

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE

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

Groupe de Recherche sur l'Energétique des Milieux Ionisés & Interfaces, Confinement,
Matériaux et Nanostructures

THÈSE présentée par :

Antoissi MOHAMED ALI

Soutenue le 13 Février 2024

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

Discipline/ Spécialité : Génie des procédés

Étude d'un procédé d'oxydation avancée couplé plasma non thermique/carbone activé fonctionnalisé pour le traitement d'herbicides dans l'eau

THÈSE dirigée par :

M. AUBRY Olivier
M. CAGNON Benoît

Maître de conférences (HDR), GREMI, Université d'Orléans
Maître de conférences (HDR), ICMN, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

M. DUTEN Xavier
M. GOETZ Vincent

Professeur des Universités, LSPM, Université Sorbonne Paris Nord
Directeur de Recherche, CNRS/ PROMES, Perpignan

JURY :

M. GOETZ Vincent
M. DUTEN Xavier
M. LAMONIER Jean-François
M. DUCLAUX Laurent
Mme OVIN ANIA Mari Concepcion
M. CAGNON Benoît
M. RABAT Hervé (Co-encadrant)
M. AUBRY Olivier

Directeur de Recherche, CNRS/PROMES, Perpignan
Professeur des Universités, LSPM, Université Sorbonne Paris Nord
Professeur des Universités, UCCS, Université de Lille
Professeur des Universités, LCME, Université Savoie Mont Blanc
Directrice de Recherche, CNRS/CEMHTI, Orléans, Présidente du Jury
Maître de conférences (HDR), ICMN, Université d'Orléans
Ingénieur de Recherche, CNRS /GREMI, Orléans
Maître de conférences (HDR), GREMI, Université d'Orléans

A ma mère Sabrata SOILIFI

A mon père Mohamed ALI BACAR

A ma femme Nasmata

A mon fils Anas

A toute ma famille

REMERCIEMENTS

Ce projet de thèse est le fruit d'une collaboration entre le laboratoire GREMI et le laboratoire ICMN. Au moment où s'achève cette expérience riche, tant sur le plan scientifique que sur le plan humain, je saisis cette occasion pour présenter mes sincères remerciements à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin dans ce travail de thèse.

Je tiens tout d'abord à remercier conjointement mes directeurs de thèse Mr Olivier AUBRY (laboratoire GREMI), maître de conférences (HDR) de l'université d'Orléans et Mr Benoît CAGNON (laboratoire ICMN), maître de conférences (HDR) de l'université d'Orléans de m'avoir donné l'opportunité de réaliser cette thèse. Je tiens à les remercier également pour leurs disponibilités, leurs compétences scientifiques ainsi que leurs critiques constructives qui m'ont aidé sur l'interprétation des résultats, la rédaction des différents documents scientifiques et les présentations orales durant les trois années de thèse.

Je tiens également à remercier avec ma profonde gratitude mon encadrant Mr Hervé RABAT, ingénieur de recherche au CNRS au sein du laboratoire GREMI pour sa disponibilité, ses nombreux conseils, ses compétences scientifiques, techniques et ses idées enrichissantes et constructives.

Je tiens à remercier, les directeurs et directrices des différentes structures qui m'ont accueilli dans les laboratoires de recherche GREMI (Anne-Lise THOMANN) et l'ICMN (Caroline ANDREAZZA et Christophe SINTUREL) de m'avoir permis d'intégrer leurs équipes de recherche et d'avoir mis à ma disposition les moyens matériels pour réaliser cette étude.

J'adresse mes remerciements à Madame Mari Concepcion OVIN ANIA (laboratoire CEMHTI), directrice de recherche au CNRS d'Orléans pour l'intérêt qu'elle a accordé à mon travail et pour avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse.

Je voudrais remercier Mr Xavier DUTEN, professeur des universités au laboratoire LSPM de Paris et Mr Vincent GOETZ, directeur de recherche, CNRS au laboratoire PROMES de Perpignan pour l'honneur qu'ils m'ont témoigné en acceptant la lourde tâche de rapporteur et l'intérêt qu'ils ont témoigné pour mon travail de recherche.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Mr Jean-François LAMONIER, professeur des universités au laboratoire UCCS à Lille et Mr Laurent DUCLAUX, professeur des universités au laboratoire LCME à l'université Savoie Mont Blanc d'avoir accepté d'examiner mon travail et l'honneur qu'ils m'ont réservé en participant à mon jury de thèse.

Je tiens remercier, au sein de l'ICMN, Jimmy NICOLLE, maître de conférences de l'université d'Orléans de m'avoir aidé pour les analyses de mes carbones activés par XPS, Fabienne WARMONT, ingénieure d'étude pour son aide dans l'exploitation des images des matériaux carbonés par MET, Marjorie ROULET, assistante ingénieure de m'avoir aidé pour les analyses par ATG et Fatou CONDE pour son aide permanent sur les techniques analytiques et sa disponibilité pour le fonctionnement des appareillages.

Je remercie aussi tous mes collègues du GREMI et de l'ICMN pour leurs soutiens : Sibel, Noussaiba, Soumya, Ayoub, Wael, Taleb, Céline, Fatokhoma, Ariane, Aude, Yves. Nombreux sont ceux qui ont fait le déplacement pour ma soutenance. Un grand merci !

Je remercie de façon très particulière mon ami Paixan SAMBA qui m'a énormément aidé durant les trois années de thèse sur le plan scientifique (formation sur les méthodes de caractérisation IRTF, ASAP...) et sur le plan humain.

Je remercie également mon grand ami Soilahoudine ISMAEL et sa femme de m'avoir soutenu dès le début de ma recherche d'offre de thèse jusqu'à ma soutenance. Au passage merci à toi Omar, tu étais fœtus quand je passais l'entretien de cette thèse (ton père montait ton lit pendant que je passais l'entretien) pour décrocher cette offre de thèse et tu es venu me soutenir lors de ma présentation.

Un grand merci à ma femme Nasmata qui m'a énormément soutenu sur la réalisation de ce projet. Malgré les douleurs de la grossesse, elle m'a donné beaucoup de forces dans la période difficile de rédaction de ce manuscrit.

Je remercie mon fils Anas qui m'a soutenu à sa manière depuis le ventre de sa maman et cela a permis à papa de rédiger son manuscrit de thèse dans le calme et de dormir un peu.

Mes remerciements vont également à ma famille : je n'aurai jamais pu avancer sans votre soutien ; merci à toi maman et papa, tous les tontons et tantes, frères, sœurs, cousins et cousines, aux membres des deux laboratoires et à toutes les personnes qui m'ont témoigné de leur sympathie au cours de ces années de thèse.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	I
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	VIII
LISTE DES FIGURES	IX
LISTE DES TABLEAUX.....	XVII
INTRODUCTION GENERALE.....	1
Chapitre I : Étude bibliographique	11
Introduction.....	13
I.1- Les herbicides	14
I.1.1- Règlementation et présence des herbicides dans l'eau.....	15
I.1.2- Devenir des herbicides et sources de contamination	18
I.1.3- Toxicités des herbicides.....	20
I.1.4- Herbicides et métabolite étudiés dans ce travail.....	21
I.1.4.1- Acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D).....	21
I.1.4.2- Glyphosate.....	22
I.1.4.3- Acide aminométhylphosphonique (AMPA).....	25
I.2- Procédés de traitements des eaux contaminées par les herbicides.....	28
I.2.1- Procédés conventionnels.....	28
I.2.2- Procédés d'Oxydation Avancée	32
I.2.2.1- Procédé d'ozonation.....	33
I.2.2.2- Photolyse de H_2O_2 (H_2O_2 /UV).....	36
I.2.2.3- Procédé Fenton	37
I.2.2.4- Procédés électrochimiques.....	41
I.2.2.5- Procédés plasmas	43
I.3- Plasmas pour le traitement des effluents liquides.....	54
I.3.1- Généralités sur les plasmas	54
I.3.2- Classification thermodynamique des plasmas.....	54
I.3.2.1- Plasma thermique.....	56

I.3.2.2- Plasmas Non Thermiques (PNT).....	56
I.3.2.2.1- Amorçage d'un plasma DBD et formation des streamers.....	59
I.3.2.2.2- Mécanismes des plasmas dans une phase gazeuse au-dessus du liquide.....	61
I.3.2.2.3- Paramètres influençant le plasma non thermique pour le traitement de l'eau	66
I.4- Carbones activés et adsorption	69
I.4.1- Carbones activés.....	69
I.4.1.1- Elaboration des carbones activés	70
I.4.1.2- Propriétés des carbones activés.....	71
I.4.1.2.1- Propriétés texturales.....	71
I.4.1.2.2- Propriétés chimiques.....	75
I.4.2- Adsorption	76
I.4.2.1- Cinétique d'adsorption.....	77
I.4.2.2- Modélisation de la cinétique.....	78
I.4.2.3- Isotherme d'adsorption	80
I.4.2.4- Modélisation des isothermes d'adsorption	82
Conclusion du chapitre I.....	84
Références bibliographiques du chapitre I	86
Chapitre II : Dispositifs expérimentaux et d'analyses	99
Introduction.....	101
II.1- Moyens de caractérisation et Fonctionnalisation des CA.....	101
II.1.1- Propriétés texturales des carbones activés.....	102
II.1.2- Propriétés chimiques des carbones activés.....	103
II.1.2.1- Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	103
II.1.2.2- Spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS).....	105
II.1.2.3- Microscopie Electronique à Transmission (MET) et EDX (Energy Dispersive X-ray analysis).....	108
II.1.2.4.-Analyses thermogravimétriques (ATG)	109
II.1.3- Imprégnation de fer sur les carbones activés	111

II.2- Dispositifs expérimentaux d'adsorption, de traitement par PNT et PNT/CA.....	112
II.2.1- Dispositif utilisé pour l'adsorption	112
II.2.2- Dispositif expérimental utilisé pour le traitement par PNT seul et par couplage PNT/CA	113
II.2.2.1- Configuration du réacteur plasma non thermique	113
II.2.2.2- Alimentation Haute-Tension et mesures électriques	115
II.3- Analyses physico-chimiques des solutions	120
II.3.2- Analyse de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) en solution	120
II.3.2.1- Spectroscopie UV-visible.....	120
II.3.2.2- Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)	122
II.3.3- Analyses du glyphosate et de l'AMPA par LC-MS	126
II.3.4- Détermination du carbone organique total (COT).....	130
II.3.5- Détermination de la conductivité et du pH.....	131
II.3.6- Analyses des espèces produites (nitrates, nitrites et peroxyde d'hydrogène)	132
II.3.7- Évaluation de l'efficacité du procédé de traitement	133
Conclusion du chapitre II	135
Références bibliographiques du chapitre II.....	137
Annexe chapitre II : Les réactifs utilisés et leurs références.....	139
Chapitre III : Mise en œuvre d'un procédé d'oxydation avancée pour la dégradation du 2,4-D...	141
Introduction.....	143
III.1- Propriétés des carbones activés	144
III.1.2- Analyses des carbones activés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier(XPS)	150
III.1.3- Analyses des carbones activés par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS).	153
III.2- Adsorption du 2,4-D par carbones activés	166
III.2.1-Cinétique d'adsorption du 2,4-D par CA	166
III.2.2 Isotherme d'adsorption du 2,4-D par CA	175
III.2.2.1-Isothermes d'adsorption de 2,4-D sur les carbones activés commerciaux.....	176

III.2.2.2-Isothermes d'adsorption de 2,4-D sur les carbones greffés de fer.....	179
III. 3- Traitement de 2,4-D par PNT seul et couplage PNT / CA.....	182
III.3.1- Traitement du 2,4-D par plasma non thermique (PNT) seul.....	182
III.3.1.1- Conversion du 2,4-D par PNT seul.....	182
III.3.1.2- Minéralisation du 2,4-D.....	186
III.3.1.3-Mesure des nitrates, nitrites et peroxyde d'hydrogène.....	187
III.3.1.4- pH et conductivité des solutions de 2,4-D traitées par PNT seul.....	189
III.3.2- Traitement du 2,4-D par couplage PNT /CA.....	191
III.3.2.1- Effet synergique et performance des carbones activés au sein du procédé PNT.....	192
III.3.2.3- Reproductibilité du traitement du 2,4-D par PNT/L27-Fe et répartition des CA dans le réacteur DBD	205
III.3.2.5-Effet du ratio m_{CA}/V sur l'efficacité du procédé PNT/L27-Fe.....	213
III.3.3- Suivi de 2,4-D et ses produits de dégradation dans les solutions traitées	226
III.3.4-Traitement en discontinu du 2,4-D par PNT/L27-Fe.....	231
III.3.5.-Réutilisation des carbones activés	232
Conclusion du chapitre III.....	233
Références bibliographiques du chapitre III	237
Chapitre IV : Traitement du Glyphosate et de son principal métabolite AMPA par PNT/CA	243
Introduction.....	245
IV.1- Cinétique d'adsorption du glyphosate et de l'AMPA sur le L27 et le L27-Fe	246
IV.1.1- Cinétique d'adsorption du glyphosate sur le L27 et le L27-Fe	247
V.1.2- Cinétique d'adsorption de l'acide aminométhylphosphonique (AMPA) par le L27 et le L27-Fe.....	249
IV.2- Traitement du glyphosate et de l'AMPA par couplage PNT/CA dans l'eau ultra pure	250
IV.2.2- Cinétique de dégradation du glyphosate par PNT seul et par couplage PNT/L27-Fe.....	254
IV.2.3- Effet de la concentration initiale sur la dégradation de glyphosate par PNT/L27-Fe.....	267
IV.2.4- Effet de la puissance sur le traitement du glyphosate par PNT/L27-Fe	271
IV.2.5- Comparaison de traitement de glyphosate et d'AMPA par PNT et PNT/L27-Fe	276

IV.2.5.1- Comparaison du traitement du glyphosate et de l'AMPA par PNT seul dans une solution monosolulée.....	276
IV.2.5.2- Comparaison du traitement du glyphosate et de l'AMPA par le procédé PNT/L27-Fe dans une solution monosolulée.....	278
IV.2.6- Traitement de solutions bisolutes (glyphosate et AMPA) dans de l'eau ultra pure.....	286
IV.3- Traitement d'un mélange de glyphosate et d'AMPA par PNT et PNT/ L27-Fe dans des matrices naturelles	292
IV.3.1- Traitement d'un mélange de glyphosate et d'AMPA par PNT dans des matrices naturelles	294
IV.3.2- Traitement d'un mélange de glyphosate et d'AMPA par PNT/ L27-Fe dans des matrices naturelles.....	296
IV.4- Traitement en discontinu du glyphosate et de l'AMPA dans une matrice naturelle.....	306
IV.5- Etude de l'utilisation cyclique d'un même CA pour le traitement de 4 solutions bisolutes glyphosate/AMPA renouvelées	308
Conclusion du chapitre IV	310
Annexes du chapitre IV : Effet d'un CA greffé de manganèse (L27-Mn) sur l'efficacité du procédé couplé PNT/CA	316
CONCLUSION GENERALE	319

LISTE DES ABRÉVIATIONS

2,4-D	Acide 2,4-dichlorophénoxyacétique
AMPA	Acide aminométhylphosphonique
ATG	Analyses thermogravimétriques
BET	Brunauer, Emmett et Teller
CA	Carbone Activé
CA-Fe	Carbone activé greffé du fer
CA-Mn	Carbone activé greffé de manganèse
CAG	Carbone Activé Granulaire
CI	Carbone Inorganique
COT	Carbone Organique Total
CT	Carbone Total
DAD	Diode Array Detector
DBD	Décharge à Barrière Diélectrique
DBO	Demande Biochimique en Oxygène
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DTG	Dérivé d'analyses thermogravimétriques
EDX	Energy Dispersive X-ray analysis
ESI	ElectroSpray Ionization (ionisation par électronébuliseur)
FV	Fibre de Verre
HT	Haute-Tension
IRTF	Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier
MET	Microscopie Electronique à Transmission
LC-MS	Chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse
RE	Rendement Energétique
PNT	Plasma Non Thermique
POA	Procédé d'Oxydation Avancée
Q _{gaz}	Débit du gaz
Q _{liq}	Débit du liquide
UV	Ultra-violet
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy

LISTE DES FIGURES

<i>Figure I-1 : Pourcentages de quantification des pesticides et des principaux métabolites (Service des données et études statistiques, SDES).</i>	17
<i>Figure I-2: Devenir des herbicides après application (Andreu & Picó, 2004).</i>	18
<i>Figure I-3: Structure de la molécule de 2,4-D.</i>	21
<i>Figure I-4: Structure chimique du glyphosate.</i>	23
<i>Figure I-5: Diagramme de prédominance du glyphosate et ses constantes d'acidité (Sprinkle et al., 1975).</i>	24
<i>Figure I-6 : Structure chimique de l'acide aminométhylphosphonique (AMPA).</i>	26
<i>Figure I-7 : Voies de dégradations de glyphosate selon a) Roberts et al., 2007 et b) selon Zhan et al., 2018).</i>	26
<i>Figure I-8: Diagramme de prédominance de l'AMPA et ses constantes d'acidité (Chen et al., 2009).</i>	27
<i>Figure I-9: Configuration expérimentale typique pour produire un plasma dans un liquide (Bruggeman & Leys, 2009).</i>	43
<i>Figure I-10 : Configuration typique pour produire un plasma dans un système multiphasique a) bulles de gaz dans un liquide (Bruggeman & Leys, 2009) et b) spray de liquide dans un gaz (Vanraes et al., 2016).</i>	44
<i>Figure I-11 : Exemple de configuration expérimentale typique pour produire des plasmas en phase gazeuse au-dessus d'un liquide (Bruggeman & Leys, 2009).</i>	45
<i>Figure I-12 : Evolution de la température (T_e) et de la température des espèces lourdes (T_g) en fonction de la pression dans une décharge à courant constant (Schutze et al., 1998).</i>	55
<i>Figure I-13: Configurations de sources de plasma à décharge à barrière diélectrique (DBD) à plaques parallèles :(a), (b), (c) à plaques parallèles et (d),(e), (f) cylindriques (Roth, 2001).</i>	58
<i>Figure I-14 : Courbe de Paschen (Y. P. Raizer, 1991).</i>	59
<i>Figure I-15: Mécanisme de formation d'un streamer a) formation des électrons secondaires et b) accélération des électrons secondaires (Allegraud, 2008).</i>	60
<i>Figure I-16 : Streamers positif (a) et streamers négatifs (b) (Raizer, 1991).</i>	61
<i>Figure I-17 : Diagramme schématique des principaux mécanismes pour un plasma argon/air humide au-dessus de l'eau (Samukawa et al., 2012).</i>	62
<i>Figure I-18: Les différentes formes des carbones activés : (a) CA en poudre, (b) CA en bâtonnet et (c) CA en grain.</i>	70

<i>Figure I-19: Structure des pores d'un carbone activé (Manocha, 2003).</i>	72
<i>Figure I-20 : Fonctions acides et basiques d'un carbone activé (Rodríguez-Reinoso et Molina-Sabio, 1998; Shafeeyan et al., 2010).</i>	76
<i>Figure I-21: Classification des isothermes en phase liquide (Giles et al., 1974).</i>	81
 <i>Figure II-1 : Schéma du principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.</i>	 104
<i>Figure II-2 : Schéma du de principe Spectroscopie de Photoélectrons à rayons X (Fadloun, 2019).</i>	107
<i>Figure II-3 : a) Spectre XPS du L27 et b) Déconvolution du Spectre XPS haute résolution du pic C1s.</i>	107
<i>Figure II-4 : Exemple a) d'une image et b) d'un spectre d'EDX couplé au MET (L27-Fe).</i>	109
<i>Figure II-5 : a) Perte de masse et b) DTG du carbone activé L27 avant et après adsorption du 2,4-D à différents temps de traitement.</i>	110
<i>Figure II-6 : Méthode de greffage du fer sur carbone activé.</i>	112
<i>Figure II- 7 : a) image et b) schéma du montage expérimental de l'adsorption.</i>	113
<i>Figure II- 8 : a) Photographie et b) Schéma du réacteur multi-pointes-plan utilisé au cours de ce travail (21 pointes).</i>	115
<i>Figure II-9 : Signaux des tensions, 700 Hz, $U_{HT} = \pm 6,8$ kV, Capacité = 370 nF et $P = 1$ W.</i>	117
<i>Figure II-10 : Schéma du circuit électrique équivalent du montage expérimental pour la mesure de la puissance par la méthode de Lissajous.</i>	118
<i>Figure II-11 : Exemple de la courbe de Lissajous dans le cadre de notre couplage PNT/CA ([2,4-D]=100 ppm, $U_{HT} = \pm 6,8$ kV, $f = 700$ Hz, débit air = 100 sccm).</i>	119
<i>Figure II-12 : Spectre d'adsorption du 2,4-D ([2,4-D]= 100 mg.L⁻¹).</i>	121
<i>Figure II-13 : Droite d'étalonnage du 2,4-D par Spectroscopie UV-visible.</i>	122
<i>Figure II-14 : Schéma simplifié explicatif de la chaîne chromatographique liquide.</i>	123
<i>Figure II-15 : Droite d'étalonnage du 2,4-D par HPLC.</i>	125
<i>Figure II-16 : Chromatogramme HPLC du 2,4-D ([2,4-D]₀= 100 mg.L⁻¹).</i>	125
<i>Figure II-17 : Schéma simplifié d'un chromatographe couplé à un spectre de masse (Arpino, 2009).</i>	128
<i>Figure II-18 : Droite d'étalonnage du a) glyphosate et b) AMPA par LC-MS.</i>	129
<i>Figure II-19 : Chromatogramme d'une solution de glyphosate/AMPA ($C_0 = 3$ mg.L⁻¹ pour chaque molécule).</i>	130

<i>Figure III-1 : Isothermes à l'azote à 77 K des carbones activés commerciaux fournis par Jacobi Carbons.</i>	<i>145</i>
<i>Figure III-2 : Distribution de la taille de pores par la méthode DFT des carbones activés commerciaux.</i>	<i>147</i>
<i>Figure III-3 : Isothermes à l'azote à 77 K des carbones activés avant et après greffage pour le a) L27 et le b) AS5000.</i>	<i>148</i>
<i>Figure III-4 : Distribution en taille de pores par la méthode DFT des carbones activés a) L27 et b) AS5000 avant et après greffage.</i>	<i>149</i>
<i>Figure III-5: Spectres IRTF des cinq carbones activés commerciaux étudiés (BCC, AS5000, AM80, S35-S5 et L27).</i>	<i>151</i>
<i>Figure III-6 : IRTF de L27 brut et après greffage L27-Fe.</i>	<i>152</i>
<i>Figure III-7 : Spectre XPS du carbone activé L27.</i>	<i>154</i>
<i>Figure III-8: Déconvolution à partir du spectre XPS haute résolution du L27 brut pour les pics a) O1s et b) C1s.</i>	<i>154</i>
<i>Figure III- 9 : Déconvolution des spectres haute résolution du pic a) du fer du CA L27-Fe et b) du cuivre du CA AM80 par XPS.</i>	<i>155</i>
<i>Figure III-10 : Déconvolution de pics dans les spectres XPS haute résolution du carbone activé L27-Fe et avant et après traitement thermique.</i>	<i>158</i>
<i>Figure III-11 : Images MET des carbones activés L27, AS5000 : a) et b) bruts, c) et d) greffés avant TT, e) et f) greffés après TT et g) exemple d'un spectre EDX du L27-Fe avant TT. ..</i>	<i>162</i>
<i>Figure III-12 : a) perte de masse et b) dérivée de la perte de masse de L27 brut, après greffage avant TT et après TT.</i>	<i>165</i>
<i>Figure III-13 : Cinétique d'adsorption du 2,4-D sur les CA commerciaux utilisés a) L27(□), AS5000 (□), et b) BCC (■), AM80(□) et S35-S5(□) (25 °C, 400 tr.min⁻¹ et [2,4-D] = 100 mg.L⁻¹).</i>	<i>167</i>
<i>Figure III-14 : Modélisation cinétique du 2,4-D des CA commerciaux par le modèle de pseudo-second ordre.</i>	<i>169</i>
<i>Figure III-15 : Cinétiques d'adsorption du 2,4-D sur les CA L27, L27-Fe, AS5000 et AS5000-Fe, points expérimentaux et modèle de pseudo-second ordre (25 °C, 400 tr.min⁻¹ et [2,4-D] = 100 mg.L⁻¹).</i>	<i>170</i>
<i>Figure III-16 : Cinétiques d'adsorption de 2,4-D sur le CA AS5000 à 15, 25 ,40 et 55 °C et leurs modèles de pseudo-second ordre (400 tr.min⁻¹ et [2,4-D] = 100 mg.L⁻¹).</i>	<i>172</i>
<i>Figure III-17 : Effet de la matrice d'eau sur la cinétique d'adsorption du 2,4-D par le L27 à 25 °C et leurs modèles de pseudo-second ordre (400 tr.min⁻¹ et [2,4-D]= 100 mg.L⁻¹).</i>	<i>174</i>

<i>Figure III-18 : Isothermes d'adsorption de 2,4-D (L27, AS5000, S35-S5, BCC et AM80) (Eau ultra pure, 400 tr.min⁻¹, 25 °C).</i>	176
<i>Figure III-19 : Isothermes expérimentales (points) des CA BCC, AS5000, S35-S5, AM80 et L27 et les isothermes tracées à partir des modélisations de Freundlich (bleu) et de Langmuir (rouge) (Eau ultra pure, [2,4-D]= 40 à 280 mg.L⁻¹, 400 tr.min⁻¹, 25 °C).</i>	178
<i>Figure III-20 : Isothermes d'adsorption du 2,4-D sur a) (AS5000 et AS5000-Fe) et b) (L27 et L27-Fe) (Eau ultra pure, [2,4-D] = 40 à 280 mg.L⁻¹, 400 tr.min⁻¹, 25 °C.</i>	179
<i>Figure III-21 : Isothermes expérimentales, Freundlich et Langmuir des carbones activés greffés avec du fer (Eau ultra pure, [2,4-D]= 40 à 280 mg.L⁻¹, 400 tr.min⁻¹, 25 °C).</i>	181
<i>Figure III-22 : (a) Taux de conversion du 2,4-D, b) modèle de cinétique de dégradation du 2,4-D de pseudo-premier ordre et (c) rendement énergétique en fonction de temps de traitement ([2,4-D]₀= 50 et 100 ppm, P = 1 W, V= 40 mL, d_{électrode-liquide} = 5 mm, Q_{air} = 100 sccm).</i>	183
<i>Figure III-23 : Concentration en carbone organique total en fonction du temps de traitement par PNT seul ([2,4-D]₀= 50 et 100 ppm, P = 1 W, V= 40 mL, d_{électrode-liquide} = 5 mm, Q_{air} = 100 sccm).</i>	186
<i>Figure III-24 : Concentration du peroxyde d'hydrogène en fonction du temps de traitement par PNT seul ([2,4-D]₀= 50 et 100 ppm dans de l'eau ultrapure, P = 1 W, V= 40 mL, d_{électrode-liquide} = 5 mm, Q_{air} = 100 sccm).</i>	188
<i>Figure III- 25: a) Concentration de nitrates et b) de nitrites en fonction du temps de traitement par PNT seul ([2,4-D]₀= 100 ppm, P = 1 W, V= 40 mL, d_{électrode-liquide} = 5 mm, Q_{air} = 100 sccm).</i>	189
<i>Figure III-26: a) pH et b) conductivité en fonction du temps de traitement du 2,4-D par PNT seul ([2,4-D]₀= 50 et 100 ppm, P = 1 W, V= 40 mL, d_{électrode-liquide} = 5 mm, Q_{air} = 100 sccm).</i>	190
<i>Figure III-27: Taux d'abattement du 2,4-D par PNT seul, adsorption seule, par la somme des deux procédés seuls et par PNT/CA pour les CA L27 et AS5000 ([2,4-D]₀= 100 ppm, P = 1 W, V= 40 mL, m_{CA}= 10 mg, m_{CA}/V= 0,25, d_{électrode-liquide} = 5 mm, Q_{air} = 100 sccm, t = 20 minutes).</i>	193
<i>Figure III-28: Taux d'abattement du 2,4-D par PNT seul, adsorption seule, par la somme des deux procédés seuls et par PNT/CA-Fe pour les CA L27-Fe et AS5000-Fe ([2,4-D]₀= 100 ppm, P = 1 W, V= 40 mL, m_{CA}= 10 mg, m_{CA}/V= 0,25, d_{électrode-liquide} = 5 mm, Q_{air} = 100 sccm, t = 20 minutes).</i>	195
<i>Figure III-29: Taux d'abattement du 2,4-D par PNT seul, adsorption seule, par la somme des deux procédés seuls et par PNT/CA pour les CA BCC, AM80 et S35-S5 ([2,4-D]₀= 100 ppm,</i>	

$P = 1\text{ W}$, $V = 40\text{ mL}$, $m_{CA} = 10\text{ mg}$, $m_{CA}/V = 0,25$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5\text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100\text{ sccm}$, $t = 20\text{ minutes}$).....	197
Figure III-30: Taux d'abattement du 2,4-D en fonction des procédés : PNT seul, CA seul, PNT seul + CA seul et PNT/CA pour les différents CA étudiés ($[2,4-D]_0 = 100\text{ ppm}$, $V = 40\text{ mL}$, $m_{CA} = 10\text{ mg}$, $m_{CA}/V = 0,25$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5\text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100\text{ sccm}$, $P = 1\text{ W}$, $t = 20\text{ minutes}$).	199
Figure III-31 : a) taux d'abattement, b) rendement énergétique et c) en concentration en COT en fonction du temps de traitement pour le PNT seul et le PNT/CA ($[2,4-D]_0 = 100\text{ ppm}$, $V = 40\text{ mL}$, $m_{CA} = 10\text{ mg}$, $m_{CA}/V = 0,25$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5\text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100\text{ sccm}$, $P = 1\text{ W}$).	203
Figure III-32: Taux d'abattement et b) concentration en COT pour les 3 mêmes expériences de PNT/L27-Fe ($[2,4-D]_0 = 100\text{ ppm}$, $[COT]_0 = 42,7\text{ mg.L}^{-1}$, $V = 40\text{ mL}$, $m_{CA} = 10\text{ mg}$, $m_{CA}/V = 0,25$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5\text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100\text{ sccm}$, $P = 1\text{ W}$, $t = 20\text{ minutes}$).	206
Figure III-33: Images du mélange L27-Fe-solution dans le réacteur DBD a) avant traitement, b) après PNT/L27-Fe et c) le L27 brut-solution après un traitement PNT/L27($V = 40\text{ mL}$, $m_{CA} = 10\text{ mg}$, $m_{CA}/V = 0,25$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5\text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100\text{ sccm}$, $P = 1\text{ W}$, $t = 60\text{ minutes}$). ...	207
Figure III-34: Chromatogrammes des solutions de 2,4-D après traitement par PNT/L27-Fe pour les expériences 1, 2 et 3 ($P = 1\text{ W}$, $V = 40\text{ mL}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5\text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100\text{ sccm}$).	210
Figure III-35: Analyses thermogravimétriques a) du 2,4-D pur et b) du L27 après 60, 180 et 240 minutes d'adsorption du 2,4-D.	211
Figure III-36: DTG des CA L27-Fe : brut et après les expériences 1 (90 min, $m_{CA}/V = 0,25$, $[2,4-D] = 100\text{ ppm}$), 2 (90 min, $m_{CA}/V = 0,5$, $[2,4-D] = 100\text{ ppm}$) et 3 (120 min, $m_{CA}/V = 0,5$, $[2,4-D] = 50\text{ ppm}$).	212
Figure III-37: Taux d'abattement du 2,4-D en fonction du temps pour différentes valeurs de ratio m_{CA}/V pour a) une concentration initiale de 2,4 D de 50 ppm et b) une concentration de 100 ppm ($[2,4-D] = 50$ et 100 ppm , $P = 1\text{ W}$, $V = 40\text{ mL}$, L27-Fe, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5\text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100\text{ sccm}$).	213
Figure III-38: Cinétique de pseudo-premier ordre de la dégradation du 2,4-D par PNT seul, PNT/L27-Fe pour un ratio de $0,25\text{ mg.mL}^{-1}$ et de $0,5\text{ mg.mL}^{-1}$, ($[2,4-D] = 100\text{ ppm}$, $P = 1\text{ W}$, $V = 40\text{ mL}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5\text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100\text{ sccm}$).	215
Figure III-39: Le rendement énergétique en fonction du temps a) pour une concentration de 50 ppm et b) pour une concentration de 100 ppm ($[2,4-D] = 50$ et 100 ppm , $P = 1\text{ W}$, $V = 40\text{ mL}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5\text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100\text{ sccm}$).	216
Figure III-40: COT après traitement plasma, après adsorption et après couplage PNT/L27-Fe a) d'une solution de 50 ppm avec un ratio m_{CA}/V de 0,25 b) d'une solution de 50 ppm avec un	

ratio de 0,5 c) d'une solution de 50 ppm avec un ratio de 0,75 d) d'une solution de 100 ppm avec un ratio de 0,25 et e) une solution de 100 ppm avec un ratio de 0,5 ($P = 1\text{ W}$, $V = 40\text{ mL}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5\text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100\text{ sccm}$).	219
Figure III-41 : Taux de minéralisation du 2,4-D en fonction du temps de traitement PNT-L27-Fe pour une solution de concentration a) 50 ppm et b) 100 ppm ($P = 1\text{ W}$, $V = 40\text{ mL}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5\text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100\text{ sccm}$).	220
Figure III-42: Concentration du H_2O_2 dans la solution en fonction du temps lors du traitement de 2,4-D par PNT/L27-Fe a) 50 ppm et b) 100 ppm ($[2,4\text{-D}]_0 = 50$ et 100 ppm , $P = 1\text{ W}$, $V = 40\text{ mL}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5\text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100\text{ sccm}$).	222
Figure III-43 : pH (a et b) et conductivité (c et d) en fonction du temps lors du traitement d'une solution de 2,4-D par L27-Fe seul, PNT seul et PNT/L27-Fe ($[2,4\text{-D}]_0 = 100\text{ ppm}$, $P = 1\text{ W}$, $V = 40\text{ mL}$, L27-Fe, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5\text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100\text{ sccm}$).	224
Figure III-44: a) Exemple typique d'un chromatogramme obtenu après traitement par PNT/L27-Fe d'une solution polluée au 2,4-D avec détection des sous-produits de dégradation et b) Comparaison des chromatogrammes d'une solution avant et après traitement par PNT seul ($[2,4\text{-D}]_0 = 100$, $P = 1\text{ W}$, $V = 40\text{ mL}$, $m_{\text{CA}}/V = 0,25\text{ mg.mL}^{-1}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5\text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100\text{ sccm}$).	227
Figure III-45 : Comparaison des chromatogrammes après un traitement d'une solution de 2,4-D par PNT seul et par couplage PNT/L27-Fe pour une durée de traitement de 120 minutes ($[2,4\text{-D}]_0 = 50\text{ ppm}$, $P = 1\text{ W}$, $V = 40\text{ mL}$, $m_{\text{CA}}/V = 0,5\text{ mg.mL}^{-1}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5\text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100\text{ sccm}$).	228
Figure III-46: a), b) Evolution du pic du produit de dégradation P_{11} du 2,4-D par PNT seul et PNT/L27-Fe et c), d) Evolution de la minéralisation du 2,4-D ($[2,4\text{-D}]_0 = 50$ et 100 ppm , $P = 1\text{ W}$, $V = 40\text{ mL}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5\text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100\text{ sccm}$).	229
Figure III-47: Schéma explicatif des réacteurs en cascade ($[2,4\text{-D}]_0 = 50\text{ ppm}$, $P = 1\text{ W}$, $V = 40\text{ mL}$, $m_{\text{CA}}/V = 0,75\text{ mg.mL}^{-1}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5\text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100\text{ sccm}$).	231
Figure III-48: a) Taux d'abattement de 2,4-D et b) concentration COT après trois traitements en cascade ($[2,4\text{-D}]_0 = 50\text{ ppm}$, $[COT]_0 = 21,5\text{ mg.L}^{-1}$, $P = 1\text{ W}$, $V = 40\text{ mL}$, $m_{\text{CA}}/V = 0,75\text{ mg.mL}^{-1}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5\text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100\text{ sccm}$).	232
Figure III-49: a) Taux d'abattement et b) concentration de COT en fonction du nombre de traitements avec le même CA ($[2,4\text{-D}]_0 = 50\text{ ppm}$, $[COT]_0 = 21,5\text{ mg.L}^{-1}$, $P = 1\text{ W}$, $V = 40\text{ mL}$, $m_{\text{CA}}/V = 0,75\text{ mg.mL}^{-1}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5\text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100\text{ sccm}$).	233

