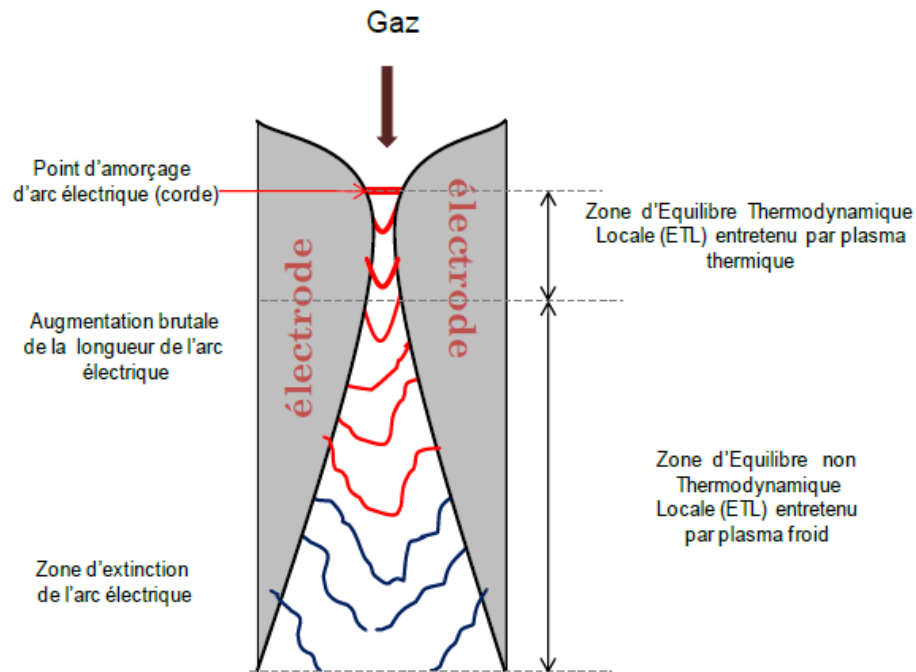


Figure 1-2: profil des électrodes et évolution de l'arc glissant

Un arc électrique prend naissance au minimum d'écartement des électrodes et glisse le long de ces dernières, générant ainsi un panache de plasma « trempé ». En effet, au point d'écartement minimal des électrodes (corde), naît un arc électrique qui est un plasma thermique en équilibre thermodynamique. Sous l'effet de la pression du gaz soufflé, l'arc électrique est poussé vers le bas et s'allonge jusqu'à la rupture. L'équilibre thermodynamique est rompu et la température du plasma chute brusquement pour donner un plasma froid ou « trempé » (figure 1-2).

Les caractéristiques de ces plasmas sont comparables à celle du plasma généré par la décharge couronne en régime streamers, à la seule différence que cette technique permet d'utiliser de fortes puissances (plusieurs KW) [19], et que la décharge couronne et la DBD utilisent de faibles puissances [20].

Le bilan énergétique montre que 80% de l'énergie totale mise en jeu dans la décharge est dissipée pendant la phase hors équilibre, et procure à ce type de plasma des espèces ayant des propriétés chimiques hautement réactives [21].

d) La Décharge à Barrière Diélectrique

Les décharges dites à barrière diélectrique se caractérisent par la présence d'un composant diélectrique (matériaux semi-conducteur ou isolant) sur au moins une des deux électrodes. Les configurations possibles sont présentées sur la figure 1-3 [22].

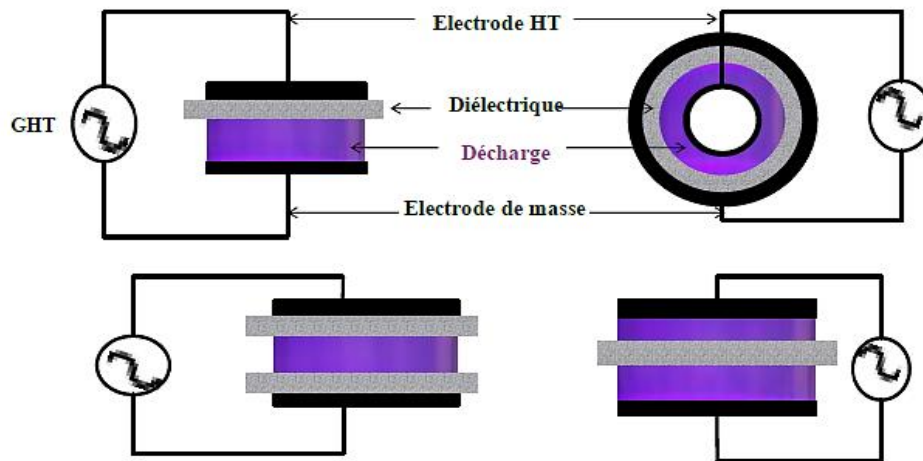


Figure 1-3: différentes configurations (planes et cylindriques possibles d'une DBD)

La présence du diélectrique permet d'éviter le passage à l'arc lors de l'établissement de la décharge. Ceci résulte de l'accumulation de charges sur le matériau isolant. Ces charges, de même polarité que l'électrode opposée provoquent une chute du champ et une extinction de la décharge. C'est la raison pour laquelle, lorsque l'on travaille avec de telles décharges, il est impératif qu'elles soient alimentées par une tension alternative. Dans ce cas, la présence des charges va accélérer la formation des streamers par augmentation du champ dans l'alternance suivante. Les décharges fonctionnant en présence d'un diélectrique s'allument lorsque le potentiel appliqué est supérieur à la tension de claquage du gaz, le courant qui traverse l'espace inter-électrode n'est plus uniquement que du courant capacitif et la décharge se propage à travers l'espace inter-électrode sous la forme de micro décharges ou filaments.

1.1.2 Production des espèces réactives stables à longue durée de vie en phase plasma

Sous l'effet donc d'un champ électrique généré entre au moins deux électrodes, on parvient à produire des électrons qui sont des vecteurs de plusieurs réactions d'amorçage et de la formation des espèces au sein d'une décharge plasma. Ceci tant pour les plasmas thermiques que pour les plasmas non thermiques [23] .

Les différents types de réactions qui se produisent au sein du plasma peuvent donc se regrouper en termes de réactions d'excitation, d'ionisation, de dissociation, de recombinaison et d'autres. Ces réactions se regroupent en deux grands processus : le **processus primaire** étroitement lié à la physique de la décharge et le **processus secondaire** (figure 1-4) [23, 24].

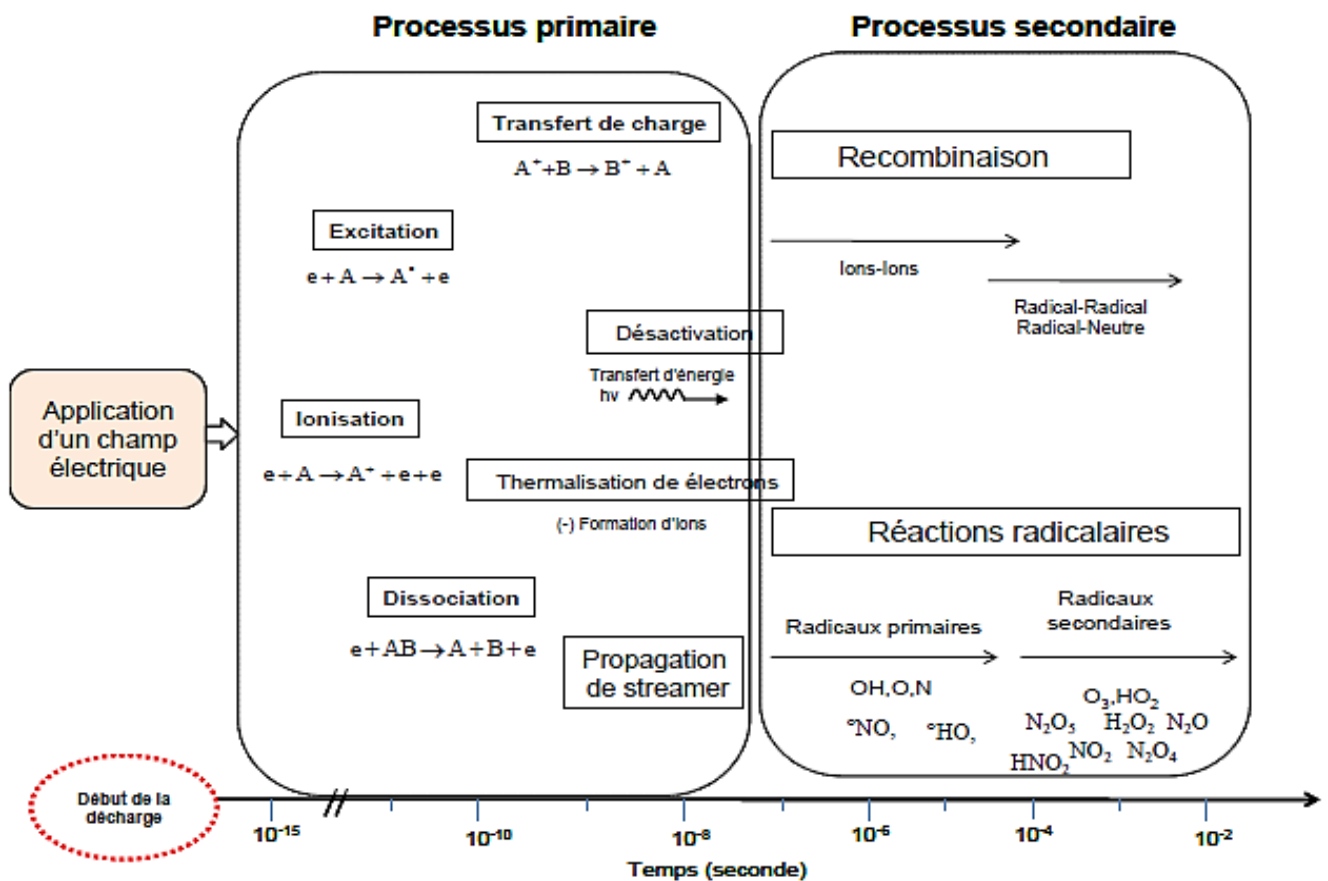


Figure 1-4: mécanisme de formation des espèces en phase plasma froid

Le processus primaire regroupe des réactions d'ionisations et d'excitation initiées par les électrons produits en appliquant une différence de potentiel appropriée, suivie des réactions de transfert de charge et la propagation du streamer. Le temps de durée des phénomènes qui

gouvernent le processus primaire est de l'ordre de la nanoseconde (ns). L'efficacité de ce processus est fonction de la nature de la décharge, du type du courant utilisé, des formes et de la nature des électrodes [5, 24, 25]. Les principales espèces résultantes du premier processus en ce qui concerne les plasmas atmosphériques sont les électrons, des radicaux atomiques, et des espèces ioniques ayant des charges positives et négatives.

Le second processus qui est la partie chimique du plasma est la suite logique des espèces produites dans le premier processus. C'est dans ce processus que les importantes réactions de formation des espèces actives et oxydantes ont lieu. Ces espèces peuvent se former par recombinaison des espèces et par des réactions radicalaires. Le temps maximum nécessaire de la création de ces espèces avoisine la milliseconde (ms).

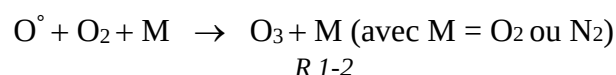
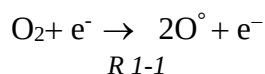
Une fois, les espèces actives et réactives formées en phase gazeuse, elles peuvent soit se transférer en phase liquide pour former d'autres espèces réactives nouvelles et/ou accroître la concentration de certaines espèces : on peut rassembler ces interactions avec le liquide par un **troisième processus** (processus tertiaire).

1.1.2.1 Espèces Oxygénées

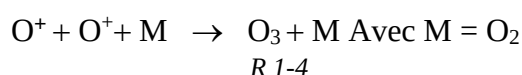
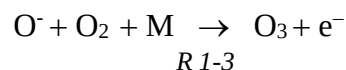
L'ozone et le H₂O₂ sont les espèces oxygénées réactives à longue durée de vie les plus prépondérantes en phase plasma non thermique dans de l'air sec et humide.

1.1.2.2 Formation de l'ozone [18, 26, 27]

Généralement les plasmas non thermiques conduisent à la production de l'ozone à travers la présence de l'oxygène atomique libre issu de l'ionisation de la molécule de dioxygène (R 1-1). Le radical libéré va se recombiner avec le dioxygène (O₂) pour former l'ozone selon la réaction (R 1-2) :

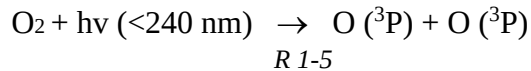


L'ozone peut aussi se former par transfert de charge suivant les réactions :

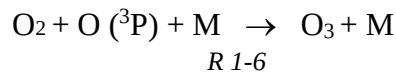


La présence des rayonnements UV dans la décharge peut également favoriser la formation de l'ozone. Le mécanisme est le suivant :

- Dissociation de la molécule de dioxygène (O₂) sous l'action des rayonnements UV suivant la réaction :



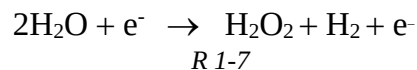
- L'oxygène formé (O (3P)) se recombine avec le dioxygène pour former la molécule de l'ozone



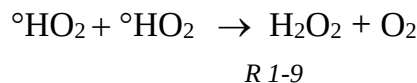
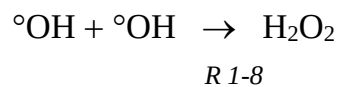
1.1.2.3 Formation du H₂O₂ [5, 15, 28]

Plusieurs mécanismes conduisent à la formation du H₂O₂ (peroxyde d'hydrogène) communément appelé eau oxygénée. On peut avoir entre autres :

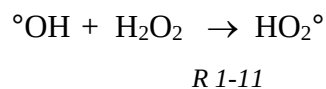
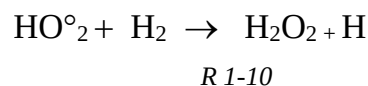
- Par impact électronique de la molécule d'eau suivant la réaction



- Par recombinaison des radicaux °OH et des radicaux °HO₂

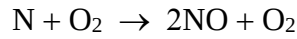


- Par recombinaison du radical °HO₂ avec le H₂

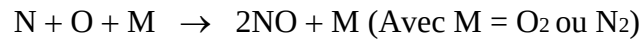


1.1.2.4 Espèces azotées [18, 20, 29-31]

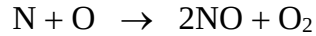
Les atomes N qui résultent de la dissociation de la molécule d'azote vont déclencher une chaîne de création des divers oxydes d'azotes. Parmi ces oxydes, on peut citer le NO qui peut être considéré comme un radical stable. Les mécanismes de formation du monoxyde d'azote sont variés, on peut néanmoins énumérer quelques-unes :



R 1-12

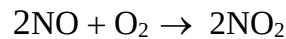


R 1-13

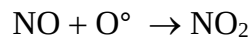


R 1-14

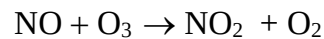
Le NO formé, peut se recombinaison ou réagir avec certaines espèces oxygénées pour former d'autres espèces azotées dérivées tels que : le NO₂, N₂O₄, N₂O₅, N₂O₃, NO₃ etc. Les équations présentées sont les synthèses des réactions communes à tous les modèles élaborés pour décrire la cinétique de décomposition de l'azote. Ces équations sont :



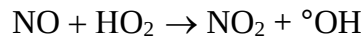
R 1-15



R 1-16



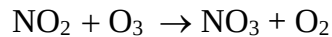
R 1-17



R 1-18



R 1-19

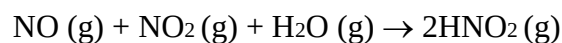


R 1-20



R 1-21

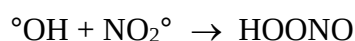
La présence de la vapeur d'eau dans la zone de décharge, peut également favoriser la formation du HNO₂ dans la phase gazeuse suivant la réaction :



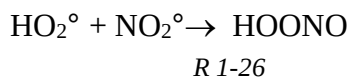
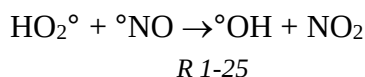
R 1-22



R 1-23



R 1-24



1.1.3 État de l'art sur le traitement des liquides par le procédé plasma

Nous présentons dans cette partie une brève bibliographie sur les procédés plasmas de dépollution des liquides existants et les résultats obtenus par les auteurs sur le phénol et ces dérivés. Seuls les procédés de la décharge glissante (glidarc) seront présentés.

1.1.3.1 Description des réacteurs

L'utilisation du procédé glidarc pour la dépollution a pris un essor important après les travaux de Czernichowsky sur le traitement des gaz [32].

Dans les deux dernières décennies, différents prototypes de 'glidarc' ont été développés pour le traitement des liquides. Quel que soit le type du réacteur plasmagène, le principe de production du plasma est identique. Dans sa première configuration, le 'glidarc I' (figure 1.5) [33] permet de traiter des liquides dans une enceinte en verre à double parois, où le plasma est au contact de la surface dans une atmosphère libre.

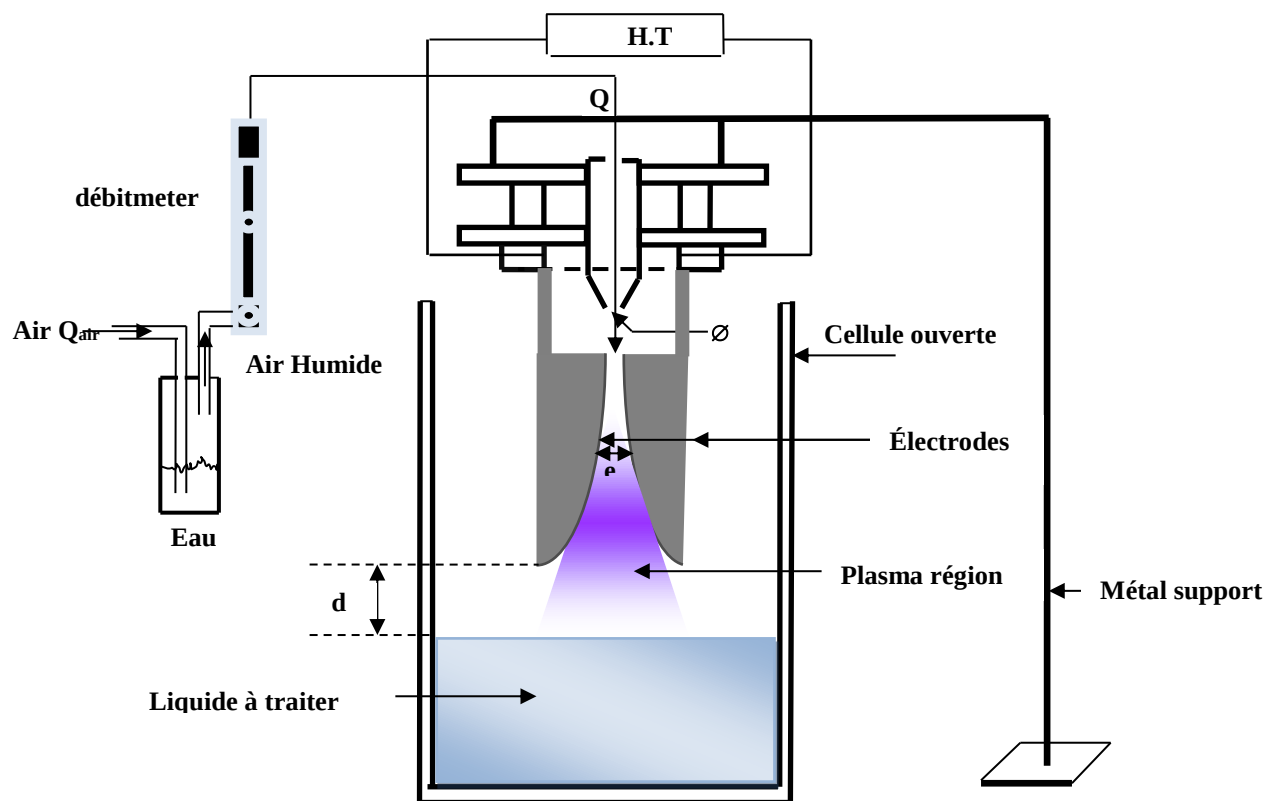


Figure 1-5: schéma du glidarc I- Cellule ouverte.

Dans une version améliorée (figure 1.5), cette cellule de réaction est munie d'un couvercle en verre permettant la récupération des espèces plasmagènes libérées pendant le traitement du liquide. Cette adaptation a permis de traiter un bon nombre de polluants organiques récalcitrants en phase aqueuse et des rejets industriels liquides. Néanmoins, elle présente des limites d'ordre techniques vis-à-vis de son extrapolation à une échelle pilote ou industrielle.

a) Réacteur glidarc Semi Batch a Deux électrodes

Le réacteur glidarc semi batch est utilisé dans les travaux de F. Abdelmalek et al (2008) [34]. Il comporte deux électrodes métalliques (en Aluminium). Ces électrodes (courbure divergente) sont, reliées à un Générateur Haute Tension (GHT, 25 kHz, 9 kV) pouvant délivrer une puissance maximale égale à 1,5 kW et placées dans une enveloppe isolante en pyrex équipé d'un système de refroidissement et d'une agitation magnétique. Un gaz humidifié généré par un compresseur ($Q=800\text{L.h}^{-1}$) est soufflé le long de l'axe du réacteur par une buse de diamètre $\varnothing$ égal à 1mm (voir figure 1-6) [34]. La décharge prend naissance là où l'écartement entre les électrodes est le plus faible (3mm). La distance qui sépare les électrodes et la solution à traiter (300 mL) est de 2 cm.

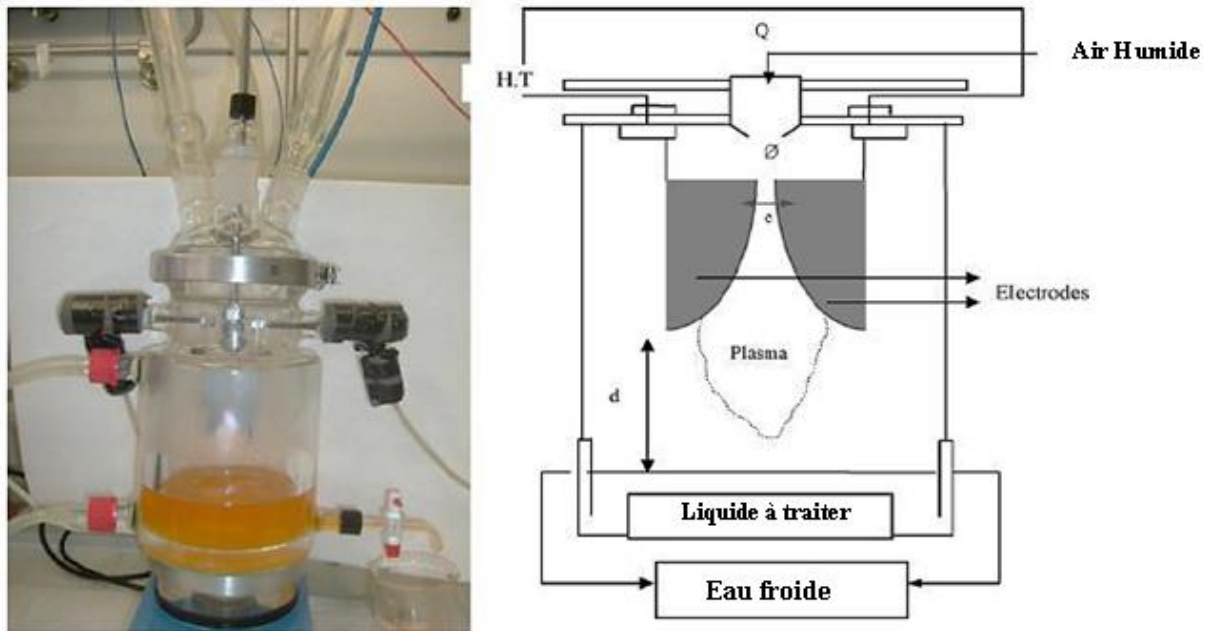
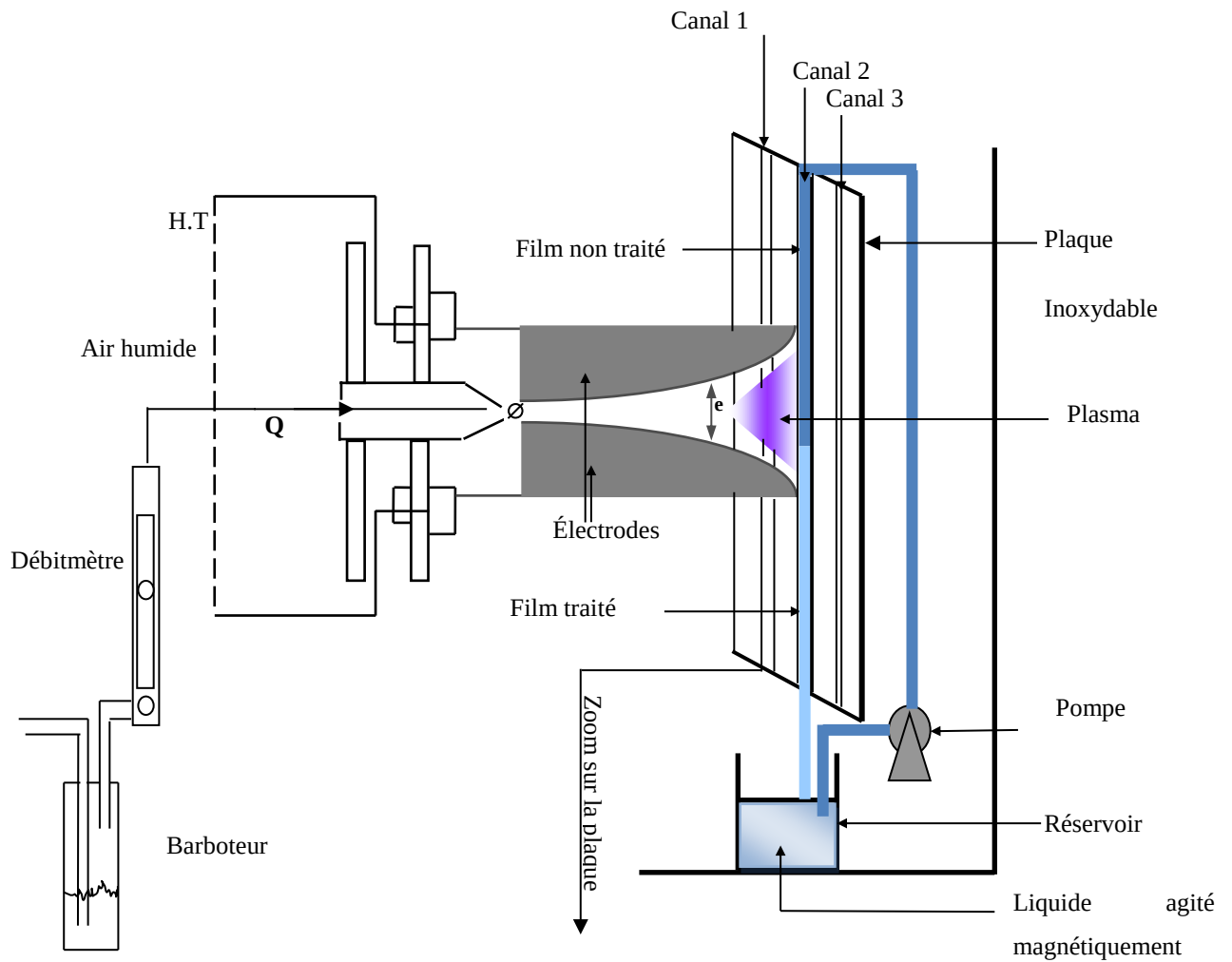


Figure 1-6: réacteur glidarc semi bach à deux électrodes

Pour remédier à ces problèmes, une autre génération de 'glidarc' appelée 'glidarc III' (Figure 1.7) a été développée par Ghezzar et al. 2013 [33] pour traiter les liquides à l'état film et en régime d'écoulement continu et avec recyclage : la cellule en verre a été remplacée par une plaque inoxydable sur laquelle sont usinés des canaux rectilignes. Cette plaque constitue la partie fonctionnelle du dispositif c'est-à-dire le cœur du réacteur. Elle a la particularité d'être inclinée selon des angles différents allant de 0 à 90°. Elle est le siège de la réaction d'absorption entre le gaz ionisé (plasma) et le film liquide tombant canalisé le long des canaux. Le liquide à traiter est puisé à partir d'un réservoir grâce à une pompe péristaltique.



Le 'glidarc' III a été optimisé en variant des paramètres extensifs par rapport à la configuration primitive, soient : largeur du canal, vitesse de circulation de la pompe et angle d'inclinaison de la plaque. [33]

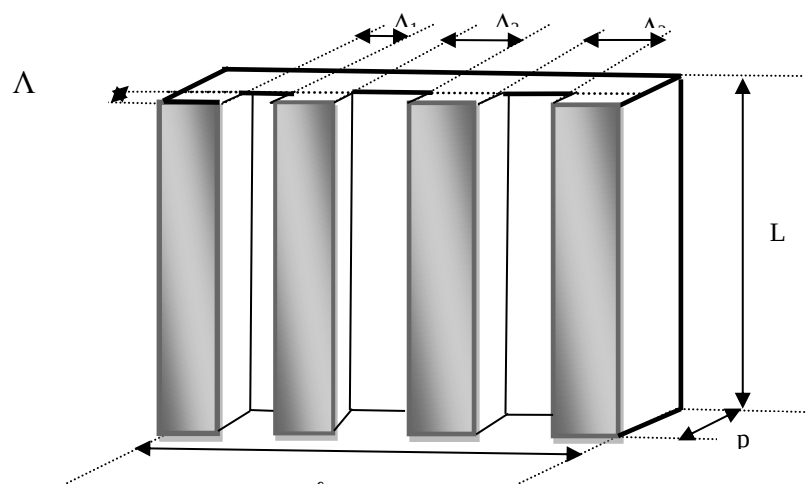


Figure 1-7: glidarc III- (GAD-Film tombant)

Les composantes intrinsèques du glidarc dans ses différentes configurations sont :

Diamètre de la buse d'admission du gaz plasmagène ($\emptyset$)

La buse est en relation directe avec le flux de jet du gaz plasmagène. Plus il est étroit, plus les espèces actives sont mobiles et diffusent significativement dans la cible à traiter. Dans toutes les générations du 'glidarc' $\emptyset = 1$ mm.

Distance inter électrodes (e)

Selon la distance entre les électrodes, le volume du panache plasmagène est plus au moins important. Ainsi, un écartement (e) de 3mm, conduit à un volume considérable. Par contre, e = 5 mm constitue la distance maximale à partir de laquelle l'arc électrique s'éteint.

Gaz plasmagène

Les gaz plasmagènes utilisés peuvent être l'oxygène, l'azote, l'air, etc. Dans ce travail, l'air saturé en eau a été retenu comme gaz plasmagène pour minimiser le coût de traitement et pour générer les espèces $^{\circ}\text{NO}$ et $^{\circ}\text{OH}$.

Distance électrode-surface du liquide

Le rapprochement des électrodes de la cible, conduit à une diffusion plus rapide des espèces, ce qui permet de minimiser le temps de traitement. Cependant, cette distance doit être relative au débit du gaz plasmagène pour assurer un écoulement régulier du film à l'intérieur de la rainure et éviter sa rupture. Dans ce nouveau réacteur, (d) a été fixée à 5.5 cm, cette valeur est 'suffisante' et 'nécessaire' pour avoir une meilleure diffusion des espèces plasmagènes et permettre un écoulement homogène tout au long de la plaque de circulation.

Débit du gaz plasmagène (Q)

Lorsque le débit se situe dans l'intervalle (700, 900) L h^{-1} , le panache plasmagène est rose, couleur caractéristique d'un plasma d'oxygène et les espèces plasmagènes migrent rapidement vers la cible à traiter. Au-dessous de cet intervalle, soit à 360 L h^{-1} , ce panache devient jaune pâle, couleur caractéristique d'un plasma d'azote et par conséquent, les entités actives diffusent

lentement. Par contre, un débit élevé, 700-900 L h⁻¹, génère une couleur rose, caractéristique d'un plasma d'oxygène.

La conception du glidarc III pour le traitement des films liquides a nécessité l'ajout des composants suivant :

Plaque d'écoulement (Δ, α)

La circulation du film liquide est effectuée sur une plaque fabriquée en acier inoxydable, dont les dimensions sont ($L = 300$ mm, $\ell = 150$ mm, $p = 5$ mm).

Elle est le siège même de l'interaction plasma-film. Comme le montre la figure I.7, elle comporte trois canaux de longueurs identiques $L = 300$ mm et de profondeurs égales $\Lambda = 1$ mm mais de largeurs différentes soient $\Delta = 1, 2$ et 3 mm. Le canal assure un écoulement homogène, régulier et orienté du film liquide. Cette plaque peut être inclinée avec différents angles α tel que $0^\circ < \alpha < 90^\circ$.

Pompe péristaltique (ω)

La pompe assure la continuité de l'écoulement du liquide à traiter tout au long de la rainure. La vitesse de circulation (ω) peut être commandée et ajustée selon l'échelle du dispositif et la stratégie du traitement.

Réservoir (V)

Le liquide à traiter est emmagasiné dans un réservoir de capacités volumiques variable, voire illimité.

Le tableau 1-1 résume les paramètres fonctionnels du 'glidarc' dans ses différentes configurations.

Tableau 1-1: paramètres fonctionnels des différentes générations de glidarc[33]

Paramètres fonctionnels	Décharge glissante GAD		
	GAD I	GAD II	GAD- FF
Diamètre de la buse ϕ (mm)	2	1	1
Distance inter électrodes (mm)	3	3	3
Distance électrode-film d (cm)	5	5	5.5
Débit de l'air humide Q (L h ⁻¹)	975	700-900	700
Vitesse de recirculation ω (L h ⁻¹)	0	0	1
Épaisseur de la couche limite δ (mm)	40	40	2
Volume à traiter (mL)	125	180-300	Illimité
Circuit électrique	9000 Volts/100 mA	9000 Volts/100 mA	9000 Volts/100 mA
Nature du réacteur	Pyrex glass. Open device	Pyrex. Glass Closed device	Steel plate
Disposition de la décharge	Vertical	Vertical	Horizontal
Nature de l'écoulement	Stationnaire	Stationnaire	Dynamique
Angle d'inclinaison de la plaque (degrés)	-	-	45
Largeur du canal (mm)	-	-	3
Réfrigération	Avec	Avec	Sans
Forme du liquide à traiter	Cylindrical	Cylindrical	Falling Film

b) Réacteur glidarc « spray » à deux électrodes

Le réacteur « spray » est développé dans les travaux de Ch. M. Du et al (2006) [35]. Le principe de montage de ce réacteur est similaire au réacteur Bach à deux électrodes. Cependant, l'enveloppe (réacteur) est un cylindre de 105 mm de diamètre et d'une capacité de 2,5 L (figure 1-8). La distance inter-électrodes est de 3mm. La solution à traiter est introduite dans la décharge sous forme de « spray » par l'entremise d'un atomiseur ayant un diamètre de 0,33 mm.

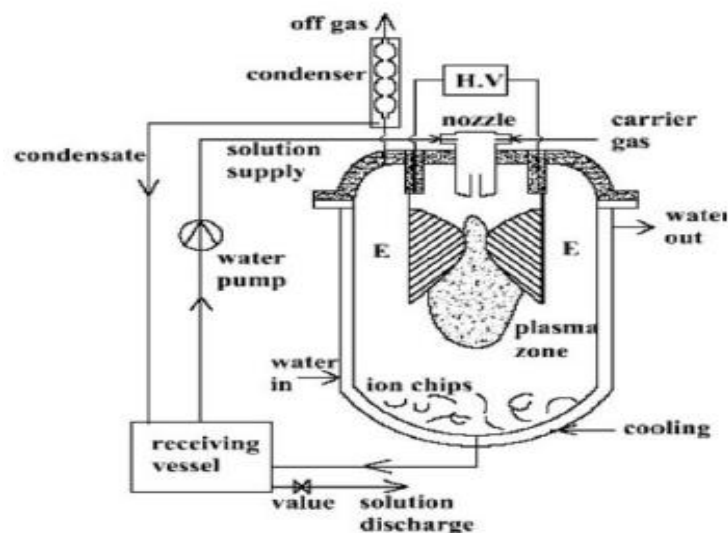


Figure 1-8: réacteur Glidarc « spray » à deux électrodes [35]

c) Réacteur glidarc « spray » à deux électrodes, utilisé dans le laboratoire de Brisset

La configuration du réacteur glidarc « spray » a été également développée dans l'équipe du Professeur Brisset (figure 1.9) [32].

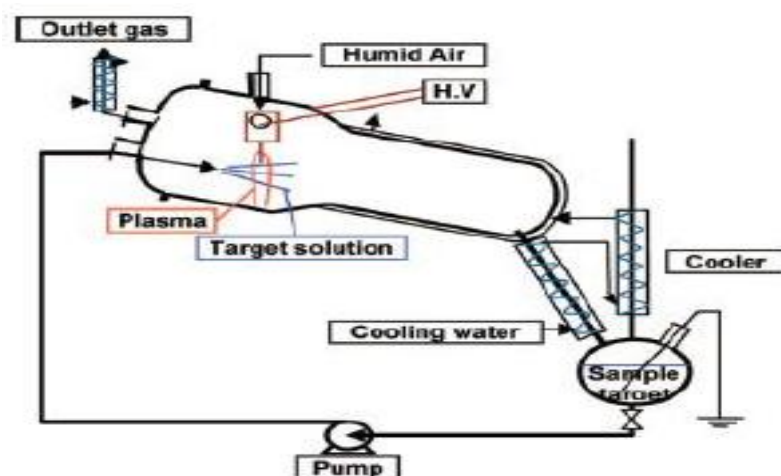


Figure 1-9: réacteur glidarc « spray » à deux électrodes utilisées dans le laboratoire de Brisset [3]

Ce réacteur comprend une enveloppe en pyrex (1,5 L de volume) avec une forme permettant la collecte de la solution traitée tout en facilitant la recirculation de la solution à traiter. Les électrodes utilisées sont en aluminium. Une tension alternative (9-10kV) est utilisée avec une fréquence égale à 40 kHz. L'atomiseur utilisé a un diamètre égal à 0,33 mm.

d) Réacteur Glidarc « spray » à trois électrodes

Le réacteur du type « spray » à trois électrodes a été décrit dans les travaux de R. Burlica et al (2004) [36]. Il comporte trois électrodes en acier fixées symétriquement par rapport à l'axe de l'atomiseur. Le réacteur est un cylindre en verre ayant un volume d'un (1) litre. La puissance électrique utilisée est d'environ 500W. Le débit d'air fourni à l'aide d'un compresseur à air est de 28 L/min. Le schéma détaillé du réacteur « spray » à trois électrodes est indiqué sur la figure 1-10.

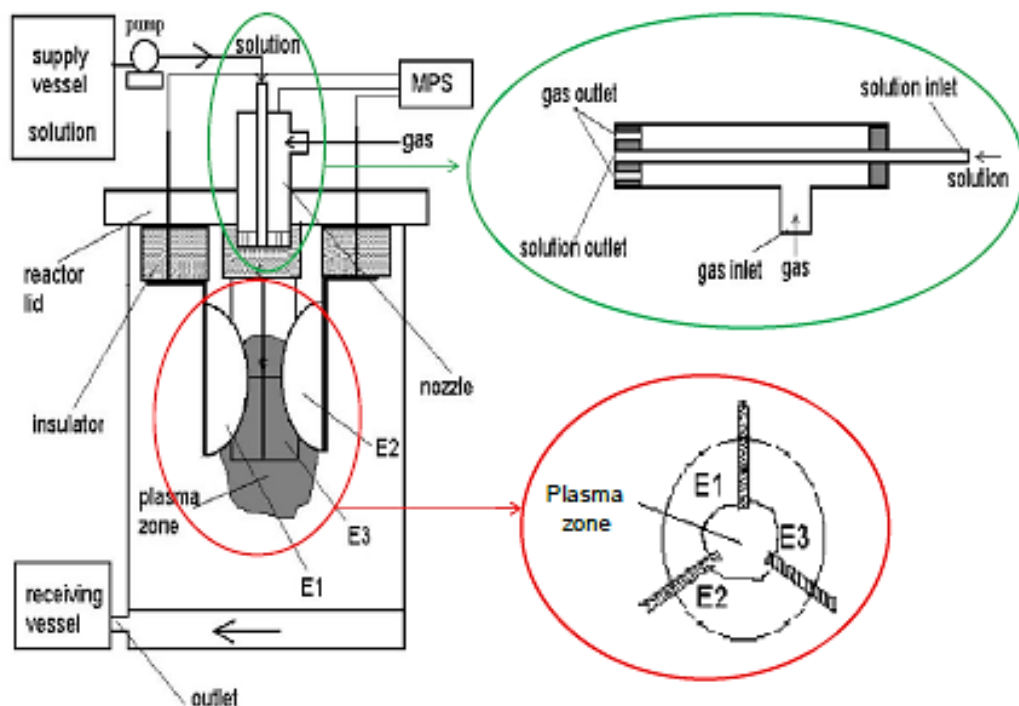


Figure 1-10: réacteur « spray » à trois électrodes [36]

Les réacteurs présentés ci-dessus ont été utilisés pour traiter, soit le phénol, soit une molécule dérivée du phénol comme le chlorophénol et le nitrophénol. Nous allons donc présenter par la suite une étude comparative des efficacités de conversions obtenues pour ce polluant modèle utilisé (phénol et de ses dérivés).