Figure IV-1 : Cinétiques du glyphosate sur le L27 brut (■) et L27-Fe (□) avec les courbes de modélisation du modèle de pseudo-ordre 2 pour le L27 brut (-) et le L27-Fe (-).	247
Figure IV-2: Cinétiques d'adsorption de l'AMPA sur le L27 brut (□) et le L27-Fe (□). ...	249
Figure IV-3: Effet du débit d'air sur a) le taux d'abattement du glyphosate et b) sur la concentration en COT ([glyphosate] ₀ = 50 ppm, [COT] ₀ = 11 mg.L ⁻¹ , P= 1W, L27-Fe, m _{CA} /V=0,5 mg.mL ⁻¹ , d _{électrode-liquide} = 5 mm, t= 60 min).	251
Figure IV-4 : Effet du ratio m _{CA} /V sur a) la dégradation du glyphosate et b) la concentration en COT ([glyphosate] ₀ = 50 ppm, [COT] ₀ = 11 mg.mL ⁻¹ , P= 1 W, m _{CA} /V=0,5 mg.mL ⁻¹ , d _{électrode-liquide} = 5 mm, Q _{air} = 25 sccm, t= 60 min).	252
Figure IV-5: a) Taux d'abattement, b) application du modèle cinétique de pseudo-ordre 1 de la cinétique de dégradation du glyphosate et c) rendement énergétique en fonction du temps pour le PNT seul et le couplage PNT/L27-Fe ([glyphosate] ₀ = 50 ppm, P = 1 W, V= 40 mL, m _{CA} /V= 0,75 mg.mL ⁻¹ , d _{électrode-liquide} = 5 mm, Q _{air} = 25 sccm).	255
Figure IV-6: Concentration du carbone organique total lors du traitement du glyphosate par PNT seul et PNT/L27-Fe en fonction de la durée de traitement ([glyphosate] ₀ = 50 ppm, ([COT] ₀ = 11mg.L ⁻¹ , P = 1 W, m _{CA} /V = 0,75mg.mL ⁻¹ , V = 40 mL, d _{électrode-liquide} = 5 mm, Q _{air} = 25 sccm).	258
Figure IV-7: Concentration de l'AMPA en fonction du temps lors du traitement du glyphosate par les procédés PNT et PNT/CA-Fe ([glyphosate] ₀ = 50 ppm, P = 1 W, m _{CA} /V = 0,75 mg.mL ⁻¹ , V= 40 mL, d _{électrode-liquide} = 5 mm, Q _{air} = 25 sccm).	260
Figure IV-8: Voies de dégradation du glyphosate (Ndjeri et al., 2013).	261
Figure IV-9: Mécanisme de dégradation du glyphosate par plasma Glidarc (Fouodjou et al., 2015).	262
Figure IV-10: a) Chromatogramme MS d'une solution de glyphosate après un traitement par PNT seul et PNT/L27-Fe pour une durée de 240 minutes et b) l'aire du pic de P ₁ au cours du traitement ([glyphosate] ₀ = 50 ppm, P=1 W, V= 40 mL, m _{CA} /V= 0,75mg.mL ⁻¹ , d _{électrode-liquide} = 5 mm, Q _{air} = 25 sccm). Les solutions sont diluées avant analyse à un facteur 20.	263
Figure IV- 11: Mécanisme de biodégradation du glyphosate via l'AMPA ((Singh et al., 2020).	264
Figure IV-12: a) Concentration du peroxyde d'hydrogène, d) pH et c) conductivité en fonction du temps de traitement du glyphosate par PNT seul et PNT/L27-Fe ([glyphosate] ₀ = 50 ppm, pH ₀ =3,6, conductivité initiale = 98 μS.cm ⁻¹ , P = 1W, m _{CA} /V = 0,75mg.mL ⁻¹ , V= 40 mL, d _{électrode-liquide} = 5 mm, Q _{air} = 25 sccm).	265
Figure IV-13 : Effet de la concentration initiale du glyphosate sur a) le taux d'abattement, b) le rendement énergétique, c) le carbone organique total, d) la concentration de H ₂ O ₂ , e) la	

concentration d'AMPA produit et f) l'aire du pic de P_1 lors du traitement par PNT/L27-Fe ($[\text{glyphosate}]_0 = 15$ et 50 ppm, $P = 1$ W, $V = 40$ mL, $m_{\text{CA}}/V = 0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 25$ sccm).....	268
Figure IV-14 : Effet de la puissance sur le a) taux d'abattement, b) carbone organique total, c) concentration d'AMPA, d) concentration du H_2O_2 et e) rendement énergétique en fonction du temps de traitement pour les puissances de $0,6$ W et 1 W ($[\text{glyphosate}]_0 = 15$ ppm, $[\text{COT}]_0 = 2,9 \text{ mg.L}^{-1}$, $V = 40$ mL, $m_{\text{CA}}/V = 0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 25$ sccm).....	272
Figure IV-15: a) pH et b) conductivité en fonction de la durée de traitement pour les puissances de $0,6$ W et 1 W ($[\text{glyphosate}]_0 = 15$ ppm, $[\text{COT}]_0 = 2,9 \text{ mg.L}^{-1}$, $V = 40$ mL, $m_{\text{CA}}/V = 0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 25$ sccm).	275
Figure IV-16 : a) Taux d'abattement, b) carbone organique total, c) concentration en H_2O_2 , d) aire du pic de P_1 e) pH et f) conductivité pour la dégradation des solutions de glyphosate seul et d'AMPA seul par PNT/L27-Fe ($[\text{glyphosate}]_0 = 50$ ppm et 15 ppm, $[\text{AMPA}]_0 = 50$ ppm et 10 ppm, ($[\text{COT}_{\text{glyphosate}}]_0 = 11$ et $2,9 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{TOC}_{\text{AMPA}}]_0 = 5,0$ et $2,3 \text{ mg.L}^{-1}$, $P = 1$ W, $V = 40$ mL, $m_{\text{CA}}/V = 0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 25$ sccm).	279
Figure IV-17: Chromatogrammes des solutions de glyphosate et l'AMPA en fonction de la durée de traitement par PNT/L27-Fe ($[\text{Glyphosate}]_0 = 15$ ppm, $[\text{AMPA}]_0 = 10$ ppm, $P = 1$ W, $V = 40$ mL, $m_{\text{CA}}/V = 0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 25$ sccm) les solutions sont diluées avant analyse.	282
Figure IV-18: a) Rendement énergétique, a) modèle de pseudo-premier ordre pour les plus faibles concentrations initiales, et c) modèle de pseudo-premier ordre pour les concentrations de 50 ppm pour la dégradation de solutions de glyphosate seul et d'AMPA seul par PNT/L27-Fe ($[\text{glyphosate}]_0 = 50$ et 15 ppm, $[\text{AMPA}]_0 = 50$ et 10 ppm, $P = 1$ W, $V = 40$ mL, $m_{\text{CA}}/V = 0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 25$ sccm).	285
Figure IV-19: a) Taux d'abattement du glyphosate, b) taux d'abattement d'AMPA, c) carbone organique total, d) concentration du H_2O_2 , e) le pH et f) la conductivité en fonction du temps pour les différentes solutions mono- et bisolutées ($[\text{glyphosate}]_0/[\text{AMPA}]_0 = 10/5$ ppm et $20/10$ ppm, $[\text{COT}_{\text{AMPA}}]_0 = 2,3 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{COT}_{\text{Glyphosate}}]_0 = 2,9 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{COT}_{\text{Glyphosate/AMPA}}]_0 = 2,9$ et $4,8 \text{ mg.L}^{-1}$, $P = 1$ W, $V = 40$ mL, $m_{\text{CA}}/V = 0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 25$ sccm).	289
Figure IV-20 : Évolution de l'aire du pic de P_1 au cours du traitement des solutions bisolutées et monosolutées par PNT/L27-Fe ($[\text{glyphosate}]_0/[\text{AMPA}]_0 = 10/5$ et $20/10$ ppm, $[\text{glyphosate}]_0 = 15$ ppm, $[\text{AMPA}]_0 = 10$ ppm, $P = 1$ W, $V = 40$ mL, $m_{\text{CA}}/V = 0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 25$ sccm).	291

Figure IV-21 : Taux d'abattement lors de la dégradation du glyphosate et de l'AMPA par PNT seul dans l'eau de Cristaline et dans de l'eau ultra pure ($[\text{glyphosate}]_0/[\text{AMPA}]_0 = 20/10$ ppm, $P=1$ W, $V= 40$ mL, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 25$ sccm, $t= 60$ min).	295
Figure IV-22 : a) Taux d'abattement du glyphosate, b) taux d'abattement d'AMPA et c) rendement énergétique de matrices bisolutées ($[\text{glyphosate}]_0/[\text{AMPA}]_0 = 20/10$ ppm, $[\text{COT}_{\text{mélange Eau Up}}]_0 = 4,8$ mg.L ⁻¹ , $[\text{COT}_{\text{mélange Laqueuille}}]_0 = 5,4$ mg.L ⁻¹ , $[\text{COT}_{\text{mélange Cristaline}}]_0 = 11$ mg.L ⁻¹ , $[\text{COT}_{\text{Eau Up}}]_0 = 0,0$ mg.L ⁻¹ , $[\text{COT}_{\text{Laqueuille}}]_0 = 0,4$ mg.L ⁻¹ , $[\text{COT}_{\text{Cristaline}}]_0 = 6,1$ mg.L ⁻¹ , $P=1$ W, $V= 40$ mL, $m_{\text{CA}}/V = 0,75$ mg.mL ⁻¹ , $d_{\text{électrode-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 25$ sccm).	297
Figure IV-23 : COT dans l'eau Cristaline sans polluant après traitement par CA seul, PNT seul et PNT/L27-Fe ($[\text{COT}]_0 = 6,1$ mg.L ⁻¹ , $P=1$ W, $V= 40$ mL, $m_{\text{CA}}/V = 0,75$ mg.mL ⁻¹ , $d_{\text{électrode-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 25$ sccm, durée = 60 minutes).	299
Figure IV-24: Évolution de l'aire du produit P_1 au cours du traitement par PNT/L27-Fe ($[\text{glyphosate}]_0/[\text{AMPA}]_0 = 20$ ppm/10 ppm, $P=1$ W, $V= 40$ mL, $m_{\text{CA}}/V = 0,75$ mg.mL ⁻¹ , $d_{\text{électrode-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 25$ sccm).	302
Figure IV-25 : Constantes de vitesse de 20 produits pharmaceutiques en présence de CO ₃ ^o , HO ^o et UV (pH = 8,6, $[\text{produit pharmaceutique}]_0 = 1$ µg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 50$ µM, $[\text{HCO}_3^-]_0 = 50$ mM.) (Zhou et al., 2020).	303
Figure IV-26 : Analyses thermogravimétriques du L27-Fe après 240 minutes de traitement du glyphosate et de l'AMPA dans les trois matrices bisolutées étudiées.	305
Figure IV-27 : Taux d'abattement a) du glyphosate, b) de l'AMPA et c) concentration en carbone organique total après un traitement PNT/L27-Fe d'une solution bisolutée glyphosate/AMPA en mode discontinu en 3 étages dans de l'eau de Cristalline ($[\text{glyphosate}]_0/[\text{AMPA}]_0 = 20/10$ ppm, $[\text{COT}]_0 = 11$ mg.L ⁻¹ , $P=1$ W, $V= 40$ mL, $m_{\text{CA}}/V = 0,75$ mg.mL ⁻¹ , $d_{\text{électrode-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 25$ sccm).	307
Figure IV-28 : Taux d'abattement a) du glyphosate, b) de l'AMPA et c) concentration en carbone organique total des quatre solutions bisolutées traitées par le même CA-Fe ($[\text{glyphosate}]_0/[\text{AMPA}]_0 = 20/10$ ppm, $[\text{COT}]_0 = 11$ mg.L ⁻¹ , $P=1$ W, $V= 40$ mL, $m_{\text{CA}}/V = 0,75$ mg.mL ⁻¹ , $d_{\text{électrode-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 25$ sccm, Durée = 60 min).	309

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau I-1: Résultats de mesures dans les eaux de surface recensées dans la base de données (Naïades en 2022).</i>	17
<i>Tableau I-2 : Ventes du 2,4-D en France entre 2011 et 2019 recensées dans le BNVD en tonnes.</i>	21
<i>Tableau I-3 : Propriétés physico-chimiques de la molécule de 2,4-D (Sigma Aldrich).</i>	22
<i>Tableau I-4 : Ventes en France du glyphosate entre 2011 et 2019 recensées dans la BNVD en tonnes.</i>	23
<i>Tableau I-5: Propriétés physico-chimiques du glyphosate (selon Sigma Aldrich).</i>	25
<i>Tableau I-6 : Propriétés physico-chimiques de l'AMPA</i>	27
<i>Tableau I- 7 : Exemples d'études sur l'adsorption des herbicides étudiées.</i>	31
<i>Tableau I-8 : Potentiels redox standards pour les principaux oxydants utilisés en milieu aqueux.</i>	33
<i>Tableau I-9 : Listes des réactions pouvant intervenir dans le système de Fenton et les constantes cinétiques correspondantes (Oturán et al., 2004).</i>	38
<i>Tableau I- 10: Quelques études de traitement des herbicides par plasmas non thermiques.</i>	46
<i>Tableau I-11 : Résultats obtenus par couplage plasma/catalyseur et comparaison avec le plasma seul.</i>	49
<i>Tableau I- 12: Caractéristiques des plasmas thermiques et non thermiques.</i>	55
<i>Tableau I-13 : Réactions pour la formation des espèces primaires (Peyroux et al., 1989; Malik et al., 2001).</i>	63
<i>Tableau I-14: Réactions pour la formation des radicaux $H^\bullet$, $HO^\bullet$ et $HO_2^\bullet$.</i>	64
<i>Tableau I-15 : Réactions pour la formation du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et O_3.</i>	65
<i>Tableau I-16: Réactions pour la formation des composés azotés.</i>	65
<i>Tableau I-17 : Formation des acides nitreux et nitriques.</i>	66
<i>Tableau I-18 : Réactions courantes impliquant les électrons solvatés dans un liquide (Buxton et al., 1988).</i>	66
 <i>Tableau II-1 : Conditions opératoires de l'HPLC pour l'analyse du 2,4-D.</i>	 124
<i>Tableau II-2 : Conditions analytiques du HPLC-MS.</i>	128
<i>Tableau II-3: Réactifs et produits chimiques utilisés.</i>	139
 <i>Tableau III-1 : Propriétés poreuses des carbones activés commerciaux étudiés (N_2, 77 K)</i>	 146

Tableau III-2 : Propriétés poreuses des carbones activés L27 et AS5000 bruts et après le traitement thermique de l'étape du greffage (N_2 , 77 K).	148
Tableau III-3 : Nombres d'ondes caractéristiques groupements oxygénés des CA.	150
Tableau III-4 : Compositions atomiques des cinq carbones activés commerciaux.	156
Tableau III-5 : Composition atomique du L27-Fe et AS5000-Fe avant TT et après TT.	159
Tableau III-6 : Analyses EDX des zones encadrées avant traitement thermique.	163
Tableau III-7 : Temps (t_e) et capacité d'adsorption (q_e) à l'équilibre pour les cinq CA étudiés.	167
Tableau III-8 : Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption du 2,4-D sur les 5 CA utilisés.	169
Tableau III- 9 : Temps (t_e) et capacité d'adsorption (q_e) à l'équilibre pour les CA avant et après greffage du fer (25 °C, 400 tr.min ⁻¹ et [2,4-D] = 100 mg.L ⁻¹).	170
Tableau III-10 : Paramètres cinétiques des modèles du pseudo-second ordre des CA (L27 et AS5000) avant et après greffage.	171
Tableau III-11 : Temps (t_e) et capacité d'adsorption (q_e) à l'équilibre de quatre températures pour l'adsorption du 2,4-D sur l'AS5000 (400 tr.min ⁻¹ et [2,4-D] = 100 mg.L ⁻¹).	172
Tableau III-12 : Paramètres cinétique du modèle pseudo-second ordre : effet de la température sur l'adsorption du 2,4-D sur l'AS5000.	173
Tableau III-13: Temps (t_e) et capacité d'adsorption (q_e) à l'équilibre de l'eau de robinet et eau ultra pure de l'adsorption du 2,4-D sur le L27 (400 tr.min ⁻¹ et [2,4-D]= 100 mg.L ⁻¹).	174
Tableau III- 14 : Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre de l'effet des matrices (eau de robinet et eau ultra pure) sur l'adsorption du 2,4-D sur le L27.	175
Tableau III-15 : Capacités maximales d'adsorption des carbones activés commerciaux étudiés (Eau ultra pure, 400 tr.min ⁻¹ , 25 °C).	177
Tableau III-16 : Paramètres des modèles de Freundlich et Langmuir.	179
Tableau III-17 : Capacités d'adsorption maximales des carbones activés avant et après greffage de fer (Eau ultra pure, [2,4-D]= 40 à 280 mg.L ⁻¹ , 400 tr.min ⁻¹ , 25 °C).	180
Tableau III-18 : Paramètres des modèles de Freundlich et Langmuir.	181
Tableau III-19 : Caractéristiques initiales des solutions de 2,4-D.	182
Tableau III-20 : Rendement énergétiques à 50 % d'abattement de différentes études de dégradation du 2,4-D.	185
Tableau III-21 : Valeurs de la conductivité, du pH et du COT après 20 minutes de traitement en fonction des différentes conditions de traitement. Conditions initiales : ([2,4-D] ₀ =100 ppm, [COT] ₀ =43 mg.L ⁻¹ , pH=3,6 , conductivité = 130 μ S.cm ⁻¹ , V= 40 mL, m_{CA} = 10 mg, m_{CA}/V =0,25. P= 1 W.	201

Tableau III-22 : Les rendements énergétiques (RE_{50}) des PNT seuls et PNT/CA des quatre meilleurs carbones activés ($[2,4-D]_0 = 100 \text{ ppm}$, $V = 40 \text{ mL}$, $m_{CA} = 10 \text{ mg}$, $m_{CA}/V = 0,25$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100 \text{ sccm}$, $P = 1 \text{ W}$).	204
Tableau III-23 : Le taux d'abattement et la minéralisation des trois traitements dont les CA sont analysés par ATG. Conditions du traitement (L27-Fe, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100 \text{ sccm}$, $P = 1 \text{ W}$).	208
Tableau III-24 : Comparaison des rendements énergétiques à 50 % de dégradation de 2,4-D de cette étude et des études issues de la littérature.	217
Tableau III-25 : Taux de minéralisation pour le couplage PNT/L27-Fe en fonction de la concentration initiale en 2,4-D et du ratio m_{CA}/V (durée = 120 minutes).	220
Tableau III-26 : Taux d'abattement et minéralisation des quatre solutions traitées avec le même CA ($[2,4-D]_0 = 50 \text{ ppm}$, $[COT]_0 = 21,5 \text{ mg.L}^{-1}$, $P = 1 \text{ W}$, $V = 40 \text{ mL}$, $m_{CA}/V = 0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100 \text{ sccm}$).	233
Tableau IV-1: Paramètres cinétiques du modèle du pseudo-second ordre pour la cinétique du glyphosate sur L27 brut et L27-Fe.	247
Tableau IV-2: Effet du débit d'air sur le taux d'abattement, la concentration en COT et sur la minéralisation par PNT/L27-Fe ($[\text{glyphosate}]_0 = 50 \text{ ppm}$, $[COT]_0 = 11 \text{ mg.mL}^{-1}$, $P = 1 \text{ W}$, $m_{CA}/V = 0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $t = 60 \text{ min}$).	251
Tableau IV-3: Effet du ratio m_{CA}/V sur le taux d'abattement, sur la concentration en COT et sur la minéralisation ($[\text{glyphosate}]_0 = 50 \text{ ppm}$, $[COT]_0 = 11 \text{ mg.mL}^{-1}$, $P = 1 \text{ W}$, $Q_{\text{air}} = 25 \text{ sccm}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $t = 60 \text{ min}$).	253
Tableau IV-4 : Le rendement énergétique de différentes études pour la dégradation de glyphosate par procédés plasmas.	257
Tableau IV-5 : Taux d'abattement, concentrations en COT, taux de minéralisation et concentrations en H_2O_2 après 120 et 180 minutes de traitement de glyphosate et de l'AMPA par PNT seul. Conditions initiales : $[\text{glyphosate}]_0 = 50 \text{ ppm}$, $[\text{AMPA}]_0 = 50 \text{ ppm}$, $[COT_{\text{glyphosate}}]_0 = 11,0 \text{ mg.L}^{-1}$, $[COT_{\text{AMPA}}]_0 = 5,0 \text{ mg.L}^{-1}$, $V = 40 \text{ mL}$, $m_{CA}/V = 0,75$, $P = 1 \text{ W}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 25 \text{ sccm}$	277
Tableau IV-6: Paramètres des solutions initiales et des solutions à 240 min de traitement pour le glyphosate et pour l'AMPA.	283
Tableau IV- 7 : Paramètres des solutions initiales monosolutées et bisolutées.	287
Tableau IV-8 : Caractéristiques de l'eau ultra pure et des eaux naturelles utilisées.	293

<i>Tableau IV-9 : Paramètres physico-chimiques après dopage de glyphosate /AMPA (20 ppm/10 ppm) des eaux étudiées.</i>	<i>294</i>
<i>Tableau IV-10: COT et minéralisation lors de la dégradation du glyphosate et de l'AMPA par PNT seul dans l'eau de CRISTALINE et dans de l'eau ultra pure ($[glyphosate]_0/[AMPA]_0 = 20/10$ ppm, $[COT_{mélange\ Eau\ Up}]_0 = 4,8\ mg.L^{-1}$, $[COT_{mélange\ Cristaline}]_0 = 11\ mg.L^{-1}$, $[COT_{Eau\ Up}]_0 = 0,0\ mg.L^{-1}$, $[COT_{Eau\ Cristaline}]_0 = 6,1\ mg.L^{-1}$, $P=1\ W$, $V= 40\ mL$, $d_{électrode-liquide} = 5\ mm$, $Q_{air} = 25\ sccm$, $t= 60\ min$).</i>	<i>295</i>
<i>Tableau IV-11 : Structures chimiques du sulfaméthoxasole ,sulfaméthazine et le salbutamol.</i>	<i>304</i>

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est une source indispensable pour tous les êtres vivants quelle que soit son origine (eau de surface ou souterraine). Malheureusement, avec la révolution industrielle notamment, une quantité croissante de substances chimiques d'origines industrielles, domestiques et agricoles n'a cessé d'être utilisée et de contaminer les eaux douces. Aussi, avec le développement des techniques analytiques, la présence de nombreux micropolluants dans les eaux de surface et les eaux souterraines a été révélée. Ces micropolluants posent un problème environnemental majeur ; peu ou pas éliminés par les techniques conventionnelles de traitement, ils se retrouvent alors dans l'eau de consommation. Cette problématique a conduit à l'établissement de normes beaucoup plus contraignantes sur ces composés. L'impact des polluants sur l'environnement et la santé humaine est devenue une préoccupation majeure pour les autorités politiques, les industriels et la population. L'organisation mondiale de la santé (OMS) estime que 80 % des maladies qui affectent la population mondiale sont directement transmises par l'eau. Dans ce cadre, plusieurs institutions tant nationales qu'internationales ont mis en place des directives établissant une politique communautaire de la gestion de l'eau et l'amélioration de sa qualité. C'est dans ce contexte que l'Union Européenne a adopté le 23 Octobre 2000 une directive pour améliorer sa politique dans le domaine de l'eau. Elle impose, aux Etats membres, des concentrations maximales acceptables dans les eaux souterraines et les eaux de surface (Directive n° 2000/60/CE). Parmi ces micropolluants, les herbicides sont particulièrement surveillés. Bien que les herbicides soient bénéfiques pour la production agricole, le désherbage des voies ferroviaires et l'entretien des espaces communs (terrain, parc, ...), leur utilisation provoque des problèmes environnementaux surtout liés à la santé humaine et la qualité des eaux. Ainsi, des études ont montré la contamination des eaux de surfaces et des eaux souterraines (sources potentielles de l'eau destinée à la consommation) par des herbicides (Di Corcia & Marchetti, 1992). Ces produits ne sont pas toxiques uniquement sur les mauvaises herbes mais ils le sont également pour les animaux et l'homme (Meyer et al., 2003). La toxicité des herbicides est variable d'une molécule à une autre car elle dépend à la fois de leurs mode d'action, de leur durée de vie dans la nature mais aussi de la nature de leurs produits de dégradation qui peuvent être plus toxiques et persistants que la molécule mère (Forman et al., 2001). Le glyphosate, (N-(phosphonométhyl)glycine, $C_3H_8NO_5P$), herbicide non sélectif, est un des herbicides les plus utilisés dans les mondes agricole, industriel (comme la SNCF pour entretenir les voies ferrées) ou domestique sous sa forme commerciale (Roundup®).

Etant donné que seule une faible proportion du glyphosate pulvérisé est utile pour détruire les plantes, il est possible de retrouver ce composé avec son principal métabolite, l'acide aminométhylphosphonique (AMPA), dans les sols sur les sites de traitement ou dans des zones plus éloignées, par migration dans l'air et par d'autres mécanismes, et, finalement, dans les eaux de surface ou souterraines. La directive N° 98/83/CE autorise 0,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour un pesticide (herbicide, fongicide ou insecticide) et 0,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour l'ensemble des pesticides détectés dans l'eau destinée à la consommation humaine (Directive n° 98/83/CE, 1998). Ces composés peuvent alors se retrouver dans les eaux potables à des valeurs supérieures aux normes (0,5 $\mu\text{g/L}$ en Europe). La toxicité de ces composés pour la santé humaine, bien que souvent discutée en France, a été reconnue par l'Organisation Mondiale de la Santé comme substances cancérogènes probables. En outre, elles ont des effets néfastes sur la faune et la flore dans les milieux naturels. Le traitement du glyphosate, ses métabolites et/ou co-adjuvants est devenu un enjeu sanitaire majeur, il est donc nécessaire d'élaborer de nouvelles stratégies de dégradation (processus de traitement) de ces composés. Dans un article récent, en 2019, Villamar-Ayala *et al.* (Villamar-Ayala *et al.*, 2019) ont recensé l'efficacité des trois grands procédés existants pour le traitement du glyphosate : les procédés biologiques, physico-chimiques et d'oxydation avancée. Les premiers sont basés sur la décomposition bactérienne du glyphosate en ses principaux métabolites comme l'AMPA et la sarcosine qui ont une toxicité plus élevée que la molécule initiale à traiter. Les seconds, les techniques physico-chimiques, regroupent de nombreux procédés tels que la chloration ou bien encore l'adsorption sur carbone activé (CA). Malgré les forts taux de conversion obtenus, les processus physico-chimiques ne permettent pas une minéralisation totale et les composés éventuellement générés peuvent être plus toxiques que le glyphosate. Enfin, les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) rassemblent de nombreuses techniques qui sont basées sur la formation d'espèces fortement oxydantes et qui peuvent réagir avec la matière organique présente en solution jusqu'à sa minéralisation totale pour former du CO_2 et des sels inorganiques correspondants. De nombreux POA ont déjà été testés pour traiter le glyphosate comme l'ozonation, la photolyse, la photocatalyse, l'électrochimie, le procédé Fenton (Assalin *et al.*, 2009; Lin *et al.*, 2012; Souza *et al.*, 2013; Kukurina *et al.*, 2014; Vidal *et al.*, 2015)... Néanmoins, la minéralisation totale reste difficile à obtenir et les temps de traitement demeurent encore élevés. La sélectivité des produits générés (AMPA, sarcosine, ...) dépend fortement des conditions expérimentales et de nombreux paramètres : matrice contenant le polluant (eau distillée, eaux douces, marines...), quantités à traiter (concentrations, volumes) Toutefois, parmi les POA, les Plasmas Non Thermiques

(PNT) présentent un intérêt particulier. Ils sont capables de générer facilement des espèces à potentiels d'oxydation élevés : HO° et O atomique, ozone... Ces espèces oxydantes sont produites sans l'ajout d'additifs chimiques et ont une meilleure efficacité énergétique que les traitements à l'ozone seul. Globalement, les PNT peuvent être considérés comme l'association de plusieurs POA : la photolyse, la peroxination, l'ozonation. De nombreuses études ont montré que les PNT pouvaient être mis en œuvre pour le traitement de molécules organiques dans l'eau comme les composés pharmaceutiques (*Magureanu et al.*, 2015). L'article de Villamar-Ayala *et al.*, qui recense les procédés de traitement du glyphosate, ne fait pas référence au traitement par PNT. Seule, l'étude de Fouodjouo *et al.* (Fouodjouo *et al.*, 2015) fait état du traitement du glyphosate par PNT couplé à un procédé Fenton par catalyse homogène avec ajout d'ions ferreux dans la solution. Ces auteurs montrent la possibilité d'utiliser une décharge de type décharge glissante dans l'air pour traiter le glyphosate mais ce type de décharge est bien connue pour générer de nombreux oxydes d'azote dans le gaz plasmagène et des nitrates dans la solution à traiter *in fine* mais cette étude ne s'intéresse pas aux produits générés et à leur toxicité.

Depuis 2015, le GREMI travaille sur le traitement de molécules pharmaceutiques dans l'eau par décharges plasmas de type Décharges à Barrières Diélectriques (DBD) (Baloul *et al.*, 2017). Le plasma est généré au-dessus du liquide à traiter à des puissances électriques plus faibles que celles utilisées par Fouodjouo *et al.* ce qui limite la production de NO_x . L'intérêt de ce type de décharge est de traiter les polluants par des espèces oxydantes à très faible durée de vie telles que les radicaux HO° . Les espèces oxydantes sont produites à pression atmosphérique en phase gazeuse, puis elles diffusent jusqu'à l'interface plasma-liquide et pénètrent dans le liquide dans lequel elles peuvent réagir avec le polluant. Toutefois, ce type de décharge, utilisée seule, ne permet pas une minéralisation élevée sur les polluants étudiés malgré de forts taux de conversion, ce qui indique la persistance de la présence de molécules organiques dans les eaux traitées. Des résultats sur le traitement du phénol dans l'eau par couplage du PNT avec des catalyseurs métalliques ont été rapportés (Li *et al.*, 2018; Malakootian *et al.*, 2019). Li *et al.* ont montré que la présence de catalyseurs à base de cérium permettait d'améliorer la minéralisation des composés organiques présents lors de la dégradation du phénol ; cette minéralisation démontre une diminution des concentrations en molécules organiques. La dégradation du phénol a pu être améliorée en associant le plasma à un catalyseur hétérogène fonctionnalisé avec du fer. Dans ce procédé, il est possible de générer des radicaux hydroxyles à la surface du catalyseur par réaction de Fenton (Kušić *et al.*, 2005). Au

GREMI, des résultats similaires ont été observés sur le traitement du paracétamol avec des catalyseurs fonctionnalisés avec du fer (Korichi *et al.*, 2020) Le principal avantage lié à l'utilisation d'une matrice solide réside dans la possibilité de la régénérer.

Pour la partie matériaux, les travaux menés par l'ICMN pour le traitement de molécules organiques (pharmaceutiques, phtalates) ont été focalisés sur le procédé d'adsorption (Cagnon *et al.*, 2017) mais également sur les POA pour lesquels ils ont pu montrer le rôle prépondérant du CA comme générateur de radicaux HO° dans le couplage ozone/CA (Nebout *et al.*, 2016; Secula *et al.*, 2020). Ainsi, l'intégration au procédé PNT d'un carbone activé fonctionnalisé contenant du fer, est susceptible d'augmenter la production de radicaux hydroxyles au sein du procédé. En outre, les molécules adsorbées dans la matrice poreuse sont susceptibles d'être dégradées au cours du traitement et le carbone activé doit être régénéré à la fin de chaque cycle *in situ*. Il apparaît donc intéressant d'étudier le couplage plasmas non thermiques/carbones activés fonctionnalisés avec du fer pour le traitement du glyphosate dans des matrices naturelles. L'ICMN travaille notamment en étroite collaboration avec le producteur de carbones activés JACOBI Carbons, localisé à Vierzon (France). Ainsi, plusieurs carbones activés commerciaux, aux propriétés texturales et chimiques différentes ont été fournis par cet industriel. Certains d'entre eux ont été fonctionnalisés avec du fer dans le cadre de ce travail de thèse.

Le projet EPOC (Etude d'un Procédé d'Oxydation avancée Couplant plasmas non thermiques/carbones activés) est né d'une collaboration entre le laboratoire GREMI (Groupe de Recherches sur l'Energétique des Milieux Ionisés, UMR 7344 – INSIS CNRS) et l'ICMN (Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures, UMR 7374 - INP CNRS) grâce à un financement du CNRS via le programme 80 PRIME inter-instituts. Le projet EPOC proposait de développer un procédé hybride d'oxydation avancée économique et efficace pour le traitement de l'eau en couplant plusieurs procédés pour la minéralisation du glyphosate et de ses dérivés en mode discontinu. Une des originalités du projet EPOC réside dans la nature du couplage plasma/carbone activé imprégné de fer spécifiquement développé pour le projet. Les effets principalement attendus de la combinaison des procédés portent sur l'augmentation de la vitesse de dégradation des molécules visées et de ses métabolites, des taux de conversion élevés, une régénération *in situ* des CA, une minéralisation totale et l'obtention d'eaux traitées non toxiques. Il est attendu que ce couplage soit plus performant que les procédés d'oxydation avancée proposés dans la littérature car il est susceptible de générer des espèces très oxydantes

(HO°, O₃, H₂O₂, ...). Il devait permettre d'associer des efficacités chimiques et énergétiques élevées du traitement associées à une durée de vie accrue des matériaux carbonés développés spécifiquement et optimisés avec les décharges plasmas. Dans ce contexte, les herbicides 2,4-D, glyphosate et son principal métabolite AMPA ont été choisis car ces composés figurent parmi les composés organiques les plus persistants, les plus toxiques et les plus détectés dans les eaux en France et notamment dans la Région Centre-Val de Loire.

Ce manuscrit est scindé en quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur les herbicides ainsi que sur leurs caractéristiques physico-chimiques et sur leur impact dans l'environnement plus particulièrement dans les milieux aquatiques. Ce chapitre a consisté également à faire l'état de l'art sur les techniques de traitement des herbicides notamment les procédés conventionnels et les procédés d'oxydation avancée. Les procédés plasmas non thermiques, les carbones activés et le procédé d'oxydation avancée PNT/CA y sont également détaillés.

Le deuxième chapitre présente la technique de greffage de fer à la surface des CA, les moyens de caractérisation des carbones activés, en termes de propriétés texturales, morphologiques et de surface avant et après leur intégration dans le procédé PNT/CA. La caractérisation par adsorption d'azote à 77 K, par IRTF, par XPS, par ATG et par MET sont présentées. Le réacteur plasma non thermique y est décrit avec toutes ces caractéristiques géométriques et physico-chimiques. Ce chapitre illustre également les méthodes d'analyses physico-chimiques utilisées pour caractériser le liquide avant et après traitement.

Les deux chapitres suivants sont consacrés aux résultats obtenus lors de cette étude. Le troisième chapitre présente la mise en œuvre d'un procédé d'oxydation avancée PNT/CA pour l'élimination d'une molécule, le 2,4-D, qui a été choisie de par sa facilité à être facilement analysable. Dans un premier temps, la caractérisation des carbones activés avant leurs utilisations dans le couplage PNT/CA est décrite puis l'adsorption du 2,4-D par les CA est abordée dans le but d'avoir une compréhension sur le comportement des CA avec cette molécule pour mieux comprendre son rôle au sein du couplage. Ensuite, l'étude de la synergie PNT/CA a été étudiée. Il s'agissait ici de comprendre le rôle du CA dans le couplage et de choisir le CA (parmi les sept CA commerciaux fournis par JACOBI

Carbons) qui présente les meilleures performances en termes de dégradation et de minéralisation lors du traitement du 2,4-D dans l'eau ultra pure. Le couplage présentant les meilleures performances a été optimisé afin de comprendre l'effet du ratio m_{CA}/V (masse CA/volume liquide) sur l'efficacité du procédé.

Enfin, dans le quatrième chapitre, une étude sur la dégradation du glyphosate et de l'AMPA dans des matrices plus complexes est présentée. Dans un premier temps, les deux molécules sont traitées dans de l'eau ultra pure afin de faire une comparaison de la dégradation et minéralisation avec les résultats obtenus lors du traitement du 2,4-D dans le chapitre 3. Ensuite, le traitement du glyphosate et de l'AMPA est étudié dans deux matrices naturelles (Eau de Laqueuille et l'eau de CRISTALINE) en optimisant certains paramètres expérimentaux. L'objectif ici était d'étudier l'efficacité du procédé PNT/CA en présence des espèces chimiques en se mettant dans les conditions naturelles afin de généraliser le procédé PNT/CA.

Ce travail de thèse s'intègre dans une collaboration naissante entre les laboratoires GREMI et ICMN sur le couplage plasma non thermique / carbones activés greffés avec du fer pour le traitement de molécules polluantes dans l'eau. Le GREMI a une expertise dans le domaine de l'application des plasmas et des lasers. Il a une expertise dans l'application du plasma froid pour le traitement de l'eau et des gaz. Depuis une dizaine d'année, il s'intéresse aux interactions plasmas-liquides et au développement de procédés plasma pour le traitement de molécules polluantes complexes (médicaments, herbicides, pesticides) par décharges de type Décharges à Barrière Diélectrique pouvant être couplées à la catalyse hétérogène.

Les problématiques de recherche de l'ICMN se structurent autour des matériaux carbonés fonctionnalisés. Modifier les propriétés des matériaux carbonés en étudiant des voies de traitement ou de greffage, mieux appréhender les relations structure, porosité, fonctionnalisation du matériau avec les propriétés recherchées au sein d'un procédé sont au cœur de la démarche des activités de recherche de l'ICMN et ont été la démarche d'une partie ce travail de thèse concernant les matériaux. Ce travail de thèse a permis de renforcer les échanges entre les deux laboratoires en y associant des compétences dans des domaines de recherche différentes (procédés plasmas et matériaux carbonés adsorbants) pour une problématique commune, le traitement de l'eau.

Références bibliographiques de l'introduction générale

- Assalin, M. R., De Moraes, S. G., Queiroz, S. C., Ferracini, V. L., & Duran, N. (2009). Studies on degradation of glyphosate by several oxidative chemical processes: Ozonation, photolysis and heterogeneous photocatalysis. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 45(1), 89-94.
- Baloul, Y., Aubry, O., Rabat, H., Colas, C., Maunit, B., & Hong, D. (2017). Paracetamol degradation in aqueous solution by non-thermal plasma. *European Physical Journal: Applied Physics*, 79(3), 30802.
- Cagnon, B., Chatelain, S., De Oliveira, T. F., Versaveau, F., Delpeux, S., & Chedeville, O. (2017). Adsorption of Phthalates on Activated Carbons in Monosolute Solution and in Mix Within Complex Matrices. *Water, Air, & Soil Pollution*, 228(4), 144. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3315-7>
- Di Corcia, A., & Marchetti, M. (1992). Method development for monitoring pesticides in environmental waters: Liquid-solid extraction followed by liquid chromatography. *Environmental Science & Technology*, 26(1), 66-74. <https://doi.org/10.1021/es00025a004>
- Directive n° 98/83/CE. (1998). *Directive n° 98/83/CE du 03/11/98 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine* | AIDA. <https://aida.ineris.fr/reglementation/directive-ndeg-9883ce-031198-relative-a-qualite-eaux-destinees-a-consommation>
- Directive n° 2000/60/CE. (2000). *Directive n° 2000/60/CE du 23/10/00 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau* | AIDA. <https://aida.ineris.fr/reglementation/directive-ndeg-200060ce-231000-etablissant-cadre-politique-communautaire-domaine>
- Forman, S., Novak, J., Tykva, R., Kas, J., Wimmer, Z., & Ruml, T. (2001). *Évaluation de la toxicité des pesticides et de leurs produits de biodégradation à l'aide de cellules humaines—ScienceDirect*. <https://www.sciencedirect-com.ezproxy.univ-orleans.fr/science/article/pii/S0045653501000662>
- Fouodjouo, M., Laminsi, S., Kamgang, G. Y., Mengue, M. T., & Debacher, N. A. (2015). Non-thermal plasma induced total mineralization of glyphosate in water in the presence of iron II ions. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 26, 411-419.
- Korichi, N., Aubry, O., Rabat, H., Cagnon, B., & Hong, D. (2020). Paracetamol Degradation by Catalyst Enhanced Non-Thermal Plasma Process for a Drastic Increase in the Mineralization Rate. *Catalysts*, 10(9), Art. 9. <https://doi.org/10.3390/catal10090959>
- Kukurina, O., Elemesova, Z., & Syskina, A. (2014). Mineralization of organophosphorous pesticides by electro-generated oxidants. *Procedia Chemistry*, 10, 209-216.
- Kušić, H., Koprivanac, N., & Locke, B. R. (2005). Decomposition of phenol by hybrid gas/liquid electrical discharge reactors with zeolite catalysts. *Journal of Hazardous Materials*, 125(1), 190-200. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.05.028>

- Li, X., Chen, W., Ma, L., Wang, H., & Fan, J. (2018). Industrial wastewater advanced treatment via catalytic ozonation with an Fe-based catalyst. *Chemosphere*, 195, 336-343. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.080>
- Lin, L., Zhang, X. J., Xiao, G. Q., & Xiong, X. (2012). Photocatalytic Degradation Glyphosate with Cerium and Nitrogen Co-Doped TiO₂ under Visible Irradiation. *Advanced Materials Research*, 430-432, 1048-1051. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.430-432.1048>
- Magureanu, M., Mandache, N. B., & Parvulescu, V. I. (2015). Degradation of pharmaceutical compounds in water by non-thermal plasma treatment. *Water Research*, 81, 124-136. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.05.037>
- Malakootian, M., Nasiri, A., Khatami, M., Mahdizadeh, H., Karimi, P., Ahmadian, M., Asadzadeh, N., & Heidari, M. R. (2019). Experimental data on the removal of phenol by electro-H₂O₂ in presence of UV with response surface methodology. *MethodsX*, 6, 1188-1193. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2019.05.004>
- Meyer, A., Chrisman, J., Moreira, J. C., & Koifman, S. (2003). Cancer mortality among agricultural workers from Serrana Region, state of Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Research*, 93(3), 264-271. [https://doi.org/10.1016/S0013-9351\(03\)00065-3](https://doi.org/10.1016/S0013-9351(03)00065-3)
- Nebout, P., Cagnon, B., Delpeux, S., Di Giusto, A., & Chedeville, O. (2016). Comparison of the Efficiency of Adsorption, Ozonation, and Ozone/Activated Carbon Coupling for the Removal of Pharmaceuticals from Water. *Journal of Environmental Engineering*, 142(2), 04015074. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001042](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001042)
- Secula, M. S., Vajda, A., Cagnon, B., Warmont, F., & Mamaliga, I. (2020). Photo-Fenton-peroxide process using FE (II)-embedded composites based on activated carbon : Characterization of catalytic tests. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(3), 650-658. <https://doi.org/10.1002/cjce.23662>
- Souza, D. R. de, Trovó, A. G., Antoniosi Filho, N. R., Silva, M. A. A., & Machado, A. E. H. (2013). Degradation of the commercial herbicide glyphosate by photo-fenton process: Evaluation of kinetic parameters and toxicity. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 24, 1451-1460. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20130185>
- Vidal, E., Negro, A., Cassano, A., & Zalazar, C. (2015). Simplified reaction kinetics, models and experiments for glyphosate degradation in water by the UV/H₂O₂ process. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 14(2), 366-377. <https://doi.org/10.1039/C4PP00248B>
- Villamar-Ayala, C. A., Carrera-Cevallos, J. V., Vasquez-Medrano, R., & Espinoza-Montero, P. J. (2019). Fate, eco-toxicological characteristics, and treatment processes applied to water polluted with glyphosate : A critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 49(16), 1476-1514. <https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1579627>

Chapitre I : Étude bibliographique

Introduction

L'eau est une source indispensable pour tous les êtres vivants quelle que soit son origine. L'eau couvre environ 70 % de la surface terrestre mais 97,2 % de cette eau est salée et seuls 2,8 % de cette eau est douce (glaces polaires, eaux souterraines et eaux de surfaces). L'eau destinée à la consommation (consommation domestique, industrielle, agricole...) représente un quart de ces ressources en eaux douces. Ainsi, il est indispensable de veiller sur la petite quantité d'eau douce destinée à la consommation. Malheureusement, avec la révolution industrielle, une quantité croissante de substances chimiques d'origines industrielle, domestique et agricole n'a cessé d'être utilisée et peut contaminer les eaux douces. L'usage des herbicides a permis d'intensifier les rendements et la diversité des cultures afin de satisfaire la demande nutritionnelle proportionnellement à la croissance de la population mondiale.

Bien que les herbicides soient bénéfiques pour la production agricole, le désherbage des voies ferroviaires et l'entretien des espaces communes (terrain, parc.), leur utilisation provoque des problèmes environnementaux surtout liés à la santé humaine et la qualité des eaux. La contamination des eaux et des sols par les herbicides qui sont souvent très toxiques est devenue une préoccupation majeure pour les autorités politiques, les industriels et la population. Les herbicides font partie des polluants émergents qui se caractérisent par leur persistance, leur toxicité et leur diffusion dans l'environnement.

La toxicité de ces composés organiques est liée à leurs structures moléculaires et leurs stabilités qui les rendent plus résistants et difficilement dégradables par les procédés conventionnels utilisés dans les stations de traitements des eaux usées et potables (Donald *et al.*, 2007). Ces dernières années, des méthodes de traitement appelées procédés d'oxydation avancée (POA) sont avérées plus efficaces pour la dégradation des composés récalcitrants (Prousek, 1996; Zavisla *et al.*, 2009). Ces techniques sont basées sur la génération des radicaux hydroxyles qui sont des oxydants puissants et non sélectifs capables de dégrader les composés organiques jusqu'à l'étape finale d'oxydation (minéralisation ou transformation du polluant en CO₂ et en H₂O) (de Oliveira *et al.*, 2011). De nombreux POA sont étudiés (ozonation, photocatalyse...) pour améliorer la dégradation de ces molécules. Un des procédés les plus prometteurs repose sur l'utilisation des plasmas non thermiques qui présentent l'avantage de générer des espèces oxydantes à faibles durées de vie (HO°, O₃, O¹D...) simultanément et qui peuvent réagir efficacement avec les polluants organiques (Bradou *et al.*, 2017; Baloul *et al.*, 2017; Korichi *et al.*, 2020).

Malgré l'efficacité de ces procédés plasmas pour le traitement des eaux, ils peuvent néanmoins être limités par une minéralisation (conversion des composés organiques en carbones inorganiques) très faible. Afin d'améliorer la minéralisation, plusieurs études montrent l'intérêt de coupler ces procédés avec des catalyseurs. Parmi les matériaux qui peuvent être utilisés dans les procédés couplés, le carbone activé, qui est un adsorbant, présente des propriétés chimiques et texturales qui peuvent lui conférer des propriétés catalytiques. La présente étude vise donc à mettre en place une technique de traitement des herbicides dans les eaux naturelles en combinant le procédé plasma non thermique et un carbone activé afin de dégrader ces composés jusqu'à les réduire en CO₂ et H₂O.

Ainsi, l'objectif de ce chapitre est de présenter, dans un premier temps les herbicides, leurs sources de contamination des eaux, leurs toxicités et les propriétés physicochimiques des molécules polluantes étudiées donc ce travail, à savoir les herbicides 2,4-D, le glyphosate et son principal métabolite l'AMPA (l'acide aminométhylphosphonique). Dans un second temps, les méthodes conventionnelles de traitement des eaux seront présentées ainsi que les procédés d'oxydation avancée (POA) qui peuvent être appliqués pour le traitement des herbicides. Enfin, les procédés plasma non thermique, les carbones activés (leurs caractérisations, leurs mises en œuvre...) seront présentés en détail.

I.1- Les herbicides

Les herbicides sont des produits phytosanitaires destinés à protéger les cultures contre les plantes nuisibles en éliminant ces dernières. Depuis l'antiquité, l'homme utilise des herbicides naturels dans le domaine de l'agriculture. Après la révolution industrielle et l'intensification de l'agriculture moderne, les agriculteurs ont eu recours à l'utilisation d'herbicides issus de la synthèse organique. L'efficacité des premiers herbicides de synthèse étant satisfaisant, la production de ces derniers s'est intensifiée. L'histoire a montré que les herbicides, conçus dans un premier temps pour être utilisés dans le domaine de l'agriculture ont vu leurs champs d'application s'élargir. Les herbicides sont utilisés aujourd'hui aussi pour l'entretien des voies ferroviaires, des stades, des routes, des trottoirs et des jardins (Torstensson *et al.*, 2005).

Les herbicides peuvent être appliqués avant (traitement pré levée) ou après (traitement post levée) la levée des plantes indésirables. Le mode d'application des herbicides influence la dispersion de ces produits sur le sol. Le produit intercepté par le sol est plus

ou moins retenu et la rétention dépend de la composition géochimique du sol. Les modes d'application de ces herbicides impliquent une dispersion de ces produits sur les parcelles traitées. Seule une partie minime de ces produits atteint les plantes cibles et le reste du produit est intercepté soit par le couvert végétal (feuille et tiges) soit par le sol directement ou soit via un lessivage par la pluie des produits captés par le couvert végétal (feuilles, tiges,...). Bien que certains sols puissent retenir les herbicides, des micro-organismes peuvent également dégrader certaines molécules, plusieurs herbicides et leurs métabolites non biodégradables et non retenus par le sol peuvent migrer dans les eaux de surface et souterraine soit par lessivage ou soit par ruissellement. Il est donc possible de trouver de nombreux herbicides et leurs métabolites dans les eaux naturelles mais également dans les eaux destinées à la consommation humaine. Parmi ces herbicides, nous avons choisi d'étudier l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) et le glyphosate et son principal métabolite l'acide aminométhylphosphonique (AMPA). Le glyphosate est l'un des herbicides les plus consommés au monde notamment en France grâce à sa particularité d'avoir un spectre d'application très large (Grandcoin, 2019). Des études ont montré la présence du glyphosate et de l'AMPA dans les eaux de surfaces et souterraines (Battaglin *et al.*, 2014). L'AMPA, étant plus persistant et toxique que sa molécule mère, nécessite d'être étudié également. Le 2,4-D est un herbicide qui a fait l'objet de plusieurs études sur la dépollution des eaux par les procédés étudiés. Cela permettra d'avoir des résultats comparatifs à notre étude. Les structures chimiques différentes entre le 2,4-D et le glyphosate implique vraisemblablement d'avoir différents mécanismes de dégradation entre ces deux molécules dans nos procédés (PNT seul et PNT/CA). Le fait d'étudier différents types de molécules peut permettre de généraliser le procédé étudié à d'autres composés. En outre, grâce à la présence d'un cycle aromatique sur le 2,4-D, il est facilement analysable par HPLC-DAD par rapport au glyphosate qui est très compliqué à analyser même avec les méthodes à haute résolution (LC-MS/MS). L'étude du 2,4-D nous permettra donc d'avoir une liberté de tester plusieurs paramètres du procédé.

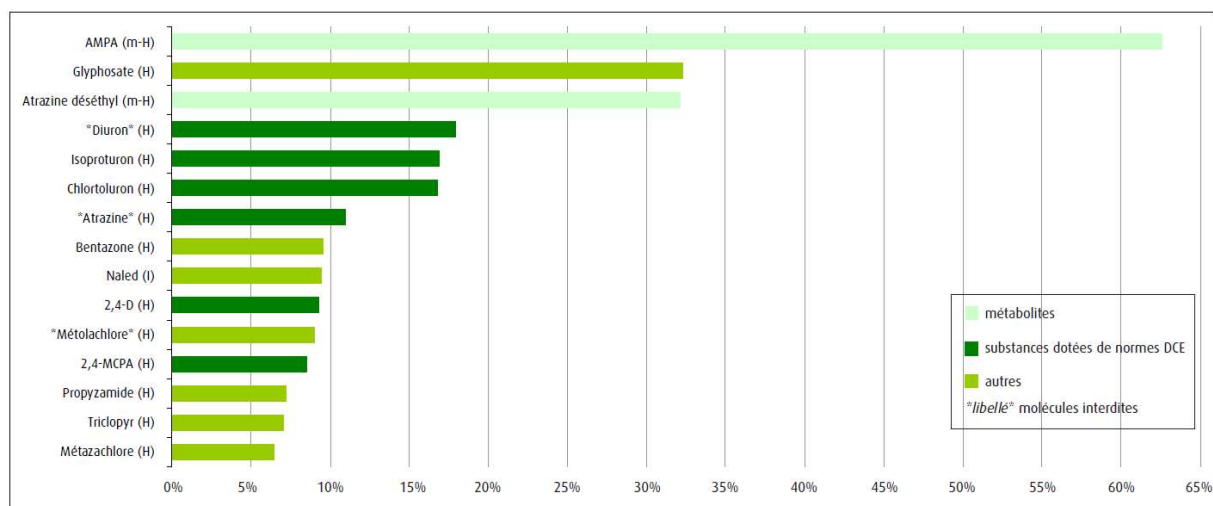
I.1.1- Règlementation et présence des herbicides dans l'eau

Vu les risques sanitaires et environnementaux que les herbicides peuvent provoquer, l'OMS, l'Union Européenne et d'autres institutions nationales ou internationales ont mis en place des directives pour contrôler les concentrations de rejet afin de les limiter et de protéger l'environnement et la santé humaine depuis la fin des années 60. Par exemple, le 03 novembre 1998, le parlement Européen a adopté une

directive relative à la qualité de l'eau destinée à la consommation (Directive n° 98/83/CE, 1998). La directive N° 98/83/CE autorise une concentration de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour un pesticide (herbicide, fongicide ou insecticide) et de $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour l'ensemble des pesticides détectés dans l'eau destinée à la consommation humaine. Par la suite, l'Union Européenne a adopté le 23 Octobre 2000 une directive, (Directive n° 2000/60/CE) pour améliorer sa politique dans le domaine de l'eau dans l'Environnement. Elle impose aux Etats membres des concentrations maximales de pesticides, d'herbicides... acceptables dans les eaux souterraines et les eaux de surface. Les normes de qualité environnementale (NQE) à prendre en compte en France dans l'évaluation de l'état écologique des eaux de surface sont de $5,8 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le 2,4-D, $28 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le glyphosate et $452 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour l'AMPA selon l'arrêté de 27/07/2015 modifiant l'arrêté de 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface.

Plusieurs études ont montré la présence des herbicides 2,4-D et glyphosate dans les eaux. Ces polluants ont fait l'objet de suivi dans plusieurs pays. Une étude réalisée par Battaglin *et al.* aux États-Unis a mis en évidence la présence de glyphosate et d'AMPA dans les eaux de surface et souterraines (Battaglin *et al.*, 2014). Le glyphosate est détecté dans plus de 53 % d'eau de surface avec des concentrations variant de $2 \mu\text{g.L}^{-1}$ à $3 \mu\text{g.L}^{-1}$. La concentration la plus élevée d'AMPA était de l'ordre $4 \mu\text{g.L}^{-1}$. Une autre étude réalisée par Aparicio *et al.* a montré que le glyphosate est détecté dans 35 % des échantillons des eaux de surface en Argentine avec des concentrations variant de $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ à $4 \mu\text{g.L}^{-1}$, tandis que l'AMPA est détecté dans 33 % des échantillons avec des concentrations comprises entre $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $2,3 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Aparicio *et al.*, 2013a). Une étude réalisée au Canada a mis en évidence la contamination de l'eau potable et des eaux surface par le 2,4-D avec des concentrations maximales de $0,75 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ respectivement (Canada santé, 2020).

En France, les études présentées par le commissariat général au développement durable - Service de l'observation et des statistiques en 2011 montrent que l'AMPA est le premier produit le plus quantifié dans les cours d'eau suivi du glyphosate, tandis que le 2,4-D est classé dixième comme le montre la Figure I-1.



Note : H : herbicide ou son résidu, I : insecticide, F : fongicide, m : métabolite.

Figure I-1 : Pourcentages de quantification des pesticides et des principaux métabolites (Service des données et études statistiques, SDES).

Les données présentées dans la Figure I-1 montrent que l'AMPA est décelé dans plus de 60 % des analyses dans lesquelles il est recherché et sa molécule mère (le glyphosate) est quantifiée dans plus de 30 % des analyses. Quant au 2,4-D, il est quantifié dans 8 % des analyses des échantillons d'eau étudiés.

Les résultats de mesures du glyphosate, de l'AMPA et du 2,4-D, entre autres, dans les eaux de surface en France sont recensés dans la base des données sur la qualité des eaux de surface (Naiades). Les données les plus récentes datent de 2022 et sont présentées dans le Tableau I-1.

Tableau I-1: Résultats de mesures dans les eaux de surface recensées dans la base de données (Naiades en 2022).

	2,4-D	Glyphosate	AMPA
Nombre des mesures quantifiées	1700	1490	1490
Concentration moyenne ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0,021	0,044	0,16
Concentration maximale ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	1,74	1,2	11
Concentration minimale ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0,002	0,01	0,01
% [C] > à 0,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$	0,5	4,3	28

*% [c] > à 0,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$: pourcentages des concentrations qui dépassent la norme (0,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$)

Les données du Tableau I-1 montrent que les mesures dans les eaux de surfaces pour lesquelles les concentrations sont supérieures à la norme de l'eau destinée à la consommation sont de 0,5 %, 4,3 % et 28 % pour le 2,4-D, le glyphosate et l'AMPA, respectivement. Aucune mesure n'a dépassé la norme de qualité environnementale (NQE). Ces données confirment la présence des concentrations élevées des herbicides par rapport aux normes dans les eaux de surface qui sont susceptibles d'être des sources d'eau pour des stations de potabilisation. La présence de ces herbicides dans les eaux destinées à la consommation nécessite donc de traiter ces composés pour les éliminer en vue de la production des eaux de consommation afin de protéger la santé humaine et l'environnement.

I.1.2- Devenir des herbicides et sources de contamination

La présence des herbicides dans l'environnement notamment dans l'environnement aquatique est étroitement liée à leur devenir dans le sol. Après l'application des herbicides, seule une quantité minime atteint la (les) plante(s) cible(s) et le reste du produit est répandu dans la nature comme le montre la Figure I-2.

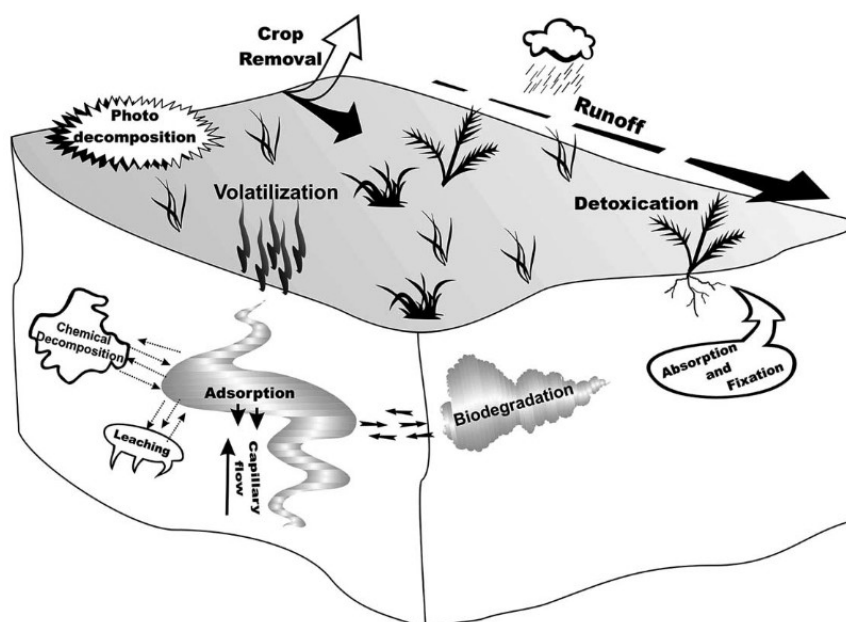


Figure I-2: Devenir des herbicides après application (Andreu & Picó, 2004).

La distribution des herbicides dans la nature est réalisée selon trois principales voies :

❖ **Adsorption**

Le sol peut immobiliser les herbicides par adsorption. Les plantes également peuvent piéger les herbicides et par conséquent affaiblir sa migration dans la nature. Le sol intercepte la plus grande quantité d'herbicides après leurs applications quelle que soit la dose (Andrade *et al.*, 2020). L'adsorption des herbicides dans le sol dépend toutefois de la structure géochimique du sol, de la nature de l'herbicide, des conditions physico-chimiques du sol (plus particulièrement le pH), des conditions biologiques du sol (la présence ou pas des micro-organismes qui peuvent décomposer l'herbicide) (Pessagno *et al.*, 2008).

❖ **Dégradation**

La dégradation naturelle des herbicides peut se réaliser par plusieurs mécanismes (photo-dégradation, biodégradation ou par des mécanismes chimiques). La biodégradation des herbicides est le mécanisme de dégradation des herbicides le plus important dans le sol. La biodégradation est limitée dans la mesure où elle n'arrive pas à dégrader les herbicides les plus récalcitrants (Nguyen *et al.*, 2022). La dégradation naturelle (photo-dégradation, biodégradation ou par des mécanismes chimiques) génère plusieurs sous-produits nommés métabolites qui sont souvent plus toxiques que les molécules mères.

❖ **Transferts dans les eaux**

Après applications des herbicides, la quantité qui atteint le sol peut atteindre les cours d'eau et les nappes souterraines par plusieurs phénomènes (ruissellement et infiltration). Dans les périodes avec de fortes précipitations, l'herbicide est rapidement emporté par les eaux de pluies par l'effet d'écoulement avant d'être adsorbé par le sol (Flury, 1996; Silwan, 2013). Les herbicides adsorbés par le sol et qui n'ont pas été dégradés peuvent être entraînés par les eaux par lixiviation (l'herbicide est entraîné verticalement dans le sol après avoir été solubilisé par l'eau de pluie ou l'eau d'irrigation) (Piccolo *et al.*, 1994). La volatilisation des herbicides peut contribuer à la contamination des eaux. En effet, lors de l'application des herbicides, des gouttelettes sont susceptibles d'être transportées sur des très longues distances. Elles finissent par se déposer dans le sol généralement par lessivage de l'atmosphère par les pluies.

I.1.3- Toxicités des herbicides

Les effets néfastes des herbicides sur l'environnement dépendent à la fois du mode d'action (certains sont plus toxiques que d'autres), de leur persistance dans le temps (certains se dégradent plus naturellement que d'autres) et de la nature de leurs métabolites (les métabolites peuvent être plus toxiques que les molécules mères). Il existe deux types de toxicité : aiguë ou chronique. La toxicité aiguë est la capacité d'un produit à provoquer des effets nuisibles à un temps court après une exposition. La toxicité chronique désigne les effets néfastes qui se manifestent après une exposition répétée à long terme.

Le principale préoccupation liée à l'exposition des herbicides chez les humains sont les effets des herbicides sur la reproduction (Swan *et al.*, 2003; Lopes *et al.*, 2014), la mutation génétique (Bolognesi *et al.*, 1997) et des effets neurotoxiques comme la maladie de Parkinson (G. Wang *et al.*, 2011). Une étude réalisée sur la population du Missouri et du Minnesota aux Etats-Unis a relevé une relation entre la présence du 2,4-D dans l'urine et la présence des spermatozoïdes anormaux (Swan *et al.*, 2003). L'étude de Bolognesi *et al.* en 1997 montre que le glyphosate a des effets écotoxiques entraînant des mutations génétiques (Bolognesi *et al.* 1997). La cancérogénicité du glyphosate n'est pas encore confirmée mais des études montrent qu'il est susceptible de l'être (Fritschi *et al.*, 2015).

Plusieurs études ont été réalisées vis-à-vis de la toxicité des herbicides chez les animaux. Les principaux effets observés lors d'une étude de la toxicité du 2,4-D chez les embryons d'ouaouaron (amphibien) sont des lésions rénales, cutanées et l'inhibition de la croissance des embryons après une exposition de 96 h (Viriato *et al.*, 2021). La concentration médiane létale (LC₅₀) a été estimée à 792 mg.L⁻¹.

Le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) et l'agence de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) ont classé en 2015 le glyphosate (Roundup®) et le 2,4-D comme cancérogènes probables. Malgré les risques sanitaires susceptibles d'être provoqués par ces herbicides, leurs utilisations sont toujours d'actualité. Récemment, la Commission Européenne propose de prolonger l'autorisation de la commercialisation et de l'utilisation du glyphosate par les professionnels jusqu'en 2033 alors que cela avait été déclaré interdit.

Les paragraphes suivants présentent les principales caractéristiques des molécules cibles étudiées dans ce travail.

I.1.4- Herbicides et métabolite étudiés dans ce travail

I.1.4.1- Acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D)

L'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique est un herbicide systémique sélectif utilisé pour désherber les champs agricoles, les jardins, les parcs et les terrains de loisirs (Charles *et al.*, 1996). Produit pour la première fois en 1941 par une équipe britannique, le 2,4-D est commercialisé depuis 1944 et a été l'herbicide le plus utilisé au monde et parmi les moins chers. Selon la base nationale des ventes de produits phytosanitaires (BNVD) (<https://geo.data.gouv.fr> Consulté 23 novembre 2023), la consommation du 2,4-D est toujours d'actualité malgré sa diminution depuis 2011 comme le montre le Tableau I-2.

Tableau I-2 : Ventes du 2,4-D en France entre 2011 et 2019 recensées dans le BNVD en tonnes.

Année	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
Tonnes	674	685	578	628	544	536	512	520	350

❖ Propriétés physico-chimiques du 2,4-D

Le 2,4-D ($C_8H_6Cl_2O_3$) est un solide cristallin blanc soluble dans l'eau (Wang, L., 2008). Les produits contenant du 2,4-D peuvent de présenter sous différentes formes : acide libre, ester, amine et sels de choline. La forme acide est celle qui est utilisée comme herbicide. C'est donc cette forme qui a été utilisée au cours de ce travail. Sa structure chimique est présentée sur la Figure I-3.

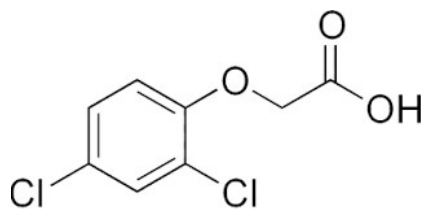


Figure I-3: Structure de la molécule de 2,4-D.

Les propriétés physico-chimiques du 2,4-D sont récapitulées dans le Tableau I-3.

Tableau I-3 : Propriétés physico-chimiques de la molécule de 2,4-D (Sigma Aldrich).

Nom IUPAC	acide 2,4-dichlorophénoxyacétique
Formule brute	$C_8H_6Cl_2O_3$
Masse molaire	221,04 g.mol ⁻¹
Solubilité dans l'eau à 20 °C	0,6 g.L ⁻¹
Densité	1,42
Point de fusion	138 °C
Température de décomposition	300 à 350 °C
pKa	2,87
Pression de vapeur à 25° C	1,8.10 ⁻⁵ Pa
Constante de Henry	7,26 × 10 ⁻⁶ Pa.m ³ .mol ⁻¹

D'après les données du tableau précédent 2,4-D est un composé qui est très soluble dans l'eau (600 mg.L⁻¹), il est donc possible de le trouver en forte concentration dans les milieux aquatiques s'il n'est pas assimilé par les plantes et après transfert dans l'eau. Concernant sa température de décomposition, celle-ci est supérieure à 300°C, le 2,4-D ne se décomposera donc pas sous l'effet de la chaleur dans l'environnement. Cette température caractéristique sera un élément d'identification dans cette étude pour les analyses des carbones activés (CA) par analyses thermogravimétriques (ATG).

I.1.4.2- Glyphosate

Le Glyphosate ($C_3H_8NO_5P$) est un herbicide systémique non sélectif à large spectre utilisé pour contrôler la poussée des mauvaises herbes (Aparicio *et al.*, 2013b). Dans les années 1950, un chimiste suisse, nommé Henri Martin, synthétise la molécule de glyphosate mais elle n'est produite à l'échelle industrielle pour la première fois qu'en 1970 par la société américaine Monsanto et commercialisée sous le nom de Roundup® en 1974. Ce composé est commercialisé sous plusieurs formulations : sels solides (sodium, ammonium) et sels liquides (isopropylamine, triméthylsulfonium).

Depuis les années 90, les herbicides à base de glyphosate sont les plus utilisés dans le monde (Baylis, 2000; Mamy, 2004; Benbrook, 2016). Il est généralement utilisé en agriculture après la levée de la plante considérée (traitement en post levée). Il peut également être utilisé pour l'aménagement des espaces verts, l'entretien des routes et des voies ferrées (Mamy, 2004; Moïse, 2016). Selon la base nationale des ventes de produits phytosanitaires, le glyphosate est l'herbicide le plus consommé par les professionnels en France et représente 30 % des ventes des herbicides depuis 2013. Le Tableau I-4 présente les valeurs en tonnes des ventes du glyphosate en France. Les données les plus récentes (ventes de 2019) montrent une baisse de la consommation de glyphosate mais les ventes de ce composé restent cependant élevées. La diminution des ventes du glyphosate depuis 2016 est liée à des restrictions d'utilisation suite au classement par l'ANSES, entre autres, comme perturbateur endocrinien possible (2011) puis par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) comme produit cancérigène probable pour l'Homme (en 2015).

Tableau I-4 : Ventes en France du glyphosate entre 2011 et 2019 recensées dans la BNVD en tonnes.

Année	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
Tonnes	8463	9062	8673	9487	8466	8787	8859	9723	6066

❖ Propriétés physico-chimiques du glyphosate

Le glyphosate est un acide faible très soluble dans l'eau à 20 °C (12 g.L⁻¹). Cette molécule comporte trois fonctions : une fonction amine, un groupement phosphonate et une fonction carboxylique. La structure du glyphosate est présentée par la Figure I-4.

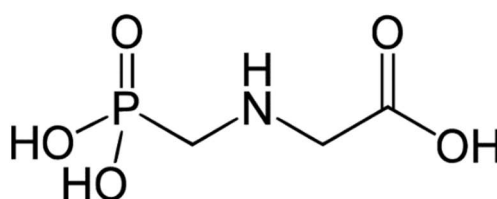


Figure I-4: Structure chimique du glyphosate.

Le glyphosate est amphotère. Il possède donc plusieurs constantes d'acidité. Ainsi, il peut porter une charge positive (charge cationique), être globalement neutre ou porter des charges négatives (charges anioniques) (Mamy, 2004; Durand, 2007; Moïse, 2016). Le diagramme de prédominance du glyphosate en fonction du pH du milieu est illustré par la Figure I-5 et montre l'existence de cinq états du glyphosate suivant le pH.

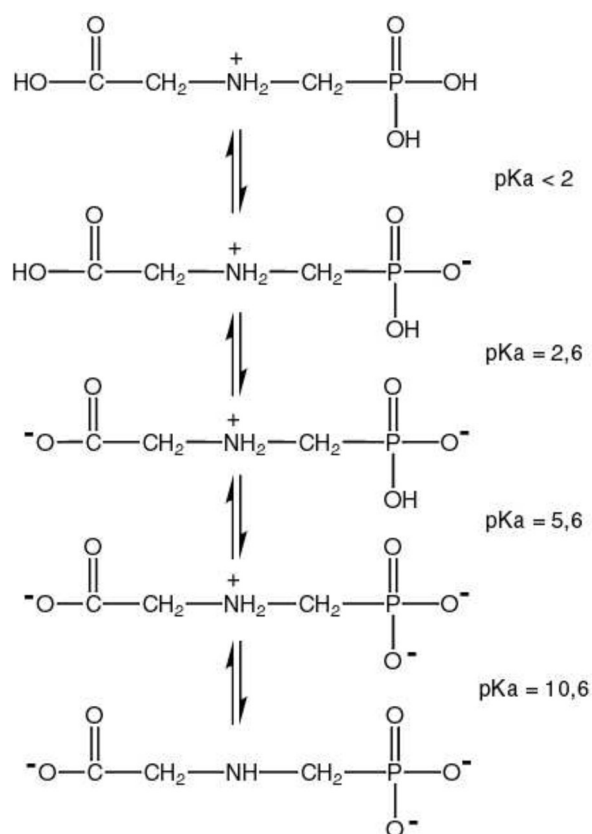


Figure I-5: Diagramme de prédominance du glyphosate et ses constantes d'acidité (Sprankle et al., 1975).

Les caractéristiques physico-chimiques du glyphosate sont récapitulées dans le Tableau I-5.

Tableau I-5: Propriétés physico-chimiques du glyphosate (selon Sigma Aldrich).

Nom IUPAC	N-(phosphonométhyl)glycine
Formule brute	$C_3H_8NO_5P$
Nom Commercial	Roundup
Masse Molaire	169,1 g.mol ⁻¹
Solubilité dans l'eau à 20 °C et pH=2	12 g.L ⁻¹
Densité	1,7
Point de fusion	189,5 °C
Température de décomposition	220-230 °C
Pression de vapeur	1.3.10 ⁻⁵ Pa
Constante de Henry	2,1.10 ⁻⁷ Pa.m ³ .mol ⁻¹

Dans le tableau précédent, il est possible d'observer que le glyphosate est un composé qui est fortement soluble dans l'eau (12 g.L⁻¹) ce qui peut expliquer sa forte présence dans les milieux aquatiques et *in fine* dans l'eau destinée à la consommation humaine. La température de décomposition du glyphosate, à 220°C, est plus faible que celle du 2,4-D. Cette température sera également, comme pour celle du 2,4-D, un élément d'identification pour les analyses par ATG.

I.1.4.3- Acide aminométhylphosphonique (AMPA)

Le glyphosate qui n'a pas été adsorbé par les plantes migre donc dans les sols et les eaux comme cela a été décrit dans la paragraphe précédent (I .1.2- Devenir des herbicides et sources de contamination). Dans le sol comme dans l'eau, le glyphosate va se décomposer par des mécanismes naturels (chimiques, biologiques, photochimiques, etc). Le principal métabolite du glyphosate est l'acide aminométhylphosphonique (AMPA)

(Figure I-6). L'AMPA est formé suite à une rupture de la liaison N-C entre la fonction amine et le groupement CH_3COOH du glyphosate. L'AMPA est plus soluble dans l'eau que le glyphosate ($50,0 \text{ g.L}^{-1}$ pour l'AMPA et 12 g.L^{-1} pour le glyphosate) et il est très stable dans la nature, raison par laquelle ses concentrations sont plus élevées dans les eaux que le glyphosate.

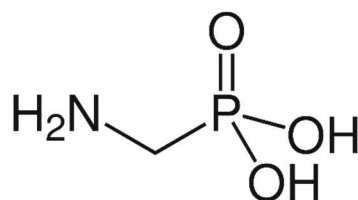


Figure I-6 : Structure chimique de l'acide aminométhylphosphonique (AMPA).

Dans la littérature, plusieurs mécanismes naturels de dégradation du glyphosate sont proposés et ils montrent généralement la formation de l'AMPA (Roberts *et al.*, 2007; Zhan *et al.*, 2018). La Figure I-7 présente les voies de dégradation du glyphosate proposées par Roberts *et al.*, 2007 et Zhan *et al.*, 2018.

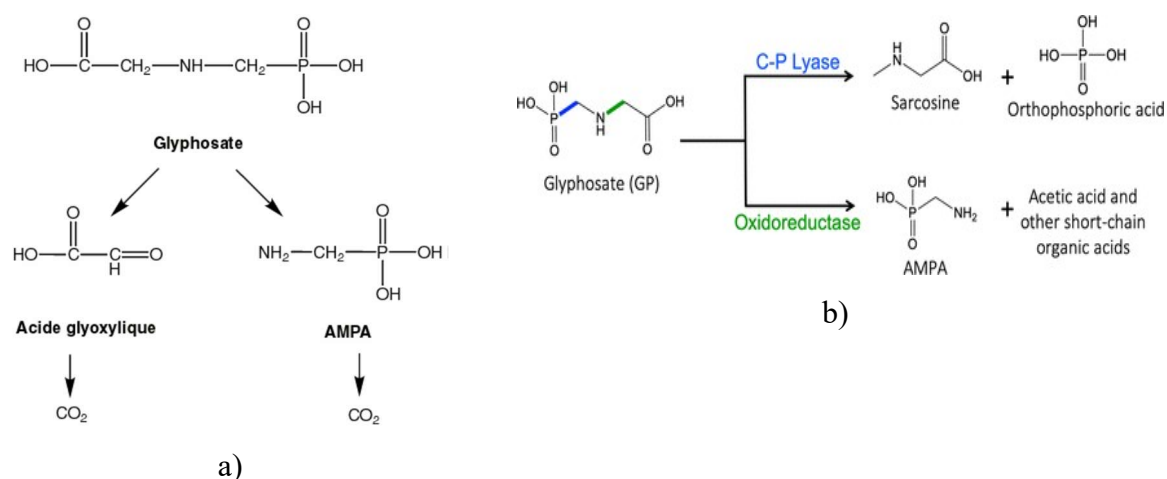


Figure I-7 : Voies de dégradations de glyphosate selon a) Roberts *et al.*, 2007 et b) selon Zhan *et al.*, 2018).

La Figure I-7 montre que la dégradation du glyphosate peut se réaliser par plusieurs mécanismes et que dans la plupart des mécanismes, l'AMPA est produit. La voie de dégradation du glyphosate proposée par Roberts *et al.* (Roberts *et al.*, 2007) montre une rupture de la liaison N-C qui conduit à la formation de l'AMPA et de l'acide glyoxylique. Zhan *et al.* (Zhan *et al.*, 2018) ont proposé deux voies de dégradation. Une qui conduit à la formation de l'AMPA et d'autres espèces comme l'acide acétique et une deuxième voie qui produit la sarcosine et l'acide phosphorique.

Les propriétés physicochimiques de l'AMPA sont reportées dans le Tableau I-6.

Tableau I-6 : Propriétés physico-chimiques de l'AMPA

Nom IUPAC	l'acide aminométhylphosphonique
Formule brute	$\text{CH}_6\text{NO}_3\text{P}$
Masse molaire	111 g.mol^{-1}
Solubilité dans l'eau à 20°C	$50,0 \text{ g.L}^{-1}$
Densité	1,42
Point de fusion	120°C
Température de décomposition	$300 \text{ à } 350^\circ\text{C}$
Pression de vapeur à 25°C	0,0168 Pa
Constante de Henry	$1,27.10^{-10} \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$

D'après le tableau précédent (Tableau 6), il est possible d'observer que l'AMPA est plus fortement soluble que sa molécule mère le glyphosate (50 g.L^{-1} l'AMPA contre 12 g.L^{-1} pour le glyphosate) ce qui peut expliquer sa forte présence dans les milieux aquatiques. La température de décomposition de l'AMPA est supérieure à celle du glyphosate. Sa forte température de décomposition indique que cette molécule ne peut pas être dégradée sous l'effet de la chaleur environnementale. Cette température sera également, comme pour celle du glyphosate, un élément d'identification pour les analyses par ATG.

L'AMPA se présente aussi comme le glyphosate sous plusieurs formes en fonction du pH du milieu. Son état d'ionisation est contrôlé par trois constantes d'acidité : ($\text{pK}_a=1,8$, $\text{pK}_a=5,4$ et $\text{pK}_a=10,0$) (Chen *et al.*, 2009). Le diagramme de prédominance de l'AMPA en fonction du pH est présenté dans la Figure I-8.