1.1.3.2 Performances des différents réacteurs

Nous présentons les résultats de la dégradation du phénol et ces dérivés (chlorophénol et nitro phénol) par certains des réacteurs présentés ci-dessus. Le tableau 1-2 récapitule les taux de conversions obtenues et l'efficacité des procédés utilisés (mole/joules).

Dans le procédé glidarc, le tableau 1-2 nous montre que la meilleure efficacité est obtenue quand le polluant est traité dans le réacteur « spray » à deux électrodes : pour une estimation moins rigoureuse de la densité d'énergie dans les deux cas, on obtient une efficacité égale à 3×10^{-9} moles /Joule pour le réacteur « spray », soit 45 fois supérieures à celle obtenue dans le cas du réacteur glidarc semi-bach ($6,66 \times 10^{-11}$ moles/Joule).

Tableau 1-2: comparaison des performances des différents modèles des réacteurs glidarc

glidarc					
Types de réacteurs	Nature du polluant traité et C initiale	Taux d'élimination (%)	Temps de traitement (min) ou densité d'énergie utilisée ($J L^{-1}$)	Efficacité du réacteur (mole J^{-1})	Réf
Glidarc semi bach	Bisphénol, $C_0 = 0,120$ mM	33	30 min, $DE \approx 6 \times 10^5 (J L^{-1})$	$6,66 \times 10^{-11}$	[34]
Glidarc « spray » à deux électrodes	Phénol, $C_0 = 2,12$ mM	85	$U = 10$ kV, $DE \approx 6 \times 10^5 (J L^{-1})$	3×10^{-9}	[35]

La différence d'efficacité qui existe entre ces deux réacteurs s'explique également par la nature de l'aire interfaciale : dans le cas d'un réacteur glidarc « spray », le fait d'utiliser un atomiseur pour injecter directement la solution à traiter dans la décharge augmente l'aire interfaciale gaz-liquide et le temps de séjour du polluant dans la décharge.

Pour bien analyser et comprendre les procédés plasmas utilisés pour la dépollution (glidarc), il est nécessaire de traiter certains éléments comme le transfert de matières et l'interaction espèces-polluants.

1.2 Notions sur le transfert de masse gaz-liquide

1.2.1 Système liquide-gaz (Loi de Henry)

Lorsqu'une espèce « A » initialement présente dans la phase gazeuse est mise en contact avec un liquide, au bout d'un temps « t », les concentrations de cet élément restent constantes mais différentes dans chaque phase : le système est alors à l'équilibre thermodynamique [37, 38]. Cet équilibre est atteint lorsque les potentiels chimiques de l'espèce A dans la phase gazeuse « μ_G » et dans la phase liquide « μ_L » sont égaux :

$$\mu_{A,G} = \mu_{A,L}$$

Eq : 1-1

En tenant compte des définitions de μ_G et μ_L , nous avons alors :

$$\mu_G^\circ + RT \ln P = \mu_L^\circ + RT \ln C \gamma$$

Eq : 1-2

μ°_G et μ°_L étant respectivement les potentiels chimiques normaux dans l'état standard de l'espèce « A » en milieu gazeux (1 atm, 298 K et en solution infiniment diluée, γ le coefficient d'activité de l'espèce « A » en solution, « C » sa concentration, et « P » sa pression partielle dans la phase gazeuse. La loi de Henry qui décrit l'équilibre thermodynamique obtenu est donnée par la constante de Henry « H_e » suivant la relation :

$$H_e = \frac{C_\gamma}{P} = e^{\left(\frac{\mu_G^\circ - \mu_L^\circ}{RT}\right)}$$

Eq : 1-3

La loi de Henry représente la solubilité du gaz (ou des solutés) dans la phase liquide.

Lorsque l'équilibre entre les deux phases est établi, les conditions existantes à proximité de l'interface gaz-liquide sont très difficiles voire impossible à observer ou à explorer expérimentalement. Pour pallier à cela, des hypothèses et des théories permettant l'étude du transfert entre les deux phases ont été élaborées. Parmi ces théories, nous citons le modèle du double film (Lewis et Whitman) [39]. Proposé par LEWIS et Whitman, ce modèle est applicable pour les systèmes diphasiques gaz-liquide ou liquide-liquide. Dans ce modèle, le transfert du soluté dans la phase liquide se fait essentiellement par diffusion moléculaire.

Dans le cas du GAD-ST, la mise en contact prolongée des deux phases (gaz et liquide), pourrait engendrer un gradient de concentration intense au niveau des couches de limite de part et d'autre de l'interface. Ce gradient de concentration au niveau des couches limites est la résultante d'une faible vitesse de gaz à l'interface qui favoriserait le transfert de matière dans la phase liquide par diffusion. Les conditions d'application du modèle double film de Whitman sont similaires à notre cas. Ce modèle est également simple à réaliser [40-43] .

Ce modèle sera donc choisi pour décrire ce qui se passe dans le réacteur GAD-ST gaz ionisé-liquide.

1.2.2 Modèle du double film (Lewis et Whitman)

Le modèle du double film découle des six hypothèses suivantes [44] :

1. Il existe entre les deux phases en contact une interface sans épaisseur physique ;
2. De chaque côté de l'interface, se développe un film où le transport de l'espèce A se fait par diffusion moléculaire ;
3. Chaque film est caractérisé par des coefficients locaux (k_L et k_G , dépendant de l'épaisseur de la couche limite et du coefficient de diffusion dans chaque phase) et globaux (K_G et K_L , qui dépend des solutés et de l'aire interfaciale) de transfert côté liquide et côté gaz ;
4. À l'interface, les concentrations de l'espèce A sont en équilibre et suivent la loi de Henry ;
5. À l'extérieur des deux films, les concentrations sont uniformes dans tout le volume ;
6. Le transport à travers les deux films est analysé en régime permanent.

1.2.3 Interprétation de la théorie du double film

En se basant sur le bilan massique en régime permanent, le flux de matière évolue de la zone ayant un gradient de concentration le plus élevé vers celle ayant une concentration faible, voire nulle (figure 1-11) [40, 41].

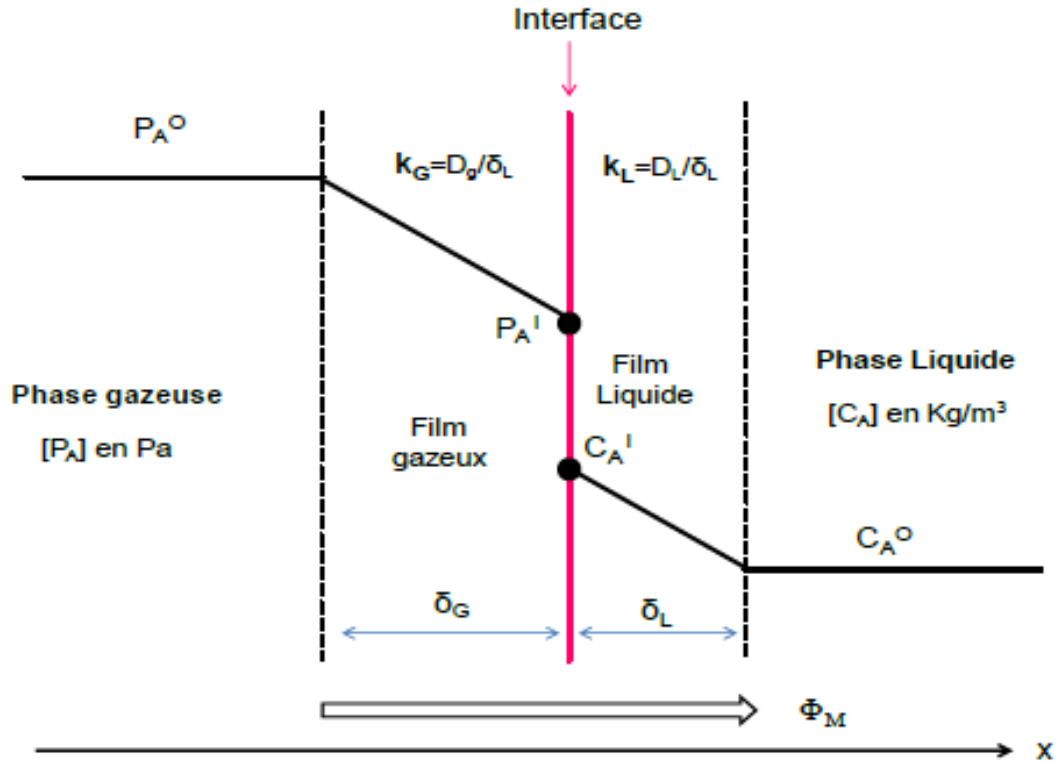


Figure 1-11: représentation du modèle du double film [7]

La diminution de la quantité de soluté dans la phase gazeuse augmente donc la concentration du soluté dans la phase liquide. Ce processus se fait sans qu'il y ait accumulation dans les zones des couches limites. Le flux de matière s'écrit donc comme suit :

$$\Phi_M = k_G * S * (P_A^0 - P_A^i) = k_L * S * (C_A^i - C_A^0)$$

Eq : 1-4

Avec : Φ = flux de matière [kg/s]

k_L = coefficient local de transfert de matière dans le liquide en [m/s]

k_G = coefficient local de transfert de matière dans le gaz en [kg/s.m².Pa]

P_A^0 = pression partielle du gaz soluble A au sein de la phase gazeuse [Pa]

P_A^i = pression partielle du gaz soluble A à l'interface [Pa]

C_A^i = Concentration du gaz dissous A à l'interface [kg/m³]

C_A^0 = Concentration du gaz dissous A au sein du liquide [kg/m³]

S = Surface interfaciale gaz-liquide [m²]

Lorsque les deux phases mises en jeu sont soumises à une agitation importante et que le temps de contact gaz-liquide est élevé, les deux phases peuvent être supposées en équilibre thermodynamique au niveau de l'interface. Cette condition nous permet de simplifier l'analyse de processus d'échange de matière entre les deux phases. Il est donc impératif d'intégrer des grandeurs qui sont à notre portée : Les coefficients locaux de transfert (k_G et k_L) qui dépendent de l'épaisseur des couches limites et des coefficients de diffusion (D_l et D_g) seront substitués par les coefficients globaux de transfert (K_G et K_L) qui dépendent largement du soluté.

$$\Phi_M = K_G * S * (P_A^o - P_A^{i*}) = K_L * S * (C_A^{i*} - C_A^o)$$

Eq : 1-5

Le flux de matière traversant l'interface gaz-liquide dépend donc de la forme de la surface d'échange, le coefficient de partage gaz-liquide, des coefficients locaux de transfert (k_l et k_g) qui sont liés à l'épaisseur des films liquide et gazeux. Les relations entre les coefficients globaux de transfert et les coefficients locaux de transfert sont donnés par :

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H_e}{k_L}$$

Eq : 1-6

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{H_e k_G}$$

Eq : 1-7

Avec « H_e » le coefficient de Henry du soluté

1.2.4 Influence de la présence d'une réaction dans une phase (transfert réactif) **[40, 42, 43, 45]**

En reprenant la figure illustrant le modèle à double film de Whitman décrit pour le transfert physique (figure 1-11). Nous considérons une réaction de consommation du soluté dans l'une des phases, la concentration du soluté dans une autre phase dépend de l'avancement de la réaction : le flux de matière à l'interface (Φ_M) est donc amélioré et multiplié par un facteur noté E , qui est le facteur d'accélération. Ce facteur d'accélération est défini par :

$$E = \frac{\text{Flux de matière obtenu en présence d'une réaction chimique}}{\text{Flux de matière obtenu sans réaction chimique}}$$

Eq : 1-8

Le coefficient E dépend (i) de la nature de réaction (réversible ou non), (ii) de la vitesse de la réaction, (iii) du coefficient de diffusion en phase liquide, (iv) de l'homogénéisation de la solution (épaisseur du film liquide), (v) de la nature du soluté.

En régime permanent le flux de matière est représenté alors par les équations :

$$\Phi_M = K_G * S * E * (P_A^o - P_A^{i*}) = K_L * S * E * (C_A^{i*} - C_A^o)$$

Eq : 1-9

L'augmentation du flux de matière transféré à l'interface s'explique par la modification du profil de concentration.

Lorsque le transfert est purement physique, les profils de concentration dans les films de diffusion sont linéaires. Si une réaction a lieu, ce profil devient généralement parabolique.

Ceci s'explique par l'augmentation du gradient de concentration au niveau de l'interface : le gradient à l'interface gaz-liquide devient plus élevé que le gradient à l'extérieur du film diffusionnel.

Nous remarquons donc clairement que la présence d'une réaction chimique dans la phase gazeuse ou liquide, participe à l'accélération du processus de transfert de matière entre le liquide et le gaz

CHAPITER 2- Matériels et méthodes- Mise en œuvre du réacteur GAD-ST

2.1 Corps Organiques

2.1.1 Corps Organiques utilisés

Les composés organiques dans ce travail (Tableau 2-1) sont de qualité analytique. Ils ont été utilisés sans purification préalable. Les solutions ont été préparées dans l'eau ultra pure de résistivité $R = 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, obtenue à l'aide d'un système New Water Purification System Human Power1.

Les différents polluants utilisés dans cette étude sont consignés dans le tableau 2-1 :

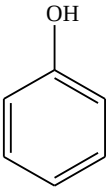
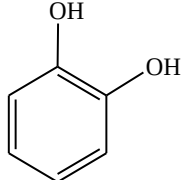
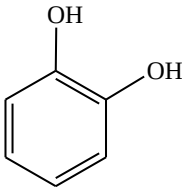
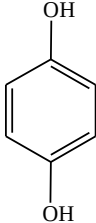
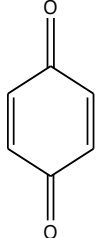
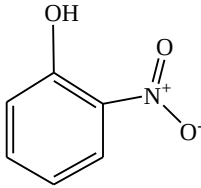
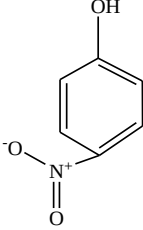
Tableau 2-1: différents polluants utilisés au cours de cette étude

Produit	Fournisseur	Qualité
Phénol	SIGMA-ALDRICH	$\geq 99.5 \%$
Hydroquinone	SIGMA-ALDRICH	$\geq 99.5 \%$
1,2-Dihydroxy-benzène (Catéchol)	SIGMA-ALDRICH	$\geq 99 \%$
1,3-Dihydroxy-benzène (Résorcinol)	SIGMA-ALDRICH	$\geq 99 \%$
2-Nitrophénol	SIGMA-ALDRICH	$\geq 99 \%$
4-Nitrophénol	SIGMA-ALDRICH	$\geq 99 \%$
p-Benzoquinone	BIOCHEM	$\geq 99 \%$

2.1.1.1 Propriétés physico-chimiques du phénol et de ses dérivés

Dans cette étude nous nous intéresserons au phénol et à ses dérivés, les propriétés physico-chimiques sont présentées dans le tableau 2.2.

Tableau 2-2: propriétés physico-chimiques du phénol et ses dérivés

Nom	Formule	Apparence	M (g.mol ⁻¹)	Solubilité dans l'eau (g.L ⁻¹)	Structure
Phénol (Acide phénique) (Acide carbolique)	C₆H₆O	cristaux incolores à jaunes ou rose clair	94,11	76	
1,2-Dihydroxy-benzène (Catéchol)	C₆H₆O₂	cristaux incolores,	110,11	430	
1,3-Dihydroxy-benzène (Résorcine)	C₆H₆O₂	cristaux blancs	110,11	1400	
1,4-dihydroxy-benzène (Hydroquinone)	C₆H₆O₂	cristaux incolores	110,11	59	
1,4-Benzoquinone	C₆H₄O₂	cristaux jaune	108.10	10	
2-Nitrophénol	C₆H₅NO₃	cristaux jaune pâle	139.10	2,5	
4-Nitrophénol	C₆H₅NO₃	cristaux incolores à jaune pâle	139.10	12,4	

2.2 Dispositifs expérimentaux

Les réacteurs utilisés lors des études précédentes [33, 34, 46, 47] sont des dispositifs opérants en système discontinu (batch système) ainsi, la surface de contact entre le plasma et la solution à traiter est limitée et demeure invariable. Dans le but d'augmenter la surface en question pour améliorer l'efficacité et le rendement du traitement par plasma, différents designs de glidarc ont été développés afin d'augmenter la surface de contact.

Dans ce que suit, nous considérons une nouvelle géométrie du réacteur glidarc. Il s'agit d'un réacteur vertical type colonne à pulvérisation (GAD-ST) mettant à contre-courant une pulvérisation liquide en phase dispersée (la solution à traiter) et le gaz ionisé en phase continue.

Cette géométrie aura l'avantage d'améliorer la surface de contact plasma/solution et permettra de traiter en système continu.

2.2.1 Description du pilote GAD.ST

Le GAD-ST le pilote électrique est constitué de trois compartiments principaux comme il est montré dans la figure 2-1 :

- i) colonne à pulvérisation dans laquelle le phénomène d'absorption a lieu ;
- ii) réacteur glidarc permettant la production du gaz ionisé ;
- iii) réservoir contenant la solution à traiter avec un recyclage.

2.2.1.1 Réacteur plasmagène

a) Diamètre de la buse d'admission du gaz plasmagène ϕ

La buse est en relation directe avec le flux de jet du gaz plasmagène. Plus elle est étroite, plus les espèces actives sont mobiles et diffusent significativement dans la cible à traiter. Dans toutes les générations de glidarc ϕ a été maintenu égal à 1.5 mm.

b) Distance inter électrodes (e)

Selon la distance entre les électrodes, le volume du panache plasmagène est plus au moins important. Ainsi, un écartement (e) de 3 mm, conduit à un volume considérable. Par contre, e = 5 mm constitue la distance maximale à partir de laquelle l'arc électrique s'éteint [33, 34, 46, 47].

c) Gaz plasmagène

Les gaz plasmagènes utilisés peuvent être l'oxygène, l'azote, l'air, etc. Dans ce travail, l'air saturé en eau a été retenu comme gaz plasmagène pour minimiser le coût de traitement et pour générer les espèces réactives $^{\circ}\text{NO}$ et $^{\circ}\text{OH}$ [16, 33, 34, 46-48].

d) Débit du gaz (Q)

Lorsque le débit se situe dans l'intervalle $[700, 900] \text{ Lh}^{-1}$, le panache plasmagène est rose, couleur caractéristique d'un plasma d'oxygène et les espèces plasmagènes migrent rapidement vers la cible à traiter. Au-dessous de cet intervalle, soit à 360 L h^{-1} , ce panache devient jaune pâle, couleur caractéristique d'un plasma d'azote et par conséquent, les entités actives diffusent lentement. Par contre, un débit élevé, $700\text{-}900 \text{ L h}^{-1}$, génère une couleur rose, caractéristique d'un plasma d'oxygène [49].

e) Distance électrode-surface du liquide

Dans les générations des réacteurs précédents le rapprochement des électrodes de la cible, conduit à une diffusion plus rapide des espèces, ce qui permet de minimiser le temps de traitement. Cependant, cette distance doit être relative au débit du gaz plasmagène pour éviter l'extinction du panache. Dans le nouveau réacteur, (d) a été fixée à 50 cm afin de donner une certaine spatialité au dispositif.

Dans le reste de notre travail, les paramètres opératoires :

- i) débit d'air humide de 900 L h^{-1} ;
- ii) diamètre de buse de 1 mm ;
- iii) distance électrode-cible de 50 cm ; seront appliqués pour le traitement des films liquide pulvérisés.

2.2.1.2 Colonne de pulvérisation

La colonne a été réalisée en polychlorure de vinyle (PVC), matériau peu onéreux et résistant aux attaques chimiques. De plus, le PVC a l'avantage d'être transparent, ce qui permettra l'expérimentateur de visualiser à l'œil nu l'écoulement des fluides (liquide et gaz) à l'intérieur de la colonne.

La partie utile de la colonne mesure 40 cm de haut, son diamètre intérieur est de 40 mm. Elle est constituée de plusieurs viroles reliées par des brides ce qui facilite le montage et le démontage de la colonne lorsqu'il faut changer, ajouter ou supprimer un élément.

La colonne ainsi conçue présente un certain nombre d'avantages par rapport aux autres procédés de traitement des effluents liquides. Cette colonne est en effet de technologie simple, nécessitant un faible investissement et permettant le traitement en grands débits de gaz et de liquide.

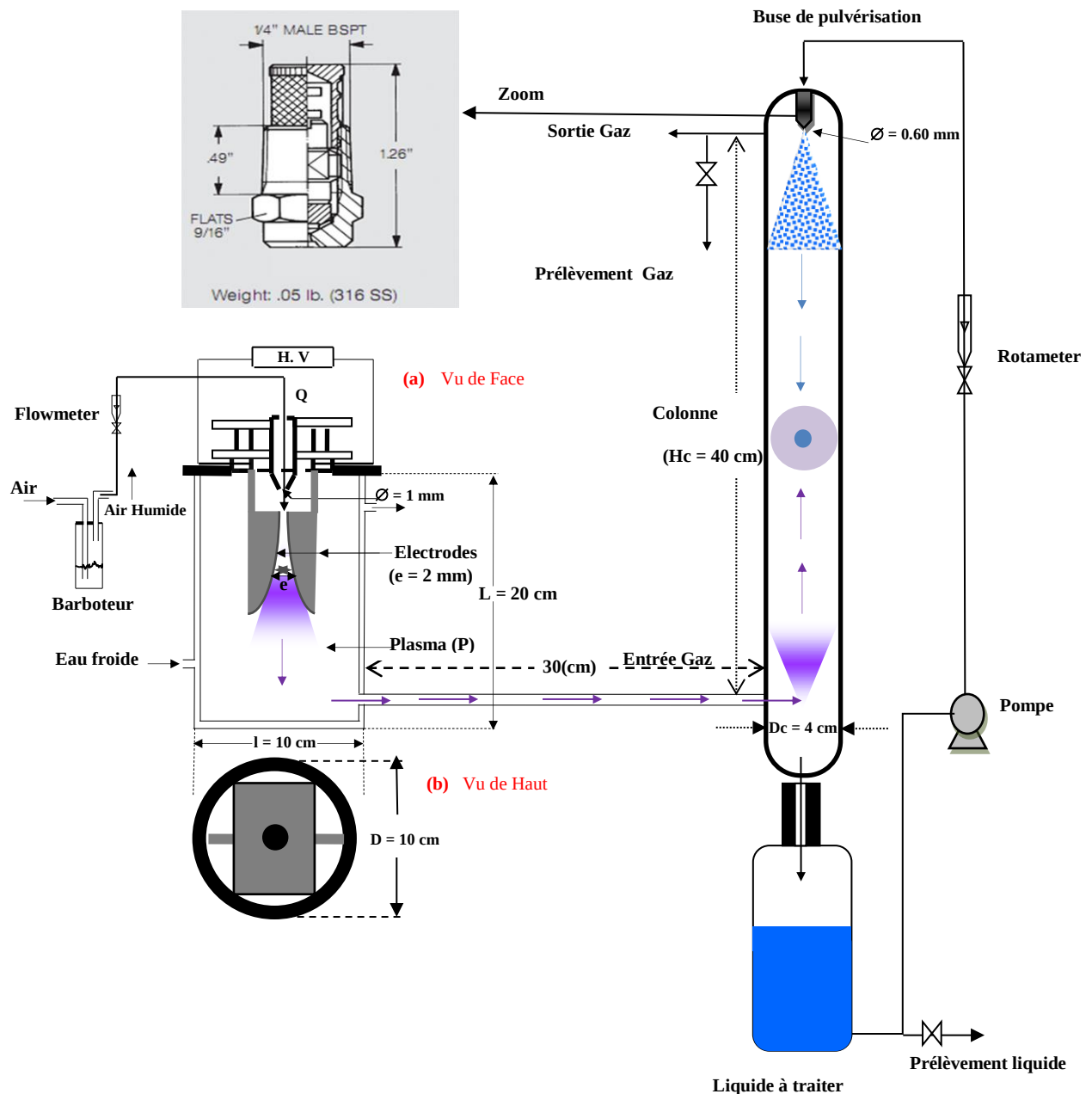


Figure 2-1: installation pilote glidarco IV- (GAD.ST Spray Tower) laboratoire STEVA.

a) Le circuit air

Le gaz plasmagène arrivé du réacteur glidarc est envoyé dans la colonne par l'effet d'un compresseur centrifuge. Le débit envoyé dans la colonne est de 900 L h^{-1} . Ce débit peut être réglé à deux niveaux :

- i) au niveau de l'installation du compresseur, un détendeur pour abaisser la pression ;
- ii) au niveau de l'installation pilote, une vanne permet un réglage plus fin du débit d'air rentre dans le réacteur glidarc.

Le gaz plasmagène, issu du réacteur glidarc, arrive par le bas de la colonne. Il est introduit grâce à un tuyau de gaz de 30 cm de longueur.

La vitesse de gaz plasmagène a été choisie de manière à se rapprocher le plus possible des valeurs susceptibles d'être rencontrées dans l'industrie. À une échelle industrielle, les vitesses mesurées dans les gaines, collecteurs et cheminées sont généralement comprises entre 8 et 12 ms^{-1} pour des circulations naturelles et entre 10 et 20 ms^{-1} pour des circulations forcées.

En pratique, l'installation fixe intrinsèquement (naturellement) deux limites de la vitesse de gaz plasmagène :

- i) une limite supérieure fixée par le compresseur et déterminée par sa puissance et la perte de charge maximale qu'il tolère ;
- ii) une limite inférieure en dessous de laquelle le débit gazeux n'est plus suffisant pour traverser la hauteur de la colonne et enfin du compte, l'on sera loin du domaine des gouttelettes dispersées. Les essais réalisés au labo indiquent que la vitesse minimale est de 10 ms^{-1} . Cet intervalle de vitesses est effectivement proche du cas industriel. Après son passage dans la colonne, le gaz est remis à l'atmosphère avec la possibilité de prélèvement pour analyser de la phase gazeuse.

b) Le circuit d'eau

Si le gaz plasmagène est en circuit ouvert, la solution à traiter peut fonctionner soit en circuit ouvert soit en circuit fermé. Cette solution provient d'un bac de reprise d'environ 2,5 litres partiellement rempli avant la mise en route de l'installation. Un bac de vidange, de même capacité, est également prévu pour l'évacuation des eaux de rinçage des parois internes de la tour après utilisation, il pourrait être utilisé comme réserve.

La canalisation issue des bacs se divise en trois branches ; sur chacune d'elles est fixée une vanne d'ouverture avec laquelle il est possible de sélectionner le bac et le mode de fonctionnement dans lesquelles, une vanne à pointeau, reliée au circuit d'entrée de la solution dans la colonne, a été installée à la sortie de chaque bac de reprise et une autre vanne de même type, reliée au circuit de sortie de la solution, a été installée dans l'entrée de chaque bac de reprise.

Pour un fonctionnement en circuit ouvert, nous fermons la vanne d'entrée du bac qui contient la solution à traiter et nous ouvrons la vanne d'entrée du deuxième bac, ce mode de fonctionnement est utilisé dans le cas de traitement en mode continu.

Pour un fonctionnement en circuit fermé, le deuxième bac est isolé et nous ouvrons les vannes d'entrée et sortie du bac qui contient la solution à traiter, ce mode de fonctionnement est utilisé dans le cas de traitement en mode discontinu.

Une pompe péristaltique installée sur la conduite d'eau en amont de la colonne permettant de donner une pression suffisante pour créer la pulvérisation et régler le débit d'eau qui arrive dans le haut de la colonne. Ce débit est mesuré à l'aide d'un abaque spécifique de la pompe.

Il est alors important d'avoir toujours la même hauteur d'eau dans le bac pour obtenir une charge constante et détecter les fuites. Après le passage dans les conduites, la solution est pulvérisée en tête de colonne de manière homogène grâce à une buse de liquide en forme de pleine. La buse utilisée est représentée dans la figure 2.2 [50]

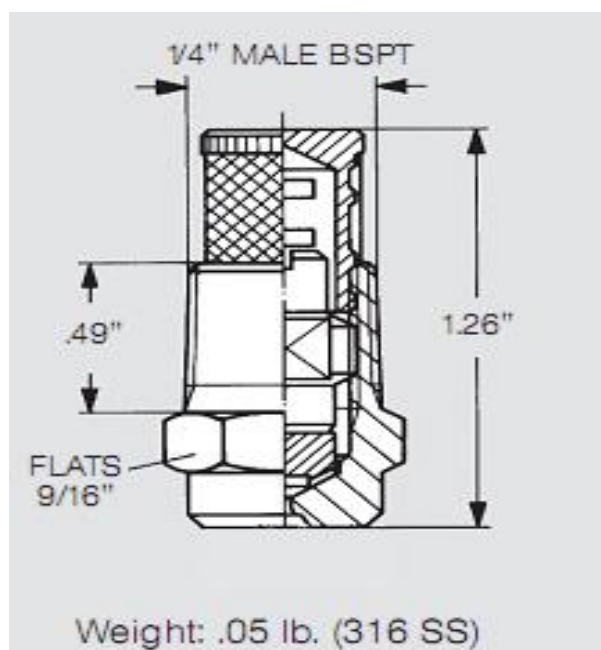




Figure 2-2: buse de pulvérisation en cône plein de flux axial série 460 (LECHLER)

Pour fonctionner dans le domaine des gouttelettes dispersées. Il est donc nécessaire d'utiliser un débit liquide optimal qui serait suffisant pour garantir une bonne absorption des polluants. Ce débit ne doit pas être trop élevé afin de ne pas sortir du domaine des gouttelettes dispersées à aboutir au domaine de jet liquide ou film tombant sur les parois. Dans notre cas nous avons utilisé un débit de 175 mL min^{-1} .

Pour les analyses de la phase liquide les deux réservoirs sont équipés par des robinets de prélèvement.

2.3 Méthodes d'analyse

Les analyses physico-chimiques effectuées ont concerné les espèces réactives dans la phase liquide et les polluants en solution avant et après traitement par GAD.ST. Dans ce qui suit nous donnerons un aperçu global sur l'ensemble des techniques utilisées dans ce travail.

2.3.1 Quantification des espèces actives oxydantes en phase liquide

Les mesures sont effectuées sur les échantillons liquides prélevés à la sortie du bac de reprise.

Les espèces stables mesurées en phase liquides sont : les ions nitrites et nitrates

2.3.1.1 Mesure des ions nitrites et nitrates en solution [51]

Le dosage des ions nitrates et nitrites, au cours du traitement par plasma non thermique, a été suivi par spectroscopie UV-Visible à l'aide d'un spectrophotomètre aux longueurs d'onde respectives 435 et 350 nm. La concentration des ions NO_2^- et NO_3^- a été déterminée par des courbes d'étalonnage, construites respectivement à partir des standard NaNO_2 et KNO_3 . Les courbes d'étalonnage ainsi obtenues sont données par les annexes 1 et 2.

2.3.2 Quantification de la charge polluante

Les concentrations en phénol et de ses dérivés ont été mesurées par chromatographie en phase liquide de marque YL9100, HPLC System YOUNGLIN via une mesure d'absorbance à 270 nm ; et la mesure de la charge polluante en carbone organique total a été réalisée grâce à un COT-mètre multi N / C 2100S, de marque Analytikjena. (annexe 3 et 4).

2.3.2.1 Analyse par HPLC

La Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC) est une technique d'analyse qualitative et quantitative des composés absorbants dans l'UV et le visible. La séparation des produits dépend de leur affinité avec les phases stationnaire et mobile. Cette affinité est fonction de la polarité des produits à analyser et des deux phases.

Deux phases mobiles différentes ont été utilisées pour tous les polluants : le solvant est un mélange acetonitrile 40%, eau 60%.

L'injection de l'échantillon liquide se fait par un passeur manuel (volume prélevé = 20 μL).

Dans notre laboratoire, nous disposons d'un appareil HPLC de marque YL9100, HPLC System YOUNGLIN composé d'une colonne $\varnothing$ 4.6 x 150 mm, 5 μm qui est la phase stationnaire apolaire et un détecteur UV/Vis/ PDA (photodiode array) 190-900 nm.), le débit de la phase mobile se fait en mode isocratique (1 mL min^{-1}).

Ce système est relié à une unité d'acquisition et de traitement des données à l'aide du logiciel d'analyse YL-CLARITY.

2.3.2.2 Analyse du Carbone organique total (COT)

Le carbone organique total est un paramètre global permettant d'estimer l'efficacité de la minéralisation. En effet, cette mesure donne lieu à la connaissance de la quantité de carbone (milligramme de carbone par litre de solution) présente sous forme organique dans une solution aqueuse.

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

Durant ce travail, les teneurs en COT ont été mesurées grâce à un analyseur équipé d'un injecteur manuel par la méthode carbone total (TC). Les échantillons, acidifiés à 1% par de l'acide chlorhydrique, sont soumis préalablement à un barbotage d'azote exempt de dioxyde de carbone, et ce afin d'éliminer toute trace de CO_2 .

Cinquante μL sont ensuite prélevés automatiquement pour être analysés. Chaque mesure est effectuée trois fois par l'appareil et le résultat retenu est la moyenne des deux meilleures valeurs (les plus proches) obtenues. Les analyses ont été effectuées par étalonnage externe.

Les calibrations ont été effectuées par les solutions initiales des composés organiques ou des solutions standards d'hydrogénophthalate de potassium.

Nos échantillons liquides ont été analysés par un COT-mètre multi N/C 2100S, Analytikjena. L'appareil nous donne directement les valeurs du COT contenu dans nos échantillons en mg L⁻¹. Le taux de dégradation (DEG) d'une molécule sera donc calculé par l'équation *Eq.2-2*

$$DEG(\%) = \frac{COT_0 - COT_t}{COT_0} \times 100$$

Équation 2-1

COT₀ : COT mesuré à l'instant t=0 (échantillon non traité) ;

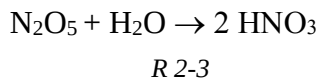
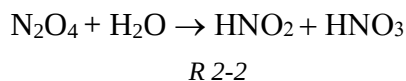
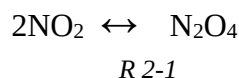
COT_t : COT mesuré à l'instant t (échantillon traité pendant un temps t).

2.4 Mise en œuvre du réacteur GAD-ST

Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que le plasma d'air humide possède un pouvoir oxydant mais aussi un effet acidifiant grâce à la présence des acides nitreux et nitrique. Vu l'importance de ces deux acides, une étude a été entreprise en vue de suivre leur évolution lors du traitement d'une eau distillée, milieu transparent vis-à-vis des espèces réactives, à cet effet, le GAD-ST a été utilisé dans ce sens tout en comparant les résultats avec les autres réacteurs.

En effet, l'interaction entre une cible aqueuse et un plasma d'air humide conduit à la formation des acides nitreux et nitrique [31, 52] par hydrolyse des oxydes d'azote (NO_2 , N_2O_4 et N_2O_5), selon le schéma réactionnel suivant [53]:



Ces réactions permettent d'expliquer l'évolution des nitrites en nitrates en solution aqueuse. Des travaux relatifs au comportement de NO_x en solutions, traités par décharge glissante et dans l'air ont été réalisés [48, 54]. D'après ces travaux, il est maintenant admis que les espèces NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5 , HNO_2 et HNO_3 se forment dans la phase gazeuse, du moins à l'interface plasma/liquide [46].

Dans le même contexte, des travaux récents ont établis [33, 51, 55] que le N_2O_4 , espèce plasmagène, se transfère de la phase gaz à la phase liquide pour donner NO_2° , NO_2^- et NO_3^- et le HNOOH , tous responsables de l'acidité du milieu traité.

2.4.1 Réactivité plasmagène et optimisation dans l'eau distillée

2.4.1.1 pH

Une solution d'eau distillée a été traitée par le nouveau réacteur GAD-ST en faisant varier le débit d'air de 450 à 900 L h⁻¹ et la nature de l'air ; humide et sec, ainsi que le volume traité ; 250 mL et 500 mL, pour des temps allant de 5 à 120 min. Après chaque temps de traitement, un suivi des concentrations des nitrites et nitrates a été effectué. En parallèle, nous avons mesuré le pH des différents échantillons après chaque traitement. Les résultats de cette étude sont présentés dans la figure 2-3.

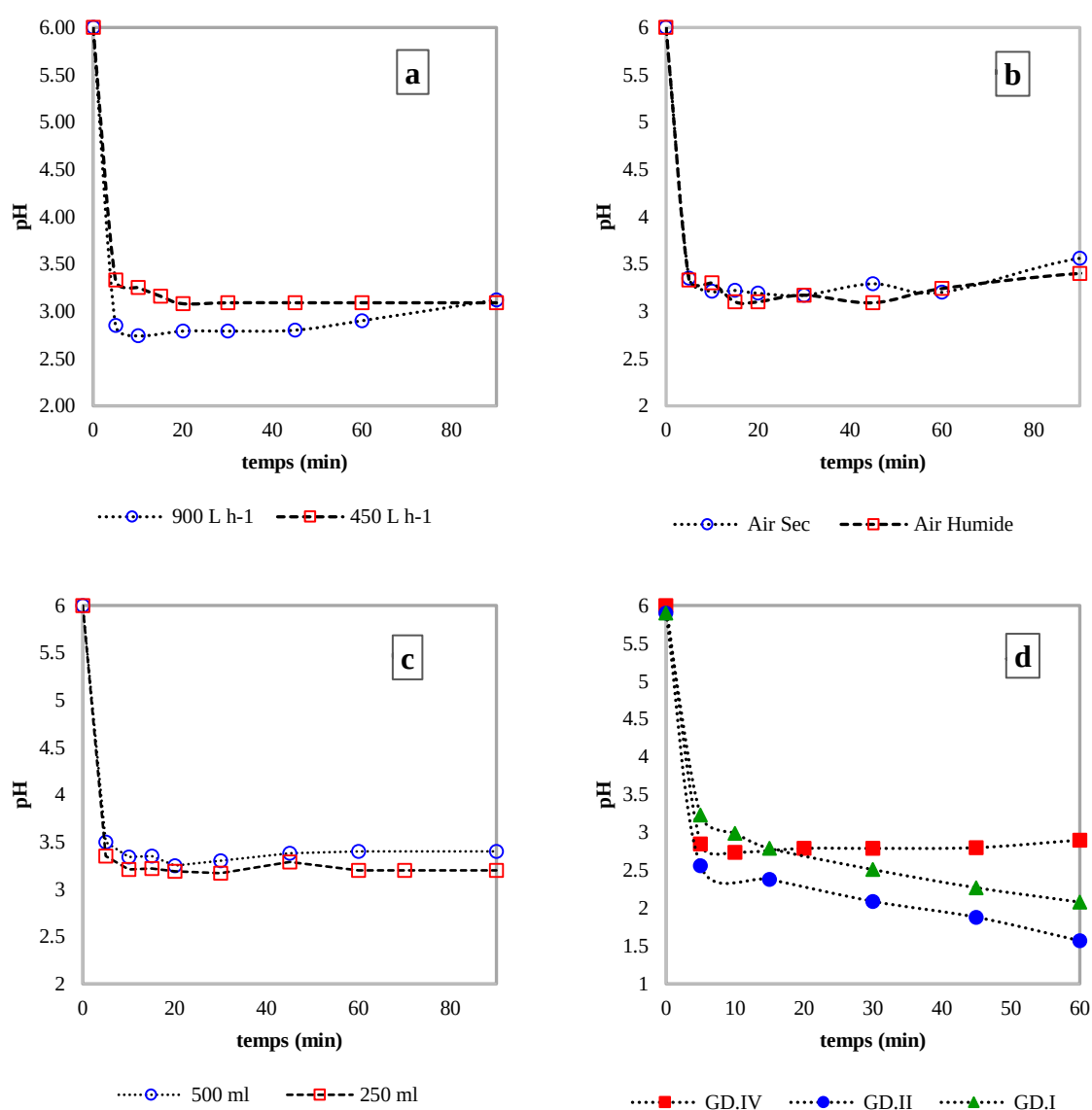


Figure 2-3: évolution du pH en fonction de temps de traitement et du:
(a) débit d'air (b) nature d'air (c) volume d'eau (d) comparaison avec GAD précédents

Après 5min de traitement par GAD-ST, air humide le pH initial de l'eau distillée chute de 6 à 2.8 et 3.2 respectivement pour les débits 900 et 450 L h⁻¹ (figure 2.3.a). Ce temps passé, le pH se stabilise autour des pH atteints après 5 min de traitement.