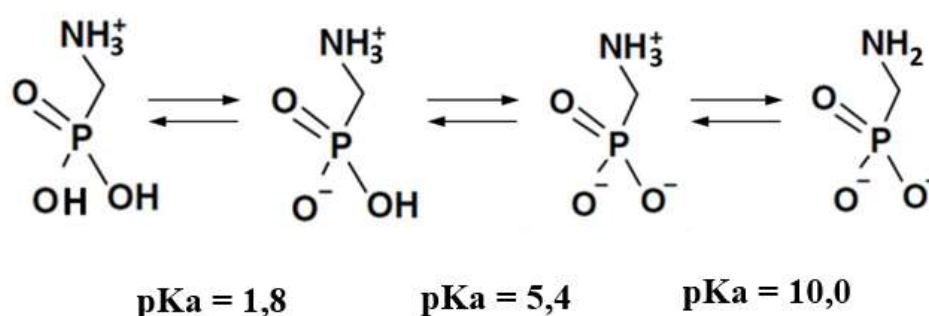


Figure I-8: Diagramme de prédominance de l'AMPA et ses constantes d'acidité (Chen *et al.*, 2009).

I.2- Procédés de traitements des eaux contaminées par les herbicides

I.2.1- Procédés conventionnels

Le traitement des eaux implique plusieurs techniques et différentes étapes dépendant de la qualité des eaux visées après traitement (production de l'eau potable ou rejet dans l'environnement). Les traitements conventionnels utilisés généralement pour le traitement des herbicides dans eaux sont les procédés biologiques et physico-chimiques.

I.2.1.1-Procédés biologiques pour le traitement des herbicides

Les procédés biologiques sont généralement utilisés pour épurer les eaux usées résiduelles urbaines. La biodégradation des composés organiques est connue comme une méthode écologique pour éliminer les composés organiques dans l'environnement aqueux (Zhan *et al.*, 2018). Le principe de ces procédés se base sur l'utilisation de micro-organismes capables de consommer les polluants à des fins nutritionnelles. La dégradation peut être aérobie (en présence d'oxygène) ou anaérobie (dépourvue d'oxygène) selon le mode de vie des micro-organismes mis en jeu. Ces procédés ne sont pas toujours applicables aux effluents industriels en raison des fortes concentrations des polluants, de la faible biodégradabilité et de la toxicité très élevée (Kusnan & DAUD, 2006) des polluants. La biodégradation est favorable pour les effluents pour des rapports DCO/DBO₅ (appelé degré de dégradation biochimique) inférieurs à 2, avec DCO et DBO₅, la demande chimique en oxygène et la demande biologique en oxygène, respectivement.

Une étude a été réalisée par Obojska *et al.* sur la biodégradation du glyphosate dans l'eau par une bactérie (appelée *Streptomyces*). La concentration initiale du glyphosate était de 10 mM (1690 mg.L⁻¹). L'eau était maintenue à 28 °C et à une valeur de pH de 7,2. Les résultats ont montré une biodégradation de 60 % au bout de (10 jours). Cependant les micro-organismes consommaient le glyphosate et rejetaient le sous-produit (sarcosine) (Obojska *et al.*, 1999) plus toxique que le polluant initial. Cette étude montre que les micro-organismes peuvent dégrader le glyphosate mais la dégradation est lente et limitée. Les procédés biologiques ne semblent pas adaptés au traitement de ces composés difficilement biodégradables.

I.2.1.2- Procédés physico-chimiques pour le traitement des herbicides dans l'eau

Les procédés physico-chimiques généralement utilisés pour l'élimination des herbicides dans les eaux sont les techniques de séparations membranaires (Benitez *et al.*, 2009) et les techniques d'adsorption, en particulier l'adsorption sur carbone activé (Salman & Hameed, 2010; Bojić *et al.*, 2019; Sen *et al.*, 2019).

❖ Les techniques de séparation membranaires

La séparation membranaire est une technique de séparation qui fait intervenir une membrane semi-perméable et sélective sous l'effet d'une force motrice. La force motrice peut être soit un gradient de pression (la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse), gradient de concentration (la dialyse) ou un gradient de potentiel électrique (électrodialyse). Cette technique est l'une des techniques les plus utilisées pour la filtration des eaux (Edelahi, 2004).

Chen *et al.* ont utilisé une nanofiltration sur différents herbicides avec des concentrations de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Chen *et al.*, 2004). Ils ont montré que le système membranaire permettait d'éliminer de 46 % à 100 % des herbicides présents dans l'eau suivant le poids molaire des herbicides étudiés. Malgré l'efficacité des membranes à éliminer les herbicides, cette technique est moins efficace pour le traitement des effluents plus concentrés car les pores des membranes colmatent rapidement. En outre, la séparation membranaire est une méthode non destructive, elle permet juste de séparer l'eau avec le polluant, elles nécessitent donc de mettre en place un traitement complémentaire pour dégrader les polluants après nettoyage des membranes.

❖ L'adsorption par carbone activé

L'adsorption est l'un des procédés physico-chimiques le plus utilisé pour la décontamination des eaux. L'adsorption est un phénomène de surface qui repose sur la capacité qu'ont les solides (adsorbants) à fixer les molécules (adsorbat). Les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant peuvent être de nature électrostatique qui sont des interactions faibles et réversibles, on parle alors de physisorption. À l'opposé, il peut y avoir des interactions irréversibles fondées par des liaisons de type covalent entre l'adsorbant et l'adsorbat : on parle alors de chimisorption. Il existe différents types d'adsorbants tels que les zéolithes, le gel de silice, les adsorbants synthétiques (résines et macromolécules) et les adsorbant type carbones activés. Parmi ces adsorbants, le carbone activé est le plus utilisé par rapport à son efficacité, son coût faible et son accessibilité large (Salman & Hameed, 2010).

Dans la littérature, plusieurs études ont été réalisées sur l'adsorption des herbicides notamment les herbicides étudiés dans ce travail (2,4-D et glyphosate) comme le montre le Tableau I-7. L'étude de Hameed *et al.* (Hameed *et al.*, 2009) montre que leur carbone activé a une capacité d'adsorption de 238,1 mg de 2,4-D par gramme de carbone activé. Le carbone activé utilisé dans l'étude de Salaman *et al.* (Salman & Hameed, 2010) a une capacité d'adsorption de 2,4-D de 181,8 mg.g⁻¹ alors que l'étude réalisée par Bojic *et al.* (Bojić *et al.*, 2019) a permis d'éliminer 333,0 mg du 2,4-D par gramme de carbone. Mohsen Nourouzi *et al.* (Mohsen Nourouzi *et al.*, 2010) montre que le carbone activé utilisé a permis d'adsorber 48,4 mg de glyphosate par gramme de carbone activé. Une autre étude sur l'adsorption du glyphosate réalisé par Sen *et al.* (Sen *et al.*, 2019) a montré que le CA étudié a une capacité d'adsorption de 66,7 mg.g⁻¹ alors que le CA utilisé par Yamaguchi *et al.* (Yamaguchi *et al.*, 2019) a permis d'adsorbé 9,2 mg.g⁻¹.

Les résultats de ces études montrent que d'une étude à l'autre la capacité d'adsorption est différente. La différence d'adsorption observée dans ces études est due aux différences des propriétés texturales et chimiques des adsorbants utilisés et des conditions opératoires de l'adsorption (la concentration initiale du polluant, température, pH et agitation) (Tableau I-7).

Tableau I- 7 : Exemples d'études sur l'adsorption des herbicides étudiées.

Herbicides	adsorbant et surface BET	Conditions expérimentales	q _{max} (mg.g ⁻¹)	Références
2,4-D	Carbone activé (BET : 763 m ² .g ⁻¹)	T= 30 °C; te = 7 h et 30 min ; Ratio solide/liquide : 1 g.L ⁻¹ ; Vitesse d'agitation : 130 tr.min ⁻¹ ; C ₀ :50-400 mg. L ⁻¹ . pH : 3,6	238,1	(Hameed <i>et al.</i> , 2009)
2,4-D	Carbone activé (BET : 731 m ² .g ⁻¹)	T= 30 °C; te = 3,5 h-6,5 h ; Ratio solide/liquide : 2 g. L ⁻¹ ; Vitesse d'agitation : 120 tr.min ⁻¹ ; C ₀ (2,4-D) :50-300 mg. L ⁻¹ ; pH : 3,5 .	181,8	(Salman & Hameed, 2010)
2,4-D	Carbone activé (BET : 665 m ² .g ⁻¹)	T= 30 °C; te = 2 h ; Ratio solide/liquide : 1 g.L ⁻¹ ; Vitesse d'agitation : 300 tr.min ⁻¹ ; C ₀ (2,4-D) :50-500 mg. L ⁻¹ ; pH : 2-7	333,0	(Bojić <i>et al.</i> , 2019)
Glyphosate	Carbone activé (BET : 535 m ² .g ⁻¹)	T= 28 °C; te = 3 jours ; Ratio solide/liquide : 1 g.L ⁻¹ ; Vitesse d'agitation : 150 tr.min ⁻¹ ; C ₀ : 5-100 mg. L ⁻¹ ; pH : 2,5	48,4	(Mohsen Nourouzi <i>et al.</i> , 2010)
Glyphosate	Écorce carbonisée d'eucalyptus (BET : 0,54 m ² .g ⁻¹)	T= 30 °C; te = 1h et 18 min ; Ratio solide/liquide : 4 g.L ⁻¹ ; C ₀ : 20,28 mg. L ⁻¹ ; pH : 10,18	66,8	(Sen <i>et al.</i> , 2019)
Glyphosate	Carbone activé imprégné de Fe et Mn (BET : 532 m ² .g ⁻¹)	T= 45 °C; te = 24 h ; Ratio solide/liquide : 10 g.L ⁻¹ ; Vitesse d'agitation : 150 tr.min ⁻¹ ; C ₀ : 20 mg. L ⁻¹ ; pH : 3,8	9,2	(Yamaguchi <i>et al.</i> , 2019)

Les résultats de ces études montrent que les carbones activés peuvent être une solution pour éliminer efficacement les herbicides dans l'eau. La limite de cette technique est qu'elle n'est pas destructive, elle permet donc de piéger seulement les polluants dans la porosité du matériau. Ensuite, il est donc nécessaire de traiter les carbones activés après adsorption ce qui engendre de traitements post-adsorption.

Les carbones activés sont très souvent utilisés comme adsorbants mais leurs groupements chimiques surfaciques et leurs surfaces spécifiques développées leur confèrent des qualités de catalyseur (Matos *et al.*, 2017) et/ou de support de catalyseur

(Francisco, 1998; Kharisov et Kharissova, 2014; Pérez-Mayoral *et al.*, 2016). Dans la littérature, plusieurs études ont couplé les CA avec d'autres procédés d'oxydation avancée (couplage ozone/CA, couplage photo-Fenton-Peroxide/CA...) afin d'améliorer la dégradation et la minéralisation des composés organiques dans l'eau (Quintanilla *et al.*, 2008; Dehouli *et al.*, 2010; de Oliveira *et al.*, 2011; Secula *et al.*, 2020).

Conclusion sur les procédés conventionnels

Comme tous les composés organiques réfractaires, les herbicides sont très difficiles à dégrader par les procédés conventionnels utilisés dans les stations d'épuration et de traitement d'eau potable. La majorité de ces procédés conventionnels ne sont pas destructifs ou produisent des sous-produits qui peuvent être plus dangereux pour l'environnement ou la santé humaine que la molécule initiale à traiter. Il est donc nécessaire de proposer des traitements capables de dégrader les molécules polluantes jusqu'à la minéralisation complète (dégradation jusqu'à la transformation de la molécule organique en H_2O , CO_2) afin d'éviter la formation de produits toxiques. Pour cela, d'autres techniques appelées procédés d'oxydation avancée (POA) ont été étudiés et peuvent s'avérer efficaces pour la dégradation des composés organiques.

I.2.2- Procédés d'Oxydation Avancée

Les procédés d'oxydation avancée ont vu le jour dans l'intention de développer des techniques de traitement plus adaptées aux composés organiques réfractaires et/ou toxiques (Chergui–Bouafia *et al.*, 2007). Les POA sont des techniques pouvant fonctionner à température et pression ambiantes basées sur la production d'espèces oxydantes hautement réactives (Tableau I-8) et plus particulièrement les radicaux hydroxyles ($HO^\bullet$). L'utilisation des POA pour le traitement des eaux contaminées par des composés organiques est une manière de tirer profit de la non sélectivité et de la grande réactivité des radicaux $HO^\bullet$. Des radicaux libres $HO_2^\bullet$ et leur base conjuguée $O_2^{\bullet-}$ sont également utilisés mais ils possèdent un pouvoir oxydant bien plus faible que les radicaux hydroxyles (Bielski *et al.*, 1985). Le Tableau I-8 rassemble les potentiels redox des oxydants couramment utilisés en milieu aqueux. Les données de ce tableau montrent que le radical hydroxyle est l'espèce ayant le pouvoir oxydant le plus élevé en milieu aqueux. À noter que le fluor est l'espèce chimique ayant le plus grand pouvoir oxydant ($E^0=3,0$

V/ESH à 25°C) mais les composés halogénés ne sont pas exploitables car ils conduisent à la formation de produits toxiques et cancérogènes, entre autres (Rook, 1972).

Tableau I-8 : Potentiels redox standards pour les principaux oxydants utilisés en milieu aqueux.

Agent oxydant	Potentiel redox Standard (V)
HO [°]	2,8
O ₃	2,1
H ₂ O ₂	1,8
HO ₂ [°]	1,7
MnO ₄ ⁻	1,6
ClO ₂	1,5
Cl ₂	1,4
O ₂	1,2

Il existe de nombreux POA pour traiter les composés organiques réfractaires. Les principaux POA sont ceux basés sur l'ozonation (*i.e.* O₃, O₃/UV, O₃/H₂O₂, O₃/H₂O₂/UV) (Assalin *et al.*, 2009), sur la photolyse de H₂O₂ (*i.e.* H₂O₂/UV) (Benitez *et al.*, 2004), sur la photocatalyse (*i.e.* TiO₂/UV) (Echavia *et al.*, 2009), sur l'électrochimie (oxydation anodique et électro-Fenton) (Kukurina *et al.*, 2014), sur la sonochimie (Bagal & Gogate, 2012), sur les réactions de Fenton (*i.e.* Fe²⁺/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂/UV, Fe²⁺/H₂O₂/UV) (Souza *et al.*, 2013) et les procédés plasmas non thermiques (Hama Aziz *et al.*, 2018). Cette liste est non exhaustive. Dans cette partie, les procédés les plus couramment mis en œuvre pour le traitement des micropolluants organiques sont détaillés.

I.2.2.1- Procédé d'ozonation

❖ Ozonation simple

L'ozone est un composé formé par trois atomes d'oxygène et il a été découvert en 1781 par le chimiste Martin Von Marum. L'ozone est un oxydant très puissant avec un potentiel redox de 2,07 V/ESH à 25 °C. Sa formation implique la dissociation de l'oxygène moléculaire O₂ en oxygène atomique O[°] capable de réagir avec l'oxygène moléculaire pour conduire à la formation de O₃. La voie la plus courante pour produire de l'ozone est celle par décharge électrique (Eq I.1) (H. Glaze, 1987) mais il est également produit naturellement par les rayonnements solaires (Eq I.2). Lorsque l'ozone est irradié par une radiation de longueur d'onde suffisante ($\lambda \leq 310$ nm), il se décompose en oxygène et en oxygène atomique. Dans une atmosphère humide, l'oxygène atomique réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles (Eq I.4) (Peleg, 1976) :



L'oxydation des composés organiques peut se faire directement par réaction avec l'ozone ou indirectement via des intermédiaires radicalaires produits lors de la décomposition de l'ozone en milieu aqueux comme les radicaux hydroxyles HO° (Eq I. 4). L'ozone attaque les molécules sur les liaisons multiples et les noyaux aromatiques (Chiron *et al.*, 2000).

L'utilisation de l'ozone pour la dégradation des herbicides dans l'eau a été déjà étudiée par nombreux auteurs. Müller *et al.* (Müller *et al.*, 1998) se sont intéressés à la dégradation de 500 mL d'une solution de 2,4-D à 330 ppm. La concentration d'ozone a été maintenue à 1,4 mg.L⁻¹ et le pH a été étudié de 3 à 11 (3, 5, 7, 9 et 11). Ils ont montré qu'après 3 h de traitement, 80 % de dégradation a été obtenue dans le milieu le plus basique (pH =11) alors que la minéralisation a été faible (15 %) malgré une durée de traitement doublée (6 h de traitement) dans les mêmes conditions opératoires. Assalin *et al.* (Assalin *et al.*, 2009) ont étudié la dégradation d'une solution de 400 mL de glyphosate (42,3 ppm) par le procédé d'ozonation. La concentration d'ozone était de 14 mg.L⁻¹ et deux valeurs de pH ont été étudiées (pH= 6,5 et 10). Les résultats ont montré que cette technique a permis de dégrader complètement le glyphosate avec une minéralisation de 97 % au bout de 30 minutes quand le pH était de 10. Dans leur étude, le principal métabolite du glyphosate, l'AMPA produit au cours du traitement du glyphosate a été suivi et les résultats ont montré qu'avec la valeur de pH à 6,5, sa concentration a continué d'augmenter et a atteint 3 ppm après 30 minutes. Ces résultats montrent que l'ozone peut dégrader les herbicides 2,4-D et le glyphosate et que les milieux basiques favorisent leurs dégradations. Les résultats de ces études sont différents en termes de dégradation et de minéralisation et cela est peut-être dû au fait que la concentration initiale en glyphosate est six fois plus faible que la concentration initiale en 2,4-D alors que la concentration d'ozone appliquée dans la dégradation du glyphosate est 10 fois plus importante que celle dans l'étude du 2,4-D.

Les résultats de cette étude montrent que l'ozonation peut dégrader et minéraliser les herbicides dans l'eau mais ce procédé est limité par sa consommation énergétique très élevée, sa dépendance des paramètres comme le pH et la température. En outre,

l'ozonation est limitée par la très faible solubilité de l'ozone dans l'eau (environ 10^{-4} mol.L⁻¹ à 20 °C) (Lide & Frederikse, 1999).

❖ Peroxonation (O₃/H₂O₂)

Les procédés de peroxonation mettent en jeu O₃ et H₂O₂. Le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) permet de décomposer plus rapidement l'ozone dans l'eau pour former des radicaux hydroxyles et des radicaux HO₂[°] suivant la réaction (Eq I. 5). En effet, le H₂O₂ réagit très rapidement ($2,8.10^6$ m.s⁻¹) sous forme d'anion (HO₂⁻, pK_a = 11,6) avec l'ozone.



Bien que ce procédé soit plus efficace que l'ozonation seule, grâce à la formation des radicaux hydroxyles, son efficacité est limitée par la vitesse de réaction entre O₃ et H₂O₂ (Staehelin & Hoigne, 2002). Cette méthode est affectée par les mêmes contraintes que l'ozonation à savoir la faible solubilité de l'ozone, la forte consommation énergétique, la dépendance des paramètres comme le pH et les températures.

L'emploi du procédé de peroxonation pour la dégradation des herbicides a été étudié. La dégradation d'un volume 300 mL d'une solution de glyphosate (100 mg.L⁻¹) a été réalisée par Tan *et al.* (Tan *et al.*, 2019). Le pH a été ajusté à 9 et la concentration en ozone était de 48,72 mg.L⁻¹. La concentration du H₂O₂ produit *in situ* a atteint 947 mg.L⁻¹ après 60 minutes de traitement. Les résultats de leur étude ont montré que le peroxonation a permis de dégrader 73 % et de minéraliser 63 % du glyphosate après deux heures de traitement.

❖ Photolyse de O₃ (O₃/UV)

L'irradiation de la molécule d'ozone par un rayonnement UV peut conduire à la formation des radicaux hydroxyles par deux voies (Hammami, 2008) :

- la formation d'un atome d'oxygène dans un état excité O(¹D), qui peut réagir avec une molécule d'eau pour conduire à la formation d'un radical hydroxyle suivant les réactions suivantes (Eq I.6 et Eq I.7) :





-la formation de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 au sein du liquide (Eq I. 8) conduit par la suite à la génération de radicaux hydroxyles selon les réactions suivantes (Eq I.9) :



L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'irradiation appliquées (Saulea & Brillas, 2001). Ce procédé nécessite que l'effluent à traiter ne comporte pas trop de particules en suspension dans l'effluent à traiter ou de composés absorbants le rayonnement UV, ce qui limite souvent son utilisation.

I.2.2.2- Photolyse de H_2O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

La photolyse du peroxyde d'hydrogène est l'un des procédés d'oxydation le plus utilisé en traitement des effluents car il est simple et non sélectif. L'absorption d'une solution de H_2O_2 par une lumière UV ($\text{UV} < 300 \text{ nm}$) provoque la rupture de la liaison O-O de H_2O_2 pour former deux radicaux hydroxyles (Eq I.10) (Alfano *et al.*, 2001). Les radicaux hydroxyles formés permettent d'initier des réactions radicalaires selon les équations (Eq .10 à Eq .16).



Le faible coefficient d'absorption dans l'UV ($18,6 \text{ mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) limite l'efficacité de ce procédé. Ainsi, il est nécessaire d'utiliser des concentrations plus élevées de H_2O_2 et une augmentation de l'intensité de la lumière UV afin d'accroître la dégradation des polluants car une concentration plus élevée de HO° est générée. En outre, en présence des particules en suspension ou des composés colorés, un prétraitement est nécessaire sinon l'efficacité du procédé devient faible. La photolyse du peroxyde d'hydrogène a été étudiée

par Vidal *et al.* pour la dégradation d'une solution de glyphosate sous irradiation de 253,7 nm (Vidal *et al.*, 2015). Ils ont traité 2 L d'une solution de glyphosate (50 mg.L⁻¹) avec une concentration de H₂O₂ variant de 0 mg.L⁻¹ à 403 mg.L⁻¹. Les meilleurs résultats sont obtenus après 12 h de traitement avec 80 % d'abattement et 70 % de minéralisation. Les résultats de cette étude montrent que la dégradation du glyphosate par ce procédé est lente.

❖ Procédé photo-peroxonation H₂O₂/O₃/UV

L'ajout de H₂O₂ au procédé O₃/UV (H₂O₂/O₃/UV), accélère la décomposition de l'ozone qui conduit à une production plus importante de radicaux hydroxyles que les procédés photolyse/ozone et photolyse/peroxyde d'hydrogène. Ce procédé est constitué des deux procédés H₂O₂/UV et O₃/UV avec l'équation globale suivante :



Ce procédé permet une minéralisation rapide des composés organiques par rapport au couplage d'ozone et l'UV (Zazou, 2015). Toutefois, comme tout procédé mettant en œuvre l'ozone, son efficacité est liée à la dilution de l'ozone dans le liquide à traiter.

I.2.2.3- Procédé Fenton

I.2.2.3.1- Procédé Fenton homogène et Fenton hétérogène

En 1876, H. J. H. Fenton a mis en évidence la formation d'un composé coloré obtenu après avoir mélangé de l'acide tartrique avec du peroxyde d'hydrogène et des ions ferreux. La coloration était due à la formation d'un complexe entre le fer et un produit d'oxydation de l'acide tartrique. Toutefois, Fenton ne fut pas en mesure de proposer des mécanismes réactionnels et après plusieurs années, Heber et Weiss (1934) ont réalisé des expériences qui les ont amené à établir que l'espèce oxydante était le radical hydroxyle HO[°] (Haber & Weiss, 1934).

La réaction de Fenton en solution aqueuse est basée sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène (agent oxydant (E⁰ = 1,8 V)) en présence d'ions ferreux pour produire des radicaux hydroxyles (E[°] = 2,8 V). La réaction principale dite Fenton, permettant la génération de radicaux hydroxyles dans le milieu aqueux est présenté ci-dessous (Gallard *et al.*, 1998) :



Les ions ferriques (Fe^{3+}) générés peuvent ensuite réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer les ions ferreux suivant la réaction Eq I. 19 (Oturán *et al.*, 2004) :



Cette dernière réaction est cinétiquement lente et les radicaux HO_2° ($E^0 = 1,7 \text{ V}$) sont moins réactifs vis-à-vis des composés organiques par rapport au radical hydroxyle. Cette réaction est la réaction de type Fenton (Fenton-like). L'étape limitante de cette réaction est la formation initiale d'un complexe hydroperoxyde de fer(III), $\text{Fe}(\text{OOH})^{2+}$, en milieu fortement acide alors qu'en milieu faiblement acide ou neutre le fer a tendance à s'hydrolyser.

De nombreuses réactions interviennent dans le système Fenton. Il s'agit de réactions d'initiation de catalyse, de propagation et d'inhibition. Le Tableau I-9 dresse les principales réactions intervenant dans le système de Fenton et les constantes cinétiques correspondantes. La liste de ces équations est non exhaustive.

*Tableau I-9 : Listes des réactions pouvant intervenir dans le système de Fenton et les constantes cinétiques correspondantes (Oturán *et al.*, 2004).*

Réaction	k (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	N°
initiation		
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^\cdot + \text{HO}^\circ$	51-76	Eq I. 20
Catalyse (régénération du fer (II))		
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\circ + \text{H}^+$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	Eq I. 21
$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^\circ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$2 \cdot 10^4$	Eq I. 22
$\text{Fe}^{3+} + \text{O}_2^{\circ-} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$	$5 \cdot 10^7$	Eq I. 23
Propagation		
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}^\circ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^\circ$	$3,3 \cdot 10^7$	Eq I. 24
$\text{HO}_2^\circ \rightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2^{\circ-}$	$1,6 \cdot 10^7$	Eq I. 25
$\text{RH} + \text{HO}^\circ \rightarrow \text{R}^\circ + \text{H}_2\text{O}$	10^7 - 10^9	Eq I. 26
Inhibition		
$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}^\circ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^\cdot$	$4,3 \cdot 10^8$	Eq I. 27
$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\circ + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,2 \cdot 10^6$	Eq I. 28
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}^\circ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^\circ$	2 - $3,8 \cdot 10^7$	Eq I. 29
$\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2^{\circ-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,0 \cdot 10^7$	Eq I. 30
$\text{O}_2^{\circ-} + \text{HO}_2^\circ + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$9,7 \cdot 10^7$	Eq I. 31
$\text{HO}_2^\circ + \text{HO}_2^\circ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$8,3 \cdot 10^7$	Eq I. 32
$\text{HO}_2^\circ + \text{HO}^\circ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$7,1 \cdot 10^9$	Eq I. 33
$\text{O}_2^{\circ-} + \text{HO}^\circ \rightarrow \text{HO}^\cdot + \text{O}_2$	$1,0 \cdot 10^{10}$	Eq I. 34
$\text{O}_2^{\circ-} + \text{HO}^\circ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{HO}^\cdot$	$9,7 \cdot 10^7$	Eq I. 35
$\text{HO}^\circ + \text{HO}^\circ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5,2 \cdot 10^9$	Eq I. 36

La réaction Fenton est l'un des procédés d'oxydation le plus utilisé pour la dégradation des molécules organiques récalcitrantes dans les eaux. La dégradation des composés organiques par la réaction de Fenton se réalise soit en phase homogène ou soit en phase hétérogène. Les méthodes homogènes consistent à introduire les réactifs de Fenton (fer et H_2O_2) directement dans le liquide à traiter. Au contraire, les méthodes hétérogènes consistent à utiliser des catalyseurs à base de fer en phase solide. Ces catalyseurs de fer en phase solide ont l'avantage d'éviter les traitements supplémentaires pour éliminer les précipitations d'hydroxyde de fer ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) et permet de travailler à des valeurs de pH supérieurs à 3. En outre, l'utilisation des matrices solides donne la possibilité de la régénérer (Velichkova, 2014). Parmi les solides utilisés pour supporter les catalyseurs figurent les carbones activés. Ces matériaux peuvent présenter des propriétés catalytiques même sans le greffage de métaux à leur surface (Guo *et al.*, 2018; Wardenier *et al.*, 2019).

Les paramètres influençant les performances d'un procédé Fenton ou de type Fenton

L'efficacité du procédé Fenton dépend de plusieurs facteurs. Les principaux paramètres influençant l'efficacité d'un procédé faisant intervenir la réaction de Fenton sont : la concentration en Fe^{2+} (Chen *et al.*, 2015), la concentration du peroxyde d'hydrogène en solution (Santos *et al.*, 2007), le pH de la solution (Arnold *et al.*, 1995).

❖ Effet de la concentration du Fe^{2+}

Plusieurs auteurs ont démontré qu'une forte concentration en Fe^{2+} dans la solution à traiter n'est pas favorable à la dégradation et minéralisation du composé à traiter (Diagne *et al.*, 2007). Une concentration élevée du Fe^{2+} conduit à une diminution de l'efficacité du procédé due à la formation d'une réaction parasite entre HO° et Fe^{2+} (Eq I. 27).



Cette réaction consomme les radicaux hydroxyles et provoque donc une diminution de la dégradation et de la minéralisation des composés organiques. Huang *et al.* (Huang *et al.*, 2023) ont démontré que l'augmentation de la dose du catalyseur à base de fer lors de la dégradation d'une solution de 2,4-D par le couplage plasma avec un catalyseur hétérogène à base de fer a entraîné une baisse de la dégradation car la formation des HO° a diminué. En effet, la dose de catalyseur $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ a permis de dégrader complètement la solution de

100 ppm alors que la dose de 1,5 g.L⁻¹ a dégradé seulement 70 % du 2,4-D dans les mêmes conditions expérimentales pour les deux doses.

❖ Effet de la concentration en H₂O₂

Le rapport des réactifs entre la concentration en H₂O₂ et celle en Fe²⁺ est un facteur qui influence l'efficacité du procédé Fenton pour la dégradation et la minéralisation des molécules organiques à traiter. Une étude réalisée par Edelahi sur la dégradation du diuron (herbicide) a montré que l'augmentation du taux d'abattement par la réaction de Fenton était liée à une augmentation du rapport [H₂O₂]/[Fe²⁺] (Edelahi, 2004). Mais un excès des réactifs peut avoir un comportement inhibiteur car Fe²⁺ et H₂O₂ peuvent consommer le radical suivant les réactions Eq I. 24 et Eq I. 27.

❖ Effet du pH

La réaction de Fenton est très sensible au pH du milieu. Le pH optimum est compris entre 2,5 et 3,5 (Gallard *et al.*, 1998). A des valeurs de pH inférieure à 2,5, trois réactions peuvent diminuer l'efficacité du procédé suivant les mécanismes suivants :

- formation de complexe ferreux avec H₂O₂ [F^{III}(HO₂)]²⁺ (Eq I. 28) ;
- réaction de piégeage des radicaux HO° par H₂O₂ qui augmente (Eq I.24) ;
- La cinétique de réaction entre Fe²⁺ et H₂O₂ qui est ralentie (Eq I.20).



Lorsque la valeur du pH dépasse 4, les ions ferriques précipitent sous forme d'hydroxydes ferriques (Fe(OH)₃) et cela entraîne une réduction des ions Fe²⁺ et Fe³⁺ en solution. La diminution des ions ferreux et ferriques conduit à une diminution des radicaux HO°.

Li *et al.* (Li *et al.*, 2022) ont étudié la dégradation du glyphosate par une réaction de type Fenton. En effet, une solution (100 mL) de glyphosate (50 ppm) a été traitée avec un rapport [H₂O₂] / [Fe²⁺] = 6. La température de la solution a été maintenue à 25 °C et le pH a été ajusté à une valeur de 3. Les résultats de cette étude ont montré que le procédé a permis de dégrader 94 % du glyphosate et de réduire de 68 % la demande chimique en oxygène (DCO) après 120 minutes de traitement.

Malgré l'efficacité du procédé de Fenton, la nécessité d'ajuster le pH et l'effet inhibiteur des réactifs (quand la concentration est plus élevée) constituent des facteurs limitants de ce procédé. Dans le cas de Fenton homogène, un procédé complémentaire est nécessaire pour récupérer le fer.

I.2.2.3.2- Photo-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

Le procédé photo-Fenton est tout simplement un couplage de l'UV avec la réaction de Fenton. Ce procédé a été étudié afin d'améliorer le procédé de Fenton. La réaction de Fenton assistée aux UV permet d'améliorer considérablement la formation des radicaux hydroxyles et par conséquent l'efficacité du procédé Fenton (Zepp *et al.*, 2002). Dans un milieu acide ($\text{pH} \approx 3$), les ions ferriques (Fe^{3+}) s'hydrolysent pour former l'espèce $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ (Eq I.38). L'irradiation UV ($\lambda < 400 \text{ nm}$) de cette espèce permet de régénérer des ions Fe^{2+} (Eq I.39) qui vont réagir avec le peroxyde d'hydrogène présent en solution (réaction Fenton) pour produire des radicaux HO° et régénérer $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ (Eq I.40). L'efficacité de ce procédé dépend de la concentration des ions Fe^{2+} , Fe^{3+} , de la concentration en H_2O_2 et de l'intensité lumineuse.



Une étude réalisée par Souza *et al.* (Souza *et al.*, 2013) sur la dégradation du glyphosate, pour une concentration initiale de 100 mg.L^{-1} a montré que le procédé électro-Fenton a permis une élimination complète du glyphosate après 120 minutes de traitement avec une diminution de 70 % du carbone organique initial pour une durée de traitement de 250 minutes.

I.2.2.4- Procédés électrochimiques

Les procédés électrochimiques sont des procédés basés sur la génération des radicaux hydroxyles par voie électrochimique. Il existe généralement deux procédés électrochimiques pour produire des radicaux hydroxyles, soit directement par oxydation anodique soit par couplage de la réaction de Fenton et de l'électrochimie.

❖ Oxydation anodique

L'oxydation anodique est la méthode classique pour traiter les polluants organiques par électrochimie. Ce procédé est basé sur la génération des radicaux hydroxyles sur la surface d'une anode de haute surtension d'oxygène moléculaire, avec des oxydes métalliques (exemple le PbO₂ et SnO₂) ou avec du diamant dopé avec du bore par l'oxydation de l'eau ou par l'oxydation des ions hydroxyles (HO⁻) dans un milieu alcalin (pH>10). Ces réactions sont définies par les équations Eq I. 41 (Brillas *et al.*, 2000; Hammami, 2008) et Eq I. 42 (Torres *et al.*, 2003).



Il a été démontré par Kukuriana *et al.* (Kukurina *et al.*, 2014) que l'oxydation anodique avec une anode en plomb est plus efficace pour la minéralisation du glyphosate par électrochimie. Dans ce travail, une densité de courant de 0,12 A.cm⁻² avec une solution d'acide sulfurique ont été utilisées pour traiter un volume de 100 mL d'une solution à 0,1 mol.L⁻¹ (16,9 g.L⁻¹) de glyphosate acidifié. Ce procédé a permis de réduire la demande chimique en oxygène de 99 % après 4 h de traitement.

❖ Electrochimie indirecte : électro-Fenton

L'électro-Fenton est un procédé qui consiste à générer *in situ* des réactifs Fenton (Fe²⁺ et H₂O₂) pour conduire à la production des radicaux hydroxyles HO[°]. Le H₂O₂ est produit à partir de l'oxygène (air comprimé) dissous suivant la réaction Eq I. 43 (Brillas *et al.*, 2000). Le fer (catalyseur) introduit initialement est régénéré continuellement par un cycle d'oxydo-réduction suivant la réaction Eq I. 44. Il s'agit donc d'un procédé Fenton assisté par l'électrochimie indirecte.



Brillas *et al.* (Brillas *et al.*, 2000) ont étudié la dégradation d'une solution de 2,4-D par procédé électro-Fenton avec une solution de 100 mL de 2,4-D (230 mg.L⁻¹) traitée avec une concentration en Fe²⁺ de 1 mmol.L⁻¹. Au cours de ce travail, le débit d'oxygène a été maintenu à 21 mL.min⁻¹ et l'intensité appliquée à l'anode de platine a varié de 100

mA à 450 mA. Ce procédé a permis de dégrader complètement le 2,4-D après 25 minutes et d'obtenir une minéralisation de 87 % après 4 h.

I.2.2.5- Procédés plasmas

Les plasmas sont des procédés qui ont la possibilité de générer de nombreuses espèces oxydantes (HO° , O_3 , HO_2° , H_2O_2) par plusieurs mécanismes (excitation, ionisation, recombinaison,...). Il existe plusieurs configurations de décharges plasmas pour le traitement des effluents liquides. Ils peuvent être classés en trois catégories en fonction du type d'interactions plasma-liquide (Bruggeman & Leys, 2009) :

- ❖ Décharges directes dans le liquide
- ❖ Décharges multiphasiques
- ❖ Décharges en phase gazeuse au-dessus du liquide

I.2.3.5.1- Décharges directes dans le liquide

Pour ce type de configuration, les décharges sont générées directement dans le liquide à traiter. Un exemple de configuration de ce type de décharge est présenté Figure I-9. L'électrode reliée à la haute tension et l'électrode de masse sont immergées dans le liquide.

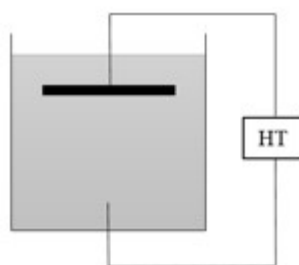


Figure I-9: Configuration expérimentale typique pour produire un plasma dans un liquide (Bruggeman & Leys, 2009).

Des études ont montré l'utilisation des décharges dans le liquide pour le traitement de l'eau. Ainsi, (Sun *et al.*, 2023) ont étudié le traitement d'une solution de 150 mL d'acide perfluorooctanoïque (APFO) par un plasma dans un liquide avec une concentration initiale de 40 mg.L^{-1} . La puissance appliquée était de 150 W. Les résultats de leur étude ont montré que 98,6 % de la molécule sont éliminés après 100 minutes de traitement et le

rendement énergétique est de $0,35 \text{ g.}(\text{kWh})^{-1}$. Les décharges en phase liquide sont les moins utilisées pour les traitements des composés organiques car ils sont plus énergivores.

I.2.3.5.2- Décharges multiphasiques

Les plasmas multiphasiques peuvent être classés en deux catégories : les plasmas en phase gazeuse avec des aérosols, ou spray et les plasmas initiés à l'intérieur de bulles générées dans le liquide (Figure I-10). La Figure I-10 montre deux exemples de configuration de décharges multiphasiques.

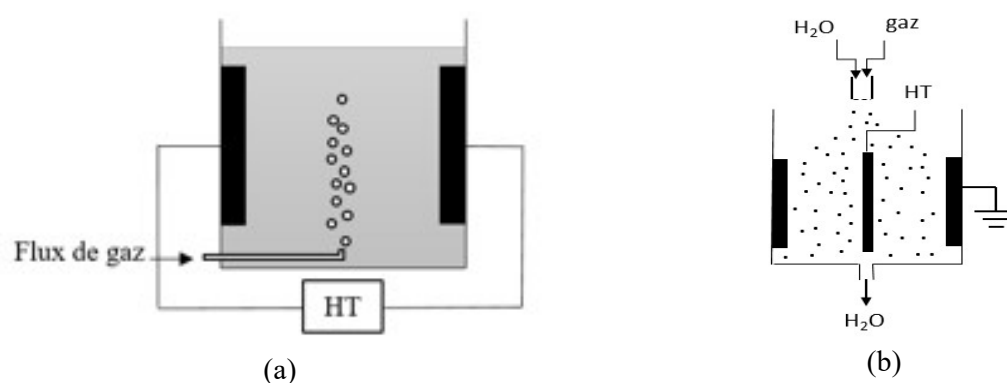


Figure I-10 : Configuration typique pour produire un plasma dans un système multiphasique a) bulles de gaz dans un liquide (Bruggeman & Leys, 2009) et b) spray de liquide dans un gaz (Vanraes et al., 2016).

L'utilisation de décharges multiphasiques a déjà été étudiée pour la dégradation de composés organiques. Matsui *et al.* ont étudié la dégradation d'une solution de 20 mL d'acide acétique de (100 mg.L^{-1}) en appliquant une haute tension de 35 kV avec une fréquence de 200 Hz (Matsui *et al.*, 2011). Le plasma est généré dans des bulles d'oxygène avec un débit de gaz (O_2) de 400 sccm. Les résultats ont montré qu'une dégradation complète a été obtenue après 60 minutes de traitement (cette étude ne donne pas de résultat de minéralisation). Bien que très performant, de par leurs mises en forme, ces procédés sont limités pour gérer de grandes quantités de liquide et permettre d'avoir des vitesses de traitements industrialisables.

I.2.3.5.3- Décharge au-dessus du liquide

Dans ce type de configuration, les décharges sont générées dans le gaz au-dessus du liquide. Une électrode est immergée dans le liquide et la deuxième est au-dessus du liquide. Avec cette configuration, il est possible de produire deux types de décharges dans la phase gazeuse : filamenteuses ou couronnes en fonction de la configuration des électrodes mises en jeu et des paramètres de la décharge. Les décharges électriques de type couronne sont faiblement luminescentes à pression atmosphérique. Elles apparaissent au niveau des pointes ou des zones pour lesquelles le champ électrique est suffisamment intense. Il s'agit de décharges qui restent localisées et qui occupent un faible volume ce qui limite le processus d'ionisation du gaz. Les décharges DBD créent des filaments entre les pointes et la surface du liquide. Cette géométrie présente ainsi une bonne répartition spatiale, contrairement aux décharges couronnes, avec un volume plus important pour la création des espèces, tout en garantissant une meilleure interaction avec l'eau à traiter ce qui doit améliorer le procédé. La Figure I-11 montre un exemple typique de configuration pour ce type de décharge.



Figure I-11 : Exemple de configuration expérimentale typique pour produire des plasmas en phase gazeuse au-dessus d'un liquide (Bruggeman & Leys, 2009).

Plusieurs études se sont intéressées à la dégradation des herbicides par ce type de procédés plasmas non thermiques (Tableau I-10).

Tableau I- 10: Quelques études de traitement des herbicides par plasmas non thermiques.

Herbicides	plasma	Conditions expérimentales	Résultats	Références
2,4-D	Couronne + O ₃	P = 11 W Gaz : oxygène Q(O ₂) = 0,3 L.min ⁻¹ Mode de Traitement : écoulement ; V = 330 mL ; [2,4-D] ₀ = 25 mg.L ⁻¹ d _{liquide-électrodes} : 0,5 cm.	Taux de dégradation : 100 % (30 min) Minéralisation (%) : 90 % (60 min) RE ₅₀ : 5,1 g.(kWh) ⁻¹	(Bradou <i>et al.</i> , 2017)
2,4-D	Couronne	Haute tension : 25 kV ; Fréquence : 25 Hz ; Puissance : 101 W ; Gaz : air Mode de Traitement : Statique ; V = 50 mL [2,4-D] ₀ : 1 et 10 mg.L ⁻¹ ; d _{liquide-électrodes} : 0,5 cm.	Taux de dégradation : 100 % (C _i = 1 mg. L ⁻¹ ; 6 min) Minéralisation (%) : 100 % (C _i = 10 mg. L ⁻¹ ; 14 min) RE ₅₀ : 0,015 g.(kWh) ⁻¹	(Singh <i>et al.</i> , 2017)
2,4-D	DBD	Puissance : 200 W Mode de Traitement : Ecoulement V = 500 mL Gaz : air [2,4-D] ₀ : 100 mg. L ⁻¹ .	Taux de dégradation : 66 % (90 min) Minéralisation : 20 % RE ₅₀ : 0,245 g.(kWh) ⁻¹	(Hama Aziz <i>et al.</i> , 2018)
Glyphosate	Couronne pulsée	Haute tension : 20 kV ; Longueur d'impulsion : 260 ns ; Fréquence : 1 kHz Mode de Traitement : écoulement V = 200 mL Gaz : Argon ; [glyphosate] ₀ : 5 mg. L ⁻¹ .	Taux de dégradation : 90,8 % (< 30 min) RE ₉₀ : 0,32 g.(kWh) ⁻¹ ;	(Zocher <i>et al.</i> , 2021)
Glyphosate	Décharge Glidarc	Haute tension : 10 kV ; Intensité : 160 mA ; Puissance 1600 W Débit du gaz (air) : 13,33 L.min ⁻¹ ; Mode de Traitement : statique ; [glyphosate] ₀ : 5,57 mg.L ⁻¹ ; d _{liquide-électrodes} : 1,5 cm.	Taux de dégradation : 100 % (30 minutes) Minéralisation : 68,4 % (90 min)	(Fouodjouo <i>et al.</i> , 2015)
Métolachlore et mésotrione	DBD	Haute tension : 18 kV ; Fréquence : 50 Hz ; Gaz : air Mode de Traitement : Ecoulement (30 mL.min ⁻¹) V = 70 mL [Métolachlore] ₀ / [Mésotrione] ₀ = 14,15 mg. L ⁻¹ / 16,9 mg. L ⁻¹ d _{liquide-électrodes} : 1,0 cm.	Taux de dégradation métolachlore : 100 % (40 min) Taux de dégradation mésotrione : 100 % (10 min) Minéralisation : 100 % (5h)	(Giardina <i>et al.</i> , 2019)

Bradou *et al.* (Bradou *et al.* 2017) ont étudié la dégradation d'une solution de 2,4-D par une décharge couronne couplée à l'ozone. Une solution de 300 mL avec une concentration initiale de 25 mg.L⁻¹ a été traitée. La puissance appliquée était de 11 W avec un débit d'oxygène de 0,3 L.min⁻¹. Les résultats de leur étude ont montré qu'une dégradation complète a été obtenue après 30 minutes de traitement et qu'après 60 minutes

de traitement, une minéralisation de 90 % a été observée. Le rendement énergétique obtenu à 50 % de dégradation est de $5,1 \text{ g.}(\text{kWh})^{-1}$. Les résultats montrent que leur procédé est efficace pour la dégradation du glyphosate mais nécessite de l'oxygène pur qui est un gaz très cher et qui présente des risques d'inflammation.

Singh *et al.* (Singh *et al.*, 2017) ont également étudié la dégradation du 2,4-D en utilisant une décharge couronne avec une concentration initiale de 1 mg.L^{-1} et une puissance appliquée de 101W. Ils ont obtenu une dégradation totale pour une durée de traitement de 6 minutes. Le rendement énergétique est faible dans ces conditions. Pour 50 % de dégradation de 2,4-D, RE_{50} obtenu est de $0,015 \text{ g.}(\text{kWh})^{-1}$. Avec ce dispositif expérimental, ils ont obtenu une minéralisation complète avec une durée de traitement de 14 minutes, pour une concentration initiale de 10 mg.L^{-1} .

Hama Aziz *et al.* (Hama Aziz *et al.*, 2018) ont dégradé 66 % et minéralisé 20 % d'une solution de 2,4-D (100 mg.L^{-1}) de 500 mL par une décharge DBD. Le rendement énergétique à 50 % de dégradation est de $0,245 \text{ g.}(\text{kWh})^{-1}$. Leur étude présente une dégradation très faible par rapport à la puissance appliquée de 200 W ce qui conduit à un rendement énergétique faible.

Zocher *et al.* ont étudié le traitement du glyphosate par plasma (Zocher *et al.*, 2021). Un volume de 200 mL d'eau avec une concentration de 5 mg.L^{-1} de glyphosate a été traité dans un réacteur plasma avec une décharge de type couronne. Une dégradation de 90,8 % a été obtenue pour une durée de traitement de 30 minutes et un rendement énergétique pour un taux de dégradation de 90 % de $0,32 \text{ g.}(\text{kWh})^{-1}$, ce qui représente un coût énergétique élevé.

Fouodjouo *et al.* ont étudié la dégradation d'une solution de glyphosate de 430 mL par un plasma de type glidarc (Fouodjouo *et al.*, 2015). Ils ont obtenu une dégradation de 100 % après 30 minutes de traitement et une minéralisation de 68 % après 90 minutes de traitement d'une solution de glyphosate à une concentration de $5,57 \text{ mg.L}^{-1}$. Le rendement énergétique à 50 % de dégradation est de $0,01 \text{ g.}(\text{kWh})^{-1}$. Les résultats de ce procédé montre qu'il est efficace en termes de dégradation et minéralisation mais le rendement

énergétique obtenu montre que ce procédé est très énergivore. En outre, ce type de décharge est bien connue pour générer de nombreux oxydes d'azote (NO_x) dans le gaz plasmagène et des nitrates dans la solution à traiter (Lesage, 2014).

Giardina *et al.* (Giardina *et al.*, 2019) ont étudié pour leur part la dégradation d'une solution mélange du métolachlore avec de la mésotrione par un procédé plasma DBD. Une solution de 70 mL du mélange mésotrione / métolachlore ($14,15 \text{ mg.L}^{-1} / 16,9 \text{ mg.L}^{-1}$) est traitée dans un réacteur DBD. Le débit de la solution a été maintenu à 30 mL.min^{-1} . Une dégradation complète a été obtenue après 10 minutes pour la mésotrione et après 40 minutes pour le métolachlore. La minéralisation complète n'est obtenue qu'après 5 h de traitement.

Ces résultats montrent que les procédés plasmas avec des décharges générées au-dessus du liquide à traiter sont assez efficaces en termes de taux de dégradation et montrent des résultats prometteurs. Ils restent toutefois peu efficaces en termes de taux de minéralisation, ce qui traduit la formation de sous-produits organiques difficiles à éliminer et ils présentent des rendements énergétiques faibles en raison de durée de traitement longs ou de tensions appliquées pouvant être élevées, entre autres. Une optimisation systématique est nécessaire quel que soit le système étudié. La difficulté de l'exploitation des résultats issus de la littérature est la diversité des montages des réacteurs plasmas et des conditions opératoires utilisées. En outre, l'ensemble des études travaille sur de l'eau distillée et il est important de confronter et d'optimiser ce type de procédé sur des matrices d'eaux naturelles.

Intérêts des procédés couplés avec les plasmas non thermiques

Pour améliorer les procédés plasmas en termes de vitesse de dégradation ou de minéralisation, plusieurs auteurs ont étudié le couplage du procédé plasma avec d'autres procédés tels que l'ozonation (Bradou *et al.*, 2017), le couplage du plasma avec des catalyseurs hétérogènes contenant des métaux comme le fer (Lesage, 2014 ; Korichi *et al.*, 2020). Le couplage du plasma avec d'autres procédés a permis d'améliorer la vitesse de dégradation, le rendement énergétique et la minéralisation des procédés plasmas.

Le Tableau I-11 présente des résultats obtenus par couplage plasma/ catalyseur et comparés avec ceux obtenus par plasma seul.

Tableau I-11 : Résultats obtenus par couplage plasma/catalyseur et comparaison avec le plasma seul.

Catalyseur/ couplage	Composé	Amélioration par le couplage vs plasma seul			Référence
		Taux d'abattement / temps de traitement	Minéralisation / temps de traitement	Gain énergétique	
FeSO ₄	Glyphosate	-	89,9 % (68,4 %) / 90 min	-	(Fouodjouo <i>et al.</i> , 2015)
FeSO ₄	2,4-D	100 % (80 %) / 10 min	90 % / (67 %) / 90 min	128 %	(Hama Aziz <i>et al.</i> , 2018)
Boue-Fe	2,4-D	100 % (45 %) / 25 min	40 % (0 %) / 25 min	120 %	(Huang <i>et al.</i> , 2023)
DCL-Ag	Acide chlorobenzoïque	91 % (82 %) / 60 min	12 % (0 %) / 60 min	50 %	(Lesage, 2014)
FV -Fe	Paracétamol	100 % (97 %) / 60 min	55 % (0 %) / 60 min	160 %	(Korichi <i>et al.</i> , 2020)
CA	méthylorange	96 % / (84 %) / 21 min	90 % (47 %) / 21 min	-	(Zhang <i>et al.</i> , 2007)
CA	bisphénol	95 % / 60 min	34 % / 60 min	-	(Guo <i>et al.</i> , 2018)
CA	Acide humique	98 % (31 %) / 90 min	49,5 % (9,9 %) / 90 min	300 %	(Zhou <i>et al.</i> , 2021)
CA-Mn-Fe	oxytétracycline	93,5 % (82 %) / 20 min	42,3 % (36,7 %) / 20 min	114 %	(Tang <i>et al.</i> , 2019)

Dans le Tableau I-11 les effets du couplage sur les taux de dégradation, de minéralisation et sur le rendement énergétique (quand ceux-ci sont disponibles) peuvent être observés. Ainsi, Fouodjouo *et al.* ont étudié la dégradation d'une solution de glyphosate (5,57 mg.L⁻¹) par plasma de type glidarc couplé à un catalyseur homogène à base de fer (Fouodjouo *et al.*, 2015). Un volume de 430 mL de glyphosate a été traité avec une puissance appliquée de 1600 W. L'ajout de fer a augmenté significativement le taux de minéralisation après 90 minutes de traitement. Le taux de minéralisation a augmenté de 16 % (89 % avec le catalyseur contre 68 % avec le plasma seul). Ces résultats ont été obtenus pour une concentration de fer (Fe²⁺) de 0,1 mmol.L⁻¹. L'augmentation de la minéralisation est liée à la présence de la réaction de Fenton. Le fer (Fe²⁺) ajouté a réagi avec le H₂O₂ produit *in situ* dans le réacteur plasma pour régénérer davantage de radicaux HO°.

Hama Aziz *et al.* ont également étudié le couplage du plasma avec un catalyseur homogène à base de fer (Hama Aziz *et al.*, 2018). Une solution de 2,4-D (100 mg.L⁻¹) avec un volume de 500 mL a été traitée par une décharge DBD couplée aux ions ferreux (Fe²⁺). La puissance appliquée est de 150 W avec de l'argon. Une élimination complète du 2,4-D a été obtenue après 10 minutes de traitement alors qu'en l'absence du catalyseur, la dégradation n'était que de 80 %. La minéralisation a également été largement améliorée (de 67 % à 90 %) en ajoutant le catalyseur de fer. L'ajout du catalyseur a permis d'améliorer de 128 % le rendement énergétique du procédé.

Huang *et al.* ont utilisé un catalyseur hétérogène à base de fer couplé avec une décharge lumineuse pour la dégradation de l'herbicide 2,4-D (Huang *et al.*, 2023). Le catalyseur de fer était supporté par une boue riche en fer. La puissance appliquée était de 120 W avec un débit d'air de 0,5 L.min⁻¹. Une solution de 2,4-D (100 mg.L⁻¹) avec un volume de 150 mL a été traitée. Une dégradation complète a été obtenue après 25 minutes de traitement alors que sans le catalyseur, 45 % seulement ont été dégradés. Une minéralisation de 40 % a été obtenue alors que sans catalyseur, aucune minéralisation n'a été obtenue. L'ajout de la boue riche en fer a permis d'augmenter le rendement énergétique de 120 %. La présence de la boue riche en fer a permis de régénérer davantage les radicaux HO° par une réaction de type Fenton (Fenton-like).

Lesage, 2014 a utilisé un autre catalyseur à base d'argent (Ag-DLC) couplé avec une décharge DBD. Le catalyseur a été supporté par un diamant like carbone (DLC). Une solution de 100 mL de l'acide chlorobenzoïque (47 mg.L⁻¹) a été traitée. La puissance appliquée était de 5 W avec un débit d'air de 13,5 L.min⁻¹. Un taux de dégradation de 91 % a été obtenu après 60 minutes de traitement contre 82 % sans le catalyseur. Une minéralisation de 12 % a été obtenue alors que sans le catalyseur, aucune minéralisation n'a été observée. Le couplage du plasma avec le catalyseur a permis d'améliorer le rendement énergétique de 150 %.

Korichi *et al.* (Korichi *et al.*, 2020) ont couplé une décharge DBD avec un catalyseur homogène à base de fer pour la décharge du paracétamol. Un catalyseur supporté par des fibres de verre a été utilisé. Une solution de 40 mL avec une concentration de 25 mg.L⁻¹ a été traitée. La puissance appliquée était de 0,3 W avec un débit de gaz (air) de 100 mL.min⁻¹. Après 60 minutes de traitement, une dégradation complète a été obtenue contre 97 % avec le plasma seul. La minéralisation a exponentiellement été améliorée en passant de 0

% à 54 % après 60 minutes de traitement. Le couplage a permis d'augmenter le rendement énergétique de 160 %.

Zhang *et al.* ont étudié la dégradation du méthylorange par couplage d'une décharge couronne avec un carbone activé (Zhang *et al.*, 2007). Une solution de 200 mL de méthylorange avec une concentration initiale de 60 mg.L⁻¹ a été traitée par plasma en présence de carbone activé (CA). La tension appliquée était de 46 kV et le débit de l'air (gaz plasmagène) était de 2 L.min⁻¹. La quantité de carbone activé introduite dans la solution est de 1g. Après 21 minutes de traitement, une dégradation de 96 % de méthylorange a été obtenue contre 84 % avec le plasma seul. La minéralisation a également été améliorée (de 39 % à 72 %) en présence du CA.

Une autre étude réalisée par Guo *et al.* (Guo *et al.*, 2018) a montré que le couplage du plasma corona pulsé avec du carbone activé a permis d'améliorer la dégradation du bisphénol. Une solution de 300 mL de bisphénol (20 mg.L⁻¹) est traitée en présence de 4g de carbone activé. La tension et la fréquence étaient de 20 kV et 50 Hz, respectivement. Leurs résultats ont montré qu'une dégradation de 95 % et une minéralisation de 34 % sont obtenues lorsque le pH et la conductivité ont été ajustés à 3 µS.cm⁻¹ et 500 µS.cm⁻¹, respectivement. Dans cette étude, aucun résultat avec le plasma seul n'a été présenté mais pour démontrer l'effet synergique du couplage, le suivi des radicaux HO° a été réalisé par spectroscopie d'émission. Ils ont observé une augmentation des HO° en présence du CA par rapport au traitement par plasma seul.

Zhou *et al.* (Zhou *et al.*, 2021) ont également couplé le carbone activé avec du plasma pour la dégradation de l'acide humique. Une solution de 10 mL avec une concentration de 50 mg.L⁻¹ a été traitée par une décharge dans les bulles en présence du carbone activé. La puissance appliquée était de 2,6 W avec un débit d'air de 200 mL.min⁻¹ (Ar/O₂ (160 mL.min⁻¹ Ar + 40 mL.min⁻¹ O₂)). La masse de CA introduite dans la solution était de 0,5 g. Une dégradation de 98 % a été obtenue après 90 minutes contre 31 % de dégradation avec le plasma seul. La minéralisation a été améliorée de 9,9 % à 49,5 %. Pour démontrer que l'amélioration du procédé est due à un effet catalytique du carbone activé et non à une adsorption du polluant, un traitement par adsorption a été réalisé et les résultats ont montré que 7 % d'élimination par adsorption ont été obtenus. La différence entre la somme des abattements 38 % (7 % adsorption + 31 % par plasma) et le couplage (98 %) montre que le CA a joué un rôle de catalyseur.

Tang *et al.*, 2018 ont préparé un catalyseur bimétalliques Mn-Fe supporté sur carbone activé granulaire par une méthode d'imprégnation. Une solution d'un antibiotique oxytétracycline (50 mg.L⁻¹) a été traitée par le couplage du catalyseur avec un plasma DBD. Après 20 minutes de traitement, une dégradation de 93,5 % a été obtenue contre 82 % avec le plasma seul. La présence du catalyseur a permis d'améliorer la minéralisation de 5 % et le rendement énergétique de 114 %.

Les résultats présentés dans le tableau précédent montrent que le couplage des procédés PNT avec des catalyseurs permet d'améliorer considérablement la minéralisation des composés organiques et le rendement énergétique du procédé. Les catalyseurs hétérogènes attirent plus l'attention car ils peuvent être régénérés contrairement aux catalyseurs homogènes. Parmi les catalyseurs homogènes, figurent les CA. Les CA sont parmi les supports de catalyseurs à base de métaux les plus utilisés car ils sont stables thermiquement et ils sont moins chers. Les CA peuvent présenter également des propriétés catalytiques même sans greffage des métaux (Ferreira de Oliveira, 2011).

En présence du CA dans un réacteur plasma, l'effet catalytique sur la production des radicaux est expliqué par plusieurs mécanismes. Les réactions suivantes décrivent, entre autres, les processus de production des radicaux lors du couplage PNT/CA (Guo *et al.*, 2018; Wardenier *et al.*, 2019) :



Lorsque le CA est greffé avec du fer, la réaction de Fenton ou de type Fenton (Fenton-like) s'ajoute aux réactions présentées précédemment. Le procédé PNT pouvant produire du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), comme on le verra dans la section suivante, ce dernier peut réagir avec le fer par réaction de Fenton pour générer des radicaux hydroxyles (HO[°]). En plus des réactions entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène et avec les groupements

surfaciques du CA, le fer greffé sur le CA doit permettre de produire plus de radicaux hydroxyles.

Conclusion sur les procédés de traitement par POA

Comme présentées dans les parties précédentes, les espèces oxydantes tels que les radicaux hydroxyles (HO°), l'ozone... sont capables de dégrader efficacement des composés organiques comme les herbicides, les pesticides et les résidus médicamenteux grâce à leur pouvoir oxydant très élevé, leur réactivité extrême et leur non sélectivité vis-à-vis des molécules organiques. Les radicaux hydroxyles peuvent être générés par plusieurs procédés tels que les procédés à base d'ozone, la photochimie, la réaction de Fenton, l'électrochimie ou les plasmas. Malgré l'efficacité de ces procédés à dégrader les composés organiques dans l'eau, ils présentent plusieurs inconvénients qui limitent leurs applications. Par exemple, l'ozonation est limitée par une solubilité dans l'eau et son efficacité dépend plus du pH de la solution à traiter. Les procédés photochimiques sont moins efficaces en présence de particules et des colorants dans le liquide. La réaction de Fenton est efficace et facile à mettre en œuvre mais elle dépend fortement du pH du liquide et nécessite l'ajout de réactifs chimiques (Fe^{2+} et H_2O_2).

L'avantage des plasmas froids est la grande facilité de mise en œuvre, la possibilité de générer de nombreux radicaux hydroxyles et d'oxydants (O_3 , HO_2° , H_2O_2) sans l'ajout de réactifs chimiques et ils peuvent être couplés à des matériaux contenant des métaux afin d'améliorer la dégradation et la minéralisation lors du traitement de nombreux composés organiques.

En outre, l'étude bibliographique a permis également de montrer que le couplage des procédés de type plasma non thermique/catalyseur contenant des éléments métalliques sont susceptibles de présenter des voies d'amélioration importantes pour le traitement des herbicides dans l'eau. C'est donc cela qui a défini ce travail de thèse sur l'étude de la dégradation de différents composés organiques (2,4-D, glyphosate et AMPA) par le couplage PNT/CA-Fe dans des matrices d'eaux synthétiques et naturelles.

Pour les matériaux catalytiques, comme nous l'avons vu dans les procédés physiques et dans la section sur les procédés Fenton, le carbone activé peut être un matériau intéressant. Le carbone activé est connu pour accélérer la décomposition de l'ozone et le peroxyde d'hydrogène et entraîner la formation des radicaux hydroxyles

grâce à ses groupements de surface (Jans & Hoigné, 1998; Ma *et al.*, 2004; Kurniawan & Lo, 2009).

L'utilisation des catalyseurs hétérogènes suscitent beaucoup d'intérêt car ils peuvent être régénérés contrairement aux catalyseurs homogènes qui nécessitent un traitement supplémentaire afin de les séparer de la solution.

La prochaine partie de ce chapitre sera consacrée à une présentation des procédés plasmas et plus particulièrement sur les décharges au contact des liquides et des mécanismes physiques et chimiques ainsi que sur les carbones activés.

I.3- Plasmas pour le traitement des effluents liquides

I.3.1- Généralités sur les plasmas

La notion de plasma a été introduite par le physicien et chimiste Irving Langmuir en 1928 pour désigner des gaz plus ou moins ionisés. Le plasma est obtenu en apportant de l'énergie à un gaz. L'énergie reçue par le gaz permet d'exciter ses molécules qui peuvent se dissocier (en espèces neutres ou chargées) ou s'ioniser. Un plasma est alors constitué d'espèces lourdes (ions, molécules, radicaux ...) et d'espèces légères (électrons). Dans un plasma, il y a autant d'espèces chargées positivement que négativement, ainsi le plasma est électriquement neutre. Les plasmas existent naturellement dans l'environnement tels que les aurores boréales, les éclairs mais il est également possible de les produire en laboratoire ou en industrie. Les plasmas sont différenciés et caractérisés par le taux d'ionisation, les températures (électronique, vibrationnelle, rotationnelle), les densités d'espèce, la fréquence plasma ...

I.3.2- Classification thermodynamique des plasmas

Les niveaux d'énergie des particules présentes dans un plasma permettent de déterminer son état thermodynamique. Il peut être dit hors-équilibre lorsque la température des espèces « lourdes » n'est pas égale à celles des électrons. En effet, les espèces de type ions ou radicalaires ont des masses bien plus élevées que les électrons libres pour suivre les mêmes fréquences d'agitation. Par conséquent, chaque type d'espèce a une énergie caractérisée pour une température propre. Pour illustrer cela, la Figure I-12 montre, pour le cas d'une décharge à courant constant, qu'en fonction de la pression de travail, la température des espèces lourdes (T_g) peut être bien différente de celle des électrons (T_e).

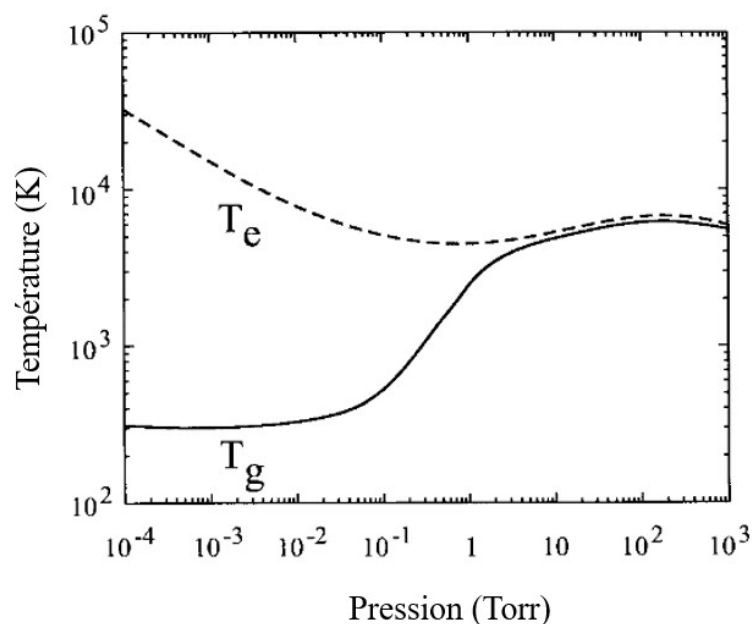


Figure I-12 : Evolution de la température (T_e) et de la température des espèces lourdes (T_g) en fonction de la pression dans une décharge à courant constant (Schutze et al., 1998).

Lorsque la température des particules lourdes est très élevée et s'approche de la température des électrons (Figure I-12), le plasma est alors dit en équilibre thermodynamique. Ces plasmas sont générés généralement à des pressions qui sont au-dessus de la pression atmosphérique. En revanche, lorsque la température des espèces lourdes reste faible et que la température des électrons est plus élevée, l'équilibre thermodynamique est rompu. Il s'agit de plasmas hors équilibre. Le Tableau I- 12 présente les principales caractéristiques de ces deux grandes catégories des plasmas.

Tableau I- 12: Caractéristiques des plasmas thermiques et non thermiques.

	Plasma Thermique	Plasma Non Thermique
Etat du plasma	$T_e \approx T_g$	$T_e \gg T_g$
Energie électronique	1-3 eV	1-10 eV
Densité électronique (m^{-3})	$<10^{21}$ - 10^{24}	$<10^{19}$
Températures	$T_g \approx T_e \approx 10\,000\text{ K}$	$T_g \approx 300$ - 1000 K $T_e \approx 10\,000$ - $100\,000\text{ K}$

* T_g : température des espèces lourdes, T_e : température des électrons.

I.3.2.1- Plasma thermique

Le plasma thermique est un plasma à l'équilibre thermodynamique dans lequel les espèces lourdes (ions et molécules) ont des températures voisines de celles des électrons. Autrement dit, la température des gaz (T_g) est proche de la température des électrons (T_e) avec une température très élevée ($T_g \approx T_e \approx 10^4$ K). Dans ce cas, le gaz est fortement ionisé et sa température peut atteindre des valeurs de l'ordre de 10^6 K quand il est totalement ionisé. Ce type de plasma est généralement généré par des torches à plasma ou des arcs électriques. Ces plasmas sont généralement utilisés pour la sidérurgie, la métallurgie, l'incinération, etc.

Ce type de plasma très énergétique peut être utilisé pour le traitement d'effluents liquides pollués. Différentes configurations, en fonction du design du réacteur développé (micro-arc, décharge glissante), peuvent être rencontrées dans la littérature donnant des résultats prometteurs (Snyder *et al.*, 1996; Safa & Soucy, 2014; Fouodjouo *et al.*, 2015)). En revanche, les bilans énergétiques de ces procédés sont souvent élevés compte tenu de la quantité de courant impliquée (>1 A). Outre la consommation, cette énergie élevée entraîne des problématiques de température pouvant conduire à de l'évaporation et donc à une dissémination possible des éléments polluants dans la phase gazeuse. En outre, il est compliqué d'envisager des procédés couplés lorsque le liquide est soumis à des conditions extrêmes entraînant des changements de phase. Pour ces raisons, ce type de plasma n'a pas été sélectionné pour notre étude et il ne sera pas abordé plus en détail.

I.3.2.2- Plasmas Non Thermiques (PNT)

Contrairement au plasma thermique, le plasma non thermique est un plasma hors équilibre thermodynamique. Bien que la température des électrons soit très élevée, ces derniers n'arrivent pas à transférer leurs énergies aux particules lourdes du fait que l'énergie fournie est insuffisante. Les plasmas non thermiques sont des plasmas hors équilibre thermique en raison de la différence de température entre les électrons (T_e) et les autres espèces présentes. Dans le volume du plasma, la température globale du gaz (T_g) reste proche de la température ambiante. Dans ces plasmas, le gaz est faiblement ionisé. Ces plasmas sont toutefois très réactifs grâce aux ions et surtout aux électrons. En effet, les électrons accélérés par le champ électrique appliqué pour générer la décharge entrent en collision avec les particules lourdes, leur transférant une partie de leurs énergies cinétiques pour produire des espèces réactives (espèces excitées, radicaux...). Il existe différents plasmas non thermiques. Ils se différencient par les températures des espèces,

la densité électronique, l'énergie des particules, la composition chimique, le champ électrique et la densité de courant et par la pression et la densité du plasma.

Pour cette étude, l'application nous impose de travailler à la pression atmosphérique. C'est pourquoi l'intérêt de cette étude sera focalisé uniquement sur les décharges à pression atmosphérique et les procédés de plasmas non-thermique initié à basses pressions (> 1 bar) ne seront pas abordés.

❖ Les décharges à pression atmosphérique

-décharges couronnes : il s'agit de décharges électriques faiblement lumineuses à pression atmosphérique apparaissant au niveau de pointe ou des zones dans lesquelles le champ électrique est suffisamment intense. Il s'agit de décharges qui restent localisées et occupent un faible volume et dont la géométrie limite le processus d'ionisation du gaz (Goldman *et al.*, 1985). Les décharges couronnes peuvent être produites soit par différents types d'excitation électriques : excitations à courant continu ou excitations à courant alternatif à haute fréquence. Les décharges couronnes pulsées permettent de générer des micro-décharges sans passage à l'arc électrique (EM Van & WR, 2002). Les décharges couronnes peuvent être mises en œuvre pour le traitement des herbicides dans l'eau (Singh *et al.*, 2017; Zocher *et al.*, 2021). A des tensions faibles, la décharge est localisée au niveau de l'électrode haute tension ce qui peut parfois limiter les interactions avec le liquide et ainsi le transfert des espèces réactives. A des tensions élevées, les courants engagés entraînent une forte consommation énergétique ($>100W$ pour les deux références mentionnées). Ces résultats seront, en particulier, comparés aux résultats obtenus dans cette étude (chapitres 3 et 4).

- Les décharges à barrières diélectriques (DBD) : Ces décharges sont générées en présence d'un matériau diélectrique entre les électrodes Haute-Tension et de masse afin de limiter le passage à l'arc électrique (Kogelschatz, 2003). Les premières expériences de recherche impliquant des DBD ont été rapportées par Siemens en 1857 (Siemens, 1857). Il existe de nombreuses configurations permettant de générer des décharges de type DBD comme illustrées par la Figure I-13.

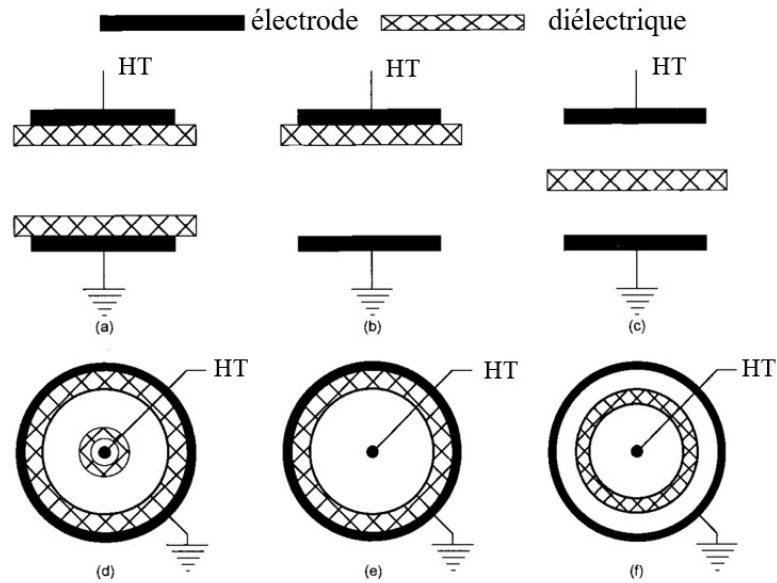


Figure I-13: Configurations de sources de plasma à décharge à barrière diélectrique (DBD) à plaques parallèles : (a), (b), (c) à plaques parallèles et (d), (e), (f) cylindriques (Roth, 2001).

Le plasma DBD est un plasma froid hors équilibre à température proche de la température ambiante. Lorsque la tension électrique appliquée entre les électrodes est suffisamment importante, les électrons sont accélérés, s'accumulent et diffusent sur le diélectrique entraînant une baisse progressive du champ électrique. Les principaux paramètres opérationnels d'une DBD sont la tension appliquée (de 1 kV à 100 kV), la fréquence (de quelques Hz à MHz), la distance entre les électrodes (de 0,1 mm à plusieurs centimètres) et le type de matériau diélectrique présent (verre, quartz, polymère ou céramique). Les décharges obtenues sont généralement des décharges filamenteuses (streamers) qui correspondent à des micro-décharges. Elles sont constituées de filaments de diamètre compris entre 100 μm et 300 μm avec une durée de vie de 10 ns à 100 ns. La densité électronique dans ces micro-décharges est élevée, jusqu'à 10^{14} cm^{-3} , avec une énergie électronique moyenne entre 1 eV à 10 eV (Kulikovsky, 1994).

En absence du matériau diélectrique, qui fait office de barrière, un canal conducteur peut s'établir entre les électrodes et engendrer la formation d'un arc électrique (plasma thermique qui peut endommager les matériaux mis en contact avec la décharge, comme les électrodes). La formation de l'arc électrique est due à une forte augmentation de la densité électronique qui peut croître jusqu'à 10^{17} cm^{-3} (Raizer, 1991).

L'intérêt d'utiliser des procédés DBD sur le traitement des eaux est multiple. Les décharges DBD sont plus stables. En outre, les décharges DBD filamenteuses présentent

une bonne répartition spatiale contrairement aux décharges couronnes ce qui permet une meilleure interaction avec l'eau à traiter donc améliorer le traitement. De par leur configuration (présence d'un diélectrique inter-électrode), les courants électriques présents lors de la propagation d'une DBD restent faibles (>100 A). Cette faible valeur de courant limite la montée en température et ainsi le phénomène d'évaporation de l'eau. Ces décharges permettent également de travailler à pression atmosphérique. Ces avantages justifient le choix de ce type de décharge pour le traitement des herbicides dans cette étude.

I.3.2.2.1- Amorçage d'un plasma DBD et formation des streamers

Pour générer une décharge dans un gaz, il est nécessaire d'appliquer une tension d'amorçage (ou de claquage) suffisante. L'amorçage et le maintien des plasmas non thermiques à pression atmosphérique sont difficiles en raison de la tension de claquage élevée (voir la courbe de Paschen Figure I-14).

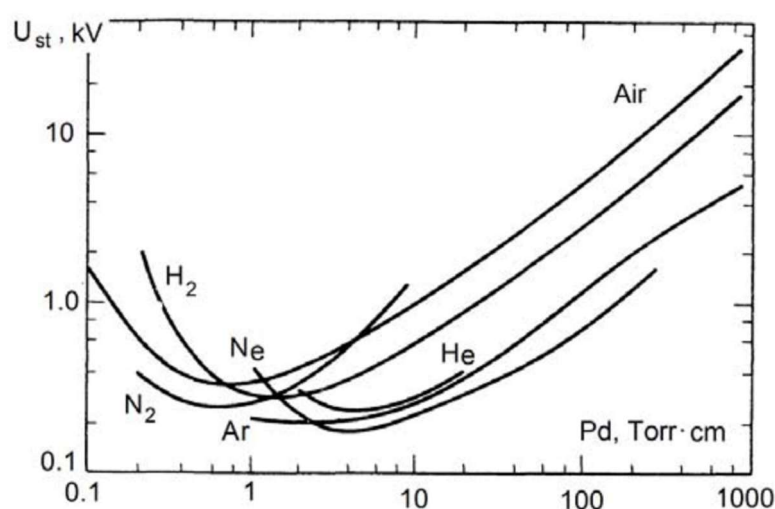


Figure I-14 : Courbe de Paschen (Y. P. Raizer, 1991).