Pour voir l'influence de l'humidité sur le pH, nous avons jugé utile de réexaminer le comportement du pH quand il s'agit de l'utilisation de l'air sec. Dans ce sens la même expérience a été mesurée en absence du barboteur.

D'après la figure 2.3.b, le pH suit considérablement, le profil en présence d'un plasma humide. Un résultat attendu et expliqué par le fait que la phase traitée est l'eau distillée.

En effet, il est possible que les espèces plasmagènes subissent une hydrolyse après impact avec la cible aqueuse, ce qui les rend réactives au même titre que les espèces générées par l'air humide.

Le volume traité a lui aussi fait l'objet de variation afin d'examiner son influence sur le pH selon la figure 2.3.c, le traitement d'une eau distillée avec un débit de 900 L h⁻¹ fait chuter le pH de 6 à 2.9 et 3.5 pour des volumes respectivement de 250 et 500 mL durant 5 min de traitement. Une stabilisation autour de ces valeurs a été observé jusqu'à 90 min.

D'après ces résultats, il n'y a pas de changement notable de pH en fonction du volume de liquide traité, ceci peut être expliqué par le fait que la majorité des réactions plasmagènes se déroulent avant l'impact avec la cible aqueuse, de ce fait, elles atteignent leur degré d'oxydation avant même de diffuser sur dans l'eau distillée.

Il est important de signaler que les réacteurs de premières générations donnent des pH plus petits (figure 2.3.d) signifiant une acidité plus importante. Ceci est due au contact direct entre le plasma et la cible liquide permettant une meilleure diffusion des métastables.

2.4.1.2 Nitrite

La figure 2-4 regroupe l'ensemble des résultats obtenus lors du traitement de l'eau distillée pour deux débits d'air de 900 et 450 L h⁻¹, en présence et en absence d'humidité et en dernier en faisant varier le volume à traiter avec des capacités de 250 et 500 mL.

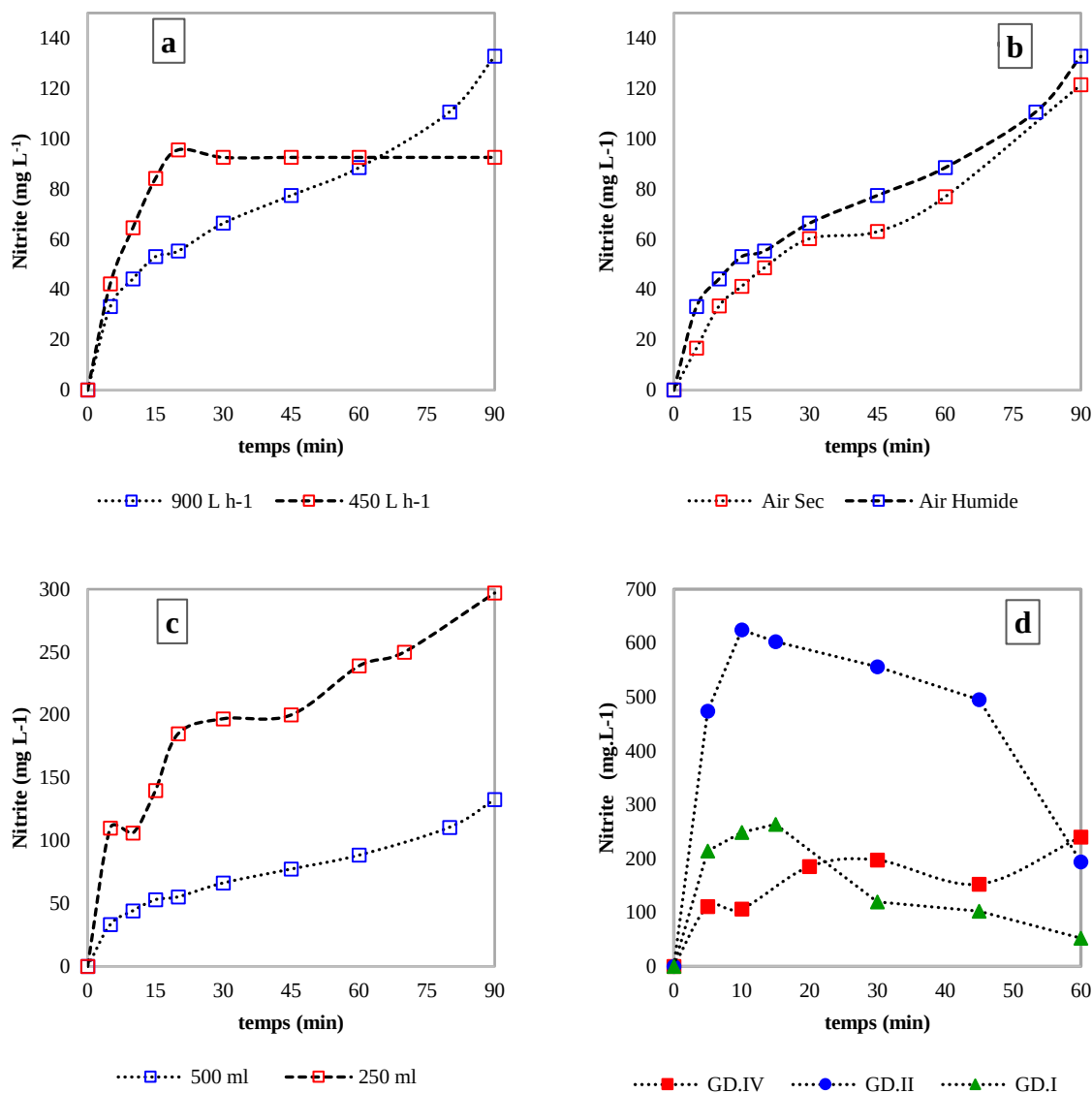


Figure 2-4: évolution des nitrites en fonction de temps de traitement et du:
(a) débit d'air (b) nature d'air (c) volume d'eau (d) comparaison avec GAD précédents

L'étude des différents profils de concentration des ions nitrites présentes dans l'eau distillée traitée par GAD-ST, nous constatons les mêmes tendances de variation pour les cas de la nature de gaz plasmagène et celui de la variation du volume.

En ce qui concerne l'optimisation du débit d'air (figure 2.4.a), nous avons constaté que les concentrations en nitrites évoluent selon deux tendances différentes, à savoir :

- i) Pour un débit de 450 L h^{-1} , l'activité plasmagène suit un palier exponentiel atteignant les 100 mg L^{-1} d'ions nitrites au bout de 20 min de traitement. Ce faible débit explique la tendance constatée qui est expliquée par l'abondance des espèces azotées ne parvenant pas à s'oxyder afin d'atteindre un degré de stabilité intermédiaire comme celui des nitrites.
- ii) Pour confirmer l'idée, le débit de l'air (900 L h^{-1}) a été doublé ; à cet effet, nous avons remarqué que les nitrites évoluent de façon continue au fur et à mesure que l'on prolonge le temps de traitement. Au bout de 90 min la concentration des nitrites atteint les 55 mg L^{-1} au bout de 20 min et continue à augmenter pour atteindre 121 mg L^{-1} après 90 min de contact avec le plasma.

Pour ce qui est de l'humidité de l'air (figure 2.4.b), nous remarquons que la tendance du profil est ascendante en fonction du temps quel que soit la nature du gaz utilisé. En effet, au bout de 90 min d'effluage électrique, la concentration en ions nitrites atteint à peu près 132 mg L^{-1} pour les deux types d'air. Il en ressort que l'humidité de ce dernier n'a pas grande influence sur la production des NO_2^- . Ceci peut être expliqué par le fait que la cible liquide à traiter est de l'eau distillée, ce qui favorise l'activité plasmagène et rend la production des espèces azotées en air sec au même titre que le l'air humide.

Le volume de liquide à traiter est un paramètre important dans le traitement électrique des effluents liquides (figure 2.4.c). C'est pour cette raison que nous avons choisi deux volumes différents, 250 et 500 mL, avec un débit d'air sec de 900 L h^{-1} . La concentration des nitrites augmente au fur à mesure que le temps de traitement est prolongé pour atteindre 102 et 300 mg L^{-1} pour 250 et 500 mL, respectivement.

Par la suite, des comparaisons entre la nouvelle génération et les autres dispositifs glidarc ont été effectuées afin d'avoir une idée sur la réactivité du plasma généré par le GAD-ST par rapport au GAD I, II. Les comparaisons avec le GAD III n'ont pas pu être réalisées à cause de l'indisponibilité des données [33] au moment de la rédaction de cette partie de notre thèse. Dans le cas du GAD I et II, le profil de concentration a une allure cloche qui exprime l'oxydation des nitrites en nitrates [51] vu la disponibilité des espèces oxydantes à courte durée de vie telles que les $^{\circ}\text{OH}$ transférés depuis la phase gaz. Dans le cas du GAD-ST ce type d'espèces est consommé par la spatialité du réacteur et par conséquent, les espèces dont le degré d'oxydation intermédiaires comme les NO_2^- n'arrivent pas à se transformer en ions nitrates.

2.4.1.3 Nitrate

La figure 2.5 présente les différents résultats d'analyse des ions nitrates en fonction du temps de traitement, tout en variant le débit et le l'hygroscope de l'air et le volume du liquide à traiter.

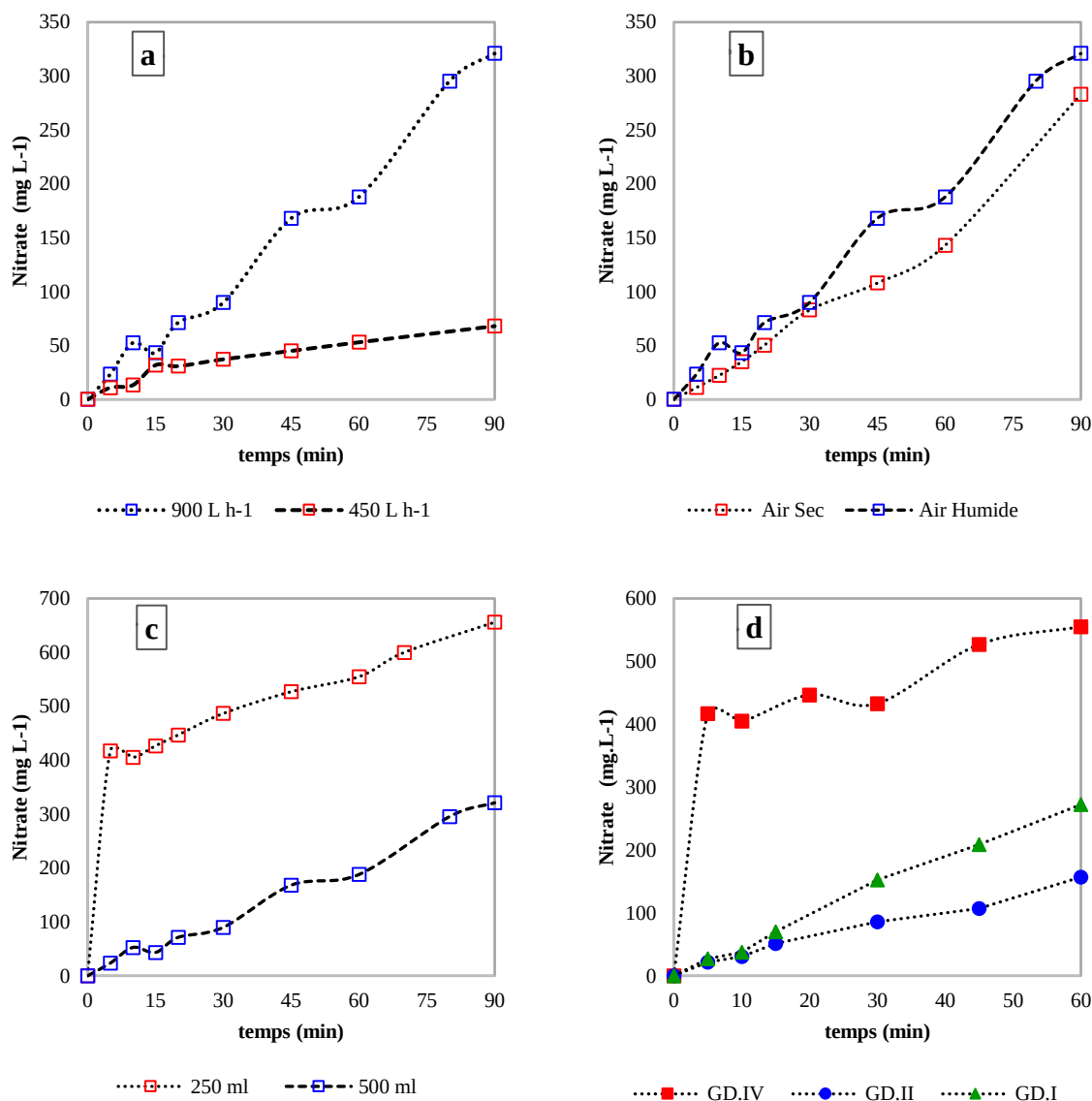


Figure 2-5: évolution des nitrates en fonction de temps de traitement et du:
(a) débit d'air (b) nature d'air (c) volume d'eau (d) comparaison avec GAD précédents

Au bout de 90 min, la concentration des nitrates pour les différents cas montre des profils ascendants en fonction du temps de traitement par plasma. Ces concentrations atteignent 50 et 300 mg L⁻¹ respectivement pour les débits 450 et 900 L h⁻¹ pour un volume d'air sec de 250 mL.

Pour le même temps, des valeurs de 300 et 250 mg L⁻¹ ont été enregistrées, respectivement, pour l'air humide et l'air sec pour 250 mL de volume traité et 900 L h⁻¹ de débit d'air. Les nitrates, à l'instar des nitrites, sont plus présents lors du traitement de 250 mL grâce à une meilleure diffusion des espèces plasmagènes.

Nous pensons que les ions nitrates ne proviennent pas de l'oxydation des nitrites à cause de l'indisponibilité des espèces à courte durée de vie. En effet, il est fort possible que les mesures effectuées au laboratoire confondent les nitrates avec une autre espèce mésomère, et qui absorbe dans la même longueur d'onde que les NO₃⁻. A ce stade de nos résultats, nous avons pensé au peroxyxynitrite (ONOOH) difficile à détecter dans ces conditions. D'autres investigations ont été menées pour déterminer avec certitude la présence de cette espèce plasmagène à longue durée de vie, dont les résultats sont présentés au chapitre suivant.

CHAPITER 3 - Conversion du phénol et de ses dérivés par GAD-ST

Introduction

Cette partie sera consacrée à l'étude de la dégradation des solutions aqueuses de phénol et de ses dérivés préparées séparément par un procédé d'oxydation avancé type électrique. Il s'agit de traiter les dites molécules par le pilote GAD-ST en gardant la concentration des polluants égale à 1 mM. Les paramètres expérimentaux ont été fixés comme suit : (i) volume à traiter $V = 250 \text{ mL}$; (ii) gaz plasmagène : air humide avec un débit de 900 L h^{-1} ; (iii) spatialité de 2100 cm^3 confinée ; (iv) débit de pulvérisation 175 mL min^{-1} .

Le suivi analytique des échantillons traités a été réalisé par HPLC et carbone organique total (COT). La première technique permet de suivre l'élimination du composé et les sous-produits de dégradation. La deuxième technique établit la minéralisation de la molécule de polluant.

La démarche globale consiste à utiliser une nouvelle approche de traitement par plasma. Il s'agit de combiner la spatialité du réacteur GAD-ST avec le temps de traitement et/ou de post-traitement, ceci pour faire émerger la nouvelle notion de traitement plasmagène en post-décharge spatio-temporelle (PDST), dans ce travail, nous utilisons deux modes de traitement afin de convertir au maximum les polluants en composés non-récalcitrants. Il s'agit donc de la (i) post-décharge spatiale (PDS) : utilisation du volume du réacteur pour le traitement du liquide ; (ii) plus du volume du réacteur, le composé initialement traité en mode (PDS) restera en stockage sans effluage électrique.

Ainsi la connaissance du taux de conversion du Carbone Organique Total nous permet d'avoir des informations sur la minéralisation en phase liquide des molécules traitées ou sur l'importance du transfert des molécules initialement en phase liquide dans la phase gazeuse. Ces informations nous permettent de proposer des mécanismes de conversion pour les différents polluants, ce qui est nécessaire pour l'amélioration de l'efficacité du réacteur. Le ratio R est défini par [56]:

$$R(\%) = \frac{\text{Taux de conversion du COT } (\%)}{\text{Taux de conversion du polluant } (\%)} \times 100$$

Équation 3-1

- Si $R \approx 100$, deux cas peuvent se présenter :
 - la conversion est le résultat du transfert du polluant de la phase liquide vers la phase gazeuse (stripping).
 - la minéralisation des polluants est totale.
- Si $R \ll 100$, le phénomène d'oxydation (conversion) se déroule en phase liquide et les produits d'oxydation restent en solution

3.1 Traitement du phénol en solution aqueuse

Les pourcentages d'élimination et de dégradation du phénol (1 mM) en fonction du temps de traitement par GAD-ST sont présentés dans la figure 3.1.

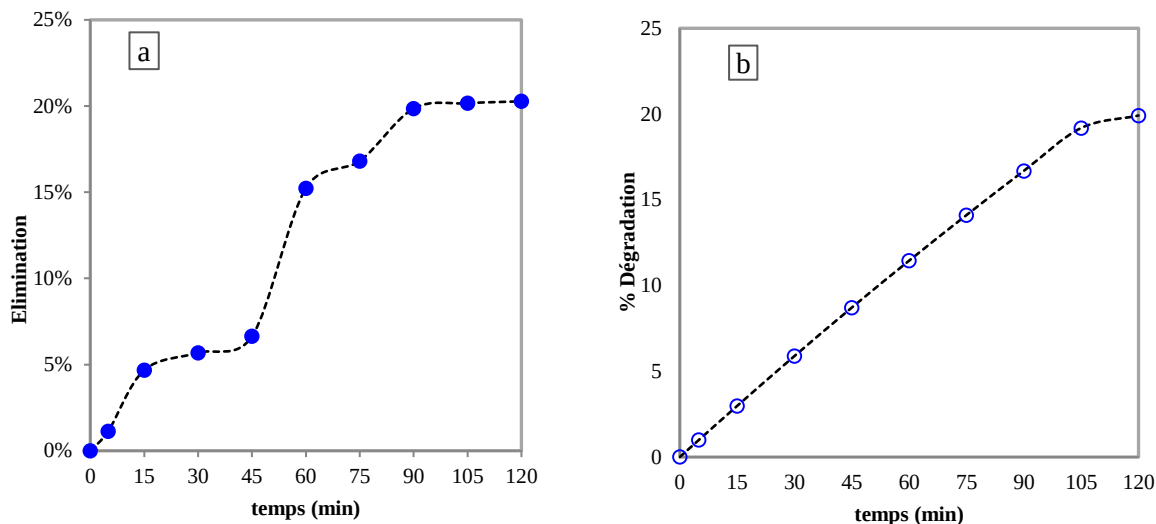


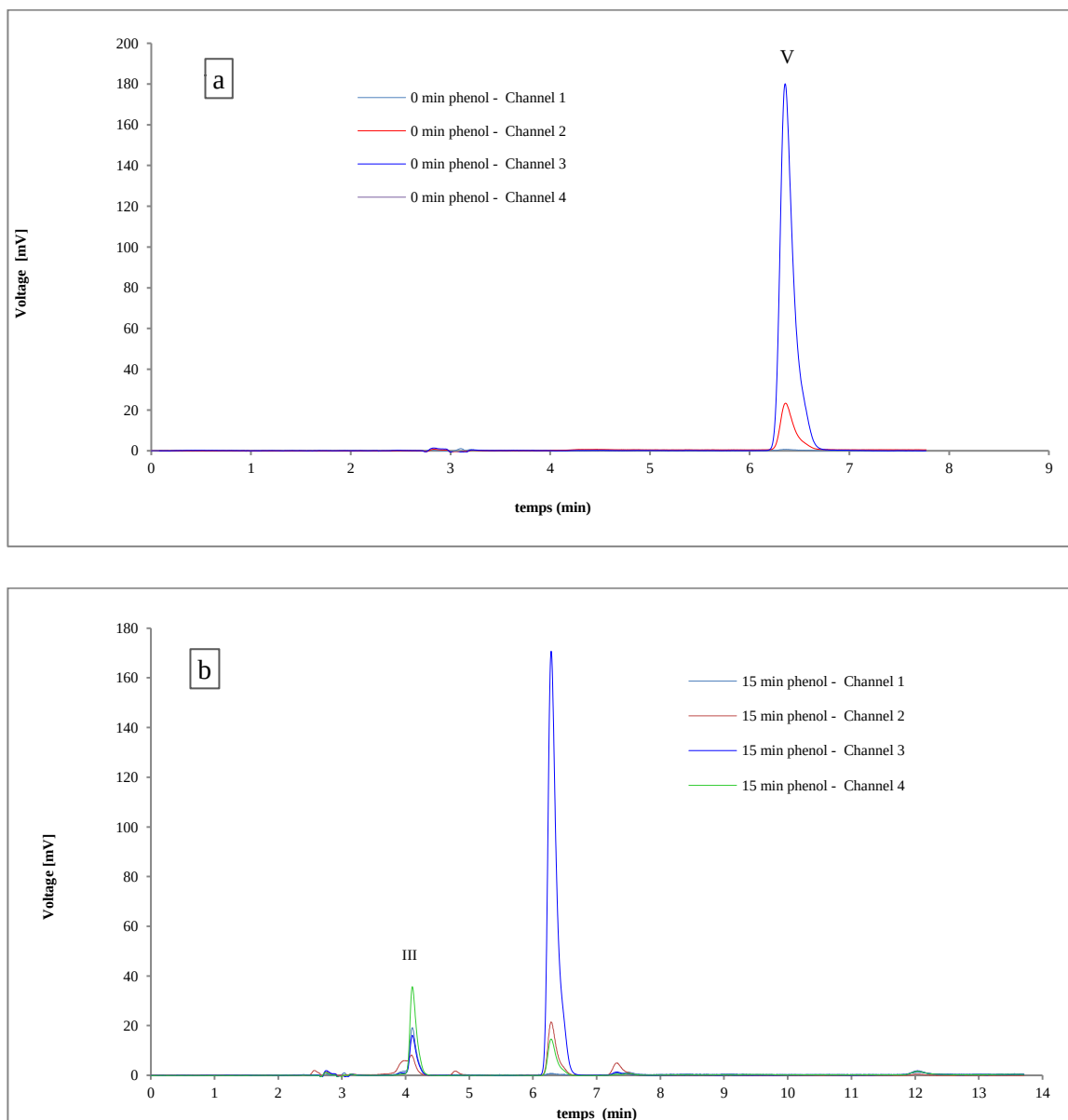
Figure 3-1: évolution du taux d'élimination (a) et de dégradation (b) du phénol en fonction du temps de traitement

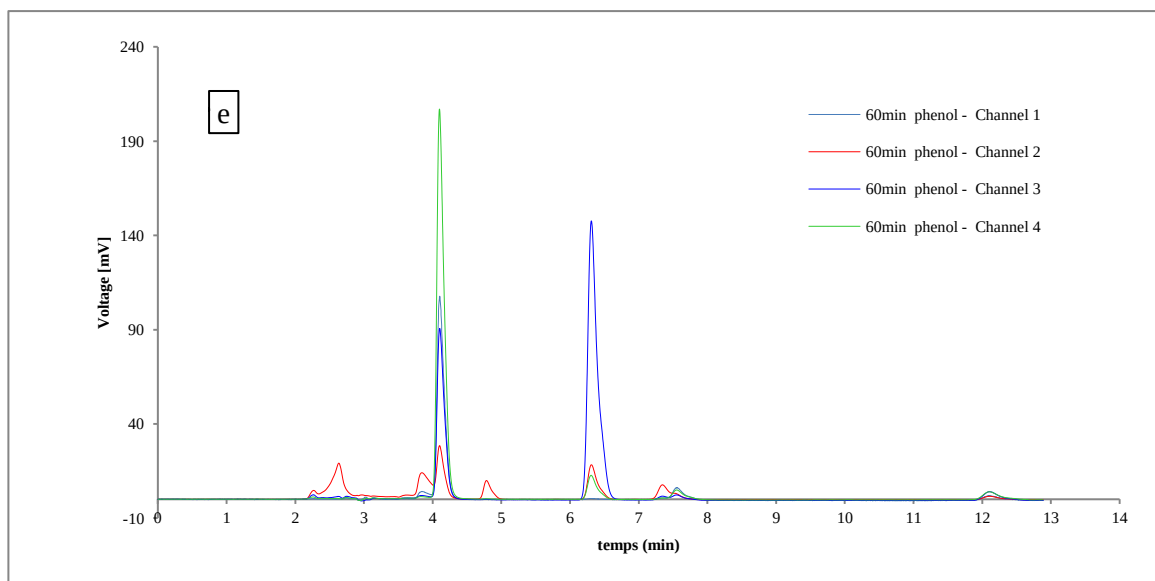
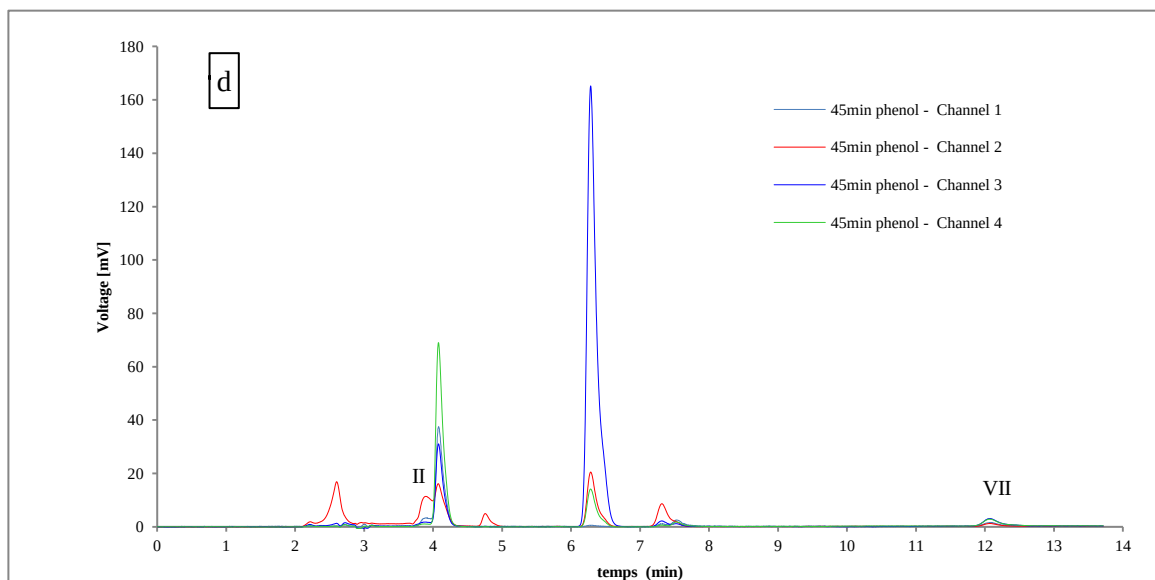
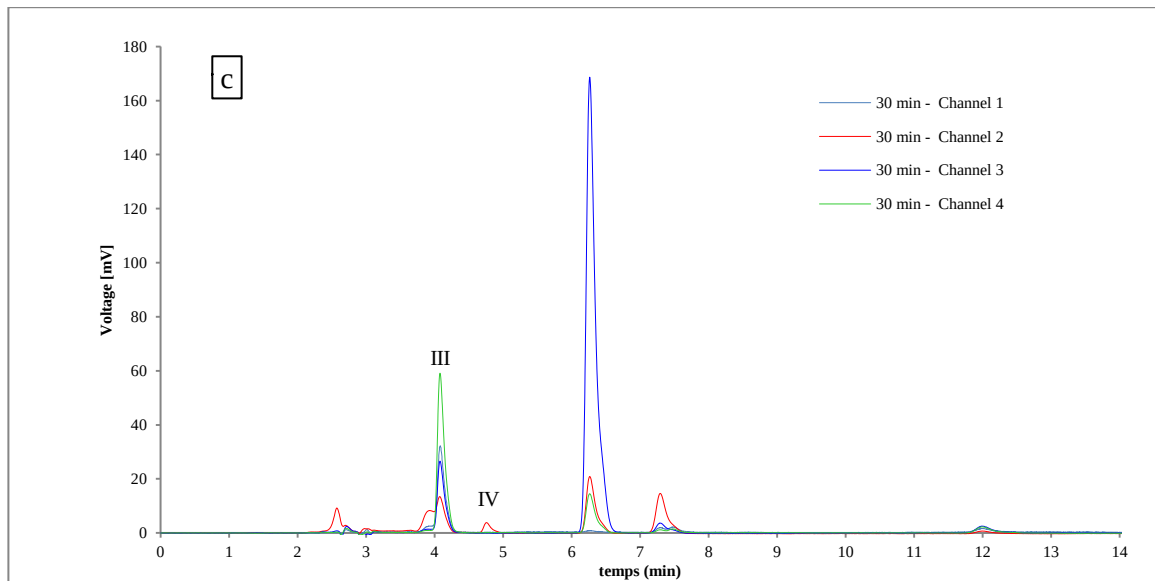
Au vu de ces résultats, le taux de conversion augmente avec le temps de traitement. Cependant, le phénol est converti avec un taux d'élimination maximale de 20% pour un temps de traitement de 120 min. À ce stade, la conversion du polluant en mode PDS ne donne pas un taux d'élimination satisfaisant. Le même résultat a été obtenu par Iya-Sou et al [7] 2013 lors du traitement du phénol par un réacteur glidarc en mode batch. En effet, il paraît clair que les espèces plasmagènes ne parviennent pas à interagir efficacement avec la molécule de phénol dans tous les cas de figure bien que le ratio R soit égale à 1. Cette valeur ne peut être satisfaisante que si les taux d'élimination et de dégradation soit proche de 100%. Dans le cas de cette étude nous n'avons eu que 20 en 120 min de traitement.

Pour améliorer l'efficacité de ce traitement, nous avons opté pour l'application de la post-décharge temporelle PDT. Les échantillons issues de la PDS ont été stockés à l'abri de la lumière pendant 24 heures en mode PDT ; ce temps passé, le taux d'élimination de minéralisation ont atteint le 100%.

3.1.1 Identification des sous-produits de dégradation du phénol

La dégradation du phénol conduit à un mélange complexe que nous avons analysé par HPLC en comparant les temps de rétention de quelque produit de référence. Cette étude a été effectuée à différentes longueurs d'onde soient : Channel 1 à 254 nm, Channel 2 à 247 nm, Channel 3 à 270 nm et Channel 4 à 289 nm. La figure 3-2 regroupe l'ensemble des résultats pour des temps de traitement 15, 30, 45, 60, 75, 90 et 120 min.





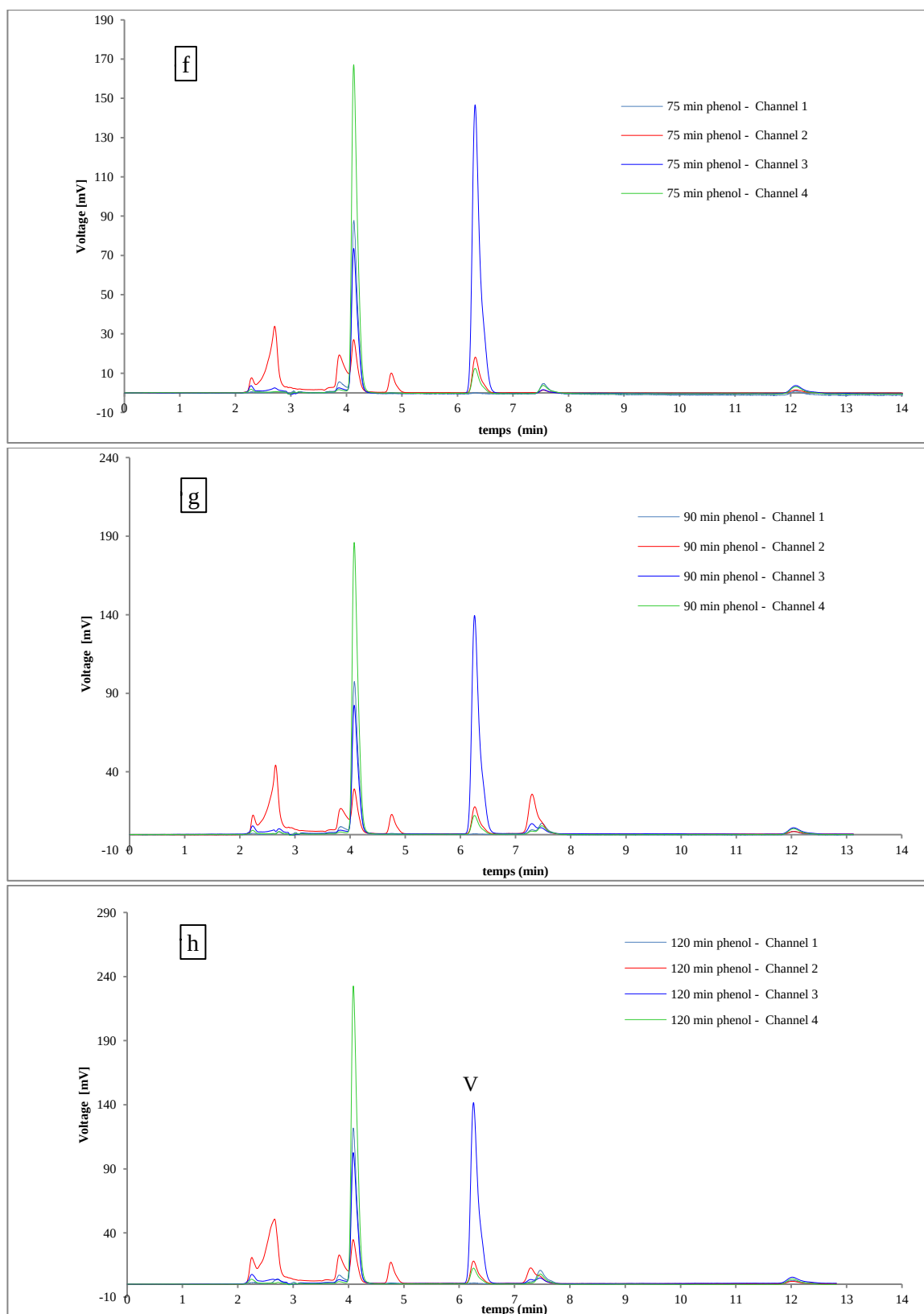


Figure 3-2: chromatogramme du Phénol ($1.10^{-3}M$) traité en fonction du temps et différents longueurs d'onde: (a) brut (b) 15min (c) 30 min (d) 45 min (e) 60 min (f) 75 min (g) 90 min (h) 120 min. (Eau /ACN 60/40. Channel 1 = 254 nm, Channel 2 247 nm Channel 3 270 nm Channel 4 289 nm.)

Pour bien interpréter les résultats de la figure 3-2, nous avons repris le chromatogramme du phénol traité 2 h heures tout en se focalisant sur $\lambda = 270$ nm, longueur d'onde de choix pour le suivi analytique du phénol. La figure 3.3 représente les résultats en question.

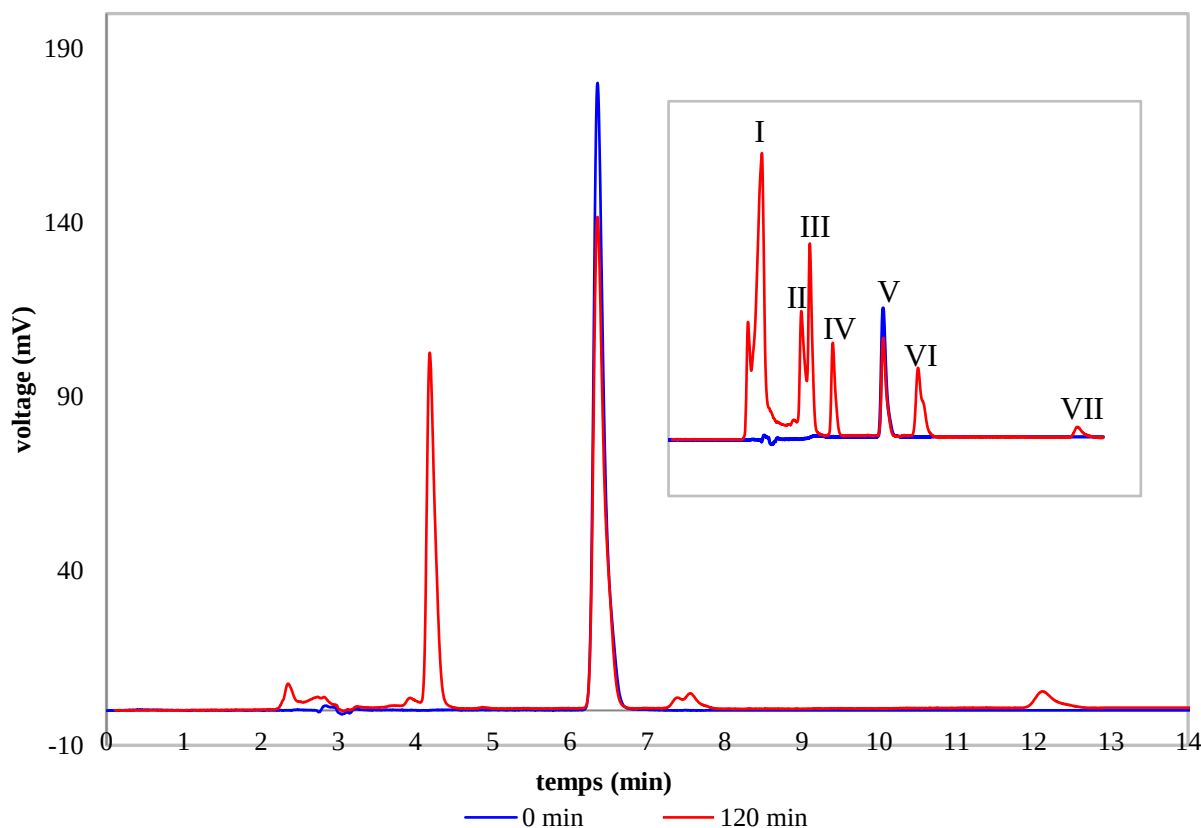


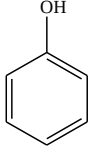
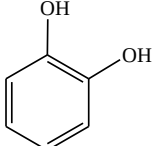
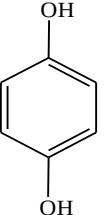
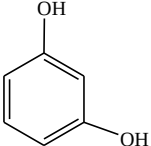
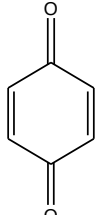
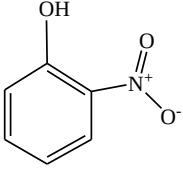
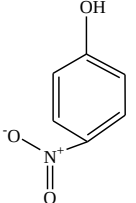
Figure 3-3: chromatogramme d'une solution de Phénol ($1.10^{-3}M$) traité pendant 2 heures.
(Eau/Acétonitril 60/40. λ detec = 270 nm.)