N.B. La courbe de Paschen a été obtenue dans des conditions spécifiques (comme, avec les électrodes plan-plan en direct, *i.e.*, sans diélectrique).

L'application d'une différence de potentiel entre l'électrode haute tension et l'électrode de masse va permettre d'accélérer les électrons libres (primaires) existant dans le milieu gazeux. Lorsqu'un électron primaire acquiert suffisamment d'énergie, il entre en collision avec une molécule du gaz et génère un électron secondaire. Ce processus est appelé première avalanche. Les électrons ainsi produits (électrons secondaires) sont

également accélérés par le champ électrique et laisse derrière les espèces lourdes chargées positivement (Figure I-15). Ce processus d'ionisation mène à une augmentation du nombre d'électrons par des avalanches électroniques multiples et un champ induit est alors généré par la séparation des charges (mobilité des ions plus faible que celle des électrons). Ce champ induit attire les électrons germes présents dans le milieu et mène à de nouveaux processus d'ionisation (avalanches électroniques) qui vont mener à neutraliser la charge d'espace localement mais qui conduisent à générer d'autres charges d'espace à proximité qui attireront de nouveaux électrons germes. Ce processus permet la propagation du filament entre les deux électrodes. Après le passage du filament, le champ diminue ce qui favorise les réactions d'attachement électronique par les espèces neutres. La durée de vie de ces filaments est typiquement de quelques nanosecondes.

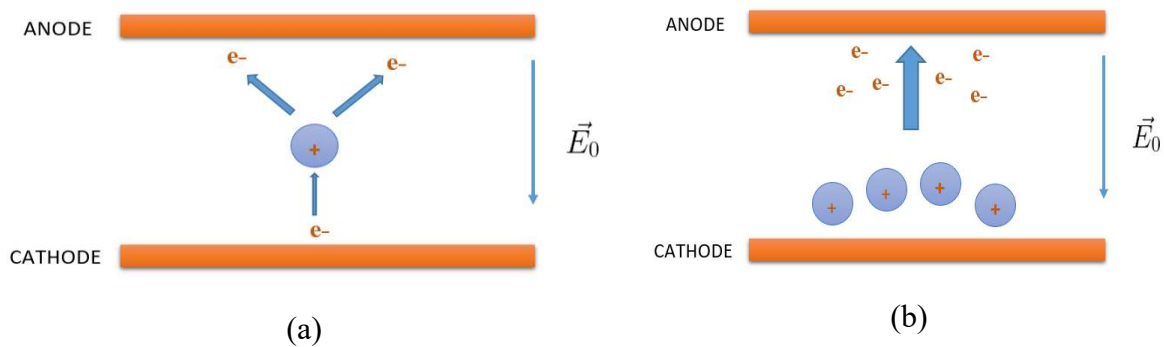


Figure I-15: Mécanisme de formation d'un streamer a) formation des électrons secondaires et b) accélération des électrons secondaires (Allegraud, 2008).

Un streamer se forme lorsque la densité électronique dépasse $>10^8 \text{ cm}^{-3}$. Cette condition est appelée critère de Meek (Meek & Craggs, 1978). La propagation d'un streamer ne dépend que de son propre champ de charge de l'espace, elle peut être initiée à partir de la cathode comme de l'anode. Si le critère de Meek a eu lieu à proximité de l'anode, il y a une formation des micro-décharges positives. Cependant, si le critère de Meek est atteint aux alentours de la cathode au lieu de l'anode, il y a une formation de micro-décharges négatives. Ainsi, on distingue deux types de streamers : les streamers négatifs (streamers cathodiques) et les streamers positifs (streamers anodiques) comme le montre la Figure I-16.

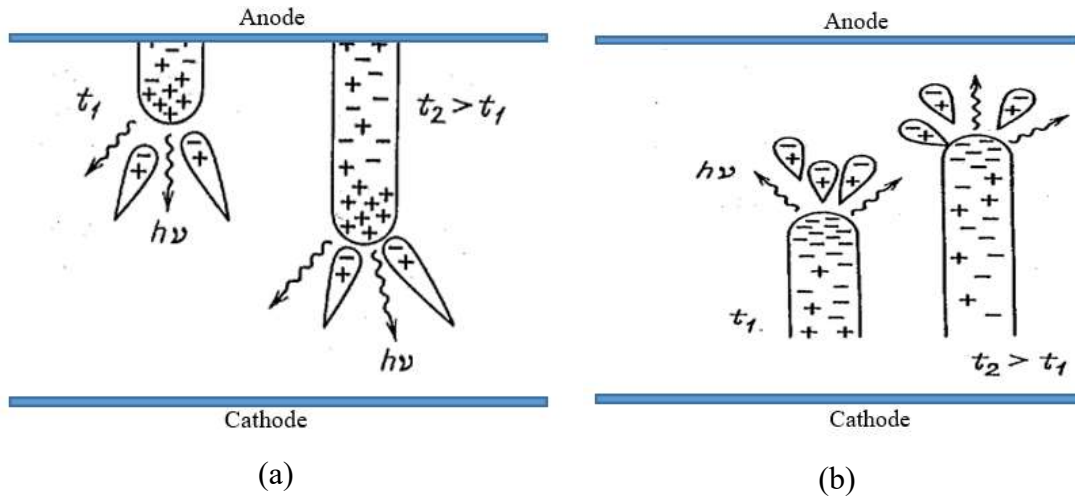


Figure I-16 : Streamers positif (a) et streamers négatifs (b) (Raizer, 1991).

Lorsque les streamers anodiques ou cathodiques ont atteint les surfaces, les deux électrodes sont connectées par un plasma faiblement ionisé. Ces streamers se transforment alors en micro-décharges. L'accroissement du courant entraînant un fort échauffement conduit au passage du streamer à une forme de plasma dite spark (forte tension et courant plus élevé) pour éventuellement devenir un arc (très fort courant, tension plus faible) si l'alimentation permet de poursuivre la montée en courant. Pour éviter la formation de cet arc électrique destructif, plusieurs solutions peuvent être appliquées tels que :

- ❖ La modification de la géométrie des électrodes et l'utilisation des alimentations à impulsions rapides. C'est le cas des décharges couronnes pulsées mentionnées précédemment.
- ❖ L'ajout d'un matériau diélectrique entre les électrodes pour limiter le courant de la décharge.

I.3.2.2.2- Mécanismes des plasmas dans une phase gazeuse au-dessus du liquide

L'application d'une haute tension sur un gaz au-dessus d'un liquide entraîne plusieurs mécanismes réactionnels physico-chimiques telles que des réactions d'excitation, d'ionisation, de dissociation et de recombinaison dans le gaz. Ces réactions sont accompagnées de phénomènes de transfert de masse, de réactions dans le liquide, d'évaporation, etc. Les réactions observées lors d'une décharge au-dessus d'un liquide dépendent de la nature du gaz plasmagène, de la haute tension appliquée (continue, alternative ou impulsionnelle). Dans un plasma généré au-dessus d'un liquide, l'environnement d'interaction peut être divisé en trois : la phase gazeuse (dans laquelle la

décharge est réalisée), l'interface gaz-liquide et le liquide, comme illustré par la Figure I-17.

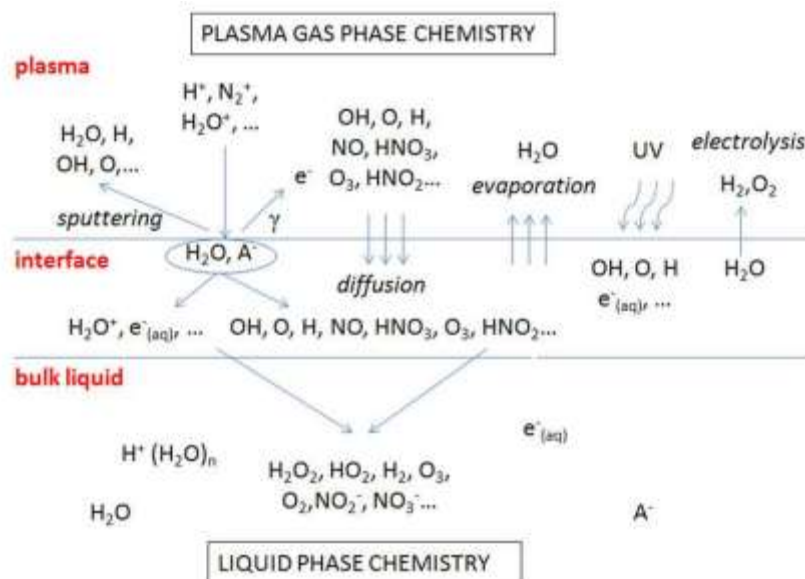


Figure I-17 : Diagramme schématique des principaux mécanismes pour un plasma argon/air humide au-dessus de l'eau (Samukawa et al., 2012).

La Figure I-17 montre que de nombreux processus physiques et chimiques complexes se produisent dans un plasma au-dessus d'un liquide (le changement de phase, les fluctuations de densité, de pression, de température et le transfert des espèces chimiques entre la phase gaz et liquide). Les espèces chimiques formées dans la phase gaz diffusent dans l'interface gaz-liquide. L'interface gaz-liquide constitue la région dans laquelle se produisent plusieurs processus chimiques. Les espèces chimiques vont diffuser dans le liquide plus ou moins profond selon leur durée de vie et leur réactivité.

❖ Réactions mises en jeu dans un plasma d'air

Dans un plasma d'air, les espèces présentes initialement avant amorçage sont l'oxygène (O_2), l'azote (N_2) et d'éventuelles traces d'eau. Plusieurs espèces peuvent être formées lors de la décharge par des réactions primaires (Mededovic & Locke, 2007), secondaires et/ou tertiaires (Du et al., 2008).

1) Réactions d'initiation et formation des espèces à courte durée de vie

Dans le cas d'une décharge dans l'air humide, comme c'est le cas pour un plasma généré dans l'air au contact de l'eau, les électrons les plus énergétiques vont entrer en collision avec les molécules de N_2 , O_2 et H_2O via plusieurs réactions (Tableau I-13). Dans un premier temps les molécules de N_2 et O_2 peuvent se dissocier. Ces réactions vont conduire la formation d'azote et d'oxygène atomiques à l'état fondamental ou excité

suivant l'énergie initiale des électrons. Ensuite, les espèces formées vont réagir pour mener à la formation d'autres espèces à courte durée de vie (de la nanoseconde à la microseconde) comme O^+ , NO^+ , N^o , O_2^- et O^o .

Tableau I-13 : Réactions pour la formation des espèces primaires (Peyroux et al., 1989; Malik et al., 2001).

Mécanismes	Réactions chimiques	N ° équation
Excitation	$e^{-*} + N_{2(g)} \rightarrow N_2^* + e^-$	Eq I. 51
Dissociation	$e^{-*} + N_{2(g)} \rightarrow N^o + N^o + e^-$	Eq I. 52
Dissociation	$2O^+ + N_{2(g)} \rightarrow 2NO^+ + N$	Eq I. 53
Dissociation	$e^{-*} + O_{2(g)} \rightarrow O(^3P) + O(^1D) + e^-$	Eq I. 54
Irradiation UV du O_2	$O_2 + h\nu \rightarrow O + O(^3P)$	Eq I. 55
Dissociation	$e^{-*} + O_{2(g)} \rightarrow 2O + e^-$	Eq I. 56
Ionisation	$e^{-*} + O_{2(g)} \rightarrow 2O^+ + 2e^-$	Eq I. 57
Capture d'électron	$O_{2(g)} + e^{-*} \rightarrow O_2^{o-}$	Eq I. 58
Ionisation	$O + e^- \rightarrow O^+ + 2e^-$	Eq I. 59
Transfert de charge	$O^- + O_{2(g)} \rightarrow O_2^- + O$	Eq I. 60
Capture d'électron	$e^{-*} + O_{2(g)} + M \rightarrow O_2^- + M$	Eq I. 61
Dissociation	$H_2O_{(l)} + e^- \rightarrow H_2 + O^o + e^-$	Eq I. 62
Ionisation	$H_2O_{(l)} + M \rightarrow H_2O^+ + 2e^-$	Eq I. 63

A partir des premières espèces produites dans la décharge, d'autres espèces vont être formées (espèces secondaires et tertiaires). C'est dans ces processus que la majorité des espèces oxydantes vont être formées pour les procédés plasmas (Bian *et al.*, 2007; Du *et al.*, 2008). Ces espèces peuvent se former par recombinaison ou par des réactions radicalaires des espèces primaires. Le dioxygène et l'eau présents initialement dans l'air vont alors favoriser la formation des radicaux H^o , HO^o et HO_2^o (Tableau I-14).

Tableau I-14: Réactions pour la formation des radicaux H° , HO° et HO_2° .

Mécanismes	Réactions chimiques	N° équation
Dissociation	$e^- + H_2O_{(l)} \rightarrow H^\circ + HO^\circ + e^-$	Eq I. 64
Collision	$H_2O_{(l)} + M \rightarrow H^\circ + HO^\circ + M$	Eq I. 65
Dissociation	$O^\circ + HO^\circ \rightarrow H^\circ + O_2$	Eq I. 66
Dissociation	$H_2O + h\nu \rightarrow HO^\circ + H^\circ$	Eq I. 67
Impact électronique	$e^- + H_2O_{(l)} \rightarrow H^\circ + HO^\circ + e^-$	Eq I. 68
Collision	$H_2O_{(l)} + M \rightarrow H^\circ + HO^\circ + M$	Eq I. 69
Attachement électronique	$e^- + H_2O_{(l)} \rightarrow H^- + HO^\circ$	Eq I. 70
Dissociation	$H_2O_{(l)} + h\nu \rightarrow HO^\circ + H^\circ$	Eq I. 71
Dissociation	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2HO^\circ$	Eq I. 72
Dissociation	$H_2O_2 + O_2^- \rightarrow HO^\circ + HO^- + O_2$	Eq I. 73
Recombinaison	$O(^1D) + H_2O_{(l)} \rightarrow 2HO^\circ$	Eq I. 74
Recombinaison	$O^\circ + H_2 \rightarrow HO^\circ + H$	Eq I. 75
Dissociation	$HO^\circ + H_2O^* \rightarrow H_2 + HO_2^\circ$	Eq I. 76
Recombinaison	$O_3 + HO^\circ \rightarrow H_2O^\circ + O_2$	Eq I. 77

2) Formation des espèces stables à longue durée de vie

Dans les décharges générées dans d'air, des espèces de longue durée de vie peuvent également être produites. Les espèces à longue durée de vie formées sont généralement des espèces oxygénées et azotées.

❖ Formation des espèces oxygénées

Les espèces oxygénées les plus importantes dans un plasma généré dans l'air humide sont le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et l'ozone (O_3) (Tableau I-15).

L'ozone (O_3) est formé dans les plasmas via la dissociation du dioxygène. L'oxygène atomique issu de l'ionisation ou de la dissociation du dioxygène va se recombiner avec ce dernier pour former l'ozone. D'autres réactions peuvent également former l'ozone. Le transfert des charges entre les ions O_2^- et O^+ peut amener à la formation de l'ozone. La présence des UV peut entraîner la dissociation de la molécule de dioxygène en oxygène atomique et ce dernier réagir à son tour avec le dioxygène pour former l'ozone.

La peroxyde d'hydrogène peut être produit à partir des radicaux hydroxyles qui peuvent se recombiner, par impact électronique avec une molécule d'eau, par irradiation de l'ozone et l'eau ou encore par recombinaison des radicaux HO_2° avec H_2 et le radical H° .

Tableau I-15 : Réactions pour la formation du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et O_3 .

Mécanismes	Réactions chimiques	N° équation
Recombinaison	$\text{O}_2 + \text{O}^\circ(^1\text{D}) \rightarrow \text{O}_3$	Eq I. 78
Recombinaison	$\text{O}_2 + \text{O}^\circ + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	Eq I. 79
Transfert de charge	$\text{O}_2^- + \text{O}^+ + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	Eq I. 80
Recombinaison	$\text{O}_2 + \text{O}(^3\text{P}) + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	Eq I. 81
Recombinaison	$2\text{HO}^\circ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	Eq I. 82
Impact électronique	$2\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 + \text{e}^-$	Eq I. 83
Recombinaison	$\text{HO}_2^\circ + \text{HO}_2^\circ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	Eq I. 84
Recombinaison	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	Eq I. 85
Recombinaison	$\text{HO}_2^\circ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$	Eq I. 86
Recombinaison	$\text{HO}_2^\circ + \text{H}^\circ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	Eq I. 87

❖ Formation des espèces azotées

Dans l'air, la présence de N_2 va conduire à la formation d'espèces azotées. Ainsi, la dissociation de l'azote moléculaire (N_2) conduit à la formation de l'azote atomique (N) comme indiqué précédemment dans les processus primaires. Les atomes d'azote vont initier des mécanismes de réaction pour former des oxydes d'azote en phase gazeuse (Tableau I-16).

Tableau I-16: Réactions pour la formation des composés azotés.

Mécanismes	Réactions chimiques	N° équation
Recombinaison	$\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}$	Eq I. 88
Recombinaison	$2\text{NO} + 3\text{O}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 4\text{NO}_2$	Eq I. 89
Ionisation	$\text{NO}_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	Eq I. 90
Recombinaison	$\text{NO}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+$	Eq I. 91
Recombinaison	$\text{HO}^\circ + \text{NO}^\circ \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}^\circ$	Eq I. 92
Recombinaison	$\text{NO}_{2(\text{g})} + \text{NO}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \rightarrow 2\text{HNO}_{2(\text{g})}$	Eq I. 93

Lorsque les espèces azotées sont transférées dans l'eau, des acides nitreux et ou nitriques vont pouvoir être formés (Tableau I-17).

Tableau I-17 : Formation des acides nitreux et nitriques.

Mécanismes	Réactions chimiques	N° équation
Recombinaison	$\text{NO}_2 (\text{g}) + \text{HO}_2^\circ \rightarrow \text{HNO}_2 (\text{l}) + \text{O}_2$	Eq I. 94
Recombinaison	$\text{HNO}_2 (\text{l}) + 2\text{HO}^\circ \rightarrow \text{HNO}_3 (\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	Eq I. 95

Dans le liquide, plusieurs réactions peuvent être réalisées pour produire des radicaux. La plupart de ces réactions sont initiées par les électrons solvatés. De nombreuses études ont été réalisées sur la solvation des électrons au sein de l'eau (Rumbach *et al.*, 2015). L'électron est initialement introduit dans le liquide sous forme de particule à haute énergie ou généré au sein du liquide. Ces électrons ont suffisamment d'énergie pour générer des radicaux *via* plusieurs mécanismes comme indiqué dans le Tableau I-18.

Tableau I-18 : Réactions courantes impliquant les électrons solvatés dans un liquide (Buxton *et al.*, 1988).

Réactions chimiques	N° équation
$\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^\circ + \text{HO}^\cdot$	Eq I. 96
$\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{HO}^\circ \rightarrow \text{HO}^\cdot$	Eq I. 97
$\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}^\circ$	Eq I. 98
$\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}^\cdot + \text{HO}^\circ$	Eq I. 99
$\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{HO}_2^\cdot \rightarrow 2\text{HO}^\cdot + \text{HO}^\circ$	Eq I. 100
$\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\circ-}$	Eq I. 101
$\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{O}_2^{\circ-} \rightarrow \text{O}_2^{2-}$	Eq I. 102

I.3.2.2.3- Paramètres influençant le plasma non thermique pour le traitement de l'eau

Comme indiqué précédemment, il existe de nombreuses réactions permettant de générer des espèces oxydantes et réactives en phase gazeuse et dans de l'eau avec les décharges plasmas au-dessus du liquide. Aussi, l'efficacité des procédés plasma pour la formation des espèces oxydantes et *in fine* du traitement des composés organiques en

solution, peut être influencée par de nombreux paramètres : la nature et la composition du gaz (Fang & Huang, 2018) dans lequel la décharge va être réalisée, le débit du gaz (Sato *et al.*, 2008), la tension appliquée pour générer la décharge, la fréquence (Baloul *et al.*, 2017)... En outre, d'autres facteurs tels que la nature de la molécule à traiter, le volume d'effluent à traiter, le pH (Singh *et al.*, 2017) et la conductivité (Jinzhang *et al.*, 2008) de la solution peuvent affecter de manière significative la vitesse de dégradation du polluant, la formation des produits générés, la minéralisation et donc l'efficacité globale du procédé.

La nature et la quantité des espèces réactives formées au sein de la décharge plasma au-dessus du liquide sont influencées fortement par la composition du gaz. L'utilisation de l'air humide ($O_2 + N_2 + H_2O$) comme gaz plasmagène favorise la production de HO° et de H° mais peut défavoriser la production de l'ozone car certaines réactions qui consomment l'ozone peuvent y avoir lieu. Ce phénomène est expliqué suivant les équations Eq I. 103 et Eq .104 (Tang *et al.*, 2011) :



Certains auteurs ont déjà étudié l'influence de la nature du gaz sur l'efficacité des procédés plasma en comparant des décharges réalisées dans l'oxygène pur, l'air, le diazote et l'argon. Aggelopoulos *et al.* (Aggelopoulos *et al.*, 2020) ont étudié l'effet de la nature du gaz sur la dégradation de l'antibiotique enrofloxacin par une décharge DBD au-dessus du liquide. Trois types de gaz ont fait l'objet de cette étude (N_2 , O_2 et air). La tension appliquée était de 23,4 kV avec une fréquence de 200 Hz et un débit de gaz de 1 L.min⁻¹. Les résultats, après 20 minutes de traitement, ont montré un taux de dégradation de 60 % en utilisant de l'azote alors qu'avec de l'air et O_2 une dégradation complète a été obtenue. Les meilleurs résultats obtenus avec l'oxygène et l'air s'expliquent par la formation d'une quantité importante des espèces réactives oxygénées (O_3 , HO° , O°).

La tension appliquée dans un procédé plasma influence également la dégradation et le rendement énergétique dans un procédé plasma. La variation de la haute tension appliquée peut avoir un impact considérable sur la nature et la quantité des espèces formées et donc influence les performances du plasma. Sarangapani *et al.* (Sarangapani *et al.*, 2016) ont étudié l'effet de la tension appliquée pour la dégradation de trois pesticides (malathion, dichlorvos et endosulfan) par une décharge DBD dans l'air au-dessus du liquide. Une solution de 20 mL avec une concentration 2 mg.L⁻¹ a été traitée pour chaque

pesticide individuellement. Trois tensions sont appliquées pour la dégradation de ces pesticides (60 kV, 70 kV et 80 kV) avec une fréquence de 50 Hz. Les résultats ont montré que la tension la plus élevée (80 kV) présentait les meilleures dégradations pour les trois pesticides. L'amélioration de la dégradation des pesticides est due par une augmentation de la formation de l'ozone en augmentant la tension de la décharge.

La nature de la matrice liquide joue également un rôle sur la dégradation d'un composé organique avec les décharges plasmas. Le pH initial de la solution à traiter joue un rôle important sur l'efficacité du procédé plasma comme dans la plupart des POA. Singh *et al.* (Singh *et al.*, 2017) ont étudié l'effet du pH lors de la dégradation du 2,4-D en utilisant une décharge couronne avec une concentration initiale de 1 mg.L⁻¹ et une puissance appliquée de 101W. Les valeurs de pH de la solution ont varié de 5 à 9 (5, 7 et 9). Une dégradation rapide a été obtenue avec le pH acide suivi du pH neutre et basique. La meilleure dégradation observée dans les conditions acides est due à une production plus élevée des HO° par rapport aux conditions alcalines.

L'un des paramètres de la solution qui impacte la dégradation des composés organiques est la conductivité. Jinzhang *et al.* (Jinzhang *et al.*, 2008) ont étudié l'effet de la conductivité sur la formation des espaces oxydantes lors de la dégradation du 4-nitrophénol par une décharge lumineuse (560 V). Les résultats de cette étude ont montré que la concentration des espèces chimiques (H°, H₂O₂ et HO°) augmentait proportionnellement avec la conductivité. Dans une solution de 4-nitrophénol préparée dans de l'eau distillée, la conductivité initiale a varié de 1,078 mS.cm⁻¹ à 5,858 mS.cm⁻¹ (1,078, 1,858, 3,926, 4,577, 5,858 mS.cm⁻¹) à l'aide d'une solution de Na₂SO₄ et la valeur du pH a été maintenue à 3. Les résultats de cette étude ont montré que la concentration des espèces oxydantes H°, H₂O₂ et HO° augmentait avec l'augmentation de la conductivité en raison d'un courant plus important. L'augmentation de ces espèces entraîne une amélioration de la dégradation du 4-nitrophénol. Sato *et al.* (Sato *et al.*, 1996) ont étudié l'effet de la conductivité sur la production des espèces oxydantes lors de leur travail sur la formation des espèces chimiques et leurs effets sur les micro-organismes dans une décharge corona pulsée de streamers (fréquence de 50 Hz et 14 kV). Une solution préparée dans de l'eau distillée (60 mL) composée de substances nutritives des bactéries et un milieu de culture (glucose, peptone Bacto, malt agar,...) a été étudiée. Pendant que la conductivité de la solution initiale a été modifiée de 1,33 µS.cm⁻¹ à 1300 µS.cm⁻¹, à l'aide d'une solution de chlorure de potassium (KCl), l'intensité relative des espèces oxydantes (H°, H₂O₂ et HO°) a été mesurée par spectroscopie d'émission. Les résultats de

cette étude ont montré dans un premier temps que la variation de la conductivité impacte fortement la production et la propagation des décharges et qu'avec une conductivité de $100 \mu\text{S.cm}^{-1}$, la décharge streamers est devenue plus forte. Concernant la production des espèces oxydantes, ils ont montré que les intensités des radicaux HO° et H_2O_2 avaient des valeurs maximales entre $10 \mu\text{S.cm}^{-1}$ et $100 \mu\text{S.cm}^{-1}$ alors que les radicaux hydrogènes diminuent avec l'augmentation de la conductivité (Sato *et al.*, 1996). Malgré l'évolution des espèces formées différente entre ces deux études, elle montre toutefois que la conductivité initiale de la solution influence la quantité et la nature des espèces oxydantes formées et que cela impacte fortement la dégradation des composés organiques.

La partie suivante présente les carbones activés (élaboration, propriétés texturales et chimique) et l'adsorption sur carbone activé.

I.4- Carbones activés et adsorption

I .4.1- Carbones activés

Les carbones activés sont des matériaux poreux qui ont une grande capacité d'adsorption, de préférence pour les petites molécules, et sont utilisés pour la purification des liquides et des gaz (Fitzer *et al.*, 1995). Ils ont été utilisés pour la première fois en 1550 ans avant J.C pour des fins médicales. Les applications pour l'utilisation des CA ont été diversifiées avec l'évolution de la chimie et des besoins industriels. De nos jours, les CA sont très utilisés notamment dans le traitement des eaux, la purification des gaz, dans l'industrie chimique, l'industrie pharmaceutique et dans d'autres applications comme la récupération des métaux nobles et comme support de catalyseur (Jans & Hoigné, 1998). Par conséquent, le marché de ces matériaux a augmenté et une étude montre qu'en 2013 la demande mondiale était de l'ordre de 1 300 000 tonnes (Poisson, 2015). En 2021, le marché mondial du carbone activé a été évalué à plus de 1600 000 tonnes par an et la production du CA devrait augmenter de 3 % entre 2022 et 2027 (Roskill Report, 2017).

Les carbones activés sont élaborés à partir de précurseurs contenant une quantité importante de carbone comme la noix de coco, le bois et d'autres résidus de matières végétales. Aujourd'hui, le développement durable et la lutte contre la pollution de l'environnement encouragent les chercheurs à trouver de nouvelles gammes de matières premières valorisables en CA et de nouveaux procédés d'élaboration. C'est ainsi que plusieurs déchets susceptibles d'être de potentiels précurseurs comme certains précurseurs lignocellulosiques noyaux des fruits (Orooji *et al.*, 2022), des journaux (Mohsen Nourouzi

et al., 2010), des boues activées (Rio *et al.*, 2006) et d'autres déchets de résidus agricoles (Boundzanga *et al.*, 2022) sont valorisés pour la productions des carbones activés.

Le carbone activé peut être élaboré et mis en forme en poudre, en bâtonnets ou en grain en fonctions des applications visées (Figure I-18).

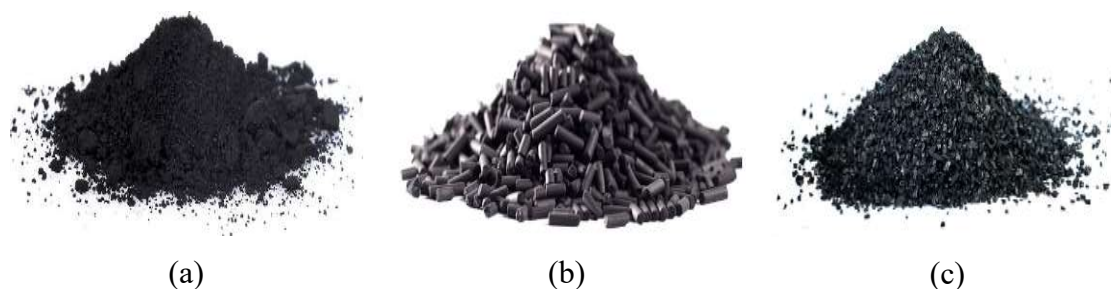


Figure I-18: Les différentes formes des carbones activés : (a) CA en poudre, (b) CA en bâtonnet et (c) CA en grain.

I.4.1.1- Elaboration des carbones activés

La matière première (noix de coco, bois, ...etc) est fragmentée par broyage pour avoir des petites tailles. Il existe deux techniques d'activation : l'activation physique et l'activation chimique.

a) Activation physique

L'activation physique est constituée de deux traitements thermiques successifs (carbonisation et activation). La carbonisation est la première étape de ce procédé d'élaboration. Elle s'effectue à des températures inférieures à 1000 °C (entre 400 à 800 °C) en fonction de la matière première utilisée sous atmosphère inerte (azote). Cette étape permet d'éliminer les hétéroatomes autres que le carbone. En effet, la matière première va perdre ses fonctions oxygénées, azotées et soufrées (selon la composition chimique du précurseur initial). Le résultat de la carbonisation est l'obtention d'un matériau carboné (le carbonisât) ayant une structure poreuse rudimentaire pouvant être comprise entre 10 m².g⁻¹ et 300 m².g⁻¹.

L'activation est la deuxième étape qui consiste à faire un traitement thermique du carbonisât sous un gaz oxydant (vapeur d'eau, CO₂ ou l'air). En fonction de l'agent activant, le traitement est réalisé à des température comprises entre 700 °C à 1000 °C (pour la vapeur d'eau et le CO₂) et à une température inférieure à 250°C lors de l'utilisation de l'air (afin d'éviter le phénomène de combustion) avec un palier à la température finale pouvant varier de quelques minutes à plusieurs heures. La durée du palier dépend des objectifs à atteindre en termes de porosité. Cette étape permet l'élargissement des pores

existants, de créer de nouveaux pores et d'augmenter la teneur en carbone (Cagnon *et al.*, 2003).

b) Activation chimique

Contrairement à l'activation physique, l'activation chimique est réalisée avec un seul traitement thermique. En effet, un agent actif oxydant est mis en contact avec la matière première puis chauffé dans une atmosphère inerte à des températures comprises entre 600 °C et 800 °C. Ce traitement confère au produit final une réorganisation structurale et par conséquent un développement des micropores et des mésopores par élargissement de la largeur des pores suite à la réaction avec l'agent activant. Les agents activants les plus utilisés sont l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, la potasse, le chlorure de zinc (Wigmans, 1989). Les conditions de traitement thermique dépendent de l'agent chimique utilisé et de la matière première. Après le traitement thermique, le carbone activé est lavé afin d'éliminer les produits résiduels (les agents chimiques qui n'ont pas réagi durant le traitement ainsi que les cendres).

I.4.1.2- Propriétés des carbones activés

Les CA sont connus comme étant des matériaux ayant des structures et des compositions hétérogènes. Afin de comprendre le rôle et l'impact de ces matériaux dans ses applications (adsorption en phases gaz ou liquide, support de catalyse, ...), il est nécessaire de faire des analyses au préalable afin de connaître leurs propriétés texturales et de chimie de surface.

I.4.1.2.1- Propriétés texturales

La structure d'un carbone activé est assimilée à un assemblage aléatoire de feuillets constitués par des cycles aromatiques. La structure texturale d'un matériau adsorbant est définie par le volume poreux, la taille et la forme de ses pores. Selon la nomenclature IUPAC (International Union of pure and Applied Chemistry) la gamme de porosité est divisée en trois domaines selon le diamètre des pores (Thommes *et al.*, 2015) :

- ❖ Les micropores dont la taille des pores est inférieure à 2 nm ;
- ❖ Les mésopores avec des tailles comprises entre 2 et 50 nm ;
- ❖ Les macropores avec des pores de diamètre supérieur à 50 nm.

Les micropores sont appelés pores d'adsorption du fait que 90 % à 95 % de l'adsorption s'effectue dans ces pores qui sont le siège de l'adsorption. Les mésopores et les macropores permettent l'accès des molécules dans les micropores d'où le nom de pores de transport (Figure I-19).

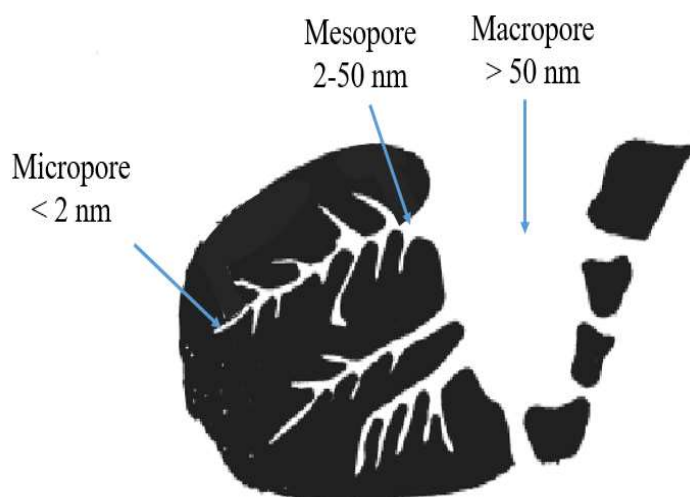


Figure I-19: Structure des pores d'un carbone activé (Manocha, 2003).

Les propriétés texturales sont généralement déterminées en réalisant une adsorption en phase gaz (azote à 77 K ou CO₂ à 273 K). Au préalable, un dégazage de l'échantillon est nécessaire avant l'analyse pendant au moins 24 h sous vide (à environ 5 µmHg) à 250 °C (la température de dégazage est fixée en fonction de la nature de l'échantillon). Dans la plupart des analyses, l'adsorption de l'azote à 77 K est utilisée pour déterminer les propriétés texturales. Néanmoins, lorsque les tailles des pores sont très étroites, le problème diffusionnel de l'azote dans ce type de pores limite l'analyse et dans ce cas, l'adsorption du CO₂ est la plus adaptée par rapport à sa taille plus petite que celle du N₂ (Rodríguez-Reinoso et Molina-Sabio, 1998; Cagnon, 2002). Les isothermes d'adsorption obtenues lors de l'adsorption d'azote ou de CO₂ et les relations mathématiques d'alpha S (Kaneko, Ishii, Ruike, *et al.*, 1992) et Dubinnin-Radushkevich (Hugi-Cleary et Stoeckli, 2000a) permettent de déterminer les propriétés des carbones activés suivantes :

- ❖ La surface spécifique externe (S_{ext}) ($m^2 \cdot g^{-1}$) ;
- ❖ La surface spécifique microporeuse (S_{micro}) ($m^2 \cdot g^{-1}$) ;
- ❖ Le volume spécifique total de la porosité (W_t) ($cm^3 \cdot g^{-1}$) ;
- ❖ Le volume spécifique microporeux (W_0) ($cm^3 \cdot g^{-1}$) ;
- ❖ La largeur moyenne des micropores (L_0) (nm).

Théorie de Dubinin

Cette théorie se repose sur le modèle du potentiel d'adsorption de Polanyi (Stoeckli, 1974) selon laquelle les volumes de la phase adsorbée à différentes températures dépendent uniquement d'un potentiel d'adsorption A (kJ.mol^{-1}).

A partir de l'équation de Dubinin (Eq I. 105), la largeur moyenne des micropores peut être déterminée selon l'expression suivante :

$$A = RT \cdot \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad \text{Eq I. 105}$$

Avec

R : La constante des gaz parfaits ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$),

T : la température d'adsorption (K),

P : Pression à l'équilibre du gaz (Pa),

P_0 : Pression de la vapeur saturante du gaz à la température T (Pa).

-Détermination du volume microporeux

L'équation suivante (Eq I. 106) permet de calculer le volume des micropores selon Dubinin-Radushkevich :

$$W = W_0 \cdot \exp \left(\left[\frac{A}{\beta E_0} \right]^2 \right) \quad \text{Eq I. 106}$$

dans laquelle

W : volume adsorbé à la température T sous une pression relative P/P_0 ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$),

W_0 : volume spécifique microporeux ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$),

A : le potentiel d'adsorption (kJ.mol^{-1}),

E_0 : énergie caractéristique de l'adsorption (kJ.mol^{-1}),

β : le coefficient d'affinité du gaz (pour l'azote $\beta = 0,35$).

La largeur moyenne des micropores L_0 (nm) peut être estimée en utilisant l'équation (Eq I. 107) selon Dubinin et Stoeckli (Hugi-Cleary et Stoeckli, 2000).

$$L_0 = \frac{10,8}{(E_0 - 11,4)} \quad \text{Eq I. 107}$$

Cette formule est valable pour les valeurs de L_0 comprises entre 0,45 nm à 2,5 nm pour une énergie d'adsorption comprise entre 15,2 kJ mol⁻¹ et 37 kJ mol⁻¹.

Calcul de la surface d'un carbone activé

La surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse du matériau (m² g⁻¹). Il existe deux types de surfaces dans les adsorbants à savoir la surface interne et la surface externe. La première est la surface spécifique microporeuse (S_{micro}) qui représente la surface des parois des micropores. La surface spécifique externe (S_{ext}) correspond quant à elle à la surface des mésopores et des macropores.