Les chromatogrammes issus de ce traitement par GAD-ST montrent deux types de sous-produits :

- i) hydroxylés : ce sont les phénols substitués par des groupements hydroxyles. Il s'agit entre autre de (I) l'hydroquinone (3.3 min), (II) le résorcinol (3.6 min), (III) le catéchol (4.1 min) et (IV) p-benzoquinone ; dont le sous-produit de dégradation principal qui est le catéchol (65%), présent durant tout le traitement. Ce composé intermédiaire est accompagné par un deuxième sous-produit d'hydroxylation qui est l'hydroquinone. En revanche, le résorcinol et p-benzoquinone apparaissent respectivement à partir de 45 et 75 min.
- ii) nitrés : dans ce cas de figure, nous avons détecté la présence du 4-nitrophénol (VI) et du 2-nitrophénol (VII), qui sont des phénols nitreux c'est à dire substitués par les NO_2 . Le sous-produit principal est le 2-nitrophénol (10%) alors que le 4-nitrophénol apparait à partir de 30 min de traitement.

Dans les deux cas nous avons remarqué que le processus de dégradation a montré une sélectivité apparente par rapport à la position du groupement OH, seuls les isomères ortho et para ont été obtenus. La nature des intermédiaires est résumée dans le tableau 3.1.

Tableau 3-1: sous-produits obtenus par dégradation d'une solution de phénol ($1.10^{-3}M$) en mode de traitement PDS, 2 heures de traitement à 270 nm.

Phénol	Sous-produits d'hydroxylation				Sous-produits de nitration	
	Catéchol	Hydroquinone	Résorcinol	p-Benzoquinone	2-Nitrophénol	4-Nitrophénol
	66%	4%	1%	0.25%	9 %	8 %
						

Ces sous-produits de dégradation du phénol ont fait l'objet d'une étude cinétique dont les résultats sont représentés dans la figure 3.4.

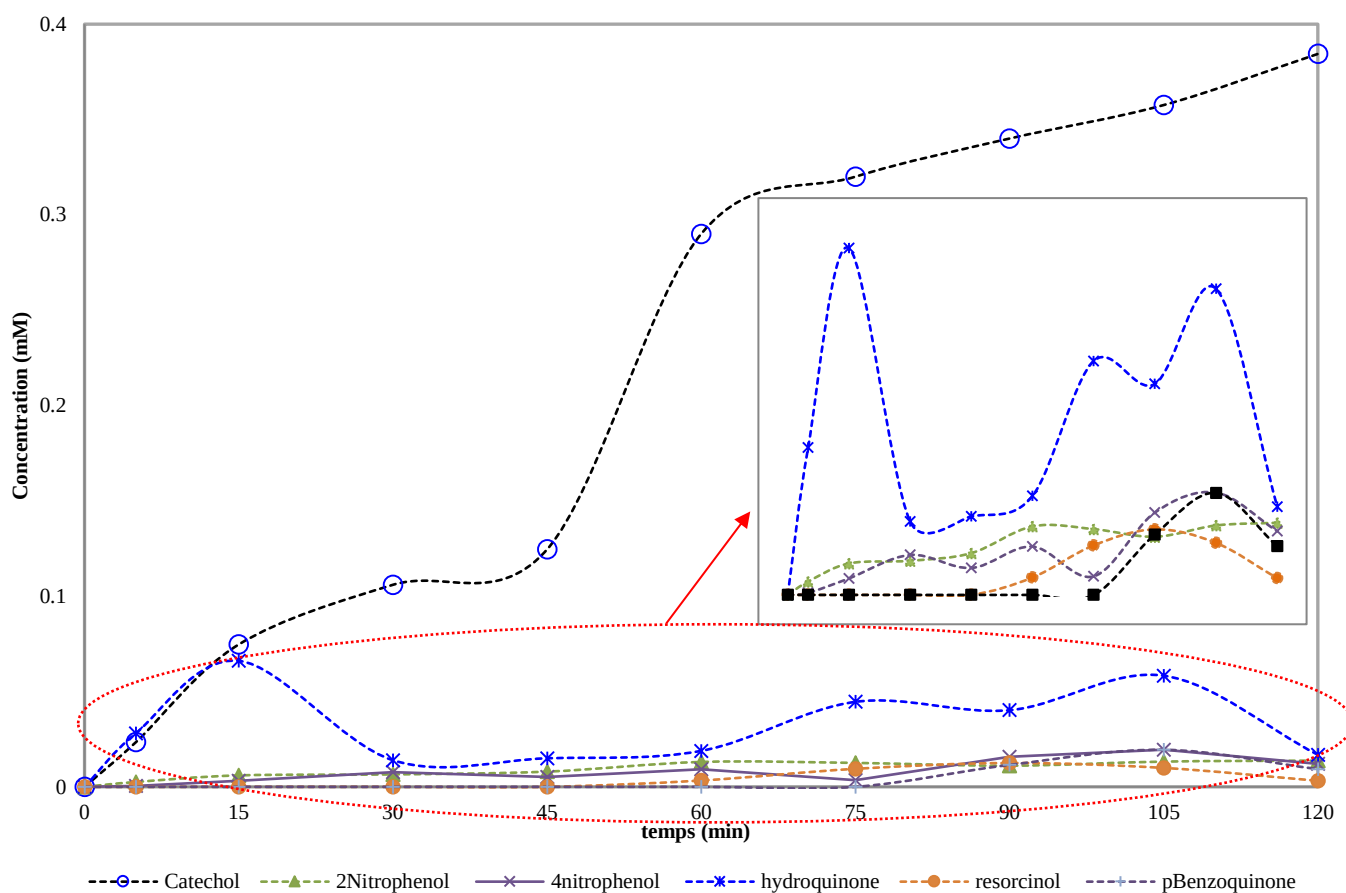


Figure 3-4: cinétique de formation de sous-produits du Phénol ($1.10^{-3}M$) traité pendant 2 heures. (Eau/Acétonitril 60/40. λ detec = 270 nm.)

La cinétique d'apparition du catéchol apparaît comme étant la plus prononcée parmi les autres sous-produits. En effet, au bout de 120 min de traitement, il atteint une concentration de 0,4 mmol L⁻¹. Une valeur relativement assez importante comparée aux autres concentrations des sous-produits formés. C'est pour cette raison que nous avons jugé nécessaire d'éclater l'échelle des concentrations des autres composés et de faire sortir en « zoom » le profil de concentration. Il est clair que l'hydroquinone apparaît et disparaît en mode sinusoïdal avec des pics de 0,08 mmol L⁻¹ à 15 min et à 105 min. En ce qui concerne le 2NP, nous avons noté le même comportement vis-à-vis du traitement par plasma GAD-ST avec des pics de concentrations moins importants que ceux de l'hydroquinone. Quant à la molécule de benzoquinone, nous avons noté une apparition brusque à 75 min probablement due à la dégradation des autres sous-produits signalés dans ce contexte. Cette étude cinétique nous aidera par la suite de proposer un schéma de dégradation du phénol en solution aqueuse.

3.2 Traitement des produits phénoliques

Dans cette partie, nous avons traité séparément par GAD-ST les composés phénoliques semblables à ceux détectés durant le traitement du phénol. La même démarche a été suivie par rapport à la concentration initiale et les conditions de travail.

3.2.1 Traitement du 2-nitrophénol en solution aqueuse

Les pourcentages d'élimination et de dégradation du 2-nitrophénol (1 mM) sont présentés dans la figure 3.5.

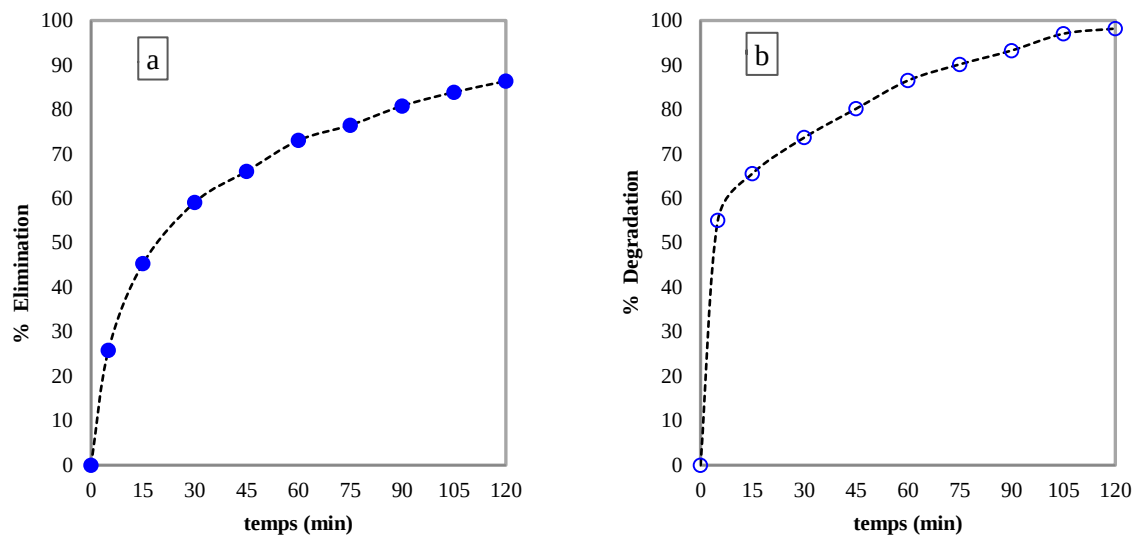


Figure 3-5: évolution des taux d'élimination (a) et de dégradation (b) du 2-nitrophénol en fonction du temps de traitement

Au vu de ces résultats, le taux de conversion augmentent avec le temps de traitement. En effet, le 2-nitrophénol est converti avec un taux d'élimination maximal de 90% pour un temps de traitement de 120 min. En parallèle, le taux d'élimination du COT est d'environ 90%, taux considéré significatif dans son aspect environnemental.

Dans ce cas et pour expliquer le mécanisme de conversion, nous avons calculé le ratio $R = 100\%$, alors on en déduit que :

- i) soit la conversion est le résultat du transfert du polluant de la phase liquide vers la phase gazeuse (stripping).
- ii) soit la minéralisation des polluants est totale.

La deuxième supposition est la plus plausible puisque les taux d'élimination et de dégradation sont de 90% avec formation de sous-produits visibles sur la figure 3.6.

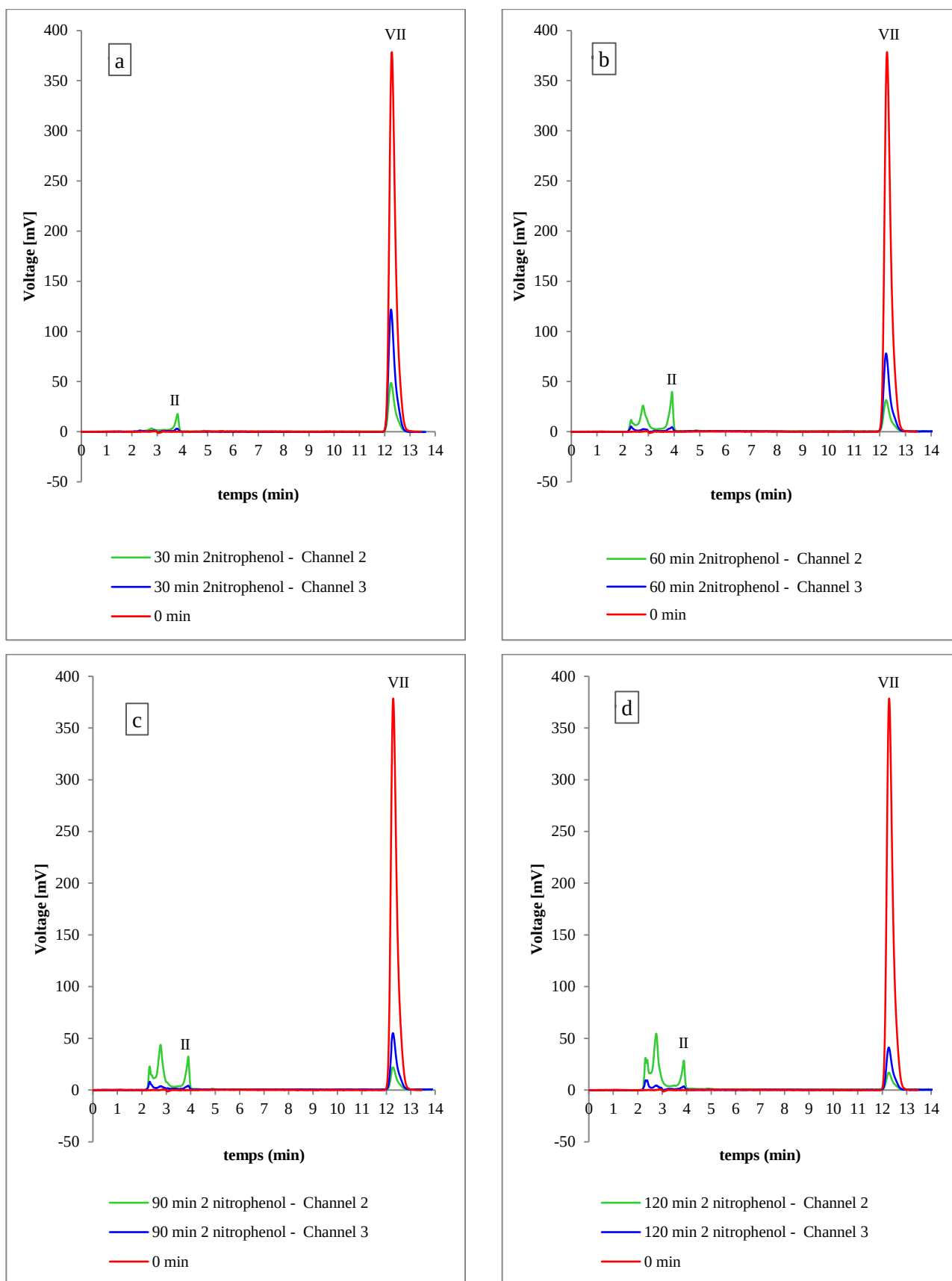


Figure 3-6 : chromatogramme d'une solution de 2-nitrophénol ($1.10^{-3}M$) traitée pendant 2 heures (Eau /Acétonitril 60/40. Channel 3 λ detec = 270 nm. Channel 2 λ detec = 247 nm.))

Comme le cas du phénol, nous avons détecté la présence de sous-produits de dégradation. Il s'agit de produits d'hydroxylation. Le produit principal du traitement du 2-nitrophénol est le résorcinol (II) détecté à 3.8 min. Ce dernier augmente avec le temps et atteint le maximum au bout de 60 min, figure (3.6.b), puis il commence à diminuer en faveur de la formation d'autres intermédiaires stables. Les autres sous-produits d'hydroxylation ont été détectés sous forme de traces tels que le p-benzoquinone et l'hydroquinone. Par contre, nous n'avons détecté la présence d'aucun sous-produit de nitration comme c'est le cas pour le phénol.

3.2.2 Traitement du catéchol en solution aqueuse

Les pourcentages d'élimination et de dégradation du catéchol (1 mM) sont présentés dans la figure 3.7.

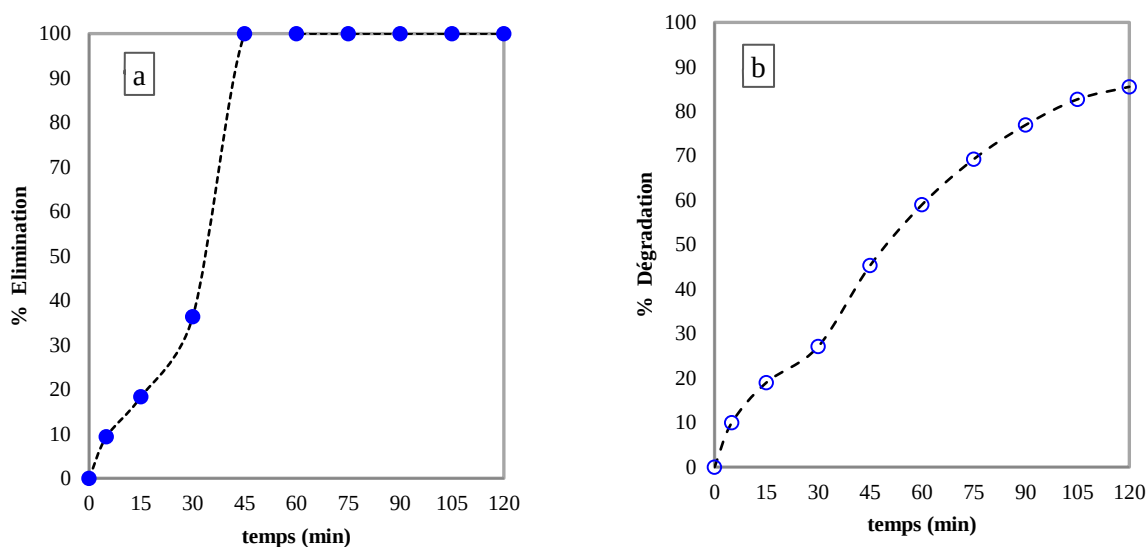
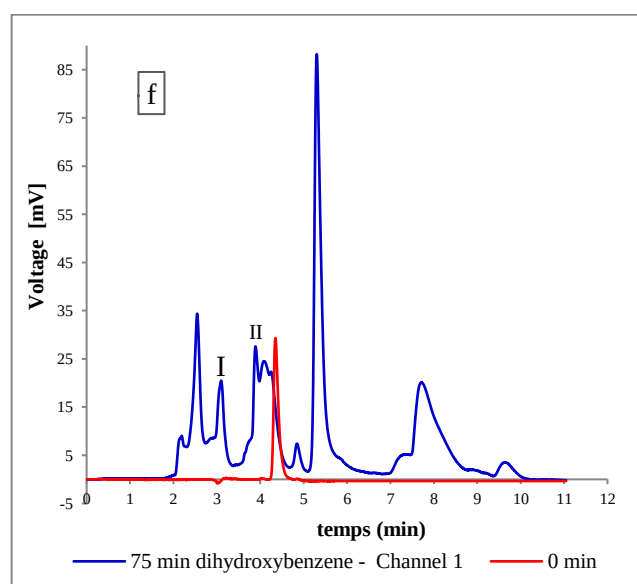
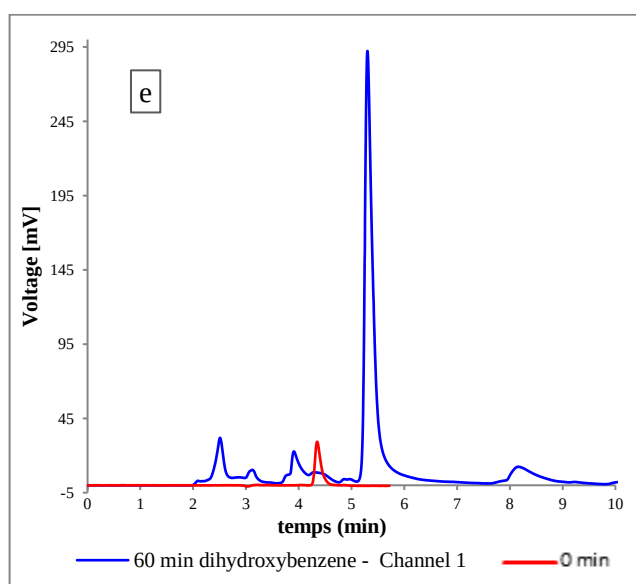
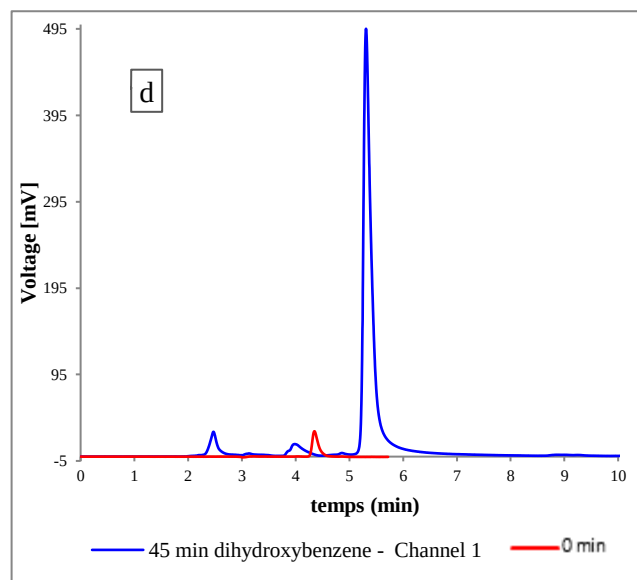
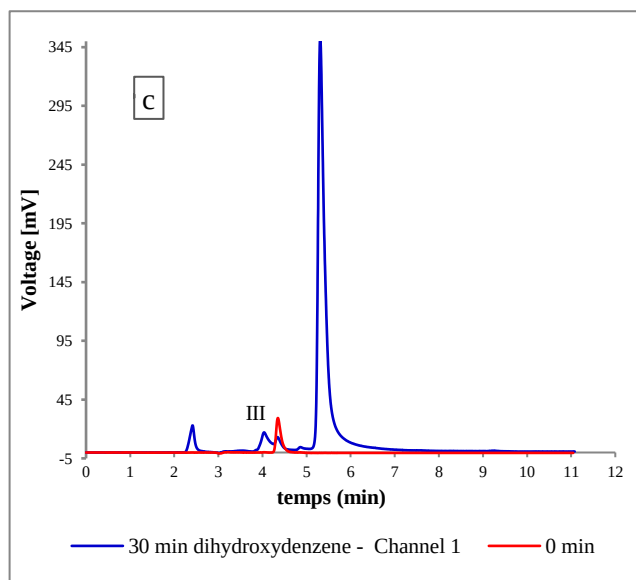
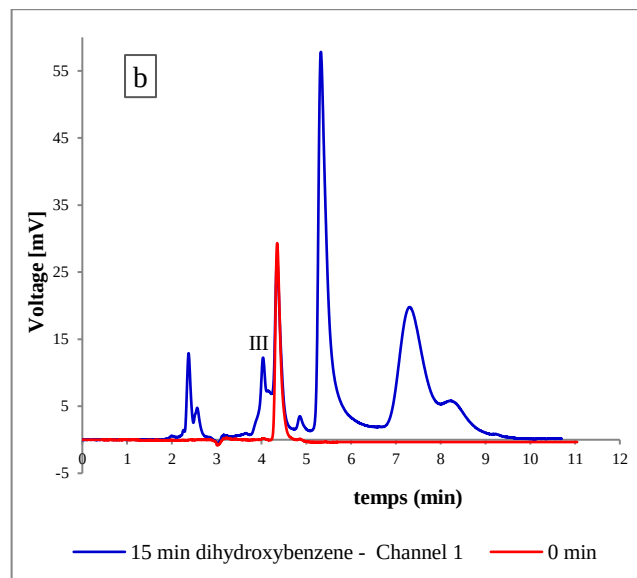
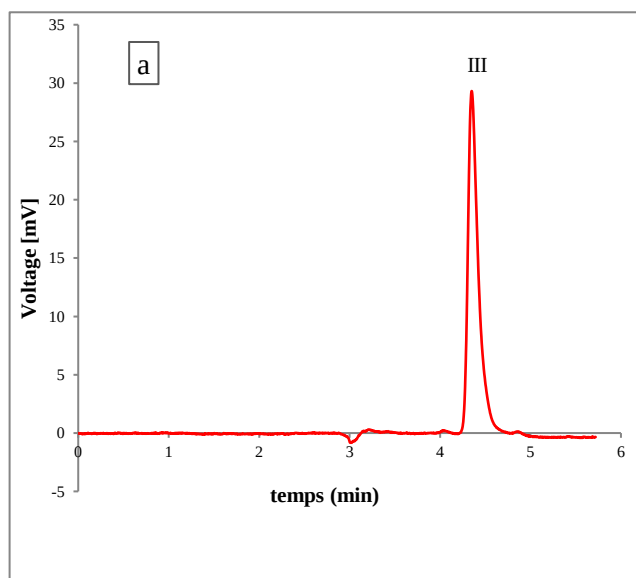


Figure 3-7: évolution du taux d'élimination (a) et dégradation (b) du catéchol en fonction du temps de traitement

Le taux d'élimination augmente avec le temps de traitement jusqu'à élimination totale au bout de 45 min. de la même manière le taux de minéralisation est ascendant et atteint le 86% pour la même durée de traitement. Ceci donne un ratio $R = 86\%$, ce qui laisse penser que la dégradation se déroule en phase liquide.

Dans la figure 3.8 nous présentons les chromatogrammes en relation avec les sous-produits du catéchol après 2 heures de traitement.



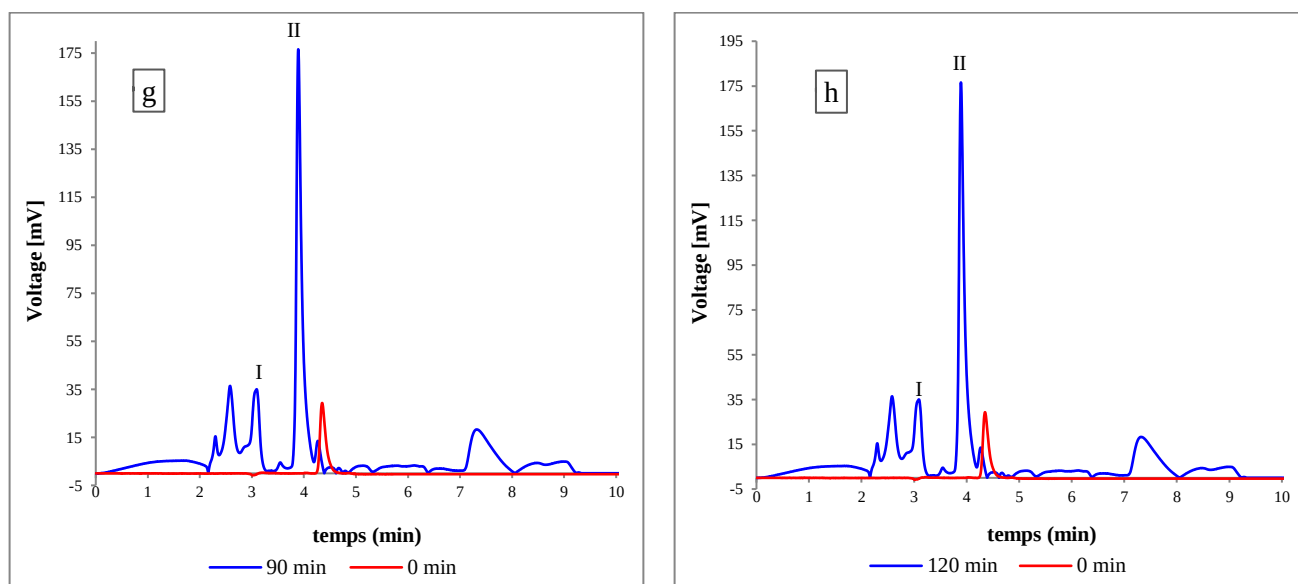


Figure 3-8: chromatogramme d'une solution de catéchol ($1.10^{-3}M$) traitée pendant 2 heures.
(Eau /Acétonitril 60/40. λ detec = 254 nm.)

D'après ces chromatogrammes, les sous-produits de dégradation du catéchol sont :

L'hydroquinone (I), le résorcinol (II) et le p-benzoquinone (IV), détectés à 3.3, 3.6 et 4.1 min.

Il apparaît clair qu'il s'agit de produits hydroxylés qui apparaissent suite à la substitution électrophile des $^{\circ}OH$ apparemment disponibles dans le plasma généré par GAD-ST.

Il est important de signaler que nous avons détecté la présence d'un sous-produit à 5.1 min. le composé en question augmente avec le temps de traitement et atteint son maximum à 30 min, puis commence à se dégrader pour donner d'autres sous-produits tels que le résorcinol et l'hydroquinone à partir de 45 min.

Nous remarquons que le phénol et le catéchol ont les mêmes sous-produits, la différence dans le cas du catéchol est que les sous-produits secondaires deviennent indirectement des sous-produits principaux.

3.2.3 Traitement de l'hydroquinone en solution aqueuse

Les pourcentages d'élimination et de dégradation de l'hydroquinone (1 mM) sont présentés dans la figure 3.9.

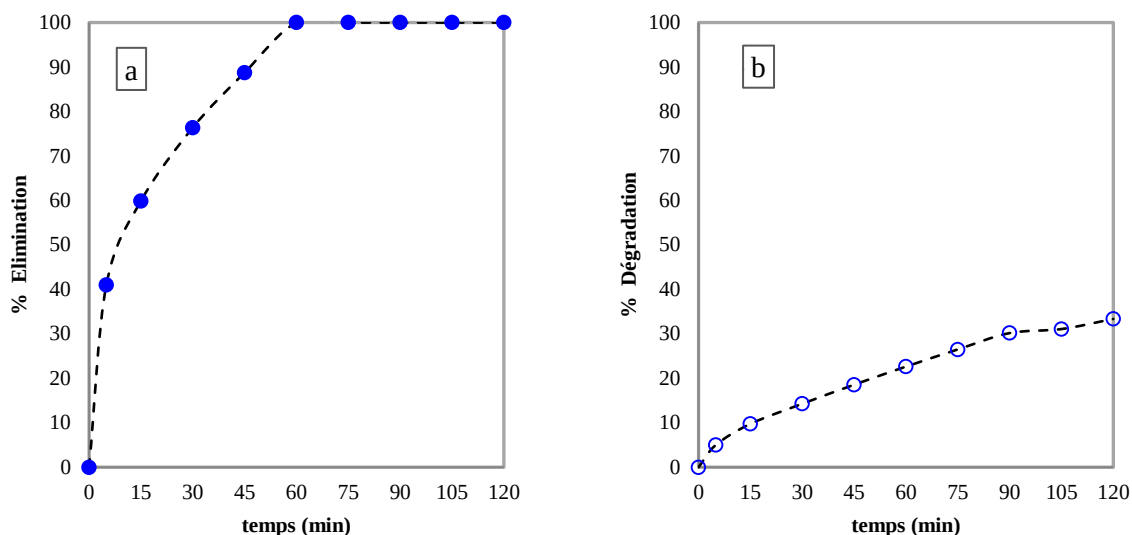
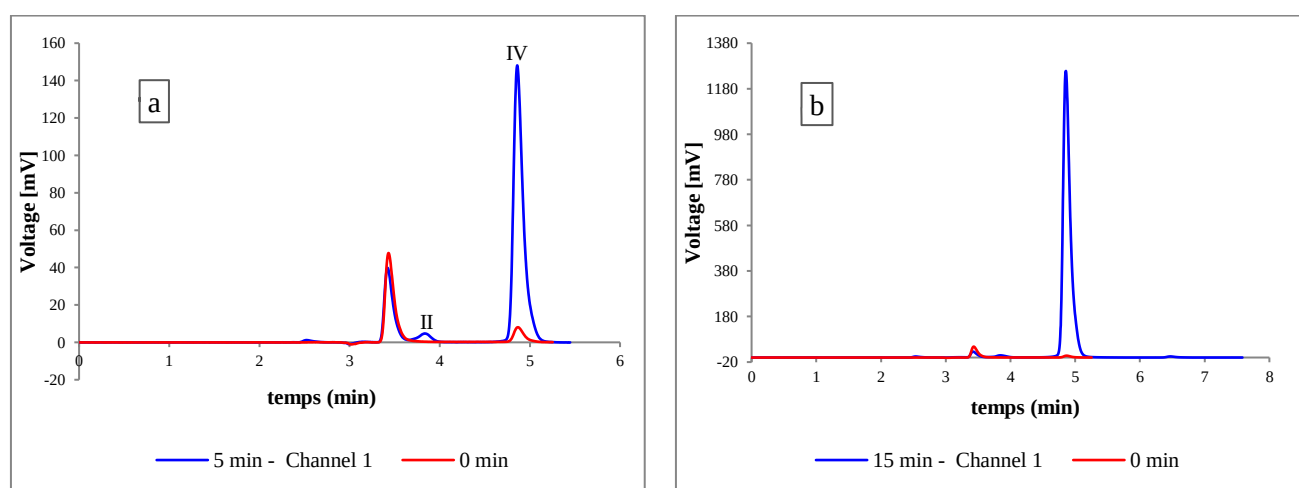


Figure 3-9: évolution du taux d'élimination (a) et dégradation (b) de l'hydroquinone en fonction du temps de traitement

Le taux d'élimination atteint 100 % au bout de 60 min la dégradation est de 30 % pour un temps 120 min de traitement ; ce qui donne un R de 30 %. Ces résultats confortent l'idée que la réaction de dégradation plasmagène se déroule en phase liquide avec des sous-produits de dégradation identifiés et présentés dans la figure 3-10.



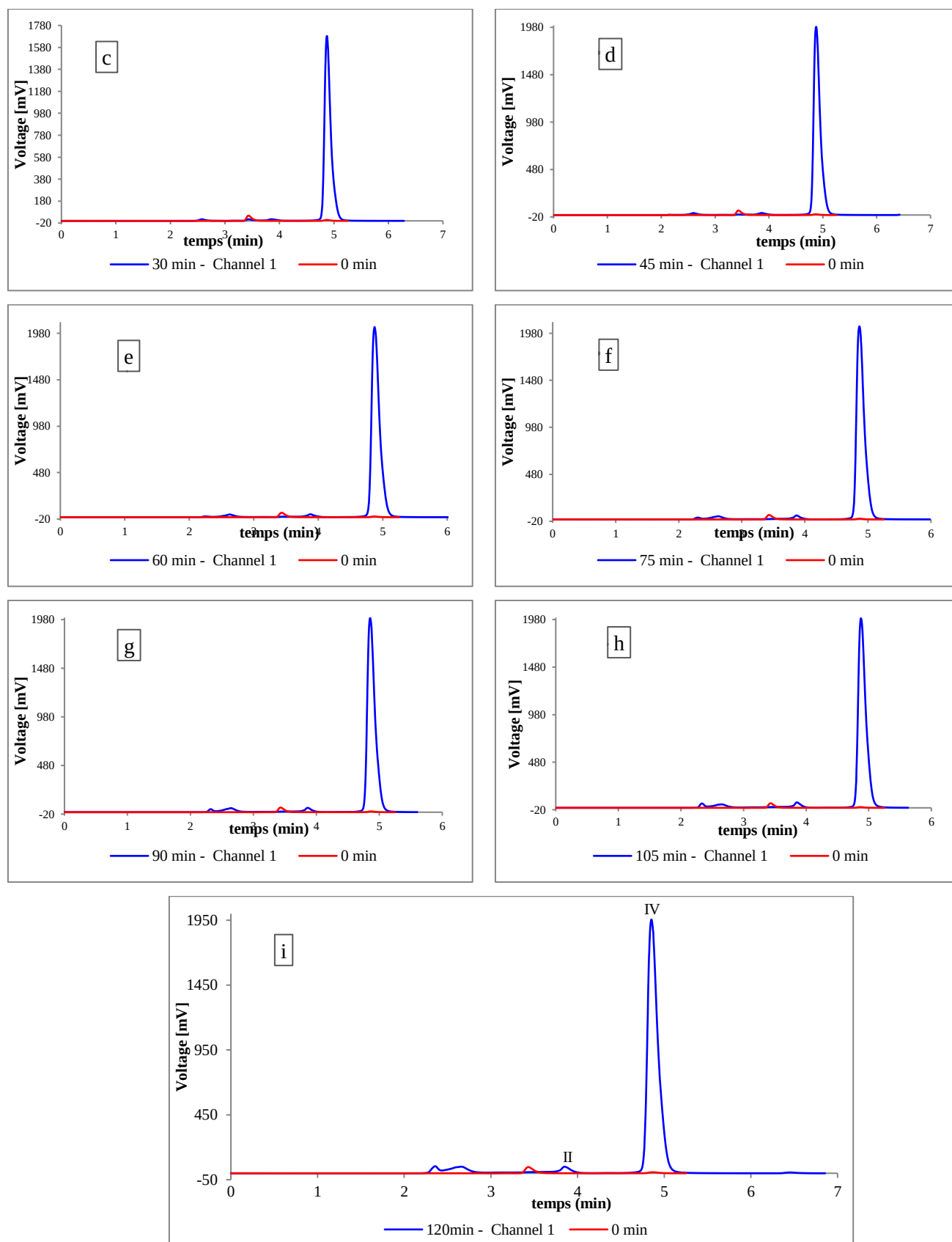


Figure 3-10: chromatogramme d'une solution de l'hydroquinone ($1.10^{-3}M$) traitée pendant 2 heures (Eau /Acétonitril 60/40. λ detec = 254 nm.).

Le produit principal d'oxydation de l'hydroquinone est le p-benzoquinone (IV) à 4.7 min qui augmente avec le temps de traitement et atteint son maximum au bout de 60 min comme on le constate sur la figure 3-10-e puis commence à diminuer. Le sous-produit secondaire est le résorcinol (II) qui sort à 3.8 min selon un profil de concentration ascendant-descendant à 105 min.

3.2.4 Traitement du résorcinol en solution aqueuse

Les pourcentages d'élimination et de dégradation du résorcinol (1 mM) sont présentés dans la figure 3.11.

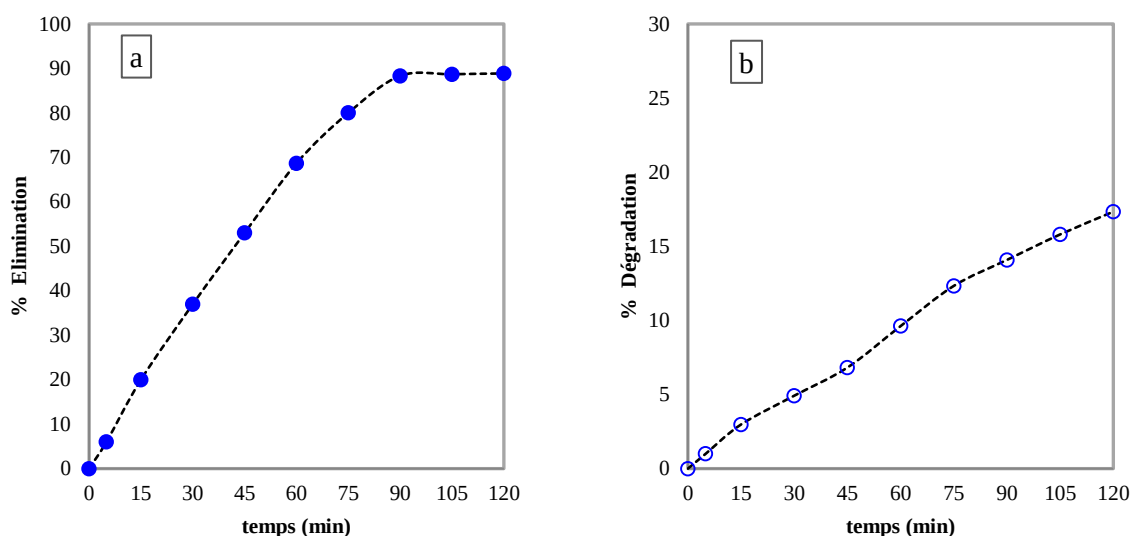


Figure 3-11: évolution du taux d'élimination (a) et dégradation (b) du résorcinol en fonction du temps de traitement

Les taux d'élimination et de dégradation augmentent proportionnellement avec le temps de traitement jusqu'à la favorisation d'une dégradation en phase liquide avec un R de l'ordre de 20 % pour 120 min d'effluvage.

Dans la figure 3.12 nous présentons les chromatogrammes en relation avec les sous-produits du catéchol après 2 heures de traitement. Le produit principal d'oxydation du résorcinol est l'hydroquinone (I) qui apparait à 3.2 min. il augmente avec le temps et atteint un maximum au bout de 60 min selon la figure 3-12-d, puis diminue en faveur de la formation d'autres produits intermédiaires tel que le p-benzoquinone (IV) à 254 nm.

Le processus de dégradation a montré une sélectivité apparente par rapport à la position du groupement OH, seuls les isomères para ont été obtenus.

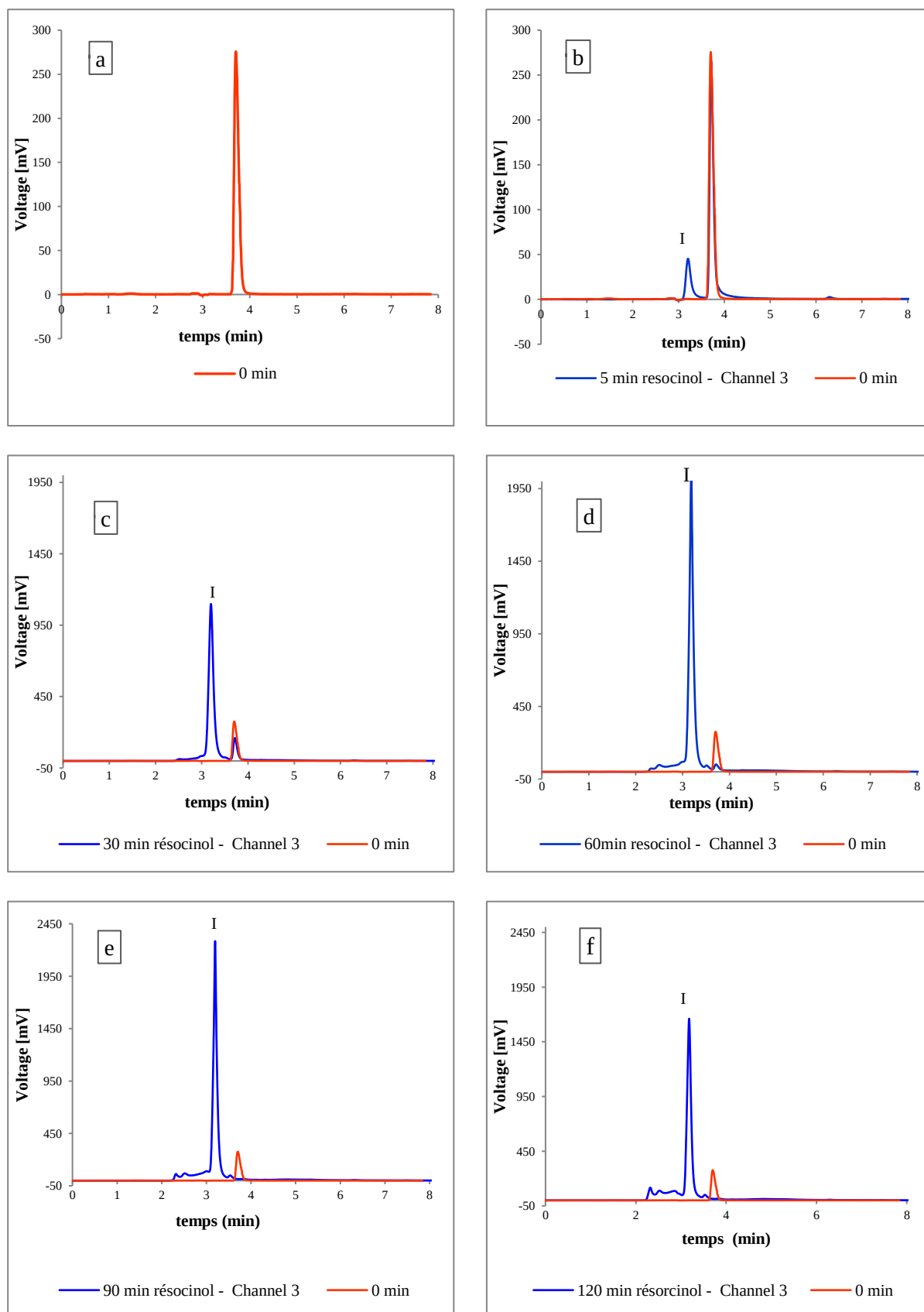


Figure 3-12: chromatogramme d'une solution du résorcinol ($1.10^{-3}M$) traitée pendant 2 heures. (Eau/Acétonitril 60/40. λ detec = 270 nm.)

3.3 Analyse du mécanisme de transfert de masse

Dans cette partie de notre travail, nous avons récapitulé l'ensemble des résultats de la conversion (élimination et/ou dégradation) du phénol et de ses dérivés par le procédé GAD-ST. Ceci a pour objectif l'analyse et l'examen des mécanismes de transferts entre la phase liquide et le gaz ionisé en se basant sur les différentes valeurs que peut prendre le ratio R prés définis en début de ce chapitre et les affinités des polluants avec les espèces plasma. La figure 3-13 présente les taux d'élimination et de dégradation ainsi que le rapport entre les taux en question (R), et ce, pour 120 min de traitement.

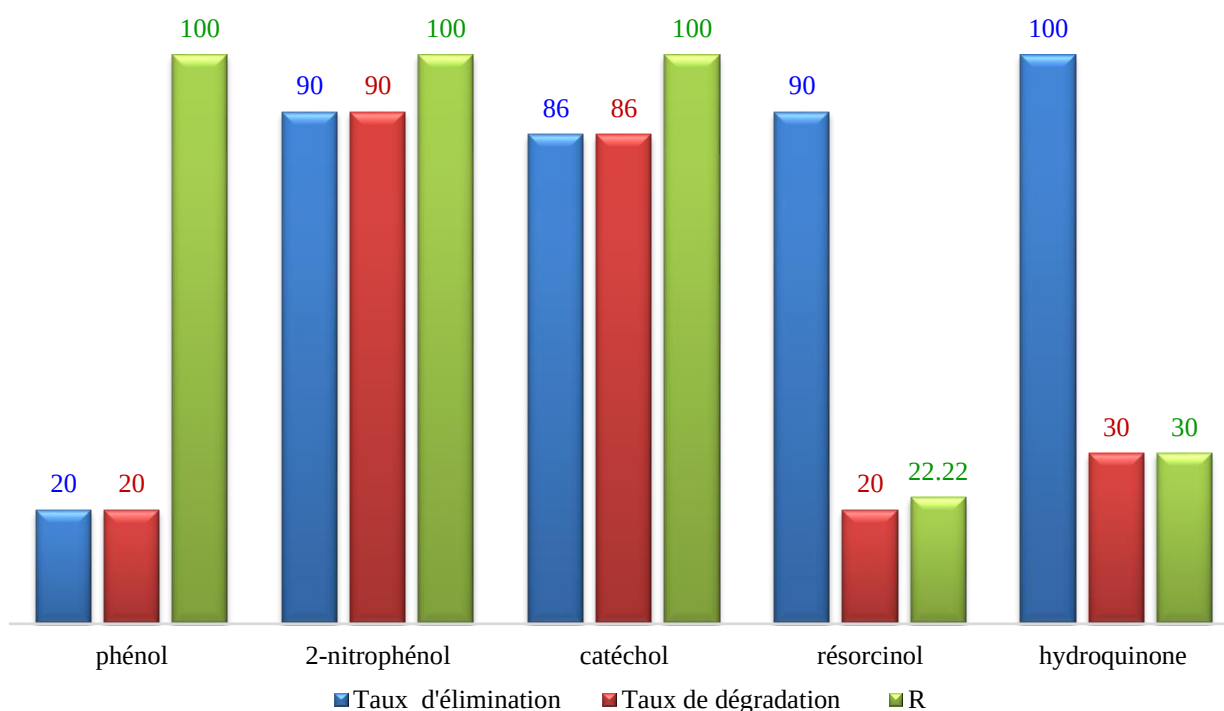


Figure 3-13: taux d'élimination, dégradation et R de différents polluants pour 120 min de traitement

Les taux d'élimination et de dégradation du phénol sont de 20%. Ces faibles pourcentages lui affectent un ratio solubilité/volatilité R de 100%. Il est important de signaler que la connaissance de R ne suffit pas pour évaluer le transfert des espèces dans les deux phases. Les taux d'élimination et de dégradation doivent être impérativement impliqués dans cette démarche. En effet, Le phénol étant moyennement soluble dans l'eau avec une constante de Henry de 28 ($\text{mol/m}^3 \cdot \text{pas}$), est tout d'abord transféré en phase gaz puis minéralisé par les espèces actives présentes simultanément dans le liquide et le gaz. Le polluant présent maintenant dans le plasma est dégradé par les espèces actives qui existent dans le gaz. Il est

possible qu'un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules se trouvant en solution et ceux transférées en phase gaz, ce qui empêcherait le stripping des autres molécules encore présent dans le liquide. Ceci rendrait le polluant plus récalcitrant au plasma-GAD-ST. Ce processus limitant peut expliquer la résistance d'autres molécules vis-à-vis du plasma d'air humide tels que les pesticides et les HAPs.

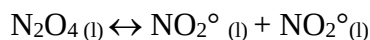
Le 2NP possède aussi un ratio $R = 100\%$ mais se présente comme un cas extrême du phénol. En effet, les taux de minéralisation et de dégradation sont de 90%. La solubilité de la molécule dans l'eau ($H_e = 1.4 \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$) laisse penser que la dégradation par les espèces actives se fait en phase liquide et que les sous-produits de dégradation sont transférées en phase gaz, ce qui rend les espèces actives plus disponibles et dégradent plus facilement le 2 NP. Un cas similaire à celui de ce dernier se présente ; il s'agit du catéchol avec un ratio R de 86% considéré comme relativement grand. Ce dérivé phénolique se transfère de la même manière que le 2-NP avec des taux d'élimination et de dégradation respectivement de 100 et 86%.

Un dernier cas émerge avec le résorcinol qui est éliminé à 100% avec un taux de dégradation de 20% donnant un $R = 22\%$. Le transfert du polluant s'effectue de la phase liquide vers la phase gaz avec une dégradation partielle dans cette dernière. Il devient maintenant clair que les composés qui migrent dans la phase plasma peuvent résister aux espèces oxydantes. Ceci peut être expliqué par l'affinité du composé à traiter vis-à-vis des espèces oxydantes. Cette affinité est exprimée par les constantes de vitesse de réaction des uns avec les autres. Plusieurs mécanismes pourraient expliquer ces tendances différentes. Le plus plausible est qu'une partie du polluant est éliminée par un mécanisme de désorption réactive (stripping) : quand le phénol est présent dans la solution, le transfert de la phase gazeuse vers la phase liquide des $^{\circ}\text{OH}$ et des NO_x est plus prononcé. Dans le cas du $^{\circ}\text{OH}$, ce résultat peut être expliqué par la réaction instantanée entre les $^{\circ}\text{OH}$ et le phénol avec une constante de vitesse de $k_{13} = 10^7 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Les radicaux NO_2° réagissent fortement avec le phénol pour former des composés nitrés [8, 57, 58] selon la réaction suivante :

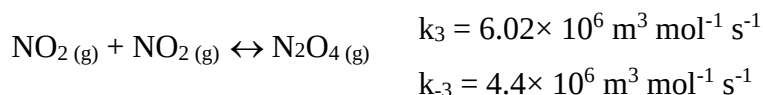


Nous signalons que les NO_2° présents en solution proviennent de la dissociation du N_2O_4 transféré du plasma à la solution ($H_e = 1.6 \cdot 10^{-2} \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$) selon la réaction :



R3-2

Le N_2O_4 dissout en phase liquide proviendrait de la dimérisation du NO_2 en phase gazeuse suivant la réaction :



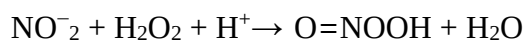
R3-3

La formation des nitrates dans des conditions acides peut également procéder par la réaction de nitrite avec du peroxyde d'hydrogène pour former le peroxyxynitrite par réaction (3-4).

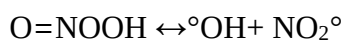
La réactivité du peroxyxynitrite est fortement dépendante du pH et à la fois anionique ($\text{O} = \text{NOO}^-$, anion peroxyxynitrite), et les formes protonées ($\text{O} = \text{NOOH}$, l'acide peroxyxynitrique) ($\text{pK}_a = 6,8$) peuvent participer aux réactions d'oxydation.

Le peroxyxynitrite peut réagir soit directement, soit, plus souvent, indirectement par le biais de réactions secondaires des radicaux $^\circ\text{OH}$ et NO_2° , qui sont formés par la décomposition de peroxyxynitrite via H^+ -catalysée par la réaction (3-5) à $\text{pH} < 6,8$.

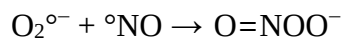
En plus de la réaction (3-4), le peroxyxynitrite peut être produit par réaction (3-6) de radicaux anioniques superoxyde et l'oxyde nitrique, et par la réaction (3-7) de NO_2° avec un groupe $^\circ\text{OH}$ radical [59, 60].



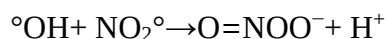
R3-4



R3-5



R3-6



R3-7

En général, les mécanismes d'élimination proposés dans le procédé GAD-ST change d'un polluant à un autre. À ce niveau de notre étude, il n'est pas possible de spécifier le rôle de chaque espèce plasmagène à part. Les espèces réactives à longue durée sont les plus pressenties pour jouer le rôle d'oxydant dans le réacteur GAD-ST. La modélisation numérique reste un outil de choix pour répondre à ces questions ; ce qui fera l'objet du quatrième chapitre.

CHAPITRE 4 - Modélisation et simulation de l'hydrodynamique et des transferts de masse dans GAD-ST

Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté les résultats expérimentaux obtenus lors du traitement du le phénol et ses dérivés par procédé GAD-ST. À la lumière des résultats obtenus, différents mécanismes d'élimination ont été proposés, et ce, en fonction des caractéristiques physiques des polluants traités.

Pour bien cerner le sujet et analyser les mécanismes de transfert, la modélisation numérique était un outil nécessaire pour répondre à ces objectifs.

La démarche consiste à entreprendre deux voies :

- (i) Étude hydrodynamique du réacteur GAD-ST : dans un premier temps, elle a concerné l'écoulement du gaz plasmagène pour calculer les champs de vitesse dans le réacteur. Puis l'étude a été orientée vers le calcul du champ de vitesse de la gouttelette de liquide (solution de phénol) chutant dans une atmosphère plasma. Ces simulations ont été réalisées à l'aide d'un modèle 2D illustrant fidèlement la géométrie réelle du réacteur. Cette représentation en 2 dimensions (2D) nous permet de bien visualiser l'écoulement du gaz.
- (ii) Étude du transfert de masse entre le liquide à traiter et la phase plasma en présence et en absence de la décharge : le transfert de matière a été simulé par le modèle convection-conduction couplé à un modèle cinétique. Cette modélisation est validée par les résultats expérimentaux obtenus dans le chapitre précédent. Les calculs effectués confirmeront le rôle spécifique des différentes espèces réactives selon les propriétés physiques des polluants (volatilité/solubilité et l'affinité polluant/espèce plasma). Par la suite, le modèle sera utilisé pour déterminer les étapes limitant la conversion des polluants dans l'optique d'une éventuelle optimisation ultérieure du procédé.

Avant d'aborder les résultats de la modélisation numérique, il est nécessaire d'expliquer sommairement quelques notions de base sur le transfert de matière gaz-liquide.

Il est à noter que les mécanismes recherchés ne sont pas conventionnels, c'est-à-dire type absorption gaz-liquide avec et/ou sans réaction chimique, mais émergents car ils font intervenir des transferts assez particulier de type gaz ionisé-liquide pollué.

4.1 Modélisation hydrodynamique dans la colonne de pulvérisation en 2D

4.1.1 Description de la géométrie et du modèle utilisé

Nous considérons une gouttelette de diamètre d_g , qui chute dans un gaz initialement au repos. Sa vitesse de chute est la vitesse de glissement G . Cette gouttelette est supposée parfaitement sphérique et son mouvement est rectiligne, vertical et dirigé vers le bas. Comme la gouttelette est en mouvement rectiligne uniforme, il est possible de considérer que la gouttelette est immobile et que le gaz s'écoule autour d'elle, parallèlement à sa direction de chute, avec une vitesse moyenne G .

Nous considérons un repère galiléen dont l'origine se trouve au centre de masse de la gouttelette et muni d'un système de coordonnées cylindriques (r, ϕ, z) où r est la coordonnée radiale par rapport à l'axe z , ϕ est l'angle azimutal et l'axe z est orienté dans la direction du mouvement de la gouttelette et son sens est dirigé vers le bas. Dans ce cas, l'écoulement peut être qualifié d'axisymétrique, l'axe z étant l'axe de symétrie.

Il n'est alors pas nécessaire de représenter la gouttelette en trois dimensions. Cette dernière peut être vue comme la surface tridimensionnelle engendrée par la rotation d'un demi-cercle autour de l'axe de symétrie [61, 62].

La géométrie 2D utilisée dans ce modèle comporte deux domaines (figure 4-1) : le premier domaine représentant la phase liquide et le second représentant la phase gazeuse. Ces deux domaines sont séparés par une interface ayant une forme sphérique très similaire à celle de la gouttelette et le gaz plasmagène.

L'entrée et la sortie du gaz sont fixées respectivement sur le côté inférieur et supérieur du domaine de la phase gazeuse.

Dans ce travail, nous négligeons les éventuelles déformations des gouttelettes au cours du transfert et nous considérons l'interface gouttelette-gaz uniquement comme une condition aux limites, tant du point de vue du transfert de matière que du transport de quantité de mouvement.

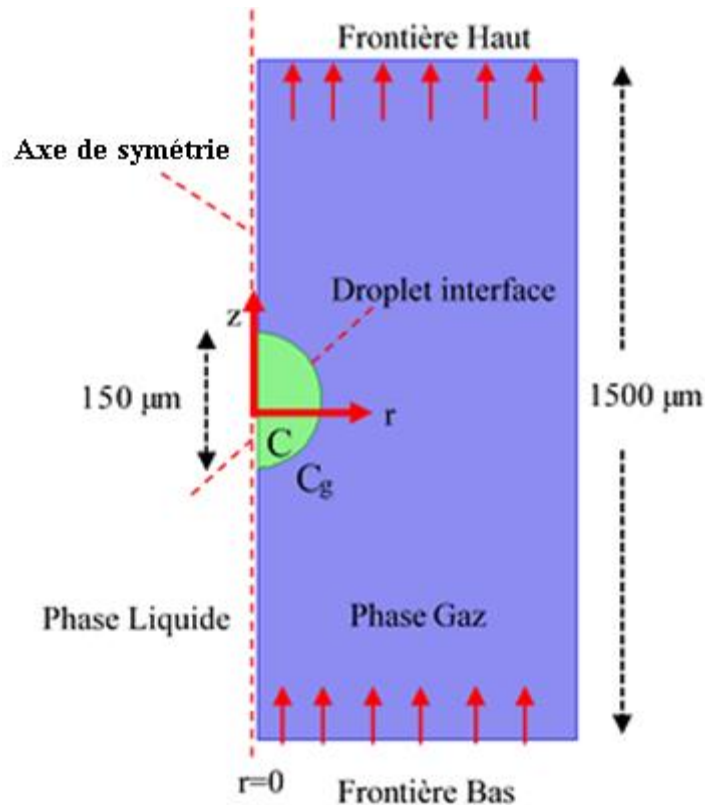


Figure 4-1: géométrie simplifiée de gouttelette dans la colonne en 2D

La validité de l'hypothèse d'axisymétrie de l'écoulement est toutefois limitée par le nombre de Reynolds particulière de la gouttelette [63], défini en :

$$Re = \rho_g d_d u / \eta_g$$

Eq : 4-3

η_g est la viscosité dynamique de gaz $1.7 \cdot 10^{-6} \text{ Ns m}^2$, ρ_g la masse volumique du gaz est de 1.2 kg m^{-3} et d_d est le diamètre de la gouttelette.

4.1.2 Hypothèses de Modélisation Hydrodynamique

Le modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- Nous négligeons les éventuelles déformations des gouttelettes durant la chute ;
- Pas de coalescence et collisions entre les gouttelettes ;
- Pas de transfert de chaleur de ou vers la gouttelette ;
- Le modèle axisymétrique ;
- L'absorption n'est pas affectée par le champ de vitesse.

4.1.3 Équations et conditions aux limites

Les équations de Navier-Stokes et de continuité (Éq. 4.1), dont la résolution permet de déterminer la nature de l'écoulement.

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} - \nabla \cdot \eta (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} + \nabla p = \mathbf{F}$$
$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$$

Avec,

η est la viscosité dynamique de gouttelette $1.51 \cdot 10^{-3} \text{ N s m}^2$, ρ la masse volumique de gouttelette 1000 kg m^{-3} , u la vitesse en m.s^{-1} , p la pression en (Pa), $\mathbf{F}$ la gravité ou vecteur force de volume en N m^{-3} , T la température absolue en (K).

Pour la phase gazeuse la viscosité dynamique et la masse volumique sont respectivement $1.7 \cdot 10^{-6} \text{ N s m}^2$ et 1.2 kg m^{-3} .

Le modèle utilise le système de référence d'accélération de la gouttelette, donc la force de volume est donnée par la relation suivante :

$$F_z = 2\pi \int_S \mathbf{r} \mathbf{n} \cdot [-p\mathbf{I} + \eta (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)] dS$$

Eq : 4-4

Où r (m) est la coordonnée radiale et $\mathbf{n}$ est le vecteur normal de la surface de gouttelette. F_z est la force exercée par le gaz sur la gouttelette calculée par intégration des composants normaux des contraintes sur la surface de gouttelette F_z . Le modèle est axisymétrique $F_r = 0$.

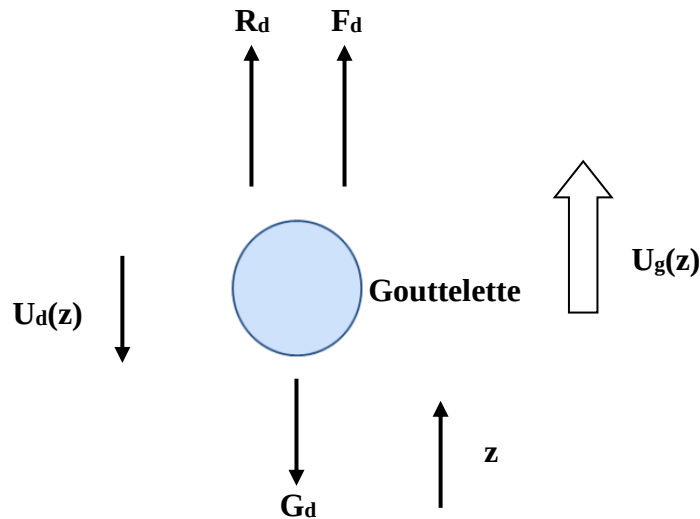


Figure 4-2: chute de gouttelette dans une phase gazeuse

Conditions aux limites :

Pour un régime d'écoulement stationnaire :

Condition initiale :

$$\text{à } t = 0 \rightarrow z = z_0, u = u_0$$

À la surface de la gouttelette la vitesse relative égale à zéro, cependant le modèle utilise les conditions no-slip, $u = 0$ à l'entrée du domaine gaz et la vitesse égale à la vitesse de chute de la gouttelette, symétriquement appliqué sur la sortie du domaine de gaz : $n \cdot u = 0$

4.1.4 Maillage

Un maillage avec un gradient très important est utilisé. Dans ce cas la forme des couches de frontières est rectangulaire et triangulaire. Ce dernier critère nous donne une résolution numérique plus stable et la convergence plus rapide.

Dans la zone près de la gouttelette, un maillage rectangulaire plus dense gaz-liquide interface et un maillage triangulaire est utilisé dans le restant du domaine, comme illustré dans la figure 4-3.

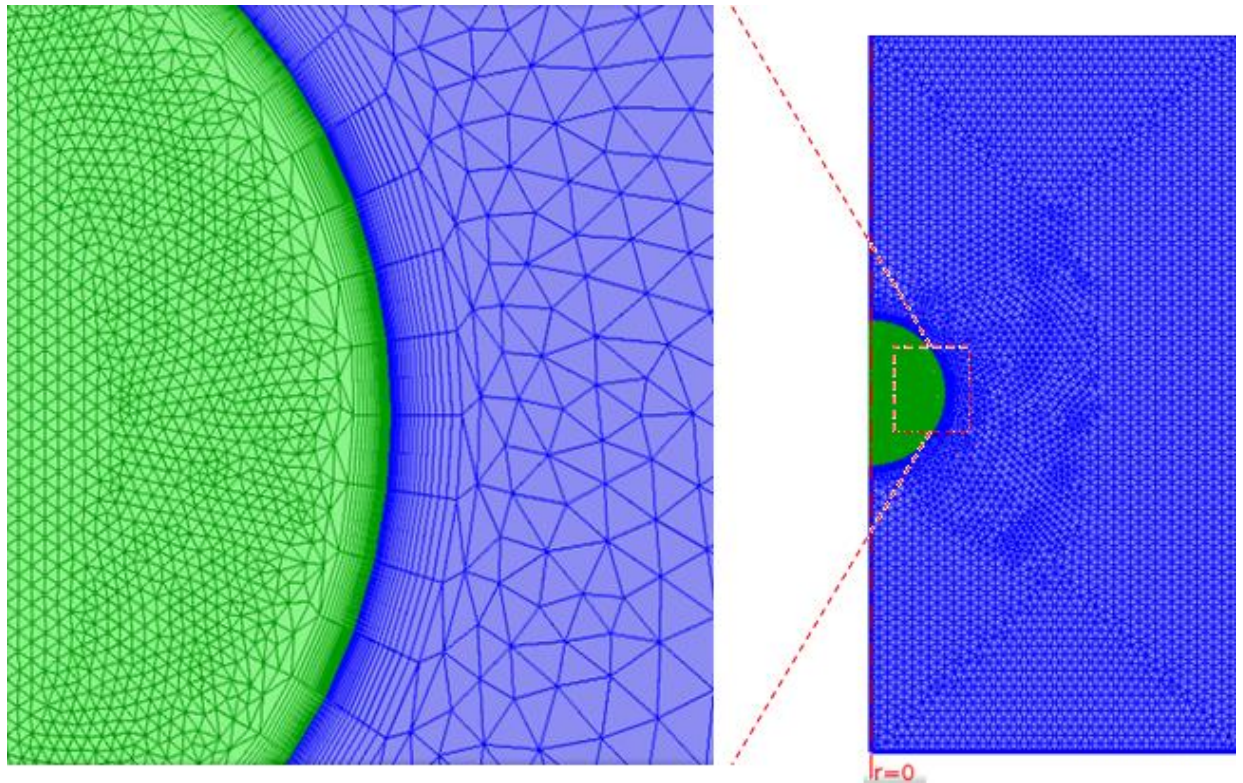


Figure 4-3: représentation du maillage et agrandissement sur la zone au voisinage de l'interface.

Les paramètres du maillage sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 4-1: paramètres du maillage

Propriétés	Valeurs
Qualité minimale des éléments	0.06732
Qualité moyenne des éléments	0.9696
Eléments triangles	129101
Eléments quadrangles	1880
Eléments d'arêtes	1033
Eléments ponctuels	7
Taille prédéfinie	Extrêmement fin

4.1.5 Validation de l'approche hydrodynamique

Ces systèmes d'équations sont résolus numériquement par la méthode des éléments finis à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics 5. Le mode écoulement de fluide du module CFD est utilisé.

Le CFD Module constitue la plate-forme de simulation de composants et de systèmes impliquant des écoulements, des plus simples aux plus complexes. Le CFD Module nous propose des interfaces physiques prêtes à l'emploi, où nous précisons les données d'entrée de notre modèle, avant de lancer le calcul. Les interfaces physiques propres au CFD Module nous permettent de modéliser la plupart des écoulements, comme les écoulements compressibles et incompressibles, isothermes et non-isothermes, newtoniens et non-newtoniens, monophasiques et diphasiques et en milieu libre ou poreux, le tout dans les régimes d'écoulement laminaire ou turbulent.

Nous pouvons nous servir du CFD Module comme d'un outil de simulation en mécanique des fluides (plus couramment CFD, de l'anglais Computational Fluid Dynamics) ou en association avec les autres modules de la suite de produits COMSOL dans le cadre de simulations multiphysiques où l'écoulement des fluides intervient [62].

L'étude de l'écoulement autour de la gouttelette est très délicate, du fait des déformations. Nous allons voir que la plupart des auteurs négligent ces déformations, et par cette hypothèse nous allons avoir une particule fluide sphérique.

La validité de l'approche axisymétrique est limitée par une certaine valeur du nombre de Reynolds particulaire, différente selon les cas.

Afin de valider l'approche 2D axisymétrique et les simulations avec COMSOL, les résultats de simulation sont d'abord comparés avec des corrélations issues de la littérature. La grandeur comparée est le nombre du Reynolds Re .

4.1.6 Résultats

Les figures 4-4 représentent respectivement la vitesse terminale égale à 0.46 m s^{-1} et Re égale à 5.5 quand la gouttelette atteint le régime stationnaire à $t = 0.2 \text{ s}$.

La Figure 4.4 montre le champ de vitesse à la fin de la simulation à l'instant $t = 1 \text{ s}$ où la gouttelette a déjà atteint le régime stationnaire.

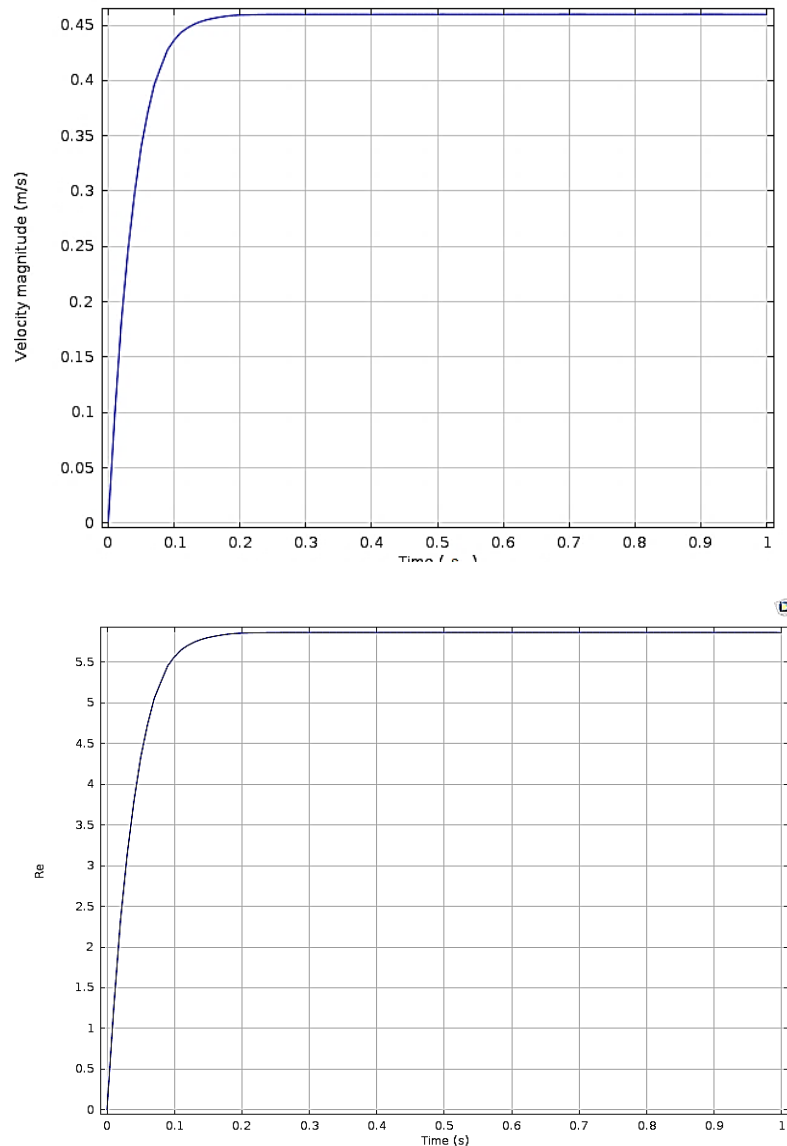


Figure 4-4: vitesse de chute (m s^{-1}) en fonction du temps, la vitesse approche de la vitesse terminale

Les séries suivantes de captures d'écran (figure 4.5) montrent les champs de vitesse juste après la sortie de la gouttelette de la buse jusqu'à l'atteinte du régime stationnaire $t = 0.2$ s.

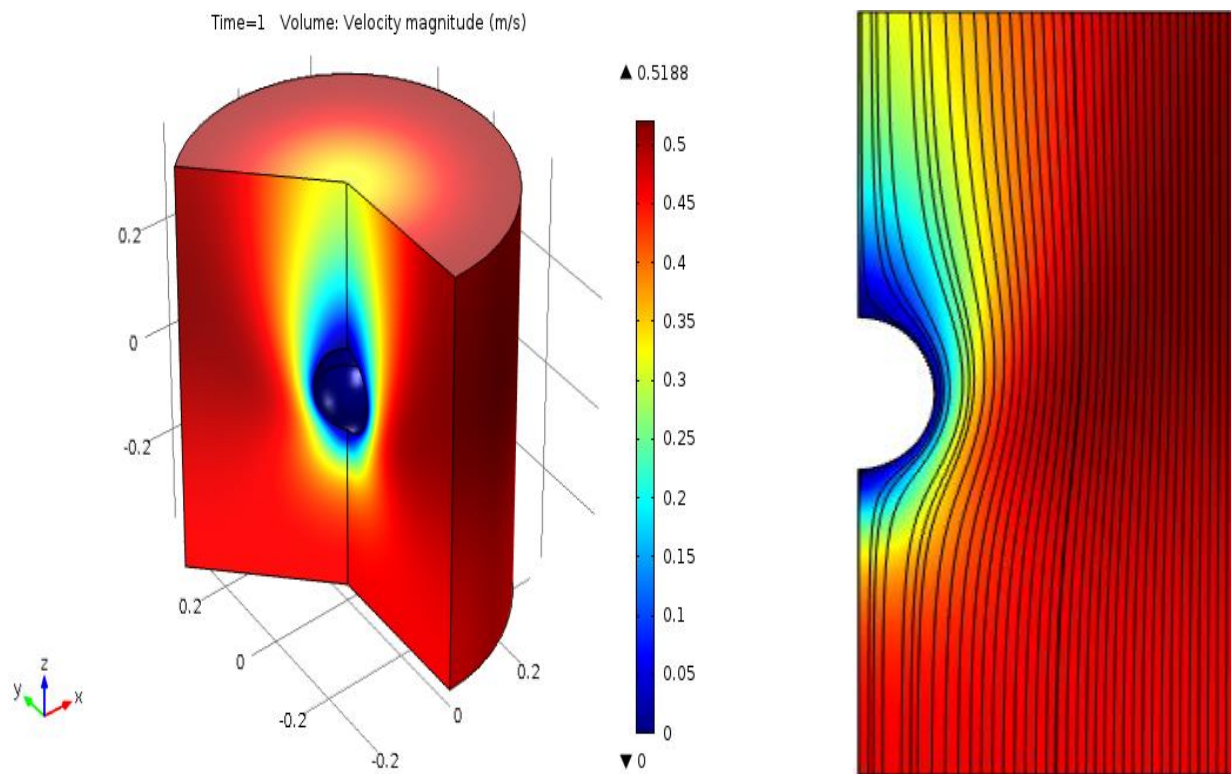


Figure 4-5: champ de vitesse au régime stationnaire

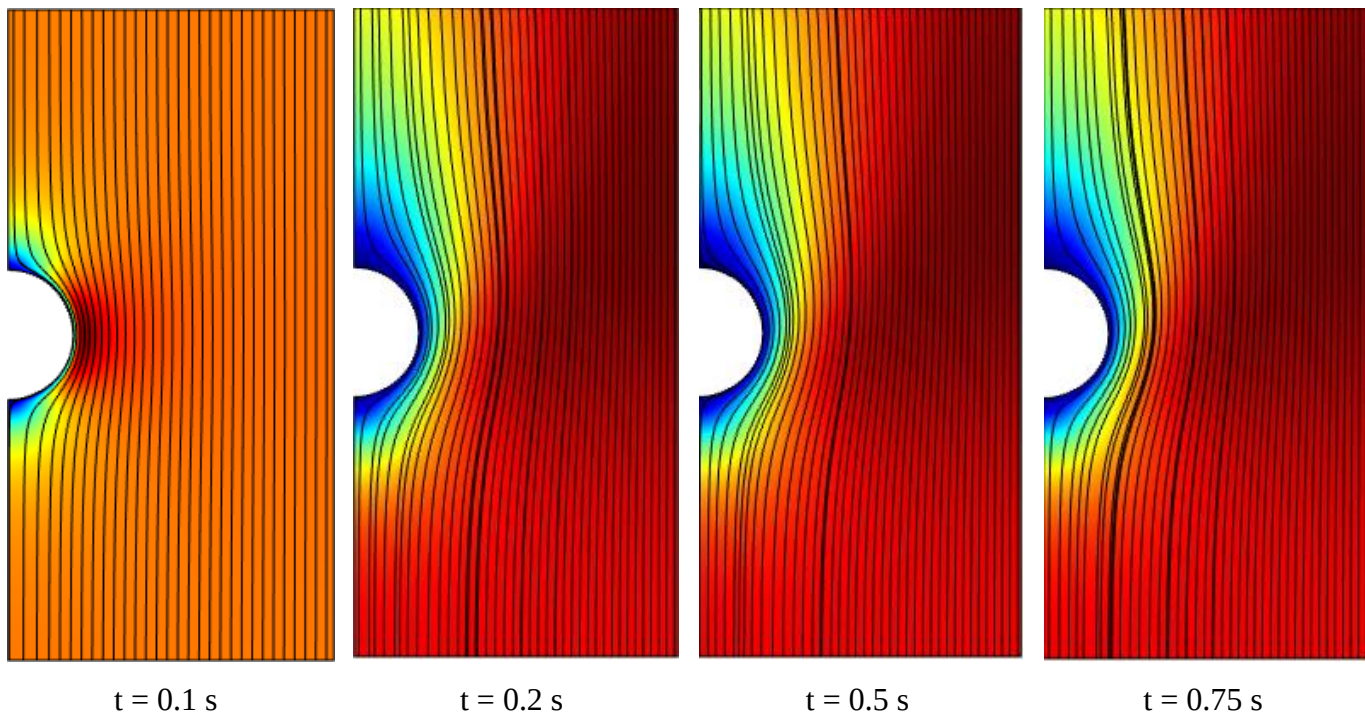


Figure 4-6: champs de vitesse autour de la gouttelette en fonction de temps.

Les lignes de courant autour de la gouttelette, calculées par COMSOL, sont représentées sur la figure 4.6 pour un nombre de Reynolds égal à 5.5.

La figure 4.6 montre qu'il n'y a pas une zone de recirculation axisymétrique derrière la gouttelette et les lignes de courant forment juste un simple sillage, c'est un écoulement glissant.

Selon Clift et al., 1998 [64], l'écoulement autour d'une sphère solide présente un décollement lorsque $Re > 20$ et une zone de recirculation stationnaire apparaît à l'arrière de la sphère. Cette zone reste axisymétrique jusqu'à $Re = 210$.

Selon la Paschedag et al., 2005 [65], l'écoulement de la phase gazeuse autour d'une goutte est un écoulement glissant jusqu'à ce que le nombre de Reynolds atteigne 0.1. Pour des nombres Re supérieures, des sillages sont formés derrière la gouttelette, mais l'écoulement reste laminaire jusqu'à ce que le nombre de Reynolds atteigne 500.

En outre, Amokrane et Caussade 1999 [66] ont évalué le mouvement des gouttelettes d'eau tombant dans l'air et ont constaté que leur écoulement devient turbulent dans les deux phases gazeuse et liquide pour un diamètre proche de 1.6 mm. Ceci correspond à un nombre de Reynolds de 690 dans le cas d'une sphère rigide.

Dans le cas d'une sphère rigide, l'écoulement dans la traînée de la gouttelette présente un tourbillon axisymétrique stationnaire lorsque $Re > 20$ et perd son axisymétrie pour $Re > 210$, où deux filaments tourbillonnaires apparaissent. Cet écoulement devient instable autour de $Re = 280$, où les tourbillons se détachent régulièrement.

Dans le cas d'une gouttelette sphérique dont l'interface est propre, il n'y pas de tourbillons qui apparaissent et la traînée reste axisymétrique et stationnaire jusqu'à $Re = 500$.

Dans cette étude, le diamètre des gouttelettes est de 150 nm et $Re = 5.5$, cela indique que l'écoulement laminaire est validé.

4.2 Modélisation de l'écoulement du gaz ionisé dans le réacteur GAD-ST

4.2.1 Outil de simulation

Dans cette partie de travail, les simulations ont été réalisées par le logiciel CFD commercial « COMSOL 5 ».

Les modèles que nous développons se basent tous sur la résolution de systèmes d'équations différentielles. Dans le cas des modèles 1D, il s'agit de systèmes d'Équations Différentielles Ordinaires (EDO) ou de systèmes d'Équations aux Dérivées Partielles (EDP) dans l'espace et dans le temps. Dans les cas des modèles 2D, il s'agit de systèmes d'EDP à deux dimensions d'espace.