-Calcul de la surface spécifique microporeuse (S_{micro})

Cette surface peut atteindre plusieurs milliers de m² par gramme. Elle est déterminée par la formule suivante basée par un calcul qui relie le volume spécifique microporeux et la largeur moyenne des micropores, considérés en forme de fente, (Eq I. 108) (Stoeckli *et al.*, 1995).

$$S_{micro} = \frac{2000 \cdot W_0}{L_0} \quad \text{Eq I. 108}$$

Avec S_{micro} la surface microporeuse spécifique (m².g⁻¹), L_0 la largeur moyenne des micropores (nm) et W_0 le volume spécifique microporeux (cm³.g⁻¹).

-Calcul de la surface externe (S_{ext})

Pour calculer la surface externe d'un carbone activé, la méthode d'alpha S peut être utilisée. Cette dernière repose sur la comparaison de l'isotherme d'azote de l'échantillon et de l'isotherme d'un échantillon de référence non-microporeux de surface connue (Sing, 1989; Kaneko *et al.*, 1992). La courbe α_s de l'échantillon standard est une droite passant par l'origine et de pente proportionnelle à sa surface. Dans le cas d'un matériau microporeux, par exemple un carbone activé, la surface est différente de celle de l'échantillon de référence. Ainsi sa courbe α_s est également une droite passant par l'origine mais de pente différente. La surface externe de l'échantillon correspond au rapport des

deux pentes. La variable α_s est déterminée par l'isotherme de référence grâce à l'équation suivante (Eq I. 109)

$$\alpha_s = f(p) \frac{n}{n_{0,4}} \quad \text{Eq I. 109}$$

Avec

n : quantité d'azote adsorbée par gramme d'adsorbant à la pression relative (P/P_0) ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$),

$n_{0,4}$: le volume d'azote adsorbé par gramme d'adsorbant à la pression relative (P/P_0) égal à 0,4 ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)

-Calcul de la surface totale (S_{total})

La surface spécifique totale (S_{total}) est la somme de la surface interne (S_{micro}) et la surface externe (S_{ext}) (Eq I. 110).

$$S_{totale} = S_{micro} + S_{ext} \quad \text{Eq I. 110}$$

I.4.1.2.2- Propriétés chimiques

Bien que le carbone soit l'élément majoritaire d'un carbone activé, il peut également contenir d'autres éléments tels que l'oxygène, l'hydrogène, l'azote et d'autres éléments minéraux. La composition du carbone activé dépend du précurseur utilisé pour l'élaboration du CA, la technique d'activation et l'agent oxydant utilisé pour l'activation. La chimie de surface d'un carbone activé joue un rôle très important lors de l'adsorption des composés organiques sur un CA. Les groupements fonctionnels de surface du CA peuvent avoir des affinités ou avoir des effets de répulsion avec l'adsorbat. Les interactions entre les fonctions de surface et l'adsorbat peuvent favoriser ou non le phénomène d'adsorption (Kania, 2010). Ces groupes fonctionnels constituent la chimie de surface d'un CA. Les fonctions chimiques confèrent au CA un caractère acide, basique ou neutre. Selon la nature des groupements fonctionnels et le pH de la solution dans un procédé d'adsorption, la surface du CA peut développer des charges (négatives ou positives) qui sont responsables des forces électrostatiques répulsives ou attractives vis-à-vis du soluté. Ces groupements de surface peuvent également être très importants lors de la fonctionnalisation des CA avec des métaux (post-élaboration) mais également au sein

des procédés d'oxydation avancée pour générer des radicaux hydroxyles. L'identification et la quantification des fonctions de surface d'un carbone activé sont réalisées de manière courante par la méthode de Boehm (Boehm, 1966), par spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) et par spectrométrie photoélectronique des rayons X (XPS).

Selon Boehm, le caractère acide est lié à la présence des acides carboxyliques (R-COOH), les phénols (R-OH), les groupements lactoniques et anhydrides. Les fonctions basiques sont constituées principalement de chromène et pyrones (Figure I-20).

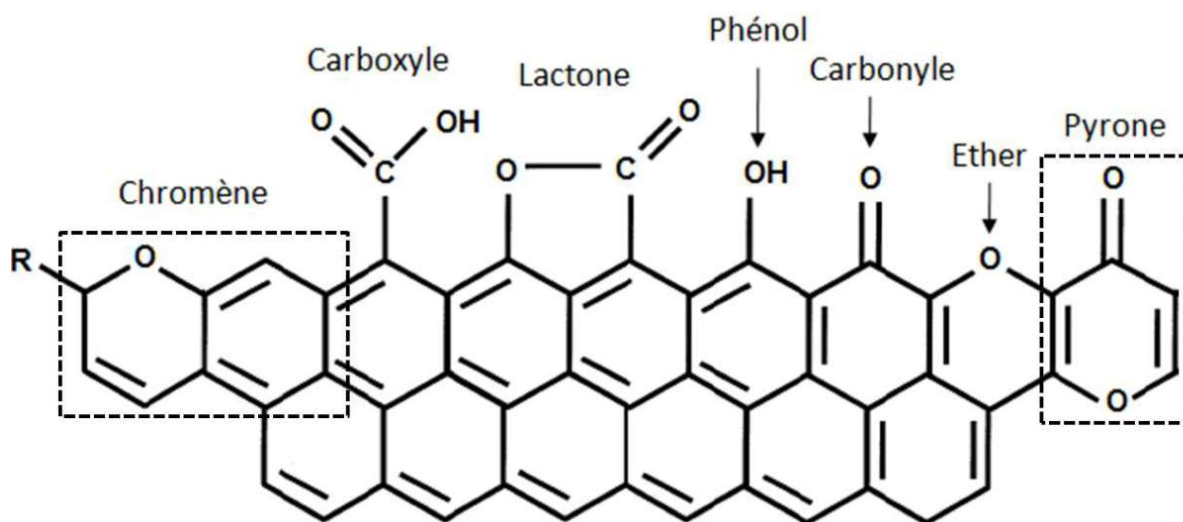


Figure I-20 : Fonctions acides et basiques d'un carbone activé (Rodríguez-Reinoso et Molina-Sabio, 1998; Shafeeyan et al., 2010).

I.4.2- Adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel un adsorbat (soluté, substrat) se fixe sur la surface d'un solide poreux. Il existe deux types de mécanismes d'adsorption : l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption).

La physisorption : Les énergies d'interactions mises en jeu entre les molécules et la surface du solide sont faibles (≤ 40 kJ) (Knani, 2007). Dans ce cas, les molécules sont fixées sur la surface essentiellement par des liaisons de type de Van der Waals. Ce type d'adsorption n'implique aucune interaction chimique entre l'adsorbat et la surface du matériau. L'adsorption physique peut-être multicouche, la première molécule fixée sur la surface du matériau peut constituer un site d'adsorption pour une deuxième molécule (interaction molécule/molécule). L'adsorption physique est réversible (les molécules

adsorbées peuvent être désorbées facilement) par conséquent elle n'est pas destructive (aucune modification du matériau et de la molécule adsorbée).

La chimisorption : Contrairement à la physisorption, la chimisorption nécessite des énergies d'interaction très fortes (de 40 kJ à 400 kJ) (Knani, 2007). Dans ce cas, les liaisons sont de type covalent entre les molécules de l'adsorbat et les groupements fonctionnels de la surface du CA. Il y a un échange d'électrons entre la surface du solide et les molécules adsorbées comme dans le cas d'une réaction chimique ce qui engendre une modification du matériau et de la molécule. Par conséquent, la chimisorption est irréversible. Ce type d'adsorption est plutôt monocouche (chaque molécule occupe un site d'adsorption, pas d'interaction molécule/molécule).

L'efficacité d'un CA à adsorber des molécules dans un liquide dépend des propriétés texturales et des propriétés chimiques de l'adsorbant. L'adsorption dépend également de la structure de l'adsorbat, des fonctions chimiques et de la taille de la molécule et des propriétés physico-chimiques de la molécule à adsorber (comme la solubilité, la polarité, l'encombrement stérique). Les paramètres physico-chimiques expérimentaux comme le pH et la composition de la solution contenant l'adsorbat sont également des facteurs qui impactent le phénomène d'adsorption (Dąbrowski *et al.*, 2005). Pour évaluer la capacité d'adsorption et comprendre les mécanismes d'adsorption d'un carbone activé, des cinétiques et des isothermes d'adsorption sont réalisées.

I.4.2.1- Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la quantité de matière du soluté dans la solution en fonction du temps de contact entre la solution et l'adsorbant. Elle permet également d'établir les conditions d'équilibre (le temps d'équilibre, la capacité d'adsorption à l'équilibre) et de déterminer la vitesse d'adsorption (constante de vitesse d'adsorption). Le processus d'adsorption des molécules présentes dans une solution sur un adsorbant s'effectue en quatre étapes (Belaid et Kacha, 2011; Ferreira de Oliveira Penalver, 2011; Moussounda Boundzanga, 2020):

- ✚ La première étape est la migration du soluté du liquide vers la couche limite constituée d'un film mince couvrant la particule de CA,
- ✚ La deuxième étape correspond au transport du soluté traversant la couche limite jusqu'à la surface de la particule solide. Cette étape correspond aussi à la diffusion entre les particules (diffusion externe),

- ✚ La troisième est l'étape de la diffusion des solutés dans les pores appelée diffusion intra-particulaire,
- ✚ La quatrième étape représente la fixation des solutés sur le solide soit par des liaisons de type de Van der Waals (physisorption) ou de type liaison chimique (chimisorption).

La cinétique d'adsorption est représentée par le tracé de la quantité adsorbée au temps t , q_t (mg. g⁻¹) en fonction de temps de contact t entre le solide et la solution. L'équation (Eq I. 111) permet de calculer la capacité d'adsorption.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad \text{Eq I. 111}$$

dans laquelle, C_0 représente la concentration initiale de la solution (mg. L⁻¹), C_t représente la concentration de la solution à l'instant t (mg. L⁻¹), V représente le volume de la solution à traiter (L) et m représente la masse de carbone activé (g).

I.4.2.2- Modélisation de la cinétique

Dans la littérature, plusieurs modèles cinétiques sont utilisés pour décrire les mécanismes de cinétique d'adsorption des carbones activés. Les modèles les plus utilisés pour l'adsorption des molécules organiques sont : le modèle de pseudo-premier ordre et le modèle de pseudo-second ordre.

❖ Le modèle de pseudo-premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre, appelé également modèle de Lagergren (Ho, 2006; Ferreira de Oliveira Penalver, 2011; Moussounda Boundzanga, 2020) est défini par l'équation (Eq I. 112) :

$$dq_t = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad \text{Eq I. 112}$$

Avec k_1 la constante de vitesse du modèle de pseudo-premier ordre (min⁻¹), q_e la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg. g⁻¹) et q_t la capacité d'adsorption à l'instant t (mg. g⁻¹).

En intégrant l'équation I.90 aux conditions limites (de $t=0$ à $t=t$ qui correspondent respectivement à $q_t=0$ à $q_t=q_t$), les équations suivantes (Eq I. 113) et (Eq I. 114) sont obtenues :

$$\ln \left(\frac{q_e}{q_e - q_t} \right) = k_1 \cdot t \quad \text{Eq I. 113}$$

et

$$q_t = q_e (q_e - e^{-k_1 t}) \quad \text{Eq I. 114}$$

Les paramètres de ce modèle peuvent être obtenus à partir de la forme linéaire décrite par l'équation Eq I. 115.

$$\ln (q_e - q_t) = f(t) \quad \text{Eq I. 115}$$

❖ Le modèle de pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo-second ordre, appelé modèle de Ho et McKay (Ho & McKay, 2000), est présenté par l'équation (Eq I. 116) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad \text{Eq I. 116}$$

Avec k_2 la constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo-second ordre exprimée en (g.mg⁻¹.min⁻¹).

En intégrant l'équation Eq I. 115 aux conditions limites (de $t = 0$ à $t = t$ qui correspondent respectivement à $q_t = 0$ à $q_t = q_t$), l'équation linéaire Eq I. 117 est déduite :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Eq I. 117}$$

La constante de vitesse (k_2) et la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) sont déterminées en traçant t/q_t en fonction de t .

Avec

$$\frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} \quad \text{l'ordonnée à l'origine et}$$

$\frac{1}{q_e}$ la pente de la courbe.

À partir de l'équation Eq I. 117, l'équation non linéaire est déduite (Eq I. 118).

$$q_t = \frac{1}{\left(\frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}\right)} \quad \text{Eq I. 118}$$

Les temps d'équilibre déterminés en traçant les courbes représentatives de la cinétique d'adsorption sont nécessaires pour réaliser les isothermes d'adsorption d'un carbone activé. De ce fait, les cinétiques sont réalisées avant les isothermes.

I.4.2.3- Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption peuvent être définies comme l'ensemble des états d'équilibre d'adsorption à des conditions de température et de pression données. Lorsque l'adsorption a lieu, un équilibre s'établit entre les molécules adsorbées et les molécules en solution en présence du solide, soit un équilibre adsorbat-adsorbant. Il y a deux manières de réaliser une isotherme d'adsorption (Rouquerol *et al.*, 2017) : soit faire varier la concentration de la molécule en gardant la masse de l'adsorbant constante ou faire varier la masse du carbone activé en gardant la concentration de l'adsorbat constante. Une isotherme d'adsorption est représentée par la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e (mg.g⁻¹) en fonction de la concentration d'équilibre C_e (mg.L⁻¹).

La Figure I-21 illustre les isothermes d'adsorption en phase liquide. Elles peuvent être classées en quatre catégories selon le classement de Giles (Giles *et al.*, 1974).

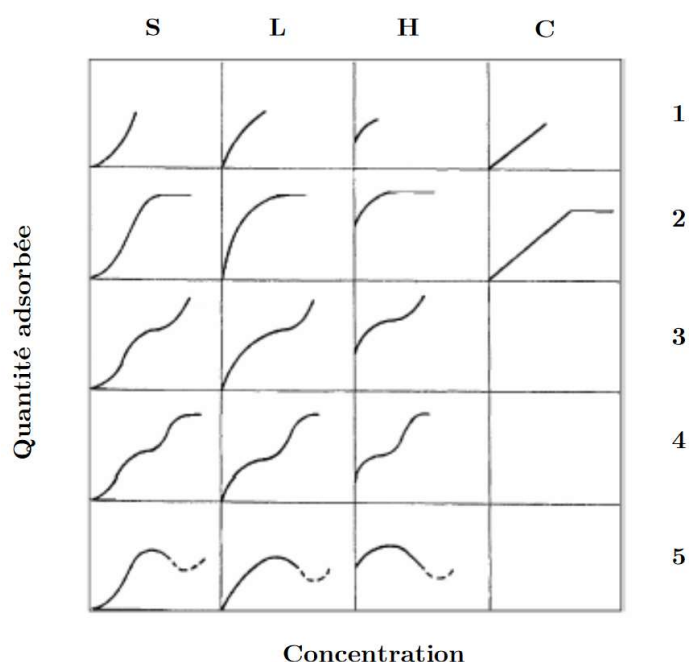


Figure I-21: Classification des isothermes en phase liquide (Giles et al., 1974).

La forme obtenue peut dépendre des interactions adsorbant-soluté et des conditions expérimentales et permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat.

L'isotherme de type **S** (Sigmoidal-Shaped) décrit une adsorption avec laquelle les interactions adsorbat-adsorbat sont plus fortes que celles entre adsorbat-adsorbant. L'adsorption devient plus facile au fur et à mesure que la concentration en solution augmente. La saturation du matériau est atteinte lorsque tous ses sites récepteurs sont occupés. Une monocouche est alors formée. Ce type d'isotherme est typique de l'adsorption des polluants organiques apolaires.

L'isotherme de type **L** (isotherme de Langmuir) présente une saturation progressive du solide. Les isothermes de Langmuir permettent d'expliquer les interactions physiques et/ou chimiques ou les deux à la fois entre les molécules du fluide et le solide. Ce type d'isotherme définit une adsorption en monocouche.

L'isotherme de type **H** (High affinity) décrit une interaction forte entre adsorbat et adsorbant et représente un cas particulier de l'isotherme de Langmuir avec une pente très élevée. Ce type d'isotherme présente les isothermes pour lesquelles le soluté a une grande affinité avec la surface de l'adsorbant.

L'isotherme de type **C** (Constant partition), décrit une affinité constante des adsorbats pour les adsorbants dans tout le domaine de concentration à l'équilibre. Ces

isothermes présentent une évolution linéaire ainsi qu'une répartition proportionnelle du soluté entre la solution et la phase solide.

La classification des isothermes est répartie en cinq sous-groupes comme le montre la Figure I-21. Les sous-groupes 1 et 2 incluent les isothermes avec une adsorption monocouche, les 3 et 4 présentent une adsorption en multicouches (Masson, 2015). Les isothermes du sous-groupe 5 sont observées pour l'adsorption des colorants et détergents.

I.4.2.4- Modélisation des isothermes d'adsorption

La modélisation des isothermes permet de comprendre les mécanismes à l'équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbat. Les modèles de Freundlich et Langmuir sont les plus utilisés dans la littérature (Belaid & Kacha, 2011).

❖ Modèle de Freundlich

Le modèle empirique de Freundlich est l'un des modèles communément utilisé en adsorption dans les liquides. Le modèle de Freundlich s'applique dans le cas des adsorptions multicouches. Les constantes constituant de ce modèle n'ont pas une signification physiquement parlant. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes (Fernandez *et al.*, 2003; Mohsen Nourouzi *et al.*, 2010):

- présence de multicouches d'adsorption et pas de phénomène de saturation ;
- possibilité d'interaction adsorbat-adsorbat ;
- répartition hétérogène des énergies d'adsorption.

La quantité adsorbée des composés organiques q_e en fonction de la concentration C_e de la solution à l'équilibre est définie par l'équation suivante (Eq I. 119) :

$$q_e = k_F \cdot C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad \text{Eq I.119}$$

Avec q_e la capacité d'adsorption à l'équilibre en (mg.g⁻¹), C_e la concentration de soluté dans la solution à l'équilibre exprimée en (mg.L⁻¹), k_F la constante de Freundlich exprimée en (L.g⁻¹) et $1/n_F$ une constante.

Les constantes k_F et n_F sont des paramètres empiriques et ils peuvent être déterminés à partir des formes linéaire et non linéaire du modèle de Freundlich.

Les valeurs de ces constantes dépendent des affinités adsorbant-adsorbat. Quand la constante $1/n_F$ est inférieur à 1, l'adsorption est favorisée mais dans le cas contraire l'adsorption est défavorable (Badot & Crini, 2007).

❖ Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est un modèle thermodynamique qui décrit une adsorption en monocouche (Langmuir, 1915). Il est le modèle le plus utilisé en adsorption (Baudu et *al.*, 1989; Ayele et *al.*, 1995) car il permet d'avoir des informations thermodynamiques et physiques de l'adsorption. Le modèle de Langmuir repose sur les hypothèses suivantes :

- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées ;
- L'adsorption doit être monocouche ;
- Un site d'adsorption doit être occupé d'une seule molécule ou être inoccupé ;
- La surface d'adsorption est supposée uniforme et les sites d'adsorption sont équivalents.

Le modèle de Langmuir est défini par l'équation suivante (Eq I. 120) :

$$q_e = q_{mL} \frac{b \cdot C_e}{1 + bC_e} \quad \text{Eq I. 120}$$

Le développement de l'équation Eq I. 120 amène à la forme linéaire du modèle de Langmuir (Eq I. 121) :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{mL}} + \frac{1}{b \cdot q_{mL}} \quad \text{Eq I. 121}$$

Avec q_e et q_{mL} qui sont respectivement la capacité d'adsorption à l'équilibre et la capacité maximale d'adsorption monocouche (mg. g^{-1}), C_e la concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg. L^{-1}) et b la constante de Langmuir (L.g^{-1}). La constante de Langmuir est un paramètre très intéressant, elle permet de déterminer l'énergie dégagée lors de l'adsorption (Eq I. 122).

$$b = b_0 \exp - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{Eq I. 122}$$

Les paramètres du modèle sont déterminés en traçant la courbe de $C_e/q_e=f(C_e)$.

En considérant que le q_{mL} est la capacité maximale d'adsorption monocouche, la surface occupée du CA peut être déterminée par l'équation (Eq I. 123) :

$$S_{occ} = q_{mL} \cdot N_A \cdot S_{mol} \quad \text{Eq I. 123}$$

Dans laquelle S_{occ} (m²) correspond à la surface occupée recouverte par les molécules adsorbées, q_{mL} (mol.g⁻¹) la capacité d'adsorption maximale d'adsorption monocouche, N_A le nombre d'Avogadro (6,02.10²³ mol⁻¹) et S_{mol} (m²) la surface stérique de la molécule adsorbée.

Conclusion du chapitre I

L'utilisation excessive des herbicides en agriculture, dans le désherbage des voies (voies ferrées, routes,...), pour l'entretien des jardins et les terrains de golf afin d'éliminer les mauvaises herbes est l'origine de la présence de ces produits toxiques dans les milieux aquatiques. Certains sols arrivent à retenir ces polluants après leurs utilisations et certains mécanismes naturels (biodégradation, photo-oxydation, ...) peuvent dégrader ces polluants, néanmoins les phénomènes de ruissellement et lixiviation facilitent le transfert des herbicides et leurs produits de dégradation dans les milieux aquatiques. Les herbicides (2,4-D et glyphosate) sont classés parmi les produits susceptibles d'être cancérogènes par le Centre International de la Recherche sur le Cancer (CIRC). L'Union Européenne impose une concentration inférieure ou égale à 0,1 µg.L⁻¹ pour chaque herbicide et 0,5 µg.L⁻¹ pour l'ensemble des herbicides dans une eau. Dans ce cadre, ces dernières années, plusieurs techniques d'élimination des herbicides dans l'eau ont vu le jour pour pallier l'inefficacité des procédés conventionnels à éliminer la totalité de ces composés récalcitrants. Les procédés d'oxydation avancée sont les méthodes les plus utilisées pour la dégradation des composés organiques persistants. Parmi ces techniques, figurent les procédés plasmas qui ont un avantage d'englober plusieurs procédés d'oxydation avancée.

L'étude bibliographique a montré que les procédés plasmas sont des procédés adaptés à la dégradation des herbicides dans l'eau mais comme tous les autres POA, la minéralisation des produits de dégradation reste faible et afin d'obtenir des minéralisations plus élevées, il faut soit consommer plus d'énergie ou traiter des effluents moins pollués. En outre, différents travaux ont montré que les carbones activés s'avèrent efficaces pour décomposer l'ozone et le H_2O_2 pour régénérer des radicaux hydroxyles grâce à ses propriétés catalytiques et donc permet d'améliorer la dégradation des composés organiques. Des études ont confirmé que le couplage plasma non thermique avec du carbone activé a permis d'améliorer la dégradation des composés organiques dans la mesure où le CA facilite la décomposition de l'ozone et du H_2O_2 produits *in situ* pour régénérer des radicaux $\text{HO}^\bullet$. En outre, les différentes études réalisées sur le couplage plasma/matériaux supports de catalyseurs ont été réalisées dans de nombreuses conditions particulières et au sein de différents réacteurs aux caractéristiques spécifiques. L'exploitation de ces résultats est particulièrement difficile mais cela indique qu'il est nécessaire de contrôler les paramètres et la géométrie de son réacteur, l'impact de chaque espèce produite en fonction des couplages et d'adapter les propriétés texturales et de chimie de surface des CA afin d'optimiser son rôle de support de catalyseur au sein du procédé.

La suite de ce travail sera focalisée sur le procédé d'oxydation avancée couplant le plasma non thermique et les carbones activés greffés avec du fer et sur son optimisation afin de dégrader les herbicides dans les matrices naturelles jusqu'à leur minéralisation complète.

Références bibliographiques du chapitre I

- Aggelopoulos, C. A., Meropoulis, S., Hatzisymeon, M., Lada, Z. G., & Rassias, G. (2020). Degradation of antibiotic enrofloxacin in water by gas-liquid nsp-DBD plasma : Parametric analysis, effect of H₂O₂ and CaO₂ additives and exploration of degradation mechanisms. *Chemical Engineering Journal*, 398, 125622. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125622>
- Alfano, O. M., Brandi, R. J., & Cassano, A. E. (2001). Degradation kinetics of 2,4-D in water employing hydrogen peroxide and UV radiation. *Chemical Engineering Journal*, 82(1-3), 209-218. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(00\)00358-2](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(00)00358-2)
- Allegraud, K. (2008). *Décharge à Barrière Diélectrique de Surface : Physique et procédé* [Phdthesis, Ecole Polytechnique X]. <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00004783>
- Andrade, S. P., Arantes, S., Andrade, E. A., Pereira, C. S., & Franceschi, M. (2020). Leaching of 2, 4-d and atrazine herbicides in red-yellow latosol. *Scientific Electronic Archives*, 13(8), 1-7.
- Andreu, V., & Picó, Y. (2004). Determination of pesticides and their degradation products in soil : Critical review and comparison of methods. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 23(10-11), 772-789.
- Aparicio, V. C., De Gerónimo, E., Marino, D., Primost, J., Carriquiriborde, P., & Costa, J. L. (2013a). Environmental fate of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters and soil of agricultural basins. *Chemosphere*, 93(9), 1866-1873.
- Aparicio, V. C., De Gerónimo, E., Marino, D., Primost, J., Carriquiriborde, P., & Costa, J. L. (2013b). Environmental fate of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters and soil of agricultural basins. *Chemosphere*, 93(9), 1866-1873. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.06.041>
- Arnold, S. M., Hickey, W. J., & Harris, R. F. (1995). Degradation of Atrazine by Fenton's Reagent : Condition Optimization and Product Quantification. *Environmental Science & Technology*, 29(8), 2083-2089. <https://doi.org/10.1021/es00008a030>
- Assalin, M. R., De Moraes, S. G., Queiroz, S. C., Ferracini, V. L., & Duran, N. (2009). Studies on degradation of glyphosate by several oxidative chemical processes : Ozonation, photolysis and heterogeneous photocatalysis. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 45(1), 89-94.
- Ayele, J., Mahi, A., & Mazet, M. (1995). Étude de l'adsorption de l'atrazine sur le charbon actif en poudre en présence de tensioactifs. *Revue des sciences de l'eau*, 8(3), 355-370.
- Badot, P.-M., & Crini, G. (2007). *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*. Presses Univ. Franche-Comté.
- Bagal, M. V., & Gogate, P. R. (2012). Sonochemical degradation of alachlor in the presence of process intensifying additives. *Separation and Purification Technology*, 90, 92-100. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.02.019>
- Baloul, Y., Aubry, O., Rabat, H., Colas, C., Maunit, B., & Hong, D. (2017). Paracetamol degradation in aqueous solution by non-thermal plasma. *European Physical Journal: Applied Physics*, 79(3), 30802.

- Battaglin, W. A., Meyer, M. T., Kuivila, K. M., & Dietze, J. E. (2014). Glyphosate and its degradation product AMPA occur frequently and widely in US soils, surface water, groundwater, and precipitation. *JAWRA Journal of the American Water Resources Association*, 50(2), 275-290.
- Baudu, M., Le Cloirec, P., & Martin, G. (1989). Modélisations des isothermes d'adsorption sur charbon actif de composés aromatiques en solution aqueuse. *The Chemical Engineering Journal*, 41(2), 81-89. [https://doi.org/10.1016/0300-9467\(89\)80075-9](https://doi.org/10.1016/0300-9467(89)80075-9)
- Baylis, A. D. (2000). Why glyphosate is a global herbicide : Strengths, weaknesses and prospects. *Pest Management Science: Formerly Pesticide Science*, 56(4), 299-308.
- Belaid, K., & Kacha, S. (2011). Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 24(2), 131-144. <https://doi.org/10.7202/1006107ar>
- Benbrook, C. M. (2016). Trends in glyphosate herbicide use in the United States and globally. *Environmental Sciences Europe*, 28(1), 3. <https://doi.org/10.1186/s12302-016-0070-0>
- Benitez, F. J., Acero, J. L., Real, F. J., & Garcia, C. (2009). Removal of phenyl-urea herbicides in ultrapure water by ultrafiltration and nanofiltration processes. *Water Research*, 43(2), 267-276.
- Benitez, F. J., Acero, J. L., Real, F. J., & Roman, S. (2004). Oxidation of MCPA and 2,4-d by UV Radiation, Ozone, and the Combinations UV/H₂O₂ and O₃/H₂O₂. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 39(3), 393-409. <https://doi.org/10.1081/PFC-120035925>
- Bian, W., Zhou, M., & Lei, L. (2007). Formations of Active Species and By-Products in Water by Pulsed High-Voltage Discharge. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 27(3), 337-348. <https://doi.org/10.1007/s11090-007-9066-2>
- Bielski, B. H., Cabelli, D. E., Arudi, R. L., & Ross, A. B. (1985). Reactivity of HO₂/O₂⁻ radicals in aqueous solution. *Journal of physical and chemical reference data*, 14(4), 1041-1100.
- Boehm, H. P. (1966). Chemical Identification of Surface Groups. In D. D. Eley, H. Pines, & P. B. Weisz (Éds.), *Advances in Catalysis* (Vol. 16, p. 179-274). Academic Press. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60354-5](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60354-5)
- Bojić, D. V., Kostić, M. M., Radović-Vučić, M. D., Velinov, N. D., Najdanović, S. M., Petrović, M. M., & Bojić, A. L. (2019). Removal of the herbicide 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid from water by using an ultrahighly efficient thermochemically activated carbon. *Hemijska industrija*, 73(4), 223-237.
- Boundzanga, H. M., Cagnon, B., Roulet, M., de Persis, S., Vautrin-UI, C., & Bonnamy, S. (2022). Contributions of hemicellulose, cellulose, and lignin to the mass and the porous characteristics of activated carbons produced from biomass residues by phosphoric acid activation. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 12(8), 3081-3096. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00816-9>
- Bradu, C., Magureanu, M., & Parvulescu, V. I. (2017). Degradation of the chlorophenoxyacetic herbicide 2,4-D by plasma-ozonation system. *Journal of Hazardous Materials*, 336, 52-56. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.04.050>

- Brillas, E., Calpe, J. C., & Casado, J. (2000). Mineralization of 2, 4-D by advanced electrochemical oxidation processes. *Water Research*, 34(8), 2253-2262.
- Bruggeman, P., & Leys, C. (2009). Non-thermal plasmas in and in contact with liquids. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(5), 053001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/5/053001>
- Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., & Ross, A. B. (1988). Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($^{\circ}\text{OH}/\text{O}^{\circ}$ in Aqueous Solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17(2), 513-886. <https://doi.org/10.1063/1.555805>
- C. Djilani, R. Zaghdoudi, F. Djazi, & B. Bouchekima. (2012). *Adsorption des composés organiques volatils chlorés par l'alumine et le charbon actif* | *Journal of Renewable Energies*. <https://revue.cder.dz/index.php/rer/article/view/331>
- Cagnon, B. (2002). *Elaboration de charbons actifs à texture contrôlée* [These de doctorat, Perpignan]. <https://www.theses.fr/2002PERP0464>
- Cagnon, B., Py, X., Guillot, A., & Stoeckli, F. (2003). The effect of the carbonization/activation procedure on the microporous texture of the subsequent chars and active carbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, 57(3), 273-282.
- Canada santé. (2020, août 7). *L'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) dans l'eau potable : Document technique pour consultation publique* [Consultations]. <https://www.canada.ca/fr/sante-canada/programmes/consultation-examen-document-technique-2-4-d-eau-potable/document.html>
- Charles, J. M., Bond, D. M., Jeffries, T. K., Yano, B. L., Stott, W. T., Johnson, K. A., Cunny, H. C., Wilson, R. D., & Bus, J. S. (1996). Chronic dietary toxicity/oncogenicity studies on 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in rodents. *Fundamental and Applied Toxicology*, 33(2), 166-172.
- Chen, H., Zhang, Z., Yang, Z., Yang, Q., Li, B., & Bai, Z. (2015). Heterogeneous fenton-like catalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water with FeS. *Chemical Engineering Journal*, 273, 481-489. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.079>
- Chen, S.-S., Taylor, J. S., Mulford, L. A., & Norris, C. D. (2004). Influences of molecular weight, molecular size, flux, and recovery for aromatic pesticide removal by nanofiltration membranes. *Desalination*, 160(2), 103-111. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(04\)90000-8](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(04)90000-8)
- Chen, Z., He, W., Beer, M., Megharaj, M., & Naidu, R. (2009). Speciation of glyphosate, phosphate and aminomethylphosphonic acid in soil extracts by ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry with an octopole reaction system. *Talanta*, 78(3), 852-856. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.12.052>
- Chergui-Bouafia, S., & Alloune, R. (2007). Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées : Principe et applications. *Rev. Energ. Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen*, 163-170.
- Chiron, S., Fernandez-Alba, A., Rodriguez, A., & Garcia-Calvo, E. (2000). Pesticide chemical oxidation : State-of-the-art. *Water Research*, 34(2), 366-377.

- Dąbrowski, A., Podkościelny, P., Hubicki, Z., & Barczak, M. (2005). Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—A critical review. *Chemosphere*, 58(8), 1049-1070. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.09.067>
- Dehouli, H., Chedeville, O., Cagnon, B., Caqueret, V., & Porte, C. (2010). Influences of pH, temperature and activated carbon properties on the interaction ozone/activated carbon for a wastewater treatment process. *Desalination*, 254(1), 12-16. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.12.021>
- de Oliveira, T. F., Chedeville, O., Fauduet, H., & Cagnon, B. (2011). Use of ozone/activated carbon coupling to remove diethyl phthalate from water: Influence of activated carbon textural and chemical properties. *Desalination*, 276(1), 359-365. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.084>
- Diagne, M., Oturan, N., & Oturan, M. A. (2007). Removal of methyl parathion from water by electrochemically generated Fenton's reagent. *Chemosphere*, 66(5), 841-848.
- Directive n° 98/83/CE. (1998). *Directive n° 98/83/CE du 03/11/98 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine* | AIDA. <https://aida.ineris.fr/reglementation/directive-ndeg-9883ce-031198-relative-a-qualite-eaux-destinees-a-consommation>
- Directive n° 2000/60/CE. (2000). *Directive n° 2000/60/CE du 23/10/00 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau* | AIDA. <https://aida.ineris.fr/reglementation/directive-ndeg-200060ce-231000-etablissant-cadre-politique-communautaire-domaine>
- Donald, D. B., Cessna, A. J., Sverko, E., & Glozier, N. E. (2007). *Pesticides in Surface Drinking-Water Supplies of...* - Google Scholar. https://scholar.google.com/scholar?hl=fr&as_sdt=0%2C5&q=Pesticides+in+Surface+Drinking-Water+Supplies+of+the+Northern+Great+Plains&btnG=
- Du, Ch. M., Sun, Y. W., & Zhuang, X. F. (2008). The Effects of Gas Composition on Active Species and Byproducts Formation in Gas–Water Gliding Arc Discharge. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 28(4), 523-533. <https://doi.org/10.1007/s11090-008-9143-1>
- Durand, S. (2007). *Contribution à l'étude de la biodégradation et de la biodisponibilité dans les sols de la mésotryone et du glyphosate* [Phdthesis, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II]. <https://theses.hal.science/tel-00718186>
- Echavia, G. R. M., Matzusawa, F., & Negishi, N. (2009). Photocatalytic degradation of organophosphate and phosphonoglycine pesticides using TiO₂ immobilized on silica gel. *Chemosphere*, 76(5), 595-600.
- Edelahi, M. C. (2004). *Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées* [PhD Thesis]. Université de Marne la Vallée.
- EM Van, V., & WR, R. (2002). *Propagation et ramification du streamer corona positif pulsé—IOPscience*. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/35/17/313/meta>
- Fang, C., & Huang, Q. (2018). Dielectric Barrier Discharge Plasma Activates Persulfate to Degrade Norfloxacin: Mechanism and Degradation Pathways. *Plasma Medicine*, 8(4). <https://doi.org/10.1615/PlasmaMed.2018028857>

- Fernandez, E., Hugli-Cleary, D., López-Ramón, M. V., & Stoeckli, F. (2003). Adsorption of Phenol from Dilute and Concentrated Aqueous Solutions by Activated Carbons. *Langmuir*, 19(23), 9719-9723. <https://doi.org/10.1021/la030137d>
- Ferreira de Oliveira Penalver, T. (2011). *Etude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone/charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse* [These de doctorat, Orléans]. <http://www.theses.fr/2011ORLE2029>
- Fitzer, E., Kochling, K.-H., Boehm, H. P., & Marsh, H. (1995). Recommended terminology for the description of carbon as a solid (IUPAC Recommendations 1995). *Pure and Applied Chemistry*, 67(3), 473-506. <https://doi.org/10.1351/pac199567030473>
- Flury, M. (1996). Experimental Evidence of Transport of Pesticides through Field Soils—A Review. *Journal of Environmental Quality*, 25(1), 25-45. <https://doi.org/10.2134/jeq1996.00472425002500010005x>
- Fouodjouo, M., Laminsi, S., Kamgang, G. Y., Mengue, M. T., & Debacher, N. A. (2015). Non-thermal plasma induced total mineralization of glyphosate in water in the presence of iron II ions. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 26, 411-419.
- Francisco, R.-R. (1998). The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*, 36(3), 159-175. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00173-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00173-5)
- Fritschi, L., McLaughlin, J., Sergi, C. M., Calaf, G. M., Le Curieux, F., Forastiere, F., Kromhout, H., Egeghy, P., Jahnke, G., & Jameson, C. (2015). Carcinogenicity of tetrachlorvinphos, parathion, malathion, diazinon, and glyphosate. *Red*, 114(2), 70134-70138.
- Gallard, H., de Laat, J., & Legube, B. (1998). Effect of pH on the oxidation rate of organic compounds by Fe-II/H₂O₂. Mechanisms and simulation. *New Journal of chemistry*, 22(3), 263-268.
- Giardina, A., Tampieri, F., Biondo, O., Marotta, E., & Paradisi, C. (2019). Air non-thermal plasma treatment of the herbicides mesotrione and metolachlor in water. *Chemical Engineering Journal*, 372, 171-180. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.098>
- Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), 755-765. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5)
- Goldman, M., Goldman, A., & Sigmond, R. S. (1985). The corona discharge, its properties and specific uses. *Pure and Applied Chemistry*, 57(9), 1353-1362. <https://doi.org/10.1351/pac198557091353>
- Grandcoin, A. (2019). *Sous-produits de dégradation d'herbicides dans le milieu naturel et sur les filières de traitement des eaux : Quelles origines, quels impacts et quelles solutions?* [PhD Thesis]. Université Rennes 1.
- Guo, H., Wang, H., Wu, Q., & Li, J. (2018). Degradation and mechanism analysis of bisphenol A in aqueous solutions by pulsed discharge plasma combined with activated carbon. *Separation and Purification Technology*, 190, 288-296. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.09.002>
- H. Glaze, W. (1987). *Traitement de l'eau potable à l'ozone | Sciences et technologies de l'environnement*. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es00157a001>

- Haber, F., & Weiss, J. (1934). The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 147(861), 332-351.
- Hama Aziz, K. H., Miessner, H., Mueller, S., Mahyar, A., Kalass, D., Moeller, D., Khorshid, I., & Rashid, M. A. M. (2018). Comparative study on 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 2,4-dichlorophenol removal from aqueous solutions via ozonation, photocatalysis and non-thermal plasma using a planar falling film reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 343, 107-115. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.025>
- Hameed, B. H., Salman, J. M., & Ahmad, A. L. (2009). Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2, 4-D pesticide on activated carbon derived from date stones. *Journal of hazardous materials*, 163(1), 121-126.
- Hammami, S. (2008). *A study on textile dye degradation by advanced oxidation processes. Application to the depollution of industrial effluents* [Phdthesis, Université de Marne la Vallée]. <https://theses.hal.science/tel-00740155>
- Ho, Y. S., & McKay, G. (2000). The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water research*, 34(3), 735-742.
- Ho, Y.-S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 681-689. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>
- <https://geo.data.gouv.fr/fr/datasets/ee9c9ca7ea585cae2c75d43fb1b753c8d1e98966>. (s. d.). *Ventes de pesticides par département*. geo.data.gouv.fr. Consulté 23 novembre 2023, à l'adresse <https://geo.data.gouv.fr/fr/datasets/ee9c9ca7ea585cae2c75d43fb1b753c8d1e98966>
- Huang, S., Huang, Q., Gan, J., Li, T., & Wang, L. (2023). Synergistic 2,4-D Degradation by Fenton Reagent Obtained from Glow Discharge Plasma Formed H₂O₂ and DBD Pretreated Fe-Rich Sludge Catalyst. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 43(2), 491-511. <https://doi.org/10.1007/s11090-022-10306-7>
- Hugi-Cleary, D., & Stoeckli, F. (2000a). On the use of standard DRK isotherms in Dubinin's t/F method. *Carbon*, 38(9), 1309-1313. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00251-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00251-1)
- Hugi-Cleary, D., & Stoeckli, F. (2000b). On the use of standard DRK isotherms in Dubinin's t/F method. *Carbon*, 38(9), 1309-1313. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00251-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00251-1)
- Jans, U., & Hoigné, J. (1998). Activated Carbon and Carbon Black Catalyzed Transformation of Aqueous Ozone into OH-Radicals. *Ozone: Science & Engineering*, 20(1), 67-90. <https://doi.org/10.1080/01919519808547291>
- Jinzhang, G., Aixiang, W., Yan, F., Jianlin, W., Dongping, M., Xiao, G., Yan, L., & Wu, Y. (2008). Analysis of Energetic Species Caused by Contact Glow Discharge Electrolysis in Aqueous Solution. *Plasma Science and Technology*, 10(1), 30. <https://doi.org/10.1088/1009-0630/10/1/07>
- Kaneko, K., Ishii, C., & Ruike, M. (1992). Origin of superhigh surface area and microcrystalline graphitic structures of activated carbons. *Carbon*, 30(7), 1075-1088.