Lorsque la solution analytique à ces systèmes n'est pas possible ou difficile à obtenir, le logiciel COMSOL Multiphysics 5 est utilisé pour résoudre numériquement ces systèmes d'équations.

Cette méthode consiste à diviser le domaine considéré en un nombre fini de sous-domaines appelés mailles. L'ensemble de ces mailles constitue le maillage. Des points, appelés nœuds, sont définis dans chaque maille. Au sein d'une maille, chacune des variables est approchée par une fonction d'interpolation polynomiale entre les valeurs aux nœuds [67]; fonction dont les coefficients doivent être déterminés. Le sous-domaine muni de son interpolation est appelé élément. Le problème devient donc la détermination des coefficients du polynôme pour chacune des mailles [68].

COMSOL Multiphysics propose une série de modules d'application pour les différents domaines scientifiques requérant de telles équations. Dans le cadre de ce travail, nous utilisons le module de génie chimique. Ce dernier dispose de plusieurs modèles pré-implémentés. Les fonctions d'interpolation utilisées sont des fonctions polynomiales quadratiques.

Le logiciel propose plusieurs méthodes de résolution, appelées solveurs. Ces solveurs résolvent un problème en cherchant la solution d'un ou de plusieurs systèmes d'équations linéaires.

Les équations que nous utilisons sont non-linéaires. C'est pourquoi le logiciel procède préalablement à une linéarisation du problème.

Dans le cas d'équations stationnaires, le solveur linéarise le problème par une méthode de Newton. Si le problème est instationnaire, il utilise une méthode appelée méthode des lignes [69].

Une fois le problème linéarisé, le solveur sélectionné en résout les équations. Pour toutes les simulations réalisées dans ce travail, le solveur utilisé est le solveur UMFPACK. Ce dernier est un solveur direct (qui résout directement le problème, par opposition à un solveur itératif) particulièrement efficace pour la résolution de problèmes 1D non symétriques [69]. Il a pour principe de résoudre un système de la forme $Ax = B$ par factorisation LU de la matrice A.

Les paramètres de résolution utilisés sont ceux proposés par défaut par le logiciel. Toutefois, nous signalons que l'utilisation de COMSOL Multiphysics nécessite une précaution particulière pour l'estimation des vitesses de réaction.

En effet, le logiciel "accepte" des concentrations négatives. Celles-ci peuvent apparaître dans les calculs lorsque la vitesse de consommation d'une espèce est suffisamment grande.

De l'étape de résolution à la suivante, la concentration d'une espèce peut devenir négative.

Une telle erreur est alors amplifiée au fur et à mesure des étapes de résolution suivantes.

Afin d'éviter ce problème, qui pourrait faire diverger très rapidement la résolution, il faut ajouter une condition sur le signe des concentrations. Une concentration doit être multipliée par zéro si elle devient négative. Cette condition s'implémente facilement en écrivant directement les conditions dans les expressions des vitesses.

4.2.2 Modélisation de l'écoulement gazeux en géométrie 2D

Dans cette partie traitant l'écoulement du gaz dans le réacteur glidarc, la vitesse expérimentale du gaz utilisée en entrée du réacteur est de 124 m s^{-1} .

Néanmoins, les résultats obtenus pour cette vitesse peuvent tout de même donner des indications qualitatives sur les lignes de courant dans le réacteur glidarc.

4.2.2.1 Description de la géométrie et du modèle utilisé

Le réacteur de la décharge Glidarc utilisé comporte deux électrodes métalliques de courbure divergente en aluminium de 3 mm d'épaisseur moyenne. La géométrie des électrodes est détaillée sur la figure 4-7.

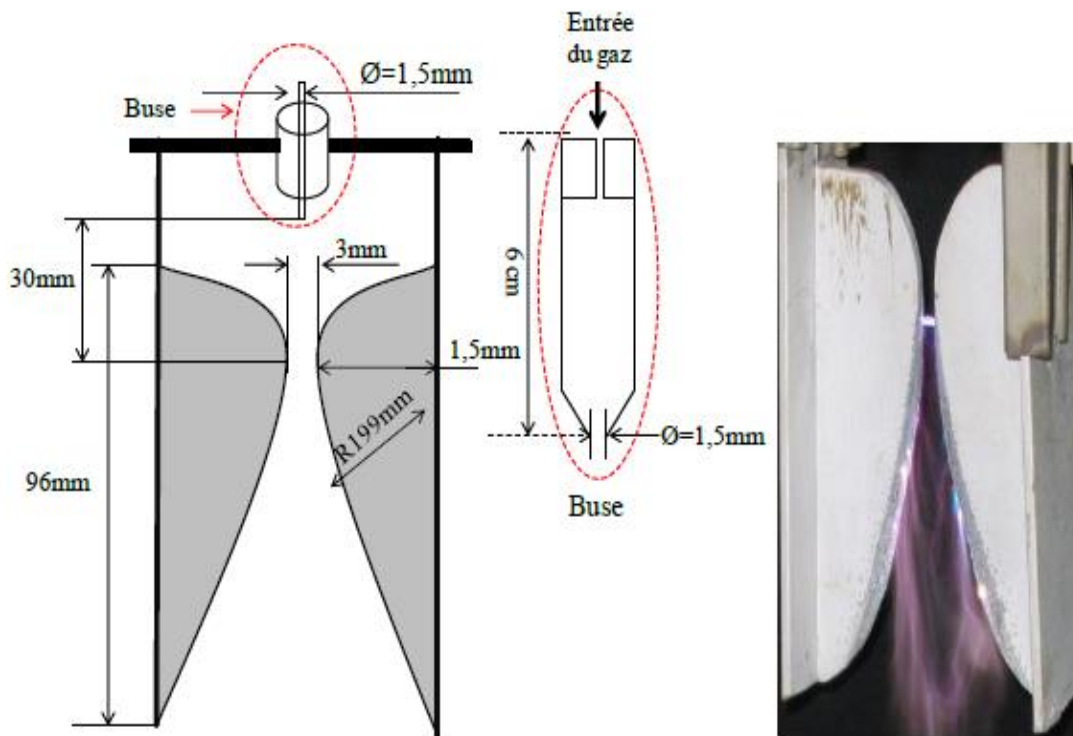


Figure 4-7: schéma simplifié des électrodes de la buse et de la plume de plasma [7]

Ces électrodes sont reliées à un Générateur Haute Tension (GHT, 9 kV et 100 mA) et placées dans une enveloppe isolante en pyrex (cylindrique et fermée de diamètre intérieur de 9,5 cm) équipé d'un système de refroidissement et d'une agitation magnétique, de l'air comprimé et humidifié (1.5 mg L^{-1}) à l'aide d'un bulleur est soufflé le long de l'axe du réacteur par une buse de diamètre $\varnothing$ égal à 1 mm (voir figure 4-7). La décharge (l'arc électrique) s'amorce là où l'écartement entre les électrodes est le plus faible (la « corde » de largeur 3 mm) puis glisse sous l'action du gaz plasmagène soufflé et grâce à la forme des électrodes.

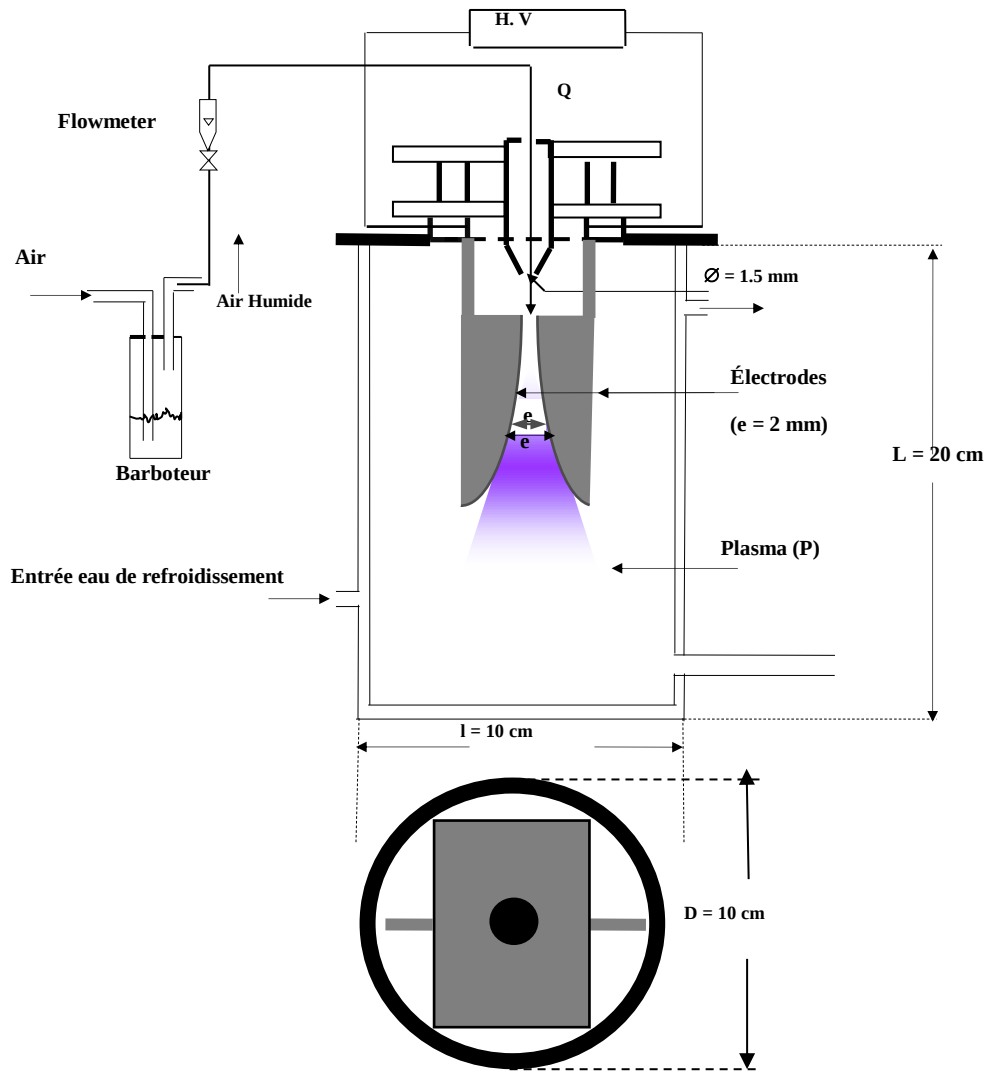


Figure 4-8: schéma simplifié du réacteur glidarc utilisé

La géométrie utilisée (2D) représente d'une manière exacte (dimensions présentées sur la figure 4-8) le réacteur Glidarc utilisé. Cependant, cette géométrie comprend une axisymétrie afin de diminuer le nombre de mailles et ainsi minimiser le nombre de calculs à effectuer. La figure 4-9 illustre la géométrie 2D et ses composantes (buse, électrodes, entrée et sortie du gaz plasmagène).

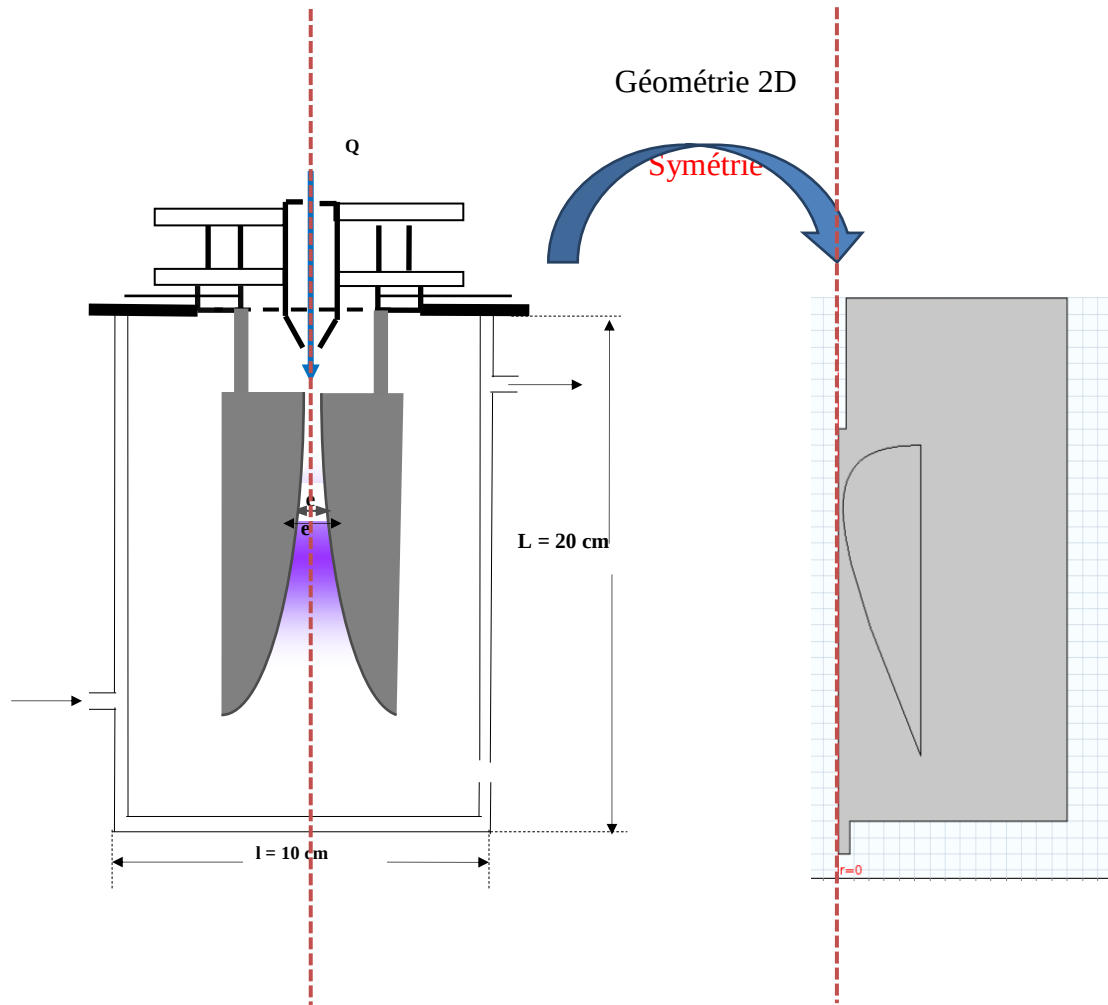


Figure 4-9: géométrie simplifiée 2D

Une fois la géométrie réalisée, le calcul du champ des vitesses a été effectué en résolvant une équation de continuité et trois équations Navier-Stokes dans les directions x et y (conservation de la quantité de mouvement) :

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} - \nabla \cdot \eta (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} + \nabla p = \mathbf{F}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$$

Eq : 4-1

Dans ces équations, η est la viscosité dynamique en Pa s, ρ la masse volumique en kg m^{-3} , $\mathbf{u}$ la vitesse en m s^{-1} , p la pression en Pa, et $\mathbf{F}$ la gravité (dans notre cas nous considérons $\mathbf{F} = 0$). La condition limite à l'entrée du gaz est une vitesse d'environ 124 m s^{-1} .

Le maillage complet consiste en 4704 éléments de domaine, 289 éléments de frontière pour effectuer le calcul en 7s. (figure 4-10)

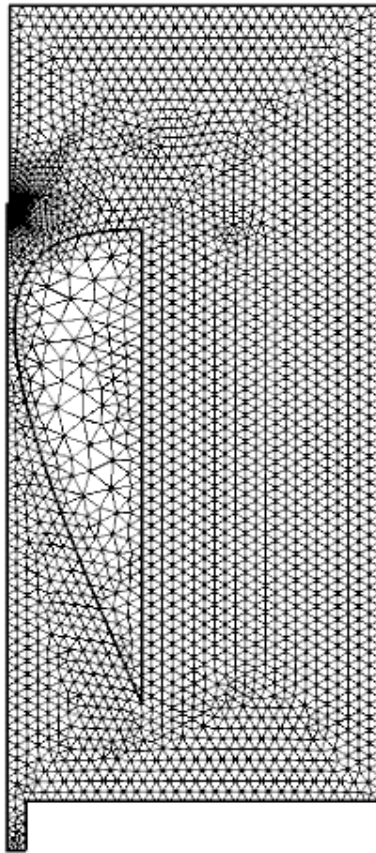


Figure 4-10: structure du maillage du modèle 2D

4.2.2.2 Résultats et analyses

Nous présentons sur la figure 4-11 le champ de vitesse du gaz obtenu pour une vitesse à l'entrée égale à 124 m s^{-1} .

Cette figure montre de prime abord que l'écoulement du gaz se fait préférentiellement suivant l'axe de la buse. La forme du jet gazeux ressemble à un cône qui épouse la forme des électrodes. Un profil de vitesse similaire a été observé dans les travaux de Zheng Bo et al (2007) en utilisant le logiciel CFD Fluent, pour un débit de gaz à l'entrée égal à 0.2 L s^{-1} , soit une vitesse égale à 113 m s^{-1} . La configuration du réacteur modélisé par Zheng Bo est identique à celle que nous avons utilisée : il comporte deux électrodes de profil divergent, le diamètre de la buse et la corde sont respectivement de 1,5 mm et 3 mm [70].

La figure 4-11 nous montre également que la vitesse diminue logiquement quand la section du passage du gaz augmente. Une coupe effectuée au niveau de la corde (plus petite distance qui sépare les deux électrodes) comme le présente la figure 4-11, nous permet d'observer que :

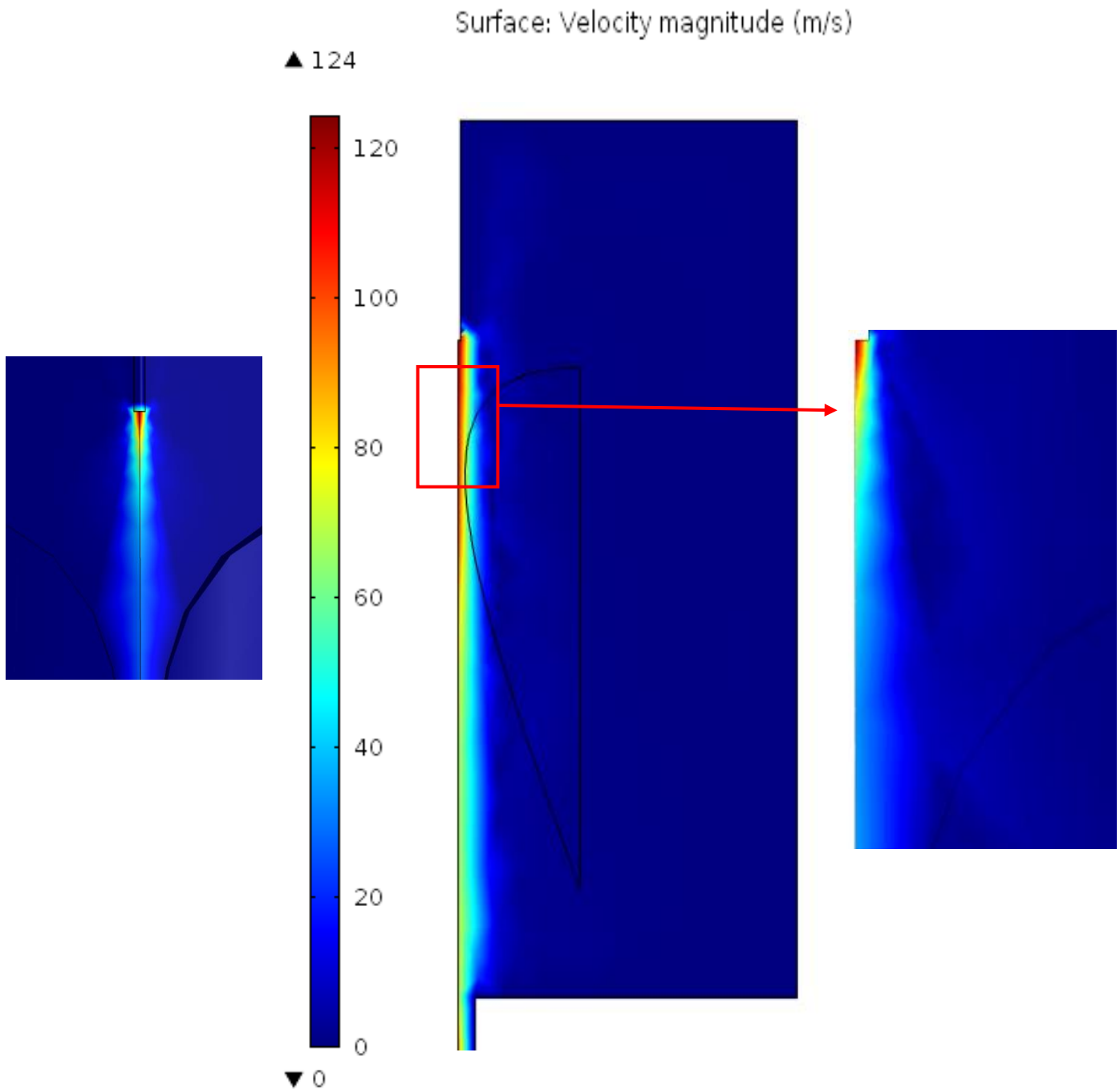


Figure 4-11: écoulement du gaz dans le réacteur 2D

La vitesse du gaz au niveau de cette zone n'est pas la même que la vitesse initiale à l'entrée du réacteur ($\approx 124 \text{ m s}^{-1}$) : on obtient sensiblement 31 m s^{-1} soit 25 % de la vitesse en entrée. Ces

résultats indiquent que la totalité du débit gazeux ne traverse pas la corde : une partie seulement du gaz (25%) est donc active. La constatation sur le débit actif a été également faite dans la thèse de Richard. F (1995) : il a démontré que le débit du gaz qui passe réellement dans la décharge Glidarc « $D_{\text{utilisé}}$ » est proportionnel au débit total du gaz en entrée du réacteur selon la relation [71] :

$$D_{\text{utilisé}} = \frac{V_{\text{gaz}} - V_{\text{arc}}}{V_{\text{gaz}}} * D_{\text{total}}$$

Eq : 4-2

Avec V_{gaz} le volume total du gaz, V_{arc} le volume de l'arc (plasma) et D_{total} , le débit total du gaz. D'autre part, les lignes de champs obtenues pour cette simulation et présentées sur la figure ci-dessous, montrent effectivement qu'une partie du gaz ne passe pas entre les électrodes.

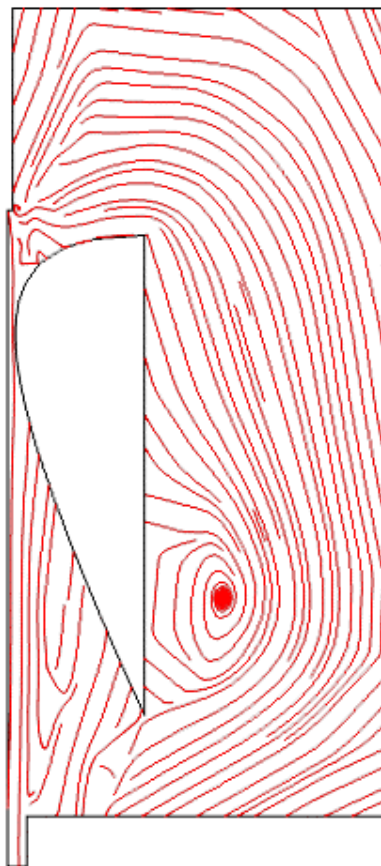


Figure 4-12: champ de vitesse du gaz dans le réacteur (2D).

4.3 Modelisation en 2D de diffusion physique dans GAD-ST

Nous supposons que le gaz est incompressible. Comme nous nous limitons à un écoulement axisymétrique, ce dernier est toujours laminaire. Le transfert de matière depuis la gouttelette vers le gaz est calculé en résolvant les équations stationnaires de Navier-Stokes, de la continuité et de transport-réaction sur un domaine bidimensionnel axisymétrique.

4.3.1 Présentation du système étudié

Dans notre cas, nous appelons bulk le gaz à l'extérieur du domaine considéré, c'est-à-dire à une distance très grande ("infinie") de l'interface du point de vue du transport par diffusion.

Le régime d'écoulement est supposé établi. Nous résolvons donc un problème stationnaire.

4.3.2 Systèmes d'équations

Les systèmes d'équations ne contiennent pas de dérivées temporelles.

Les équations de Navier-Stokes et de continuité, dont la résolution permet de déterminer l'écoulement, sont couplées aux équations de convection-diffusion-réaction en deux phases :

Equation 4.1 de Navier-Stokes (transport de la quantité de mouvement) :

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} - \nabla \cdot \eta (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} + \nabla p = \mathbf{F}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$$

Equation 4.5 de diffusion-convection avec réaction :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla c_i = \nabla \cdot (D \nabla c_i) + R$$

Eq : 4-5

Les composantes du modèle étant au complet, les équations ont été résolues dans les différents domaines à l'aide du logiciel COMSOL®

Dans cette équation, « c_i » représente la concentration de l'espèce i (mol m^{-3}), D le coefficient de diffusion dans chaque domaine ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), u la vitesse du fluide en m s^{-1} et R un terme source représentant la réaction chimique.

4.3.3 Géométrie considérée et conditions aux limites

Le domaine est représenté à la figure 4-13 où un demi-cercle, représentant la gouttelette, de diamètre réel de 150 μm , est placé au centre d'un domaine rectangulaire. Le diamètre du domaine de gaz est 10 fois plus grand que celui de la gouttelette.

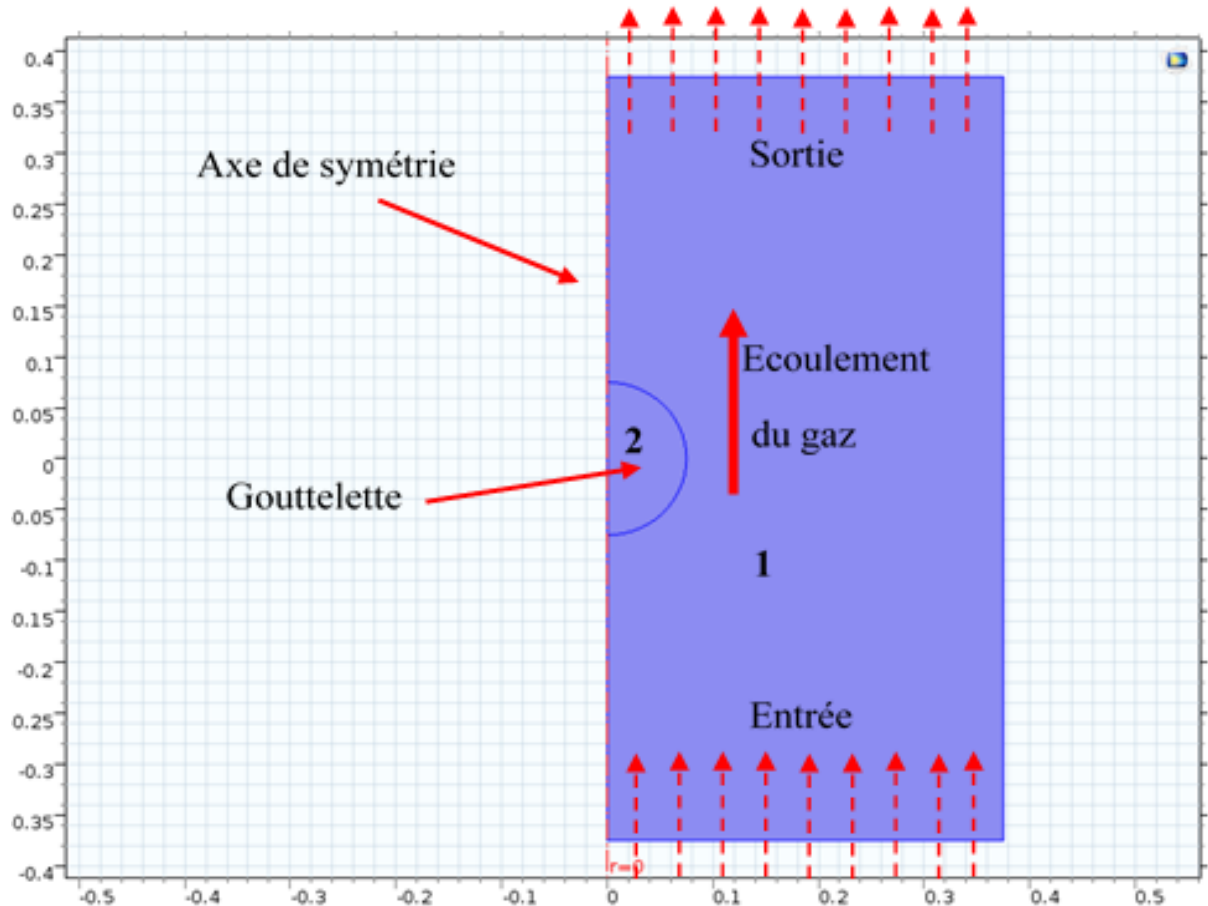


Figure 4-13: représentation du domaine de calcul.

Entrée du domaine :

Nous considérons que le gaz entre par la partie inférieure du domaine. Une vitesse uniforme verticale dirigée vers les z positif est appliquée. La concentration est imposée zéro dans le domaine du gaz.

$$u = 0, v = w, c = 0 \quad w: \text{vitesse dans la direction } z$$

Sortie du domaine :

La sortie du gaz est située dans le haut du domaine. Nous considérons que la composante normale des contraintes adimensionnelles s'annule à cet endroit. Nous supposons qu'il n'y a

pas de flux diffusif normal à l'interface délimitant la sortie du domaine. Par conséquent, nous y appliquons les conditions suivantes : $p = 0$, $\tau \cdot n = 0$, $J \cdot n = c_u \cdot n$

Où τ est le tenseur des contraintes visqueuses, J est le vecteur du flux de masse et n est le vecteur normal.

Surface de gouttelette

A la surface de la gouttelette, où l'espèce peut diffuser au travers de l'interface gaz-liquide. Sa concentration est supposée uniforme et en équilibre thermodynamique à l'interface avec le gaz.

Cet équilibre est donné par la loi de Henry :

$$C_l = H_e * C_g$$

Eq : 4-6

Où, C_l et C_g représentent les concentrations respectives du soluté dans la phase liquide et dans la phase gazeuse (mol m^{-3}), H_e représente la constante de Henry (SU).

Nous écrivons donc les conditions aux limites de la phase liquide comme suite :

$$u \cdot n = 0, \quad t \cdot \tau \cdot n = 0, \quad c = 1$$

4.3.4 Résolution

Ces systèmes d'équations sont résolus numériquement par la méthode des éléments finis à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics 5. Le mode Diffusion du Module Génie Chimique est utilisé.

4.3.5 Maillage

La taille de la géométrie et les paramètres de maillage sont les mêmes utilisés dans la modélisation hydrodynamique .

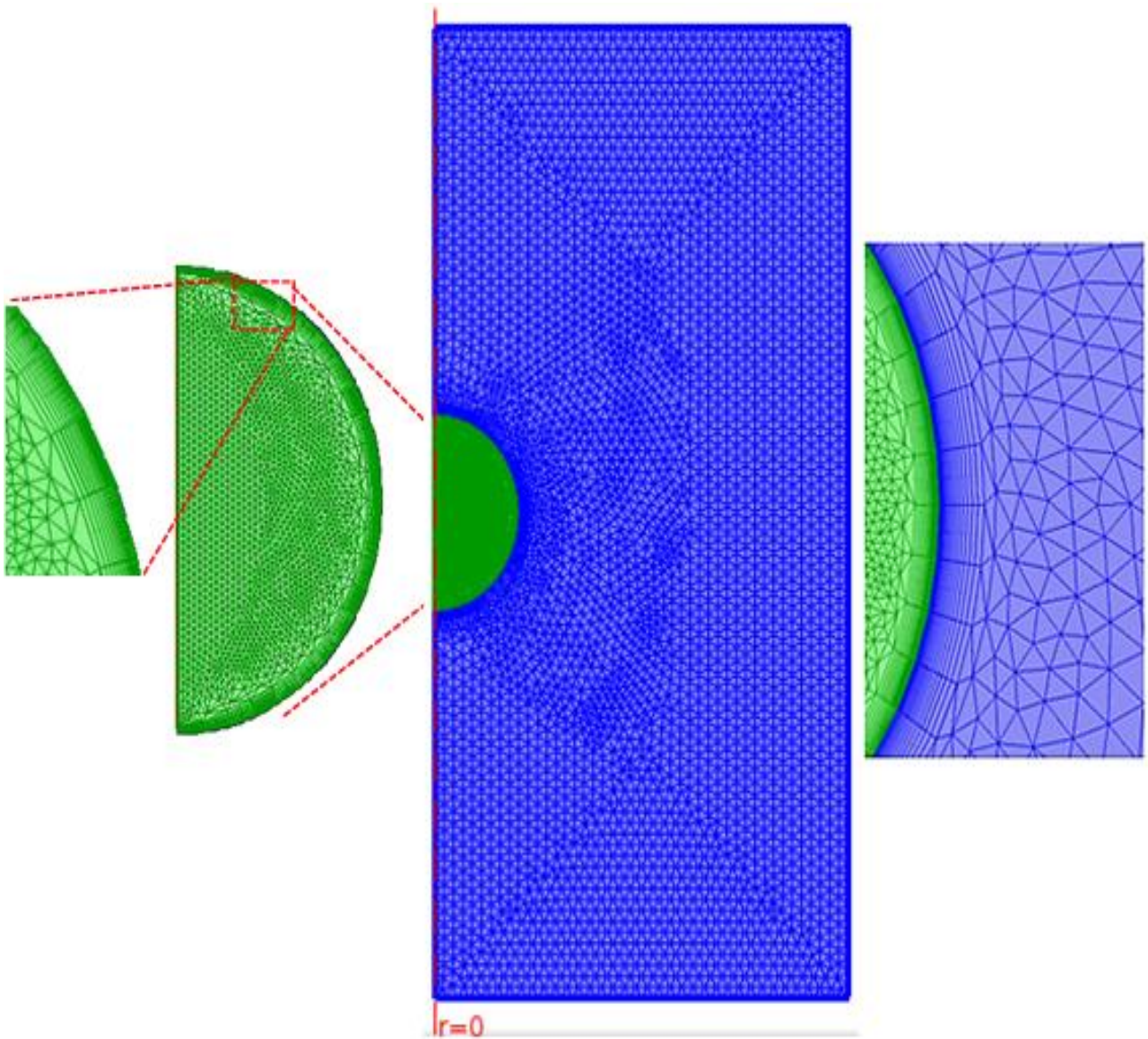


Figure 4-14: représentation du maillage et agrandissement sur la zone au voisinage de l'interface

Dans la zone près de la gouttelette, un maillage plus dense que dans le restant du domaine est utilisé, comme illustré à la figure 4.14.

A cette fin, nous définissons dans un premier temps deux sous-domaines distincts : un sous-domaine au voisinage de la bulle et un autre correspondant au restant du domaine. L'union des deux sous-domaines forme le domaine complet.

4.3.6 Validation de l'approche du transfert physique en 2D du phénol

Afin de valider l'approche 2D axisymétrique et les simulations avec COMSOL, les résultats de la simulation sont d'abord comparés avec les résultats expérimentaux de stripping simple de phénol. L'effet de convection-diffusion sur le profil de concentration du phénol a été étudié par le système stripping simple phénol-air dans la colonne de pulvérisation.

La diffusion du phénol dans le gaz et le liquide est respectivement $D_l = 9 \cdot 10^{-10}$ et $D_g = 8.2 \cdot 10^{-6}$ ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$).

En se basant sur la modélisation hydrodynamique préalablement validée, les équations (4.1) ont été couplées à l'équation (4.5) afin de calculer le transfert de masse du phénol (1 mol m^{-3}) à partir de l'interface à l'air (domaine du gaz). Les composants du modèle terminés, les équations sont résolues dans les différentes zones en utilisant le logiciel COMSOL 5.

La figure 4-15 présente les résultats de distribution des concentrations autour des gouttelettes qui se comportent hydrodynamiquement comme des sphères solides, à $Re = 0,5, 1, 4,5$ et 5.5 . Ces chiffres montrent clairement l'effet de la convection autour de la gouttelette qui augmente avec Re .

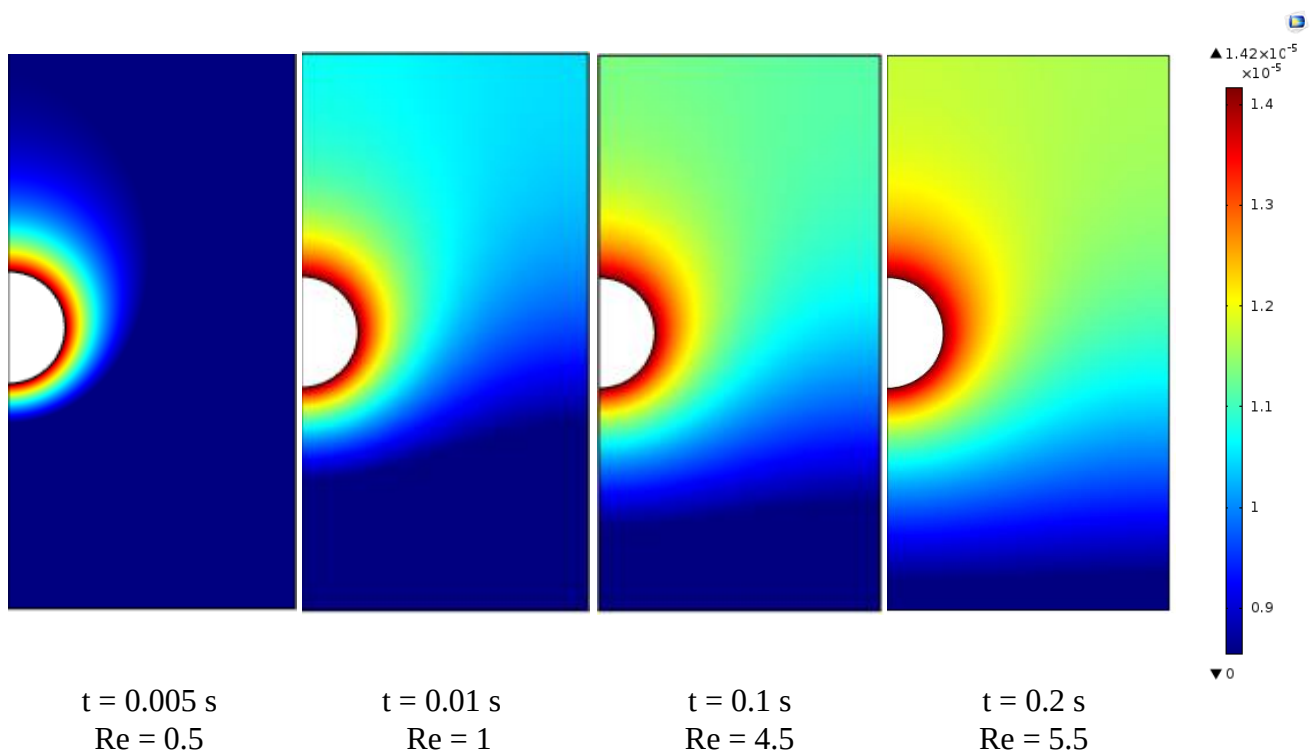


Figure 4-15: distributions de concentration du phénol autour de la gouttelette en fonction du temps
($t = 0.005, 0.01, 0.1$ et 0.2 s).

A faible Re au nombre $Re = 0,5$, le transfert de masse est contrôlé par la diffusion et la distribution scalaire, reste une symétrie sphérique autour de la gouttelette, la concentration diminue graduellement de l'interface vers la phase gazeuse.

L'augmentation de Re casse cette symétrie sphérique et l'advection devient le principal mécanisme pour le transfert de masse qui conduit à une diminution de la couche limite de concentration à l'avant de la gouttelette.

À $Re = 1$, l'effet de la diffusion devient plus important. Cet effet est clairement dû à l'augmentation de la vitesse.

À $Re = 5.5$ (stationnaire), les distributions de concentration montrent une zone axisymétrique avec une concentration élevée observée à l'arrière des gouttelettes.

Des simulations numériques avec COMSOL montrent l'influence de l'hydrodynamique sur le transfert de masse.

La figure 4-16 montre l'évolution temporelle du champ de concentration à l'intérieur d'une gouttelette de phénol examinée en détail pour différents nombres de Reynolds.

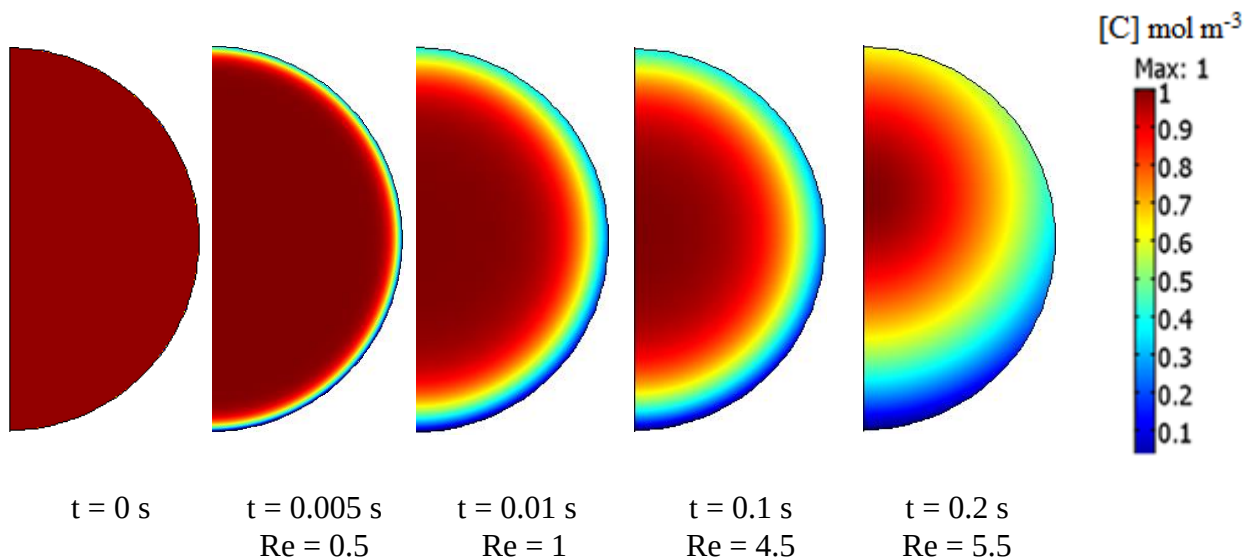


Figure 4-16: distributions de concentration d'une gouttelette de phénol en fonction du temps
($t = 0.005, 0.01, 0.1$ et 0.2 s).

À $Re = 0,5$, nous observons que le stripping est dominé par le transport diffusif, ce qui est analogue à l'évolution temporelle du champ de concentration qui, à son tour, est très proche de ce qui serait observé dans un processus purement diffusif.

À $Re = 1$ et 4.5 , nous observons que le stripping du phénol est simultanément transporté par convection dans la périphérie de la gouttelette à partir du pôle inférieur au pôle supérieur, et vers le haut ainsi que vers l'intérieur, par un procédé purement diffusif. Dans ce cas, il semble que le transport convectif et le transport diffusif ont le même ordre de grandeur.

À $Re = 5.5$, nous pouvons constater que le phénol est transporté par convection dans la périphérie de la gouttelette à partir du bas vers le pôle supérieur et vers le haut progressivement de l'intérieur par le procédé de diffusion. Dans ce cas, il semble que le transport convectif a un ordre de grandeur supérieur à celui du transport diffusif.

Dans la réalité, il existe une convection qui pourrait accélérer le transfert. Il n'est cependant pas possible ici de modéliser la convection en phase gazeuse causée par l'écoulement.

Pour représenter le phénomène d'homogénéisation de la phase liquide, nous allons faire varier le coefficient de diffusion D dans cette phase jusqu'à obtenir un stripping théorique proche de la valeur expérimentale obtenue. Le coefficient qui sera obtenu n'est donc pas un coefficient de diffusion moléculaire, mais un coefficient « apparent » qui représente le transfert de matière par diffusion et convection.

Pour comparer les résultats de la simulation avec le dispositif expérimental, nous poursuivons le calcul jusqu'à 3600 s comme temps de stripping.

Pour obtenir le résultat expérimental nous avons ajusté la valeur D_g comme présenté dans la figure 4-17, où D_g correspondant à une valeur expérimentale égale à $1.7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

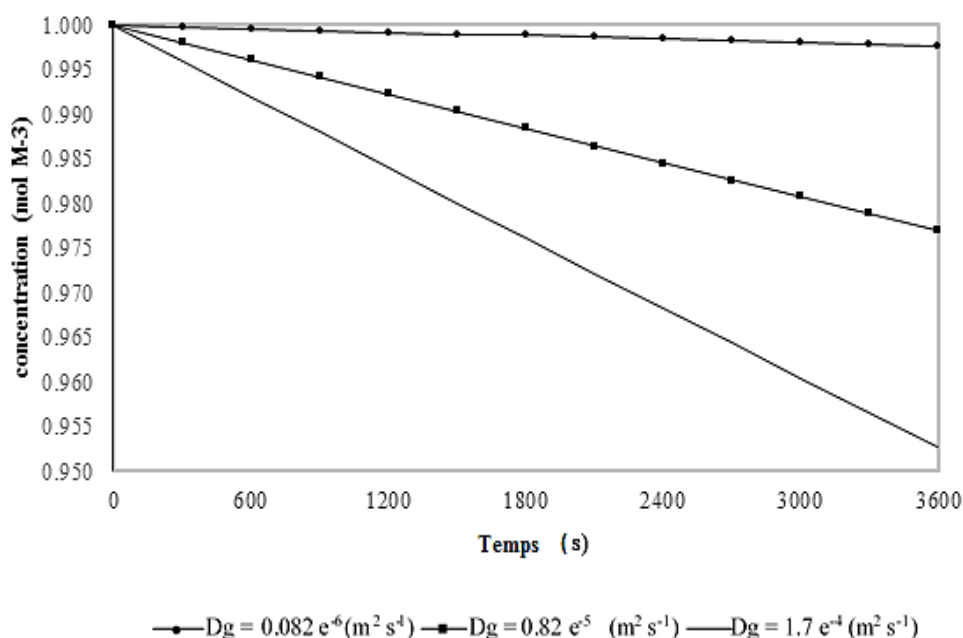


Figure 4-17: résultats du Stripping simple du phénol (modèle sous COMSOL) pour différent D_g

Les résultats d'élimination du phénol obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 4-2: résultats du Stripping simple du phénol (modèle sous COMSOL et expérience)

	Elimination du soluté obtenu sous COMSOL (%)	Elimination du soluté obtenu expérimentalement (%)
phénol	4.7	5

Pour l'ensemble des cas, nous pouvons observer dans la figure suivante une bonne comparaison entre l'expérience et la simulation.

Pour un temps de traitement par stripping simple égal à 3600 s, nous obtenons un pourcentage de stripping inférieur à 4.7 % proche au 5 % obtenu expérimentalement. Il est intéressant de constater, que la valeur $D_g 1.7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ corresponde à la valeur expérimentale de notre colonne de pulvérisation.(Figure 4-18)

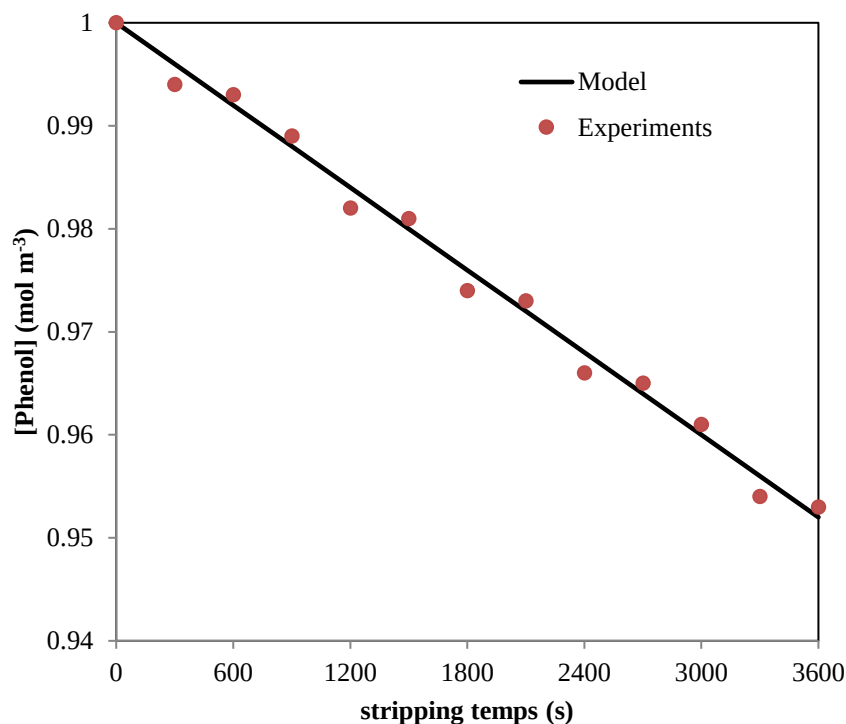


Figure 4-18: résultats du Stripping simple du phénol (modèle sous COMSOL et expérience)

Pour valider le modèle 2D, nous avons dans un premier temps étudié l'écoulement du gaz en régime stationnaire. Après avoir obtenu le champ de vitesses du gaz, le modèle de convection-diffusion a été introduit pour étudier le transport du phénol de la phase liquide vers la phase

gazeuse. L'idée ici est de vérifier si le modèle permet de retrouver les valeurs du stripping simple obtenues expérimentalement.

Nous retrouvons le pourcentage du phénol strippé obtenu expérimentalement pour un coefficient de diffusion « apparent » de gaz égal à $1.7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Les profils de concentrations du phénol dans la phase liquide et gazeuse sont présentés sur la figure suivante.

Dans ces conditions, la simulation nous permet évidemment de visualiser le phénomène de couche limite du côté gaz et liquide où le gaz atteint le régime stationnaire.

La simulation en mode 2D montre donc que le transfert côté gaz peut être représenté par un modèle de type film. En supposant que le transfert côté liquide obéit également à un modèle de type film, le modèle du double film peut donc être utilisé pour la simulation du transfert de matière dans la colonne de pulvérisation. Cette représentation est illustrée sur la figure 4-19.

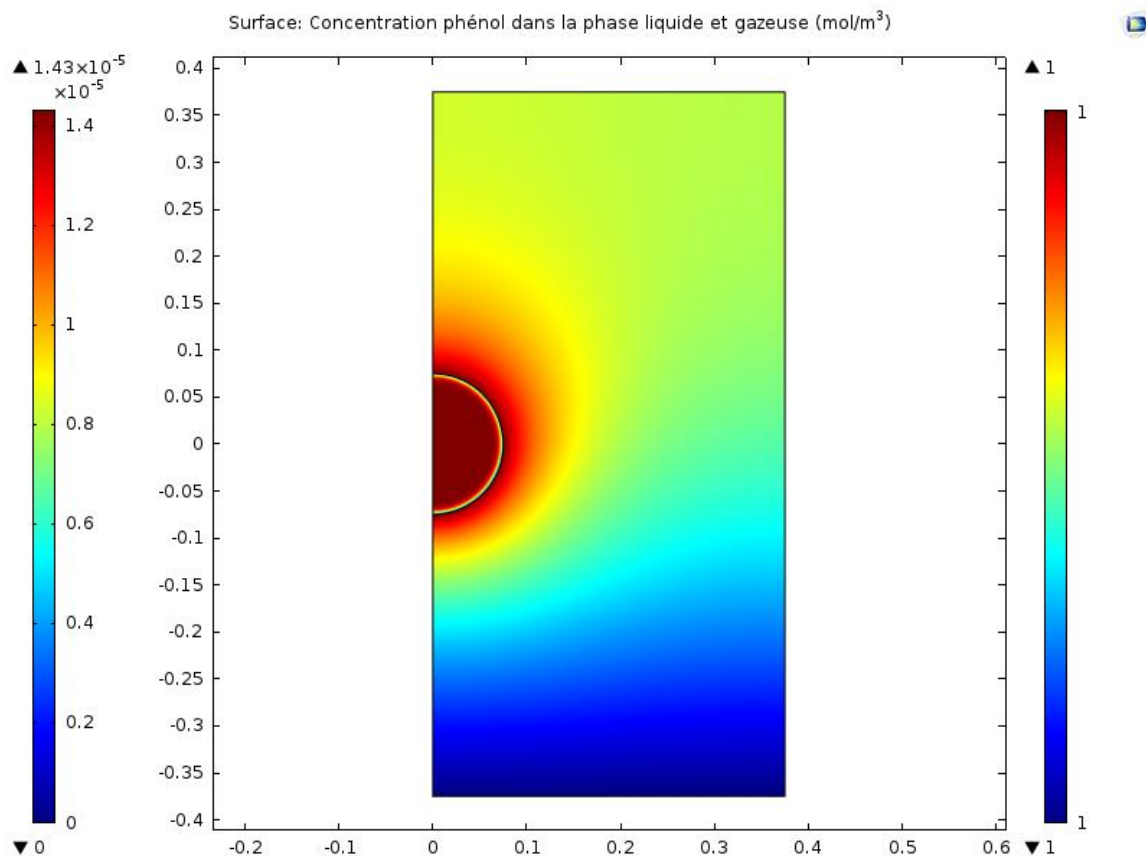


Figure 4-19: champs de concentration du phénol dans les deux phases à $t = 0.2 \text{ s}$

L'estimation de l'épaisseur de la couche limite côté gaz à partir des résultats issus de la modélisation comme le montre la figure 4-20 est de $15 \cdot 10^{-6}$ m. et l'épaisseur de la couche limite côté liquide est de $6 \cdot 10^{-6}$ m.

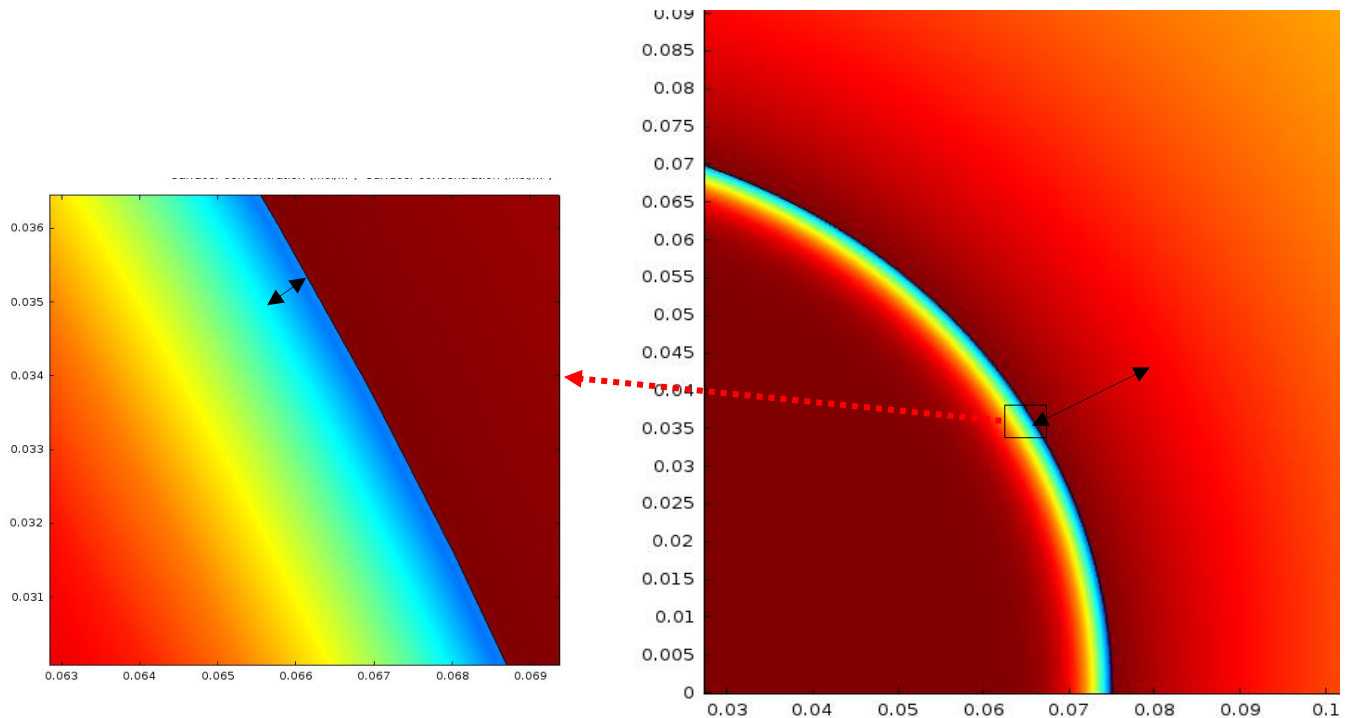


Figure 4-20: estimation de l'épaisseur de la couche limite côté gaz et liquide

En conclusion, les résultats de cette étape de validation démontrent la capacité des simulations réalisées avec le logiciel COMSOL Multiphysics à reproduire correctement les paramètres liés à l'hydrodynamique et au transfert de matière en l'absence de réaction.

Cela nous permet de supposer que les simulations réalisées avec le logiciel COMSOL Multiphysics estiment avec une bonne précision les paramètres liés au transfert de matière lorsque celui-ci est couplé à des réactions chimiques.

4.4 Modelisation en 1D de diffusion chimique dans GAD-ST

Le modèle 1D nous permettra de modéliser aisément le transport des espèces et des molécules polluantes entre les deux phases, ainsi que les réactions entre les espèces actives et les molécules polluantes, sans toutefois avoir une contrainte de mémoire de la machine. Le modèle 1D sera basé sur le modèle de double film de Whitman.

4.4.1 Géométrie considérée et conditions aux limites à une dimension

Le modèle 2D peut donc être simplifié en un modèle 1D comme le présente la figure 4-21.

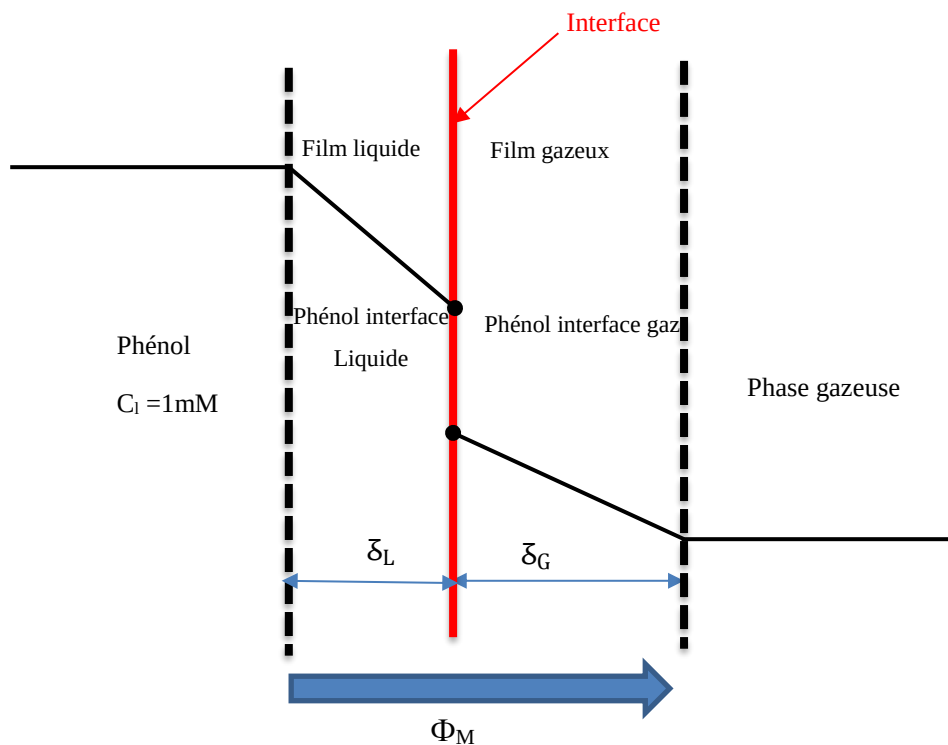


Figure 4-21: représentation du modèle du double film adapté à notre cas

Les épaisseurs des deux couches limites seront recalculées à partir des résultats expérimentaux du stripping simple de phénol deux molécules de nature différente. L'épaisseur de la couche limite dans le gaz sera par la suite comparée au résultat obtenu par le modèle 2D.

4.4.2 Modèles cinétiques

Les résultats expérimentaux présentés dans le chapitre.3 nous ont montré qu'en fonction des polluants, le mécanisme d'élimination est différent. Un modèle cinétique simplifié a donc été proposé pour le cas du phénol. Ce modèle est détaillé dans la figure 4-22.

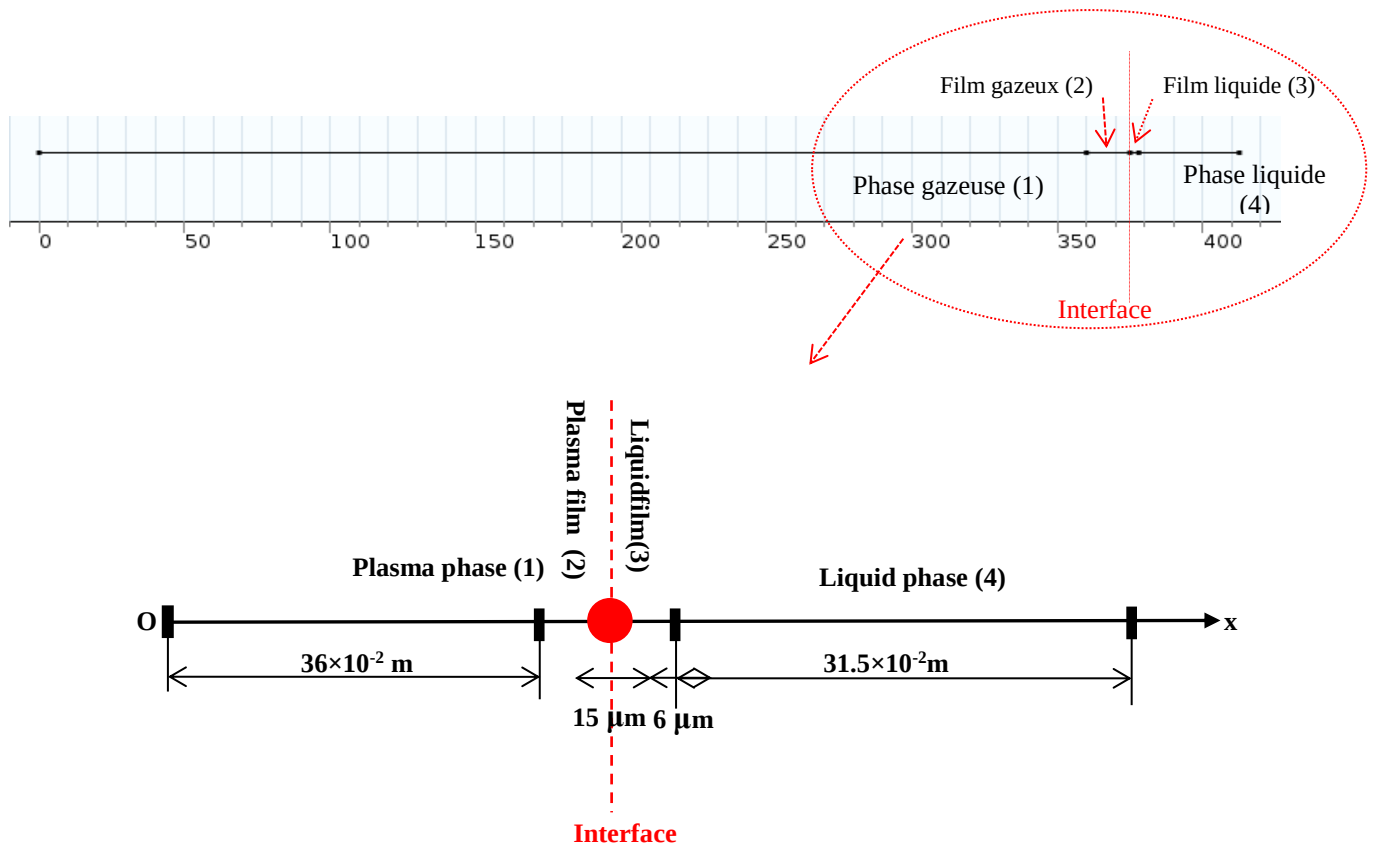


Figure 4-22: représentation du modèle du double film adapté à notre cas

- un domaine représentant la phase liquide parfaitement homogène (4) : l'épaisseur de ce domaine est 31.5 μm a été obtenue par le diamètre de la gouttelette.
- un domaine représentant le film gazeux 6 μm (2)
- un domaine représentant le film liquide 15 μm (3)
- un domaine représentant la phase gazeuse parfaitement homogénéisé (1) : la longueur de ce domaine est l'épaisseur de la phase liquide sous l'interface, nous avons pris un cas réel ; cette longueur est fixée à 36 cm.

$$D_g = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}, D_{fg} = 8.2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}, D_l = 9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}, D_{fl} = 9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}.$$

Réactions chimiques en phase gazeuse et liquide. Le panache de plasma est créé par la décharge électrique de l'air humide contenant du N_2 , O_2 et H_2O . Le plasma-espèces telles que : $^{\circ}\text{OH}$, $^{\circ}\text{N}$, NO , O_3 , NO_2 , N_2O_3 , HNO_2 , HOONO , H_2O_2 , HNO_2 et N_2O_4 et des électrons sont transférés de la décharge électrique au liquide à traiter [7, 72].

Le tableau 4-3 résume l'ensemble des réactions en phase liquide du modèle cinétique.

Tableau 4-3: réactions se déroulent en phase gaz et liquide

Réactions plasma-chimique		Constant de vitesse à 298 K		Réfs
Eau distillée	$^{\circ}OH^{(g)} \xrightarrow{He_1} ^{\circ}OH^{(l)}$	$He_1 = 760$	R 4-1	[18, 20, 29-31]
	$^{\circ}OH^{(l)} + ^{\circ}OH^{(l)} \xrightarrow{k_2} H_2O_2^{(l)}$	$k_2 = 10^7 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	R 4-2	[5, 15, 28]
	$NO_2^{(g)} + NO_2^{(g)} \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_3} N_2O_4^{(g)}$	$k_3 = 6.02 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $k_{-3} = 4.4 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	R 4-3	[8, 29]
	$N_2O_4^{(g)} \xrightleftharpoons{He_4} N_2O_4^{(l)}$	$He_4 = 39$	R 4-4	[73]
	$N_2O_4^{(l)} \xrightleftharpoons[k_{-5}]{k_5} NO_2^{\circ} + ^{\circ}NO_2$	$k_5 = 7 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ $k_{-5} = 4.5 \times 10^5 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	R 4-5	[73]
	$N_2O_4^{(l)} + H_2O \xrightarrow{k_6} NO_2^{-(l)} + 2H^+ + NO_3^{-(l)}$	$k_6 = 10^6 \text{ s}^{-1}$	R 4-6	[73]
	$NO_2^{-(l)} + ^{\circ}OH^{(l)} \xrightarrow{k_7} NO_2^{\circ(l)} + OH^-$	$k_7 = 10^7 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	R 4-7	[73]
	$O_3^{(g)} \xrightarrow{He_8} O_3^{(l)}$	$He_8 = 0.3$	R 4-8	[73]
	$NO_2^{-(l)} + O_3^{(l)} \xrightarrow{k_9} NO_3^{-(l)} + O_2$	$k_9 = 5.8 \times 10^2 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	R 4-9	[73]
	$NO_2^{\circ(l)} + ^{\circ}OH^{(l)} \xrightarrow{k_{10}} HOONO^{(l)}$	$k_{10} = 1.2 \times 10^7 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	R 4-10	[73]
	$HOONO^{(l)} + H_2O \xrightarrow{k_{11}} NO_3^{-(l)} + H^+$	$k_{11} = 1.1 \text{ s}^{-1}$	R 4-11	[73]
Phénol	$C_6H_5O^{(l)} \xrightarrow{He_2} C_6H_5O^{(g)}$	$He_{12} = 70644$	R 4-12	[73]
	$C_6H_5O^{(l)} + ^{\circ}OH^{(l)} \xrightarrow{k_{13}} \text{Produits}$	$k_{13} = 10^7 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	R 4-13	[73]
	$C_6H_5O^{(l)} + NO_2^{\circ(l)} \xrightarrow{k_{12}} \text{Produits}$	$k_{14} = 10^6 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	R 4-14	[8, 57, 58]

4.4.3 Validation de l'approche 1D avec réaction chimique pour l'eau distillée

Pour la validation du modèle toutes les réactions chimiques dans la phase gazeuse et liquide du tableau 4-3 et sont introduites pour savoir le mécanisme de formation de nitrite et nitrate tout en basant sur les résultats expérimentaux pour ajuster les paramètres du modèle.

Le fait que le réacteur fonctionne dans un mode post-décharge spatiale, les réactions dans les tableaux 4-3 nous donnent des résultats loin des valeurs expérimentales, à cet effet nous considérons que les espèces radicalaires qu'elles appartiennent au groupe des espèces à vie longue qui ont donné des valeurs proches de la réalité de notre réacteur.

Les résultats présentés sur les figures 4-23 comparent l'évolution de la concentration du nitrite et du nitrate en solution calculée par le modèle et mesurée expérimentalement.

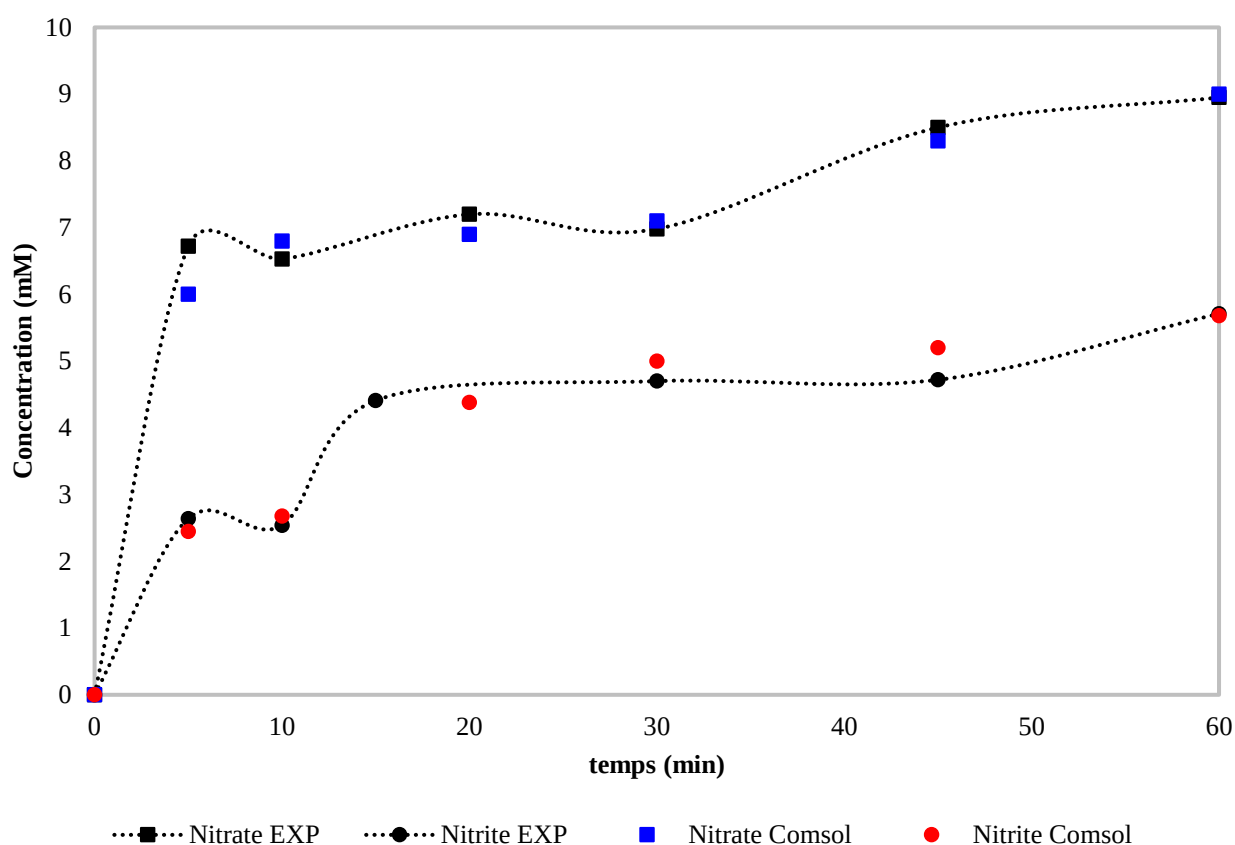


Figure 4-23: valeur concentration de nitrite et nitrate expérimentales et Calculée

Seules les espèces à longue vie tels que le nitrite (NO_2) et le nitrate d'ions (NO_3^-) ; l'acide peroxy-nitrite (ONOOH) ; peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et l'ozone (O_3) seront pris en compte pour expliquer le mécanisme de formation de nitrite et nitrate.

La molécule d'ozone est mal transférée du panache de plasma à l'eau en fonction de sa valeur basse en constante de Henry ($H_e = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$) [48]. Sa réactivité est donc négligeable avec une concentration de NO_2 de (0.057 mM)[1].

Une fois le NO_2 et N_2O_4 absorbés, Ils peuvent soit, se dissocier pour former le radical NO_2 en solution, soit réagir avec la molécule d'eau pour former l'acide nitreux et l'acide nitrique en solution.

La réaction de formation de N_2O_4 en phase gazeuse a donc été introduite dans le modèle cinétique, ainsi que la valeur de sa constante de Henry ($H_e = 39$) pour permettre le calcul de son transfert depuis la phase gazeuse jusqu'à la phase liquide.

4.4.4 Validation de l'approche 1D avec réaction chimique pour le phénol

Dans le modèle utilisé pour étudier le mécanisme de conversion du phénol, la réaction R4-4 de formation du N_2O_4 a été introduite en phase gazeuse. La concentration de NO_2 est de (0.057 mM). Dans la phase liquide, nous avons pris en compte les réactions présentées dans le tableau 4-3. Les résultats présentés sur la figure 4-24 comparent l'évolution de la concentration du phénol en solution calculée par le modèle et mesurée expérimentalement.

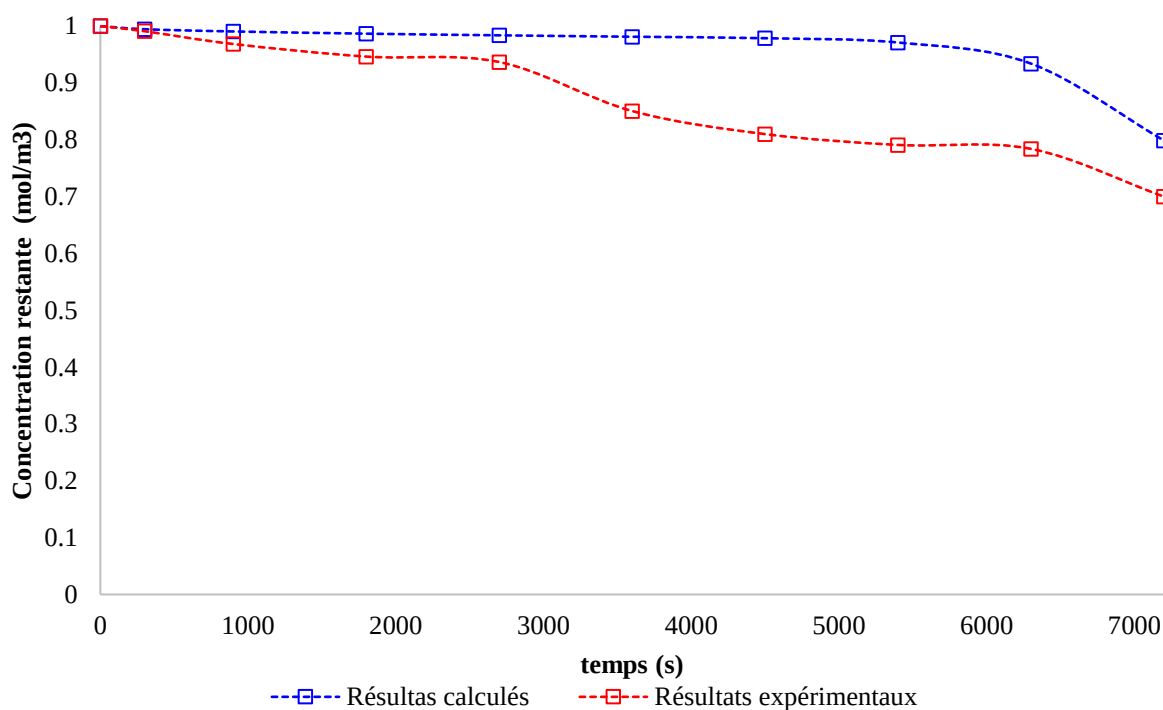


Figure 4-24: Comparaison des valeurs calculées et expérimentales (Phénol)

Après 120 min de traitement, le taux de conversion du phénol calculé est pratiquement égal au taux de conversion obtenu expérimentalement (~23%). Il existe, néanmoins, un écart entre les résultats expérimentaux et les résultats issus de la simulation. Expérimentalement, une conversion linéaire de 6% est obtenue après 45 min de traitement tandis que la conversion calculée par le modèle pour la même durée de traitement n'est que de 1.5%.

La différence entre le modèle et l'expérience pourrait s'expliquer par un autre mécanisme de dégradation du phénol qui pourrait se dérouler en phase liquide. Ce mécanisme pourrait être celui de l'oxydation du phénol par des espèces à courtes durées de vie en solution.

Après une heure de traitement, le taux de conversion a doublé et a atteint 14%. En revanche, le modèle donne toujours une linéarité dans la conversion s'élevant à 2 %. Ce phénomène est initié dans le modèle à partir de 90 min, ce qui nous amène à conclure qu'il ne dépend que du facteur temps (après 30 min).

Les deux tendances théoriques et expérimentale sont pratiquement identiques dans les intervalles de temps [0, 3000] s et [5000, 7000] s. Une légère différence est constatée entre [3000, 5000] s. Ceci est dû éventuellement à :

- la faiblesse des coefficients de diffusion des espèces réactives, dans la phase gazeuse,
- la dépendance des constantes de vitesse d'autres conditions physiques négligées dans cette étude ;
- la conversion lente de PON en $^{\circ}\text{OH}$ et NO_2° dans la phase liquide.

D'après le COT, les taux de dégradation et d'élimination sont égaux, ce qui signifie que les réactions se déroulent dans la phase liquide. Le facteur limitant dans le cas de la conversion du phénol pourrait être la production des radicaux $^{\circ}\text{NO}_2$ dans la phase liquide via l'absorption du N_2O_4 , généré à partir du NO_2 en phase gazeuse.

4.5 Mécanisme de conversion du phénol

La réactivité de chacun de ces espèces dépend de deux propriétés physico-chimiques :

- (i) la solubilité est exprimée par la constante de Henry ;
- (ii) l'affinité se traduisant par la constante de vitesse.

Le mécanisme de conversion du phénol proposé est schématisé sur la figure.

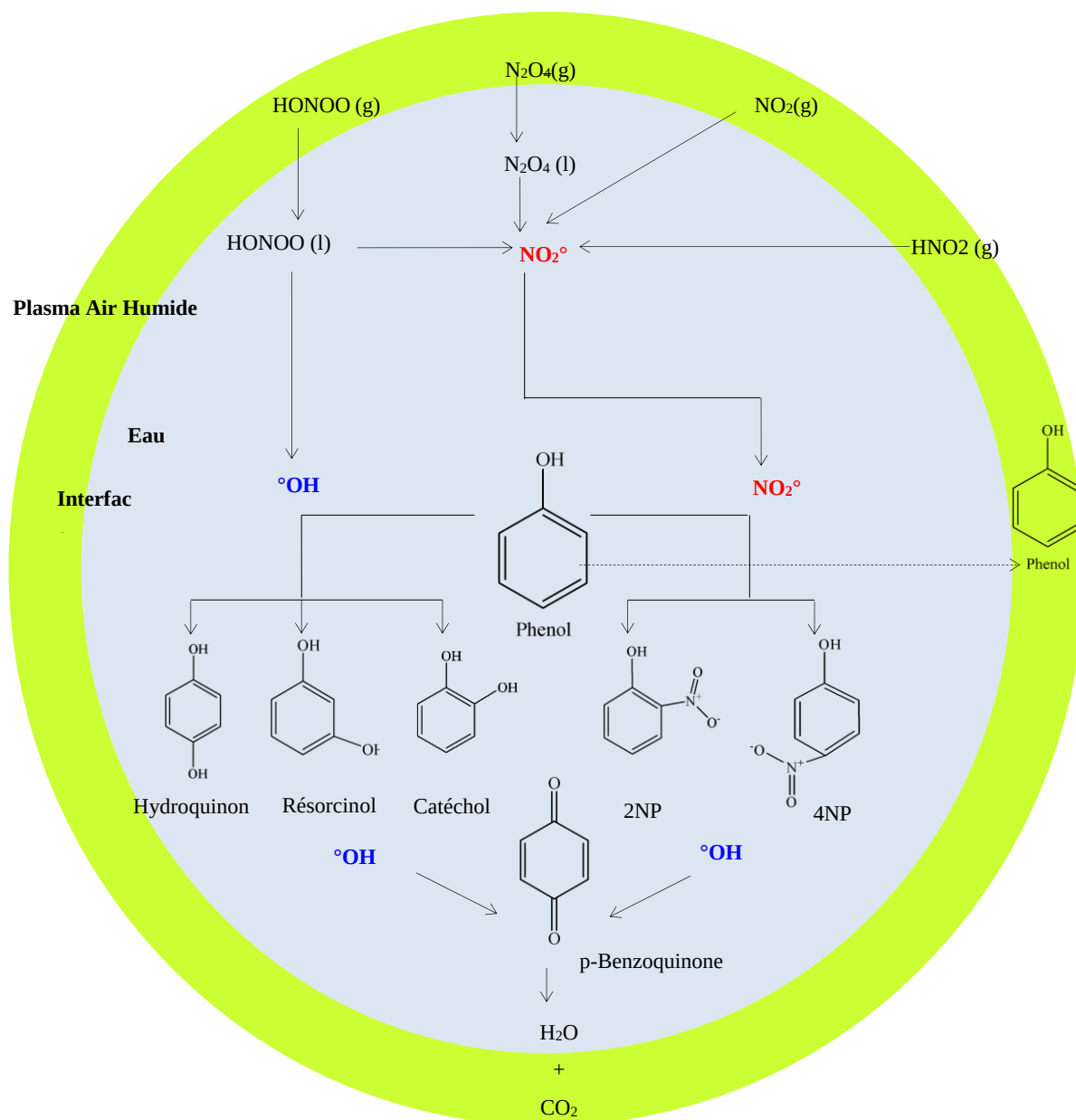
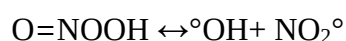


Figure 4-25: mécanisme probable de la conversion du phénol en GAD-ST

Les espèces inscrites sont elles-mêmes concurrentielles et réagissent ensemble, il est donc difficile d'établir une distinction entre les diverses réactions qui peuvent se produire entre le phénol, le nitrite, l'acide nitrique et l'acide peroxyxynitrite. Cependant, les composés identifiés par HPLC donnent une idée de la contribution de chaque espèce dans la formation du plasma sous-produits.

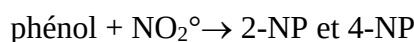
En général, l'acide peroxyxynitrite est l'espèce la plus ressentie pour la dégradation des composés aromatiques tels que le phénol [73, 74]. Dans l'eau, il est en équilibre avec les groupes radicaux $^{\circ}\text{OH}$ et les NO_2° , selon la réaction suivante [7, 72]:



R 4-1

Les radicaux hydroxyles résultant de la réaction (4-1) réagissent avec le phénol par une attaque électrophile sur le noyau aromatique en position ortho et para par rapport au groupe OH du phénol, pour donner des composés hydroxylés : catéchol ; hydroquinone ; 1,4-benzoquinone, et la hydroxy-1,4- benzoquinone.

Le radical $^{\circ}\text{NO}_2$ formé en solution peut également réagir rapidement avec les molécules du phénol en position ortho et para du groupe OH du phénol pour former le 2- et 4-nitrophénol.



R 4-2

D'autres réactions par rapport à l'acide nitreux peuvent avoir lieu en mode de décharge spatiale selon le schéma réactionnel suivant [73]:



R 4-3



R 4-4

Dans le modèle du phénol, différents mécanismes de conversion peuvent coexister :

- Un mécanisme de désorption réactive, nous allons donc considérer uniquement les réactions en phase gazeuse impliquant les espèces à longue durée de vie telle que le N_2O_4 et ONOOH et nous n'avons pas la réaction chimique du phénol dans la phase gazeuse. Eventuellement, il y a eu interaction avec le PON, mais, il nous faudra d'abord

confirmer par des analyses effectuées dans la phase gazeuse, et ceci même s'il y a un taux de stripping faible de 5 %.

- Pour le mécanisme se déroulant en phase liquide, outre des réactions avec des espèces oxygénées radicalaires comme le $^{\circ}\text{OH}$, produit par la dissociation de certaines espèces à longue durée de vie en phase liquide, les résultats expérimentaux ont indiqué que le phénol pourrait réagir fortement avec les radicaux NO_2° issus de la dissociation du N_2O_4 en phase liquide [29, 58, 66]. La simulation pourrait donc permettre de confirmer ou d'infirmer ce dernier mécanisme.

Toutefois, le problème qui se pose est que les concentrations respectives en NO et en NO_2 dans la phase plasma ne sont pas connues. Expérimentalement, seule la concentration totale en NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) a été mesurée (1200 ppm). Bien qu'il y a des mesures spécifiques dans l'air pour différencier le NO des NO_2 , mais elles ne sont généralement pas réalisés. Certains auteurs préfèrent donc émettre des hypothèses pour différencier le NO au NO_2 .

Dans un réacteur similaire au nôtre, F. Richard, dans ses travaux de thèse a considéré que lors du refroidissement du gaz, la molécule du NO n'est pas stable et s'oxyde rapidement en NO_2 . Il a donc par la suite assimilé les NO_x formés dans la décharge aux NO_2 [70].

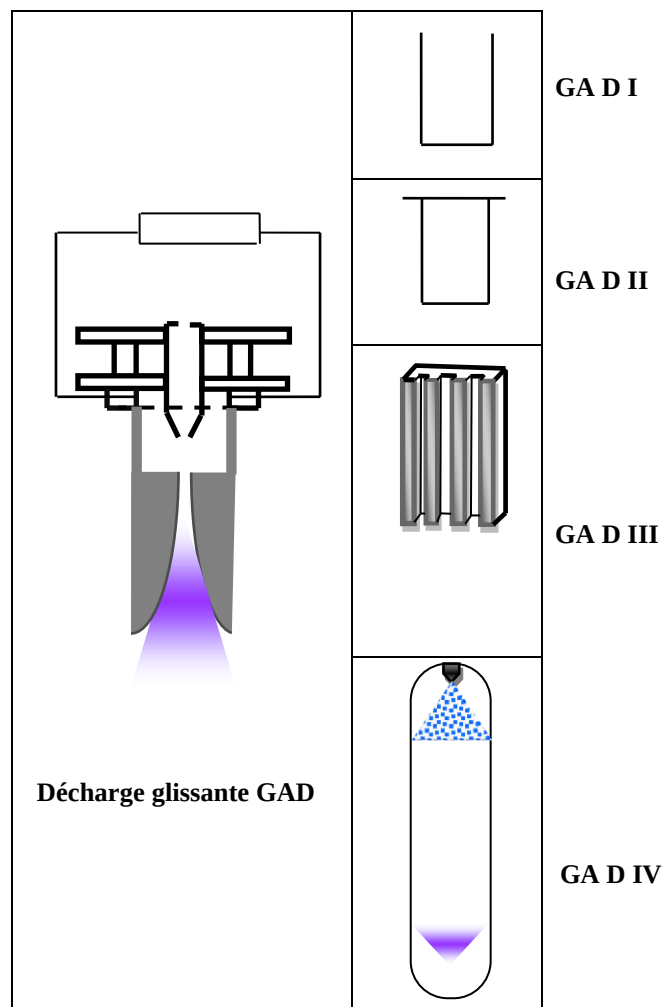
Dans notre cas, au niveau de la zone d'extinction de l'arc électrique, nous avons un plasma froid qui se caractérise par une faible température. Nous avons également considéré que l'espèce azotée majoritaire est le NO_2 .

Au final, dans le cas de notre pilote GAD-ST : le peroxyxynitrite(PON) pourrait être le responsable de l'oxydation des polluants en solution.

Conclusion

Les techniques électriques pour le traitement des effluents liquides sont en plein émergence. Leur intensification nécessite la conjugaison de plusieurs disciplines pour les extrapoler à une échelle industrielle.

Le dispositif plasma-glildarc fait partie de ces procédés ayant subi des changements dans le design afin d'évoluer dans des configurations pragmatiques comme il est indiqué par le résumé graphique suivant :



Le circuit électrique n'a pas subi de modification par contre le mode découlement et lieu de la réaction a évolué selon les besoins exprimés par les différents expérimentateurs pour parer aux contraintes techniques. Les générations de glildarc I et II sont des batch respectivement ouvert et fermés. Le GAD III a été conçu pour le traitement des films liquides en écoulement gravitaires.

Dans le présent travail, une nouvelle génération de décharge glissante a été présentée, il s'agit du GAD IV. Ce nouveau réacteur appelé GAD-ST (GAD-spray-tower) comprend trois compartiments principaux : (i) le circuit électrique (9 kV, 100 mA), (ii) la colonne de pulvérisation et (iii) le réservoir.

Le réacteur en question est vertical type colonne à pulvérisation mettant en contre courant une pulvérisation liquide en phase dispersée (solution à traiter) et le gaz ionisé en phase continue. Cette géométrie a l'avantage d'améliorer la surface de contact plasma-liquide et permet de traiter en système continu.

Comme tout réacteur, le GAD-ST a fait l'objet d'une optimisation de première intention en diagnostiquant l'activité plasmagène en fonction du pH et la concentration des nitrites et nitrates :

- Au bout de 60 min de traitement par plasma en mode post-décharge spatiale, le pH a chuté de 6 à 2.9 pour un volume de 250 mL.
- Pour le même temps, les concentrations en ions nitrites et nitrates ont atteint respectivement les valeurs de 194 et 555 mg L⁻¹.

Ces valeurs montrent une activité accrue des espèces actives puisque elles sont comparables à celles obtenues dans les anciennes versions du réacteur glidarc. Cependant, les concentrations en ions nitrites sont plus importantes, à cause de la spatialité du réacteur qui empêche ces ions à s'oxyder d'avantage pour arriver à un plus grand degré de stabilité. Cette particularité, en l'occurrence la spatialité, a été en faveur de la conversion d'un bon nombre de produits phénoliques en solution aqueuse (10⁻³ M) :

Corps organique	% Elimination	% Dégradation	% R	Mécanisme
Phénol	20	20	100	Stripping+ dégradation en phase liquide
2- Nitrophénol	90	90	100	Stripping+ dégradation en phase liquide
Catéchol	86	86	100	Dégradation en phase liquide
Résorcinol	90	20	22	Dégradation en phase liquide
hydroquinone	100	30	30	Dégradation en phase liquide

La dégradation du phénol et de ses dérivés en mode PDS a lieu donc essentiellement en solution aqueuse mais avec différents mécanismes. Des sous-produits de dégradations identifiés par HPLC ont mis en évidence l'implication d'espèces actives telles que les $^{\circ}\text{OH}$, $^{\circ}\text{NO}_2$ et ONOOH . Des espèces à courtes durées de vies comme les radicaux hydroxyles ne peuvent être présents dans une configuration comme celle du GAD-ST. Pourtant, le catéchol a été identifié comme sous-produit de dégradation dans le traitement du phénol. Ceci conforte l'idée que le ONOOH libère des OH radicalaires en présence d'un scavenger tel que le phénol. Cette affinité est présente grâce à une constante de vitesse phénol/ $^{\circ}\text{OH}$ de l'ordre de $10^7 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. De même, la présence du 2-Nitrophénol montre l'existence d'une réaction phénol/ $^{\circ}\text{NO}_2$ avec une constante de vitesse de $10^6 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Le rôle spécifique de chaque espèce dans l'oxydation des dérivés phénoliques a été confirmé par modélisation et des simulations par le logiciel COMSOL multiphysics 5. Cette démarche est indispensable pour la compréhension des résultats obtenus expérimentalement.

Ainsi, la modélisation a concerné l'écoulement du gaz et le transfert de masse dans la colonne de pulvérisation. Deux modèles de géométries différentes ont été utilisés pour réaliser les simulations à savoir :

- l'écoulement du gaz plasmagène pour le calcul des champs de vitesse en résolvant une équation de continuité et trois équations de Navier-Stokes;
- le transport des espèces et des molécules polluantes entre les deux phases et leurs interactions (espèces et molécules polluantes).

Les résultats montrent qu'il n'y a pas une zone de recirculation axisymétrique derrière la gouttelette et que les lignes de courant forment juste un simple sillage. Dans ce cas là, il est

À $\text{Re} = 5.5$, le phénol est transporté par convection dans la périphérie de la gouttelette à partir du bas vers le pôle supérieur et vers le haut progressivement de l'intérieur par diffusion. Dans ce cas, le transport convectif a un ordre de grandeur supérieur à celui du transport diffusif.

En ce qui concerne le transfert de matière, les mécanismes cinétiques proposés ont été validés en ajustant le taux de dégradation obtenus par les expériences et ceux calculés par simulation.

Il est en ressort que les espèces gazeuses majoritairement produites dans la décharge sont les espèces azotées. L'efficacité du GAD-ST vis-à-vis des polluants est comme suit :

2-nitrophénol > catéchol > hydroquinone > résorcinol > phénol.

L'ordre de conversion obtenu s'explique par la nature et la réactivité des polluants avec les espèces réactives créées par la décharge. Cette différence de conversion des polluants nous a permis de confirmer les mécanismes suivants :

- Pour le 2-Nitrophénol, la désorption réactive est responsable de son élimination en grande partie.
- Pour le phénol et les autres produits le mécanisme se déroule en phase liquide en présence d'espèces à courte durée de vie comme le radical $^{\circ}\text{OH}$ et d'espèces à long durée de vie comme NO_x qui contribuent également à l'oxydation. Le peroxyinitrite peut réagir soit directement, soit, plus souvent, indirectement par le biais de réactions secondaires des radicaux $^{\circ}\text{OH}$ et $^{\circ}\text{NO}_2$, qui sont formés par la décomposition de peroxyinitrite.

En perspectives, nous projettons de développer les axes suivantes:

- Optimisation des paramètres géométrique et hydrodynamique du GAD-ST ;
- Utilisation du GAD-ST pour le contrôle et le traitement de la pollution à distance (remote treatment) ;
- Couplage du procédé avec un d'autres procédés conventionnels ;
- Extrapolation du GAD-ST à l'échelle industrielle.

ANNEXES

Annexe 1 : Dosage de nitrite [75]:

L'acide sulfanilique en milieu chlorhydrique, en présence d'ion ammonium et de phénol (réactif de ZAMBELLI), forme avec les ions nitrites un complexe coloré jaune dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en nitrites.

Mode opératoire

Le complexe coloré en jaune absorbe à la longueur d'onde 435 nm, alors l'intensité qui est proportionnelle à la concentration des nitrites peut être évaluée par une méthode spectrophotométrique. Nous réalisons alors une gamme étalon à partir d'une solution étalon de Nitrite à 0,0023 g L⁻¹.

Réactifs

- Ammoniaque pur.
- Réactifs de ZAMBELLI :
- Acide chlorhydrique (d = 1.19) 260 mL ;
- Acide sulfanilique 5 g ;
- Phénol cristallisé 7.5 g ;
- Chlorure d'ammonium 135 g ;
- Eau distillée 625 mL.

Introduire dans une fiole de 1 litre l'acide HCl, rajouter de l'eau distillée puis y dissoudre l'acide sulfanilique et le phénol en chauffant légèrement dans un bain marie. Après la dissolution complète, ajouter le chlorure d'ammonium et agiter jusqu'à la dissolution. Après refroidissement, compléter avec l'eau distillée.

- Solution mère étalon de NO₂⁻ à 0.23 g L⁻¹.
- Nitrites de sodium 0.345 g L⁻¹.
- Eau distillée 1000 mL
- Solution fille 0.0023 g L⁻¹.

Dans 6 fioles introduire les différentes solutions filles étalons.

Tableau 1: différentes solutions filles étalons des ions nitrites

N°	Témoin	1	2	3	4	5
Solution fille étalon (mL)	0	1	5	10	15	20
Eau distillée (mL)	50	49	45	40	35	30
Réactif Zambelli	2	2	2	2	2	2
10 min						
Ammoniaque pure (mL)	2	2	2	2	2	2

Mode opératoire

Prélever 50 mL d'échantillon à analyser, ajouter 2 mL de réactif de Zambelli puis laisser reposer 10 min ensuite introduire 2 mL d'ammoniaque pur. La courbe d'étalonnage obtenue est présentée par la figure 1.

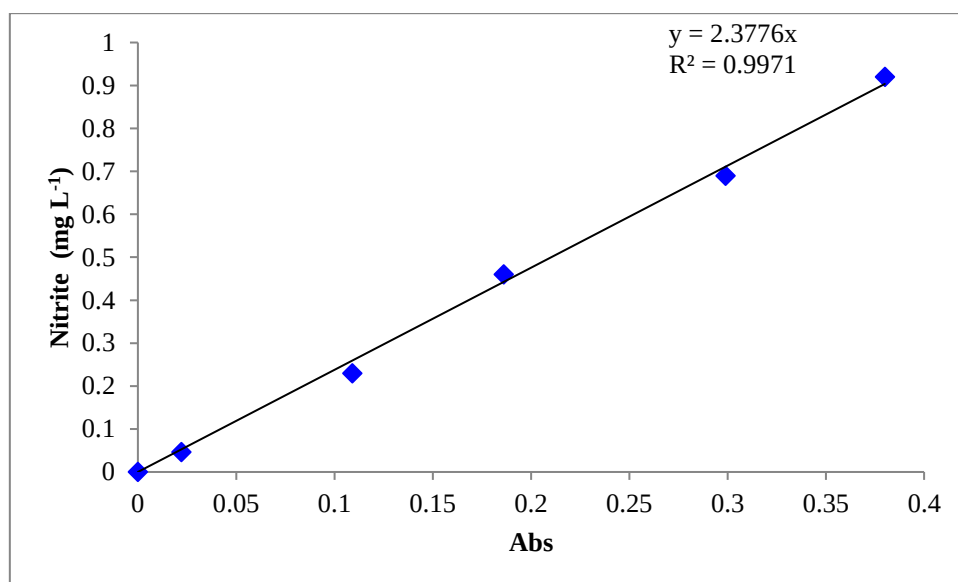


Figure 1: courbe d'étalonnage des ions nitrites

Annexe 2 : Dosage des nitrates- Méthode de salicylate de sodium[75]:

En présence du salicylate de sodium, les nitrates réagissent et donnent du paranitrosalicylate de sodium susceptible d'un dosage colorimétrique.

Réactifs

- Solution de salicylate à 0.5% à renouveler chaque 24 heures ;
- Acide sulfurique ($d=1.84$) ;
- Solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate de sodium et potassium ;
- Hydroxyde de sodium 400 g ;
- Tartrate de sodium et potassium 60 g ;
- Eau distillée 1000 mL ;
- Faire dissoudre les sels et laisser refroidir
- Solution mère étalon à 0.1 g L^{-1} ;
- Nitrate de potassium 0.722 g ;
- Eau distillée 1000 q.s ;
- Solution fille étalon à 0.005 g L^{-1} .

Dans 5 fioles, introduire les différentes solutions filles étalons,

Tableau 2: différentes solutions filles étalons des ions nitrates

N°	Témoin	1	2	3	4
Solution fille étalon (mL)	0	1	2	5	10
Eau distillée	10	9	8	5	0
Salicylates de Sodium	1	1	1	1	1

Évaporer à sec dans un bain marie porté à 75-80 °C, humidifier la matière sèche avec 2 mL d'acide sulfurique, laisser reposer pendant 10 min, puis ajouter 15 mL de l'eau distillée et 15 mL de la solution hydroxyde de sodium et de tartrate de sodium et potassium qui développe une coloration jaune. Effectuer la lecture à 415 nm.

Mode opératoire

Introduire 10 mL de l'échantillon à analyser, ajouter 1 mL de salicylate de sodium, puis poursuivre le même dosage que celui de la courbe d'étalonnage. Préparer un témoin avec 10 mL d'eau distillée. Pour une prise de 10 mL, la courbe d'étalonnage donne directement la teneur en azote nitrique exprimée en (mg L^{-1}), pour obtenir la concentration des nitrates, multipliés par 4.43.

La courbe d'étalonnage obtenue est montrée sur la figure 2.

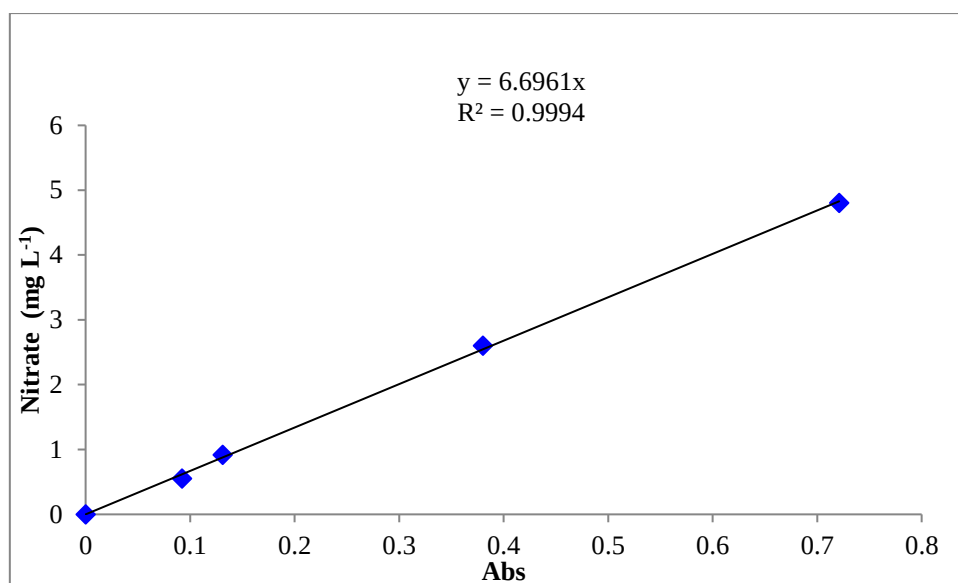


Figure 2: courbe d'étalonnage des ions Nitrates

Annexe 3: Analyse de phénol et de ses produits intermédiaires

Les échantillons de phénol et ses dérivés (hydroquinone, catéchol, résorcine, 2-nitrophénol, 2-nitrophénol et p-Benzoquinone) sont prélevés au cours du traitement GAD-ST et analysés par HPLC. La détermination des concentrations est basée sur l'aire des pics chromatographiques à l'aide des courbes d'étalonnage externe. La linéarité des courbes d'étalonnage dans l'intervalle de concentration étudiée était dans tous les cas supérieure à 99% (annexe 4).

Les conditions de détection chromatographique (composition de la phase mobile, temps de rétention, longueur d'onde, etc.) des différents polluants étudiés sont regroupées dans le tableau 3.

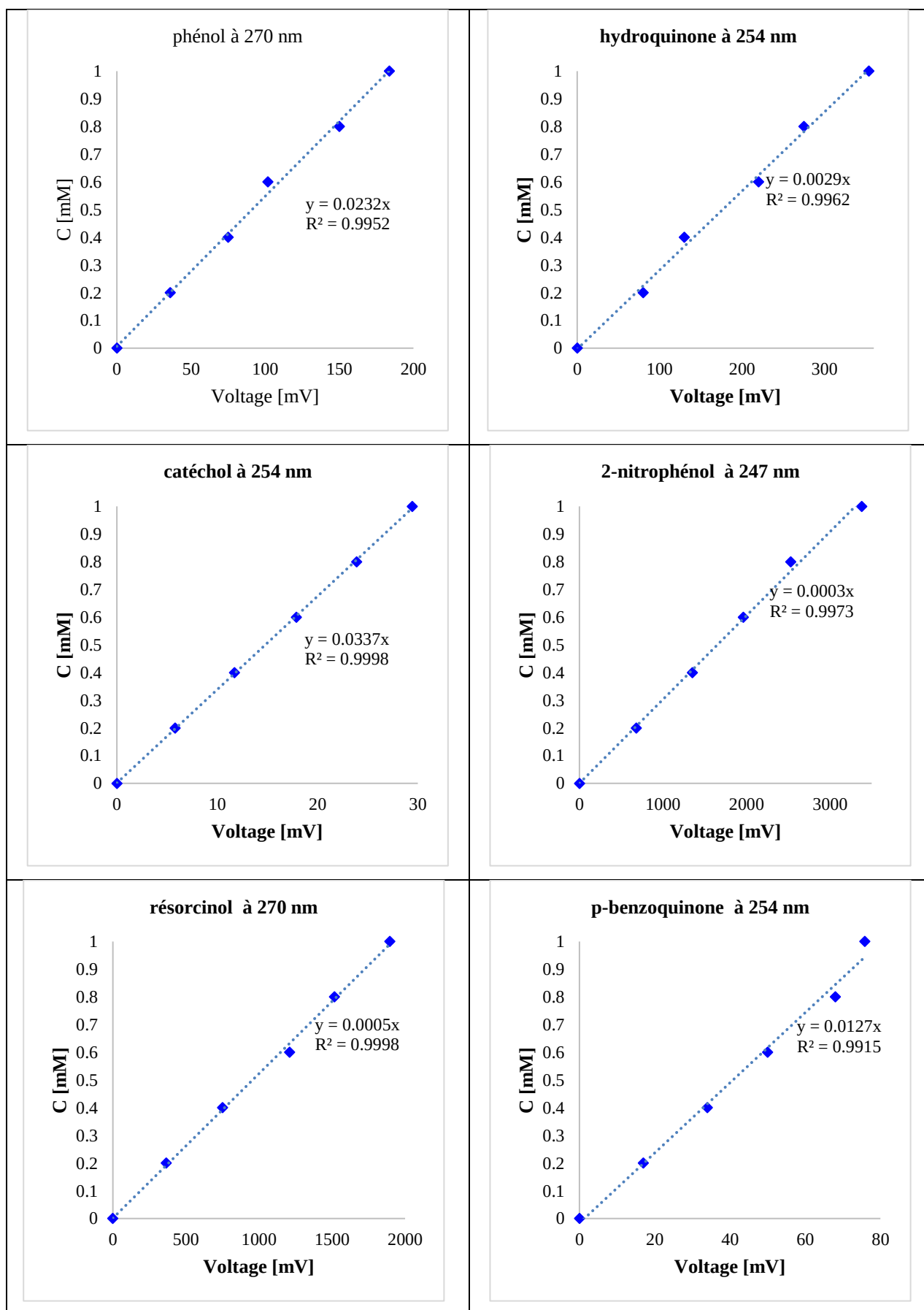
La détection a été faite à la longueur d'onde maximale d'absorption du composé étudié.

Tableau 3: paramètres d'analyse chromatographique du phénol et de ses dérivés

Polluant	Composition de la phase mobile		Débit (mL min ⁻¹)	λ (nm)	temps de rétention (min)
	phase aqueuse (%)	phase organique (%)			
phénol	60	40	1	270	6.34
hydroquinone	60	40	1	254	3.37
catéchol	60	40	1	254	4.20
résorcine	60	40	1	270	3.70
2-nitrophénol	60	40	1	247	12.0
4-nitrophénol	60	40	1	247	9.34
p-Benzoquinone	60	40	1	254	4.87

Les phases mobiles sont des mélanges d'acétonitrile/eau dans tout le cas.

Annexe 4 : Courbes étalonnage de phénol et de ses produits intermédiaires



Références Bibliographiques

1. Iya-Sou, D., et al., *Removal of model pollutants in aqueous solution by gliding arc discharge: determination of removal mechanisms. Part I: experimental study*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2013. **33**(1): p. 97-113.
2. Moreau, M., et al., *Lethal effect of the gliding arc discharges on Erwinia spp.* Journal of applied microbiology, 2005. **98**(5): p. 1039-1046.
3. Langmuir, I., *Electric discharges in gases at low pressures*. Journal of the Franklin Institute, 1932. **214**(3): p. 275-298.
4. Held, B., *Physique des plasmas froids*. 1994: Masson.
5. Hnatiuc, E., *Procédés électriques de mesure et de traitement des polluants*. 2002: Editions Tec & Doc.
6. DOUBLA, A., *Etude des propriétés acido-basiques et radicalaires en phase plasma: application à la réactivité chimique du monoxyde de carbone active par un plasma froid de type décharge couronne à la pression atmosphérique*. 1989, Paris 6.
7. Djakaou, I.-S., *Elimination de solutés organiques polluants d'effluents liquides par plasma non thermique: comparaison des processus mis en jeu à l'interface liquide-plasma dans les procédés Glidarc et DBD*. 2012, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
8. Vione, D., et al., *Phenol photonitration upon UV irradiation of nitrite in aqueous solution II: effects of pH and TiO₂*. Chemosphere, 2001. **45**(6): p. 903-910.
9. Depenyou, F.J., *Etude du plasma d'arc électrique glissant à pression atmosphérique dans l'air humide: Application à l'amélioration des propriétés anticorrosives d'un acier doux*. 2007, Rouen.
10. Von Engel, A., *Ionized gases*. 1997: American Inst. of Physics.
11. Badareu, E. and I. Popescu, *Gaz ionisés: décharges électriques dans les gaz*. 1965: Dunod.
12. Honda, T. and W. Brandt, *Mass spectrometric transient study of DC plasma etching of Si in NF₃ and NF₃/O₂ mixtures*. Journal of The Electrochemical Society, 1984. **131**(11): p. 2667-2670.
13. d'Agostino, R. and D.L. Flamm, *Plasma etching of Si and SiO₂ in SF₆-O₂ mixtures*. Journal of Applied Physics, 1981. **52**(1): p. 162-167.
14. Malik, M.A., *Water purification by plasmas: which reactors are most energy efficient?* Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2010. **30**(1): p. 21-31.
15. Schutze, A., et al., *The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources*. IEEE transactions on plasma science, 1998. **26**(6): p. 1685-1694.
16. Czernichowski, A., *Gliding arc: applications to engineering and environment control*. Pure and Applied Chemistry, 1994. **66**(6): p. 1301-1310.
17. Peyrous, R., *Simulation de l'évolution temporelle de diverses espèces gazeuses créées par l'impact d'une impulsion électronique dans de l'oxygène ou de l'air, sec ou humide*. 1986.

18. Fridman, A., in *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2008: Cambridge University Press. p. 978.
19. Fridman, A., et al., *Modèle physique de l'arc glissant*. Journal de Physique III, 1994. **4**(8): p. 1449-1465.
20. A.Doubla, *Propriétés oxydo-réductrice des plasmas non thermiques d'air humide : application à la dépollution des eaux et à la corrosion de matériaux métalliques*. 2002, Université de Rouen (France), : (France)
21. Meguernes, K., J. Chapelle, and A. Czernichowski. *Oxidization of CH₄ by CO₂ in an Electric Arc and in a Cold Discharge*. in *11th Int. Symp. on Plasma Chem*. 1993.
22. Larbre, J., *Décontamination de surface par un procédé plasma froid à pression atmosphérique*. 2006, Paris 11.
23. Eliasson, B. and U. Kogelschatz, *Modeling and applications of silent discharge plasmas*. IEEE Transactions on plasma science, 1991. **19**(2): p. 309-323.
24. Kim, H.H., et al., *Performance evaluation of discharge plasma process for gaseous pollutant removal*. Journal of electrostatics, 2002. **55**(1): p. 25-41.
25. Brisset, J.-L., et al., *Acidity control of plasma-chemical oxidation: applications to dye removal, urban waste abatement and microbial inactivation*. Plasma Sources Science and Technology, 2011. **20**(3): p. 034021.
26. Hoigné, J., *Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes*, in *Quality and Treatment of Drinking Water II*. 1998, Springer. p. 83-141.
27. Eliasson, B., M. Hirth, and U. Kogelschatz, *Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1987. **20**(11): p. 1421.
28. Malik, M.A., A. Ghaffar, and S.A. Malik, *Water purification by electrical discharges*. Plasma Sources Science and Technology, 2001. **10**(1): p. 82.
29. Sweeney, A.J. and Y. Liu, *Use of simulation to optimize NO_x abatement by absorption and selective catalytic reduction*. Industrial & engineering chemistry research, 2001. **40**(12): p. 2618-2627.
30. Atkinson, R., et al., *Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II—gas phase reactions of organic species*. Atmospheric chemistry and physics, 2006. **6**(11): p. 3625-4055.
31. Moussa, D., et al., *Interactions plasma/solution: quelques expériences simples et illustratives*. Bulletin de l'Union des physiciens, 1999(811): p. 223-236.
32. Brisset, J.-L., et al., *Chemical reactivity of discharges and temporal post-discharges in plasma treatment of aqueous media: examples of gliding discharge treated solutions*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. **47**(16): p. 5761-5781.
33. Ghezzer, M., et al., *New prototype for the treatment of falling film liquid effluents by gliding arc discharge part I: Application to the discoloration and degradation of anthraquinonic Acid Green 25*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2013. **72**: p. 42-50.
34. Abdelmalek, F., et al., *Gliding Arc Discharge (GAD) assisted catalytic degradation of bisphenol A in solution with ferrous ions*. Separation and Purification Technology, 2008. **63**(1): p. 30-37.

35. Yan, J., et al., *Degradation of phenol in aqueous solutions by gas-liquid gliding arc discharges*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2006. **26**(1): p. 31-41.
36. Burlica, R., et al., *Organic dye removal from aqueous solution by glidarc discharges*. Journal of Electrostatics, 2004. **62**(4): p. 309-321.
37. Tsagou Sobze, E.B., *Application de décharges électriques à pression atmosphériques dans l'air humide à la destruction de composés de haute toxicité et mise au point d'un dispositif de traitement pour des composés organiques volatils*. 2006, Rouen.
38. Leriche, M., *Développement d'un modèle de chimie multiphase couplé à un modèle de microphysique quasi-spectral: Application à un événement nuageux échantillonné au Puy de Dôme*. 2000, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.
39. Lewis, W. and W. Whitman, *Principles of gas absorption*. Industrial & Engineering Chemistry, 1924. **16**(12): p. 1215-1220.
40. Roustan, M., *Transferts gaz-liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux*. 2003.
41. Morvan, D., *Les opérations unitaires : Génie chimique –Procédés industriels –Cours et exercices corrigés*. 2009: ELLIPSES.
42. Charpentier, J.C., *Absorption avec réaction chimique* in *Techniques de l'Ingénieur*. 1997.
43. Danckwerts, P., *Significance of liquid-film coefficients in gas absorption*. Industrial & Engineering Chemistry, 1951. **43**(6): p. 1460-1467.
44. Moulin, J.-P., et al., *Cinétique du transfert de matière entre deux phases*. 2008: Ed. Techniques Ingénieur.
45. Basmadjian, D., *Mass transfer and separation processes: principles and applications*. 2007: CRC Press.
46. Moussa, D., et al., *Acidity control of the gliding arc treatments of aqueous solutions: application to pollutant abatement and biodecontamination*. The European Physical Journal Applied Physics, 2005. **29**(2): p. 189-199.
47. Benstaali, B., et al., *Plasma treatment of aqueous solutes: some chemical properties of a gliding arc in humid air*. The European Physical Journal Applied Physics, 1998. **4**(2): p. 171-179.
48. Benstaali, B., et al., *Density and rotational temperature measurements of the OH and NO radicals produced by a gliding arc in humid air*. Plasma chemistry and plasma processing, 2002. **22**(4): p. 553-571.
49. GUILLARD, C., *Etude cinétique de la dégradation d'un composé modèle, le phénol. Conception et caractérisation d'un réacteur photocatalytique pilote*, in CNRS, IRCVYON. Université Claude Bernard Lyon 1: 2 av. Albert Einstein-France.
50. France, L. *Buses de pulvérisation à cône plein* Available from: http://www.lechler.fr/produits_industrie.html.
51. Marouf-Khelifa, K., et al., *Reduction of nitrite by sulfamic acid and sodium azide from aqueous solutions treated by gliding arc discharge*. Separation and purification technology, 2006. **50**(3): p. 373-379.
52. Lelièvre, J., N. Dubreuil, and J.-L. Brisset, *Electrolysis processes in DC corona discharges in humid air*. Journal de Physique III, 1995. **5**(4): p. 447-457.

53. Gonzalez, M. and A. Braun, *VUV photolysis of aqueous solutions of nitrate and nitrite*. Research on chemical intermediates, 1995. **21**(8-9): p. 837-859.
54. Brisset, J., et al., *Chemical reactivity of the gaseous species in a plasma discharge in air: an acid-base study*. Applied Surface Science, 1989. **36**(1-4): p. 530-538.
55. Graves, D.B., *The emerging role of reactive oxygen and nitrogen species in redox biology and some implications for plasma applications to medicine and biology*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2012. **45**(26): p. 263001.
56. Ognier, S., et al., *Analysis of mechanisms at the plasma-liquid interface in a gas-liquid discharge reactor used for treatment of polluted water*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2009. **29**(4): p. 261-273.
57. Mack, J. and J.R. Bolton, *Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: a review*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1999. **128**(1): p. 1-13.
58. Dzenkel, J., J. Theurich, and D.W. Bahnemann, *Formation of nitroaromatic compounds in advanced oxidation processes: photolysis versus photocatalysis*. Environmental science & technology, 1999. **33**(2): p. 294-300.
59. Beckman, J.S., et al., *Apparent hydroxyl radical production by peroxynitrite: implications for endothelial injury from nitric oxide and superoxide*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1990. **87**(4): p. 1620-1624.
60. Pacher, P., J.S. Beckman, and L. Liaudet, *Nitric oxide and peroxynitrite in health and disease*. Physiological reviews, 2007. **87**(1): p. 315-424.
61. Larcy, A., V. Halloin, and A. Cockx, *Contribution à l'étude du transfert de matière dans des colonnes à bulles de grande taille*, Sciences Appliquées. 2005.
62. Wylock, C. and B. Haut, *Contribution à l'étude des transferts de matière gaz-liquide en présence de réactions chimiques*. 2009.
63. Dani, A., A. Cockx, and P. Guiraud, *Direct numerical simulation of mass transfer from spherical bubbles: the effect of interface contamination at low Reynolds numbers*. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2006. **4**(1).
64. Clift, R., J.R. Grace, and M.E. Weber, *Bubbles, drops, and particles*. 2005: Courier Corporation.
65. Paschedag, A., W. Piarah, and M. Kraume, *Sensitivity study for the mass transfer at a single droplet*. International journal of heat and mass transfer, 2005. **48**(16): p. 3402-3410.
66. Amokrane, H. and B. Caussade, *Gas absorption into a moving spheroidal water drop*. Journal of the Atmospheric Sciences, 1999. **56**(12): p. 1808-1829.
67. Guarrigues, J. *Initiation à la méthode des éléments finis*. 2006; Available from: <http://jgarrigues.perso.egim-mrs.fr/ef.htm>.
68. Szabo, B.A. and I. Babuška, *Finite element analysis*. 1991: John Wiley & Sons.
69. Multiphysics, C. and C.M.H.T. Module, *COMSOL Multiphysics User's Guide*. Version: COMSOL Multiphysics, 2014. **3**.
70. Bo, Z., et al., *Scale-up analysis and development of gliding arc discharge facility for volatile organic compounds decomposition*. Journal of hazardous materials, 2008. **155**(3): p. 494-501.

71. Richard, F., *Etude et caractérisation d'une décharge électrique glissante dans l'air à pression atmosphérique*. 1995.
72. Brisset, J.-L. and E. Hnatiuc, *Peroxynitrite: a re-examination of the chemical properties of non-thermal discharges burning in air over aqueous solutions*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2012. **32**(4): p. 655-674.
73. Lukes, P., et al., *Aqueous-phase chemistry and bactericidal effects from an air discharge plasma in contact with water: evidence for the formation of peroxynitrite through a pseudo-second-order post-discharge reaction of H₂O₂ and HNO₂*. Plasma Sources Science and Technology, 2014. **23**(1): p. 015019.
74. Norberg, S.A., et al., *Atmospheric pressure plasma jets interacting with liquid covered tissue: touching and not-touching the liquid*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2014. **47**(47): p. 475203.
75. Rodier, J., *L'analyse de l'Eau (7ème éd.)* Dunod. 1984, Paris.