- Kaneko, K., Ishii, C., Ruike, M., & Kuwabara, H. (1992). Origin of superhigh surface area and microcrystalline graphitic structures of activated carbons. *Carbon*, 30(7), 1075-1088. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(92\)90139-N](https://doi.org/10.1016/0008-6223(92)90139-N)
- Kania, N. (2010). *Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de Composés Organiques Volatils et des procédés de catalyse dans l'eau*. [These de doctorat, Artois]. <http://www.theses.fr/2010ARTO0408>
- Kharisov, B. I., & Kharissova, O. V. (2014). Coordination and organometallic compounds in the functionalization of carbon nanotubes. *Journal of Coordination Chemistry*, 67(23-24), 3769-3808. <https://doi.org/10.1080/00958972.2014.888063>
- Knani, S. (2007). *Contribution à l'étude de la gustation des molécules sucrées à travers un processus d'adsorption. Modélisation par la physique statistique* [These de doctorat, Reims]. <https://www.theses.fr/2007REIMS032>
- Kogelschatz, U. (2003). Dielectric-barrier discharges : Their history, discharge physics, and industrial applications. *Plasma chemistry and plasma processing*, 23(1), 1-46.
- Korichi, N., Aubry, O., Rabat, H., Cagnon, B., & Hong, D. (2020). Paracetamol Degradation by Catalyst Enhanced Non-Thermal Plasma Process for a Drastic Increase in the Mineralization Rate. *Catalysts*, 10(9), Art. 9. <https://doi.org/10.3390/catal10090959>
- Kukurina, O., Elemesova, Z., & Syskina, A. (2014). Mineralization of organophosphorous pesticides by electro-generated oxidants. *Procedia Chemistry*, 10, 209-216.
- Kulikovskiy, A. A. (1994). The structure of streamers in N₂. II. Two-dimensional simulation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 27(12), 2564. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/27/12/018>
- Kurniawan, T. A., & Lo, W. (2009). Removal of refractory compounds from stabilized landfill leachate using an integrated H₂O₂ oxidation and granular activated carbon (GAC) adsorption treatment. *Water research*, 43(16), 4079-4091.
- Kusnan, M., & DAUD, S. K. (2006). Paraquat (methyl viologen) toxicity in *Centella asiatica* callus cultures. *TROPICAL AGRICULTURAL SCIENCE*, 57.
- Langmuir, I. (1915). Modelisation of adsorption. *Phys. Rev*, 6, 79-80.
- Lesage, O. (2014). *Développement d'un procédé d'oxydation avancée pour le traitement d'effluents aqueux contaminés par des polluants réfractaires : Étude d'un procédé de décharge plasma à pression atmosphérique couplé à un catalyseur supporté* [PhD Thesis]. Paris 6.
- Li, F., Choong, T. S. Y., Soltani, S., Chuah Abdullah, L., Md. Jamil, S. N. A., & Amerhaider Nuar, N. N. (2022). Investigation of Glyphosate Removal from Aqueous Solutions Using Fenton-like System Based on Calcium Peroxide. *Processes*, 10(10), 2045.
- Lide, D. R., & Frederikse, H. P. R. (1999). Solubility of selected gases in water. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 77, 6-3.
- Lopes, F. M., Varela Junior, A. S., Corcini, C. D., da Silva, A. C., Guazzelli, V. G., Tavares, G., & da Rosa, C. E. (2014). Effect of glyphosate on the sperm quality of zebrafish *Danio rerio*. *Aquatic Toxicology*, 155, 322-326. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2014.07.006>
- Ma, J., Sui, M.-H., Chen, Z.-L., & Wang, L.-N. (2004). Degradation of Refractory Organic Pollutants by Catalytic Ozonation—Activated Carbon and Mn-Loaded Activated

- Carbon as Catalysts. *Ozone: Science & Engineering*, 26(1), 3-10.
<https://doi.org/10.1080/01919510490426027>
- Malik, M. A., Ghaffar, A., & Malik, S. A. (2001). Water purification by electrical discharges. *Plasma sources science and technology*, 10(1), 82.
- Mamy, L. (2004). *Comparaison des impacts environnementaux des herbicides à large spectre et des herbicides sélectifs : Caractérisation de leur devenir dans le sol et modélisation*. [Phdthesis, INAPG (AgroParisTech)]. <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00001158>
- Manocha, S. M. (2003). Porous carbons. *Sadhana*, 28(1-2), 335-348.
<https://doi.org/10.1007/BF02717142>
- Masson, S. (2015). *Étude de l'adsorption de micropolluants émergents sur des tissus de carbone activé* [These de doctorat, Université Grenoble Alpes (ComUE)].
<https://www.theses.fr/2015GREAA030>
- Matos, I., Bernardo, M., & Fonseca, I. (2017). Porous carbon : A versatile material for catalysis. *Catalysis Today*, 285, 194-203.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.039>
- Matsui, Y., Takeuchi, N., Sasaki, K., Hayashi, R., & Yasuoka, K. (2011). Experimental and theoretical study of acetic-acid decomposition by a pulsed dielectric-barrier plasma in a gas-liquid two-phase flow. *Plasma Sources Science and Technology*, 20(3), 034015. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/20/3/034015>
- Mededovic, S., & Locke, B. R. (2007). Primary chemical reactions in pulsed electrical discharge channels in water. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(24), 7734.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/24/021>
- Meek, J. M., & Craggs, J. D. (1978). *Electrical breakdown of gases*.
<https://www.osti.gov/biblio/6249937>
- Mohsen Nourouzi, M., Chuah, T. G., & Choong, T. S. Y. (2010). Adsorption of glyphosate onto activated carbon derived from waste newspaper. *Desalination and Water Treatment*, 24(1-3), 321-326. <https://doi.org/10.5004/dwt.2010.1461>
- Moïse, F. (2016). *Dégradation d'un herbicide à chaîne aliphatique (glyphosate) et d'un herbicide à chaîne aromatique (paraquat) par plasma d'air humide de type Glidarc : Etude de l'influence des ions fer (II) et de l'oxyde de titane (IV)* [PhD Thesis]. University of Yaoundé 1.
- Moussounda Boundzanga, H. (2020). *Valorisation de la biomasse pour l'élaboration de carbones activés et le développement de dispositifs d'élimination et de détection de nitrates en milieu aqueux* [These de doctorat, Orléans].
<http://www.theses.fr/2020ORLE3069>
- Müller, T. S., Sun, Z., Kumar, G., Itoh, K., & Murabayashi, M. (1998). The combination of photocatalysis and ozonolysis as a new approach for cleaning 2,4-dichlorophenoxyaceticacid polluted water. *Chemosphere*, 36(9), 2043-2055.
[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)10089-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)10089-3)
- Nguyen, T. L. A., Dao, A. T. N., Dang, H. T. cam, Koekkoek, J., & Brouwer, A. (2022). *Dégradation de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) et de l'acide 2,4,5-trichlorophénoxyacétique (2,4,5-T) par des champignons originaires du Viêt Nam* | SpringerLink. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10532-022-09982-1>

- Obojska, A., Lejczak, B., & Kubrak, M. (1999). Degradation of phosphonates by streptomycete isolates. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 51(6), 872-876. <https://doi.org/10.1007/s002530051476>
- Orooji, Y., Han, N., Nezafat, Z., Shafiei, N., Zhangfeng, S., Nassrollahzadeh, M., Karim-Malech, H., Luque, R., Bokhari, A., & Jiří, J. K. (2022). Valorisation of nuts biowaste : Prospects in sustainable bio(nano)catalysts and environmental applications. *Journal of Cleaner Production*, 347, 131220. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131220>
- Oturan, M. A., Oturan, N., & Aaron, J.-J. (2004). Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée. *Actualité Chimique*, 57-64.
- Peleg, M. (1976). The chemistry of ozone in the treatment of water. *Water Research*, 10(5), 361-365. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(76\)90052-X](https://doi.org/10.1016/0043-1354(76)90052-X)
- Pérez-Mayoral, E., Calvino-Casilda, V., & Soriano, E. (2016). Metal-supported carbon-based materials : Opportunities and challenges in the synthesis of valuable products. *Catalysis Science & Technology*, 6(5), 1265-1291. <https://doi.org/10.1039/C5CY01437A>
- Pessagno, R. C., Torres Sánchez, R. M., & dos Santos Afonso, M. (2008). Glyphosate behavior at soil and mineral–water interfaces. *Environmental Pollution*, 153(1), 53-59. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.12.025>
- Peyrous, R., Pignolet, P., & Held, B. (1989). Kinetic simulation of gaseous species created by an electrical discharge in dry or humid oxygen. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 22(11), 1658.
- Piccolo, A., Celano, G., Arienzo, M., & Mirabella, A. (1994). Adsorption and desorption of glyphosate in some European soils. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 29(6), 1105-1115. <https://doi.org/10.1080/03601239409372918>
- Poisson, R. (2015, mai). Fiche n° 32 : Le charbon actif—P63—N°396—L'Actualité Chimique, le journal de la SCF. *Société Chimique de France (SCF)*. <https://new.societechimiquedefrance.fr/numero/fiche-n-32-le-charbon-actif-p63-n396/>
- Prousek, J. (1996). Advanced oxidation processes for water treatment. *Chemical process, Chem. Listy*, 90, 229-237.
- Quintanilla, A., Menéndez, N., Tornero, J., Casas, J. A., & Rodríguez, J. J. (2008). Surface modification of carbon-supported iron catalyst during the wet air oxidation of phenol : Influence on activity, selectivity and stability. *Applied Catalysis B: Environmental*, 81(1), 105-114. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.11.034>
- Raizer, Y. P. (1927-. (1991). *Gas discharge physics*. Springer.
- Roberts, T. R., Hutson, D. H., Lee, P. W., Nicholls, P. H., Plimmer, J. R., Roberts, M. C., & Croucher, L. (2007). *Metabolic Pathways of Agrochemicals : Part 1: Herbicides and Plant Growth Regulators*. Royal Society of Chemistry.
- Rodríguez-Reinoso, F., & Molina-Sabio, M. (1998). Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in Colloid and Interface Science*, 76-77, 271-294. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00049-9](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00049-9)
- Rook, J. J. (1972). Formation of haloform during chlorination of natural water. *Water Treatment and Examination*, 21, 259.

- Roskill Report. Activated Carbon, Global Industry, Markets and Outlook, 2017, p. 350
- Roth, J. R. (2001). Industrial Plasma Engineering, Vol. 2 : Applications to Nonthermal Plasma Processing, Inst. of Phys. Publishing, Bristol and Philadelphia.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Beurroies, I., Llewellyn, P., & Denoyel, R. (2017). *Texture des matériaux divisés*. Techniques de l'Ingénieur. <http://www.techniques.ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/analyses-de-surface-et-de-materiaux-42383210/texture-des-materiaux-divises-p1050/>
- Rumbach, P., Bartels, D. M., Sankaran, R. M., & Go, D. B. (2015). The solvation of electrons by an atmospheric-pressure plasma. *Nature Communications*, 6(1), Art. 1. <https://doi.org/10.1038/ncomms8248>
- Safa, S., & Soucy, G. (2014). Liquid and solution treatment by thermal plasma : A review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 11(4), 1165-1188. <https://doi.org/10.1007/s13762-013-0356-3>
- Salman, J. M., & Hameed, B. H. (2010). Adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid and carbofuran pesticides onto granular activated carbon. *Desalination*, 256(1-3), 129-135.
- Samukawa, S., Hori, M., Rauf, S., Tachibana, K., Bruggeman, P., Kroesen, G., Whitehead, J. C., Murphy, A. B., Gutsol, A. F., & Starikovskaia, S. (2012). The 2012 plasma roadmap. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45(25), 253001.
- Santos, A., Yustos, P., Rodriguez, S., Simon, E., & Garcia-Ochoa, F. (2007). Abatement of phenolic mixtures by catalytic wet oxidation enhanced by Fenton's pretreatment : Effect of H₂O₂ dosage and temperature. *Journal of Hazardous Materials*, 146(3), 595-601. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.061>
- Sarangapani, C., Misra, N. N., Milosavljevic, V., Bourke, P., O'Regan, F., & Cullen, P. J. (2016). Pesticide degradation in water using atmospheric air cold plasma. *Journal of Water Process Engineering*, 9, 225-232.
- Sato, M., Ohgiyama, T., & Clements, J. S. (1996). Formation of chemical species and their effects on microorganisms using a pulsed high-voltage discharge in water. *IEEE Transactions on Industry applications*, 32(1), 106-112.
- Sato, M., Tokutake, T., Ohshima, T., & Sugiarto, A. T. (2008). Aqueous phenol decomposition by pulsed discharges on the water surface. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 44(5), 1397-1402.
- Sauleda, R., & Brillas, E. (2001). Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe²⁺ and UVA light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 29(2), 135-145. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00197-1](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00197-1)
- Schutze, A., Jeong, J. Y., Babayan, S. E., Park, J., Selwyn, G. S., & Hicks, R. F. (1998). The atmospheric-pressure plasma jet : A review and comparison to other plasma sources. *IEEE transactions on plasma science*, 26(6), 1685-1694.
- Secula, M. S., Vajda, A., Cagnon, B., Warmont, F., & Mamaliga, I. (2020). Photo-Fenton-peroxide process using Fe (II)-embedded composites based on activated carbon : Characterization of catalytic tests. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(3), 650-658. <https://doi.org/10.1002/cjce.23662>
- Sen, K., Datta, J. K., & Mondal, N. K. (2019). Glyphosate adsorption by Eucalyptus camaldulensis bark-mediated char and optimization through response surface

- modeling. *Applied Water Science*, 9(7), 162. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-1036-3>
- Shafeeyan, M. S., Daud, W. M. A. W., Houshmand, A., & Shamiri, A. (2010). A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89(2), 143-151. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.07.006>
- Siemens, W. (1857). Ueber die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in Flaschendrähnen. *Annalen der Physik*, 178(9), 66-122.
- Silwan, D. (2013). *Fate of the herbicide glyphosate and its metabolite AMPA in soils and their transfer to surface waters : A multiscale approach in the Lavaux vineyards, western Switzerland*. Université de Lausanne.
- Sing, K. S. W. (1989). The use of gas adsorption for the characterization of porous solids. *Colloids and Surfaces*, 38(1), 113-124. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(89\)80148-9](https://doi.org/10.1016/0166-6622(89)80148-9)
- Singh, R. K., Philip, L., & Ramanujam, S. (2017). Removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solution by pulsed corona discharge treatment : Effect of different water constituents, degradation pathway and toxicity assay. *Chemosphere*, 184, 207-214. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.134>
- Snyder, H. R., Fleddermann, C. B., & Gahl, J. M. (1996). Destruction of acetone using a small-scale arcjet plasma torch. *Waste Management*, 16(4), 289-294. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(96\)00068-2](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(96)00068-2)
- Souza, D. R. de, Trovó, A. G., Antoniosi Filho, N. R., Silva, M. A., & Machado, A. E. (2013). Degradation of the commercial herbicide glyphosate by photo-fenton process : Evaluation of kinetic parameters and toxicity. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 24, 1451-1460.
- Sprinkle, P., Meggitt, W. F., & Penner, D. (1975). Adsorption, Mobility, and Microbial Degradation of Glyphosate in the Soil. *Weed Science*, 23(3), 229-234. <https://doi.org/10.1017/S0043174500052929>
- Staehelin, J., & Hoigne, J. (2002, mai 1). *Decomposition of ozone in water : Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide* (world) [Research-article]. ACS Publications; American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/es00104a009>
- Stoeckli, F. (1974). The Dubinin Equation and the Size of Micropores in Active Carbons. *Chimia*, 28(12), 745-746.
- Stoeckli, F., Centeno, T. A., Donnet, J.-B., Pusset, N., & Papirer, E. (1995). Characterization of industrial activated carbons by adsorption and immersion techniques and by STM. *Fuel*, 74(11), 1582-1588. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)00168-5](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)00168-5)
- Sun, S., Sun, B., Liu, H., Wang, Y., Zhu, X., & Xin, Y. (2023). Rapid degradation and efficient defluorination of perfluorooctanoic acid(PFOA) by microwave discharge plasma in liquid combined with catalytic ions Fe²⁺. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(3), 109887. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109887>
- Swan, S. H., Kruse, R. L., Liu, F., Barr, D. B., Drobnis, E. Z., Redmon, J. B., Wang, C., Brazil, C., Overstreet, J. W., & Group, S. for F. F. R. (2003). Semen quality in

- relation to biomarkers of pesticide exposure. *Environmental health perspectives*, 111(12), 1478-1484.
- Tang, Q., Jiang, W., Cheng, Y., Lin, S., Lim, T. M., & Xiong, J. (2011). Generation of Reactive Species by Gas-Phase Dielectric Barrier Discharges. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(17), 9839-9846. <https://doi.org/10.1021/ie200039w>
- TANG, S., LI, X., ZHANG, C., LIU, Y., ZHANG, W., & YUAN, D. (2019). Strengthening decomposition of oxytetracycline in DBD plasma coupling with Fe-Mn oxide-loaded granular activated carbon. *Plasma Science and Technology*, 21(2), 025504. <https://doi.org/10.1088/2058-6272/aaeba6>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Torres, R. A., Torres, W., Peringer, P., & Pulgarin, C. (2003). Electrochemical degradation of p-substituted phenols of industrial interest on Pt electrodes.: Attempt of a structure–reactivity relationship assessment. *Chemosphere*, 50(1), 97-104.
- Torstensson, L., Börjesson, E., & Stenström, J. (2005). Efficacy and fate of glyphosate on Swedish railway embankments. *Pest Management Science*, 61(9), 881-886. <https://doi.org/10.1002/ps.1106>
- Vanraes, P., Nikiforov, A. Y., & Leys, C. (2016). Electrical discharge in water treatment technology for micropollutant decomposition. *Plasma science and technology—progress in physical states and chemical reactions*, 428-478.
- Velichkova, F. A. (2014). *Vers un procédé Fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques* [Phd]. <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00002806/>
- Vidal, E., Negro, A., Cassano, A., & Zalazar, C. (2015). Simplified reaction kinetics, models and experiments for glyphosate degradation in water by the UV/H₂O₂ process. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 14(2), 366-377. <https://doi.org/10.1039/C4PP00248B>
- Viriato, C., França, F. M., Santos, D. S., Marcantonio, A. S., Badaró-Pedroso, C., & Ferreira, C. M. (2021). Evaluation of the potential teratogenic and toxic effect of the herbicide 2,4-D (DMA® 806) in bullfrog embryos and tadpoles (*Lithobates catesbeianus*). *Chemosphere*, 266, 129018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129018>
- Wang, G., Fan, X.-N., Tan, Y.-Y., Cheng, Q., & Chen, S.-D. (2011). Parkinsonism after chronic occupational exposure to glyphosate. *Parkinsonism & Related Disorders*, 17(6), 486-487. <https://doi.org/10.1016/j.parkreldis.2011.02.003>
- Wang, L. (2008). *Photodégradation de polluants organiques induite par des complexes Fe(III)-carboxylate en solutions aqueuses* [Phdthesis, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II]. <https://theses.hal.science/tel-00728829>
- Wardenier, N., Gorbanev, Y., Van Moer, I., Nikiforov, A., W.H. Van Hulle, S., Surmont, P., Lynen, F., Leys, C., Bogaerts, A., & Vanraes, P. (2019). Removal of alachlor

- in water by non-thermal plasma : Reactive species and pathways in batch and continuous process. *Water Research*, 161, 549-559. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.06.022>
- Wigmans, T. (1989). Industrial aspects of production and use of activated carbons. *Carbon*, 27(1), 13-22. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(89\)90152-8](https://doi.org/10.1016/0008-6223(89)90152-8)
- Yamaguchi, N. U., Rubio, A. J., & Bergamasco, R. (2019). Activated carbon loaded with manganese and iron for glyphosate adsorption: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies. *Revista Ambiente & Água*, 14. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2414>
- Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., & Blais, J.-F. (2009). Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau*, 22(4), 535-564.
- Zazou, H. (2015). *Dégradation de pesticides dans l'eau par les procédés d'oxydation avancée (POA)*.
- Zepp, R. G., Faust, B. C., & Hoigne, J. (2002, mai 1). *Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide : The photo-Fenton reaction* (world). ACS Publications; American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/es00026a011>
- Zhan, H., Feng, Y., Fan, X., & Chen, S. (2018). Recent advances in glyphosate biodegradation. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 102(12), 5033-5043. <https://doi.org/10.1007/s00253-018-9035-0>
- Zhang, Y., Zheng, J., Qu, X., & Chen, H. (2007). Effect of granular activated carbon on degradation of methyl orange when applied in combination with high-voltage pulse discharge. *Journal of Colloid and Interface Science*, 316(2), 523-530. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.08.013>
- Zhou, X.-F., Liang, J.-P., Zhao, Z.-L., Yuan, H., Qiao, J.-J., Xu, Q.-N., Wang, H.-L., Wang, W.-C., & Yang, D.-Z. (2021). Ultra-high synergetic intensity for humic acid removal by coupling bubble discharge with activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 403, 123626. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123626>
- Zocher, K., Gros, P., Werneburg, M., Brüser, V., Kolb, J. F., & Leinweber, P. (2021). Degradation of glyphosate in water by the application of surface corona discharges. *Water Science and Technology*, 84(5), 1293-1301. <https://doi.org/10.2166/wst.2021.320>

Chapitre II : Dispositifs expérimentaux et d'analyses

Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les caractérisations des carbones activés, les techniques analytiques des solutions aqueuses et les méthodologies expérimentales utilisées au cours de cette thèse. Les caractérisations des carbones activés permettent de déterminer les propriétés poreuses et la chimie de surface des CA afin de bien comprendre leurs performances en tant qu'adsorbant et leur rôle au sein du procédé de couplage PNT/CA pour le traitement des herbicides en solution. Les isothermes à l'azote à 77 K ont été utilisées afin de déterminer les volumes spécifiques microporeux des carbones activés, les largeurs moyennes de micropores, les surfaces spécifiques (externes, microporeuses et totales) ainsi que les distributions de taille de pores. Cette technique a été appliquée sur les CA commerciaux bruts, sur les CA greffés avec du fer et sur les CA utilisés au sein du procédé de couplage PNT/CA. La chimie de surface a été déterminée en utilisant les techniques XPS, MET et IRTF. Les solutions aqueuses, initiales et traitées, ont été analysées par différentes méthodes afin d'évaluer l'évolution des polluants lors des traitements, de déterminer les produits de dégradation et de déterminer la concentration en carbone organique pour suivre la minéralisation des polluants et les produits générés par les procédés de traitement étudiés.

Ce chapitre est constitué de trois parties : la première partie présente la préparation des carbones activés et plus particulièrement ceux greffés avec du fer ainsi que les moyens de caractérisations de ces matériaux en termes de porosité et de chimie de surface. La deuxième partie est destinée à présenter les différents dispositifs utilisés pour l'étude de l'adsorption par les CA des herbicides étudiés au cours de cette thèse et le réacteur plasma non thermique ainsi que le couplage PNT/CA mis en œuvre. La dernière partie concerne les techniques analytiques chimiques et physico-chimiques utilisées pour analyser les solutions avant et après traitement par PNT/CA.

II.1- Moyens de caractérisation et Fonctionnalisation des CA

Au cours de ce travail, plusieurs carbones activés ont été étudiés afin de déterminer les caractéristiques texturales principales des CA qui permettent d'obtenir la meilleure efficacité de traitement des molécules polluantes cibles en solution lors du couplage PNT/CA. Cinq carbones activés commerciaux ont été choisis après discussions avec l'industriel JACOBI Carbons. Il était important de travailler avec des CA aux propriétés

texturales différentes et avec des chimies de surface différentes afin de déterminer les caractéristiques qui avaient un impact sur la capacité d'adsorption au sein du procédé d'adsorption et sur la génération de radicaux hydroxyles au sein du couplage PNT/CA. Les carbones activés utilisés sont : le L27 et l'AS5000 qui ne contiennent pas de métaux, le BCC qui contient du cuivre, l'AM80 qui contient du cuivre et le S35 S5 qui contient de l'argent. Les matériaux L27 et AS5000 ont été imprégnés avec du fer afin d'étudier l'impact de la présence du fer à la surface du matériau sur le couplage PNT/CA. Le protocole de greffage de fer à la surface des carbones activés est décrit dans ce chapitre. Les techniques de caractérisation utilisées pour déterminer les propriétés physico-chimiques des différents CA sont également présentées.

II.1.1- Propriétés texturales des carbones activés

Les propriétés texturales des carbones activés sélectionnés et ceux qui ont été greffés avec du fer ont été déterminées par isothermes à l'azote à 77K (isothermes d'adsorption et de désorption). Ces analyses ont été réalisées à l'aide d'un banc volumétrique Micromeritics ASAP (Accelerated Surface Area and Porosity) 2020®.

Le principe et la méthodologie des mesures avec ce dispositif sont présentés ci-après. Préalablement à l'analyse, un dégazage de l'échantillon, à une température donnée dépendante du matériau, est réalisé sous vide (jusqu'à environ 5 $\mu\text{m Hg}$) pendant un temps de 48 heures minimum. La durée de l'étape de dégazage est fonction de l'état du matériau et il est possible sur cet appareillage de vérifier le niveau de dégazage. La température de dégazage est fixée en fonction du matériau à analyser : dans le cas de cette étude, un dégazage à 250°C est préconisé car les CA commerciaux ont été élaborés à des températures supérieures à 250°C, il n'y a aucun risque de dégradation du matériau. Le dégazage permet d'éliminer les impuretés adsorbées pour rendre la surface accessible à la molécule du gaz (azote à 77 K). L'échantillon est pesé avant et après dégazage afin de déterminer la perte de masse et la masse analysée. Il est à noter que la valeur de la masse de l'échantillon est importante car toutes les propriétés déterminées à partir des isothermes d'adsorption sont des valeurs spécifiques, ramenées à 1 g de matériau. L'isotherme est tracée et correspond à la quantité ou volume du gaz adsorbé(e) en fonction de la pression relative à l'équilibre (rapport de la pression d'équilibre du gaz P et de la pression de vapeur saturante de ce gaz P_0) pour une température maintenue constante. L'appareil suit une table de pression qui est établie en fonction du matériau à analyser. Dans le cadre de cette étude, les matériaux analysés sont des CA, la même table de pression a été utilisée pour

tous les matériaux de cette étude. A partir des isothermes d'adsorption et à l'aide des différentes expressions mathématiques (théorie de Dubinin-Radushkevich (voir chapitre I partie carbones activés), les propriétés poreuses peuvent être déterminées. Il est ainsi possible de déterminer les paramètres suivants :

- le volume spécifique total (W_t) ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$),
- le volume spécifique microporeux (W_0) ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
- la largeur moyenne des micropores (L_0) (nm),
- l'aire spécifique microporeuse (S_{micro}) ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),
- l'aire spécifique externe (S_{ext}) ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),
- l'aire spécifique totale (S_{tot}) ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Le logiciel de l'appareil permet d'obtenir la distribution de tailles des pores par la théorie DFT (Density Functional Theory).

II.1.2- Propriétés chimiques des carbones activés

Les caractéristiques chimiques des CA sont importantes car elles peuvent influencer sur les capacités d'adsorption d'un matériau et jouer un rôle primordial lors de greffages de métaux ou au sein du couplage PNT/CA. Pour déterminer les différents groupes chimiques de surface, quantifier les métaux présents tel que le fer greffé et observer la répartition des atomes à la surface des carbones activés, la Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF), la Spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS), la Microscopie Électronique à Transmission (MET) et l'analyse thermogravimétrique (ATG) sont utilisées.

II.1.2.1- Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Pour identifier les groupements fonctionnels de surface présents sur le carbone activé, la spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier a été utilisée. L'IRTF est une méthode d'interférométrie à partir d'un faisceau polychromatique. Cette technique d'analyse est basée sur l'observation des spectres d'absorption d'un échantillon soumis à un rayonnement infra-rouge large bande. L'échantillon peut être à l'état gazeux, liquide ou solide. Le rayonnement infrarouge est large bande et son nombre d'onde est compris entre 4000 et 400 cm^{-1} . Cette gamme spectrale permet de sonder les énergies de vibration moléculaire. Cette analyse permet, *via* l'absorption d'une partie du rayonnement incident selon les niveaux vibrationnels caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la

présence de certaines fonctions chimiques. Cependant, certaines molécules n'absorbent pas dans la gamme spectrale de l'infrarouge, l'absorption IR étant dépendant de la géométrie de la molécule. C'est le cas des molécules diatomiques mononucléaires (O_2 , N_2 ...) qui, du fait de leur moment dipolaire nul et sans variation de celui-ci sous l'effet du rayonnement, ne peuvent pas être détectées par cette technique.

La Figure II-1 présente le principe de la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier. Lorsque le faisceau provenant de la source arrive au niveau de la séparatrice, la moitié du faisceau est dirigée vers le miroir fixe M2. Le reste du faisceau passe sur le miroir mobile M1 à travers la séparatrice. Quand les deux faisceaux se regroupent après réflexion sur M1 et M2, des interférences apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est dirigé vers l'échantillon. Après l'absorption d'une partie du faisceau par l'échantillon, le reste arrive au détecteur et transformé en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme et est converti par la suite par une transformée de Fourier en un spectre infrarouge.

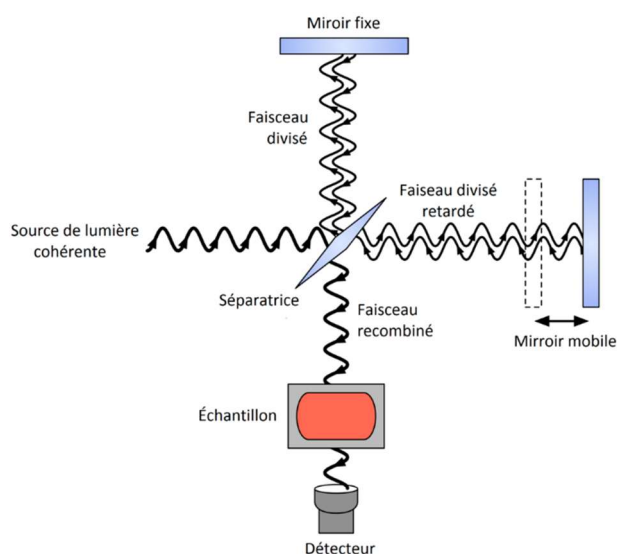


Figure II-1 : Schéma du principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

○ Mode opératoire de la spectroscopie IR

L'appareil utilisé dans le cadre de cette étude est un spectromètre Thermo Scientific IS50 FT-IR®. Le mode opératoire peut être différent en fonction de l'échantillon

à analyser et peut se faire suivant deux façons : mode transmission (ATR) et mode réflexion.

○ **Mode Réflexion ou ATR**

En mode réflexion ou ATR (pour réflexion totale atténuée), l'échantillon est maintenu sur un cristal en diamant par un embout métallique. Ce mode d'analyse est utilisé quand les échantillons absorbent dans l'infrarouge. L'ATR est basée sur l'absorption et la réflexion à l'interface du cristal. Le faisceau incident subit une ou plusieurs réflexions à cette interface. Suivant l'angle d'incidence, la lumière pénètre légèrement dans l'échantillon à une profondeur qui dépend de la longueur d'onde. Par conséquent, il y a une succession de réflexions qui sont atténuées.

○ **Le mode Transmission**

La technique d'analyse IRTF en mode transmission est utilisée pour les matériaux dont la sensibilité au rayonnement IR entraîne une saturation des signaux en mode réflexion. Par conséquent, il est nécessaire d'atténuer cette sensibilité. Pour cela, une pastille constituée d'un mélange de bromure de potassium (KBr) et de l'échantillon à analyser est réalisée. Le KBr agit alors comme un « diluant » et atténue l'absorption de la lumière infrarouge par le matériau étudié. La pastille est réalisée avec une masse de 0,2 g de KBr est mélangée à une masse de 0,002 g de l'échantillon à analyser (carbone activé dans le cas de notre étude). Le mélange est ensuite finement broyé dans un mortier puis compressé sous une pression de 10 bar afin de former une pastille homogène et compacte. Une pastille constituée uniquement de KBr est aussi nécessaire afin d'effectuer un blanc (Secula *et al.*, 2012).

Pour analyser nos carbones activés, la méthode de transmission a été utilisée car elle est la plus adaptée contrairement à l'analyse des CA en mode ATR qui peut entraîner une saturation des signaux. L'analyse IRTF a été réalisée dans une plage de 400-4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} (32 scans).

II.1.2.2- Spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS)

Afin de déterminer quantitativement (en % atomique) les éléments qui composent les CA étudiés, l'analyse XPS a été utilisée. La spectroscopie des photoélectrons, couramment appelée XPS (X-ray Photoelectrons Spectroscopy), est une technique non

destructive d'analyse de surface. Elle permet, en utilisant l'effet photoélectrique, de déterminer la structure électronique, la composition chimique et la composition atomique de l'échantillon. Cette méthode repose sur l'étude de la distribution en énergie cinétique des photoélectrons éjectés d'un échantillon sous l'impact des rayonnements X d'énergie $h\nu$ connue. Cette technique d'analyse permet d'accéder directement aux niveaux d'énergie des électrons de cœur, fournissant alors des informations spécifiques sur la structure chimique de l'échantillon étudié. L'énergie de liaison d'un électron de cœur est unique pour un atome donné. Elle permet donc d'identifier et de quantifier tous les atomes du tableau périodique sauf l'atome d'hydrogène et l'hélium car ils n'ont pas d'électrons de cœur.

Principe de la méthode XPS :

Le principe de cette technique consiste à bombarder la surface de l'échantillon par un faisceau de rayons X monochromatiques (50-100 μm de diamètre). Les photons X sont absorbés par la matière, l'énergie captée E_x sert à exciter les électrons de cœur des atomes composant la matière. Cette technique est non-destructive et a une profondeur maximale d'analyse de 10 nm. L'équation (Eq II.1) de la conservation d'énergie explique le principe de cette technique :

$$E_x = E_i + E_c \quad \text{Eq II.1}$$

avec E_i et E_c , respectivement l'énergie de liaison et l'énergie cinétique de l'électron excité (eV).

L'énergie de liaison est caractéristique d'une couche électronique donnée pour un élément donné. Lorsqu'on fixe E_x (énergie constante) et en mesurant E_c , il est possible de remonter à l'énergie de liaison E_i , donc à la nature de l'atome excité. La Figure II-2 présente le principe de la spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS).

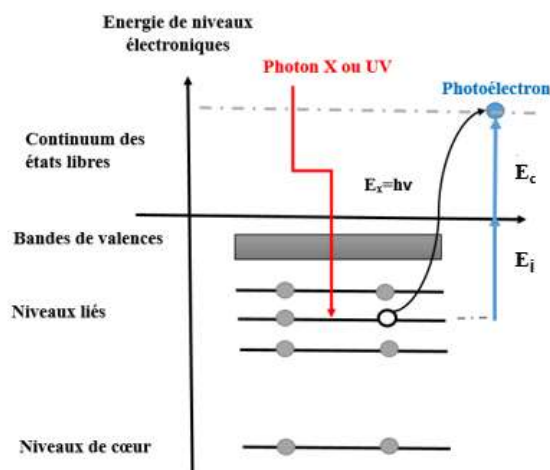


Figure II-2 : Schéma du de principe Spectroscopie de Photoélectrons à rayons X (Fadloun, 2019).

Dans la pratique, la détection consiste en un filtrage d'énergie cinétique des électrons émis. Le spectre XPS est décrit par une succession de pics qui correspondent à une énergie E_i donnée d'où la possibilité de réaliser des analyses élémentaires. Par exemple, le spectre XPS du carbone L27 (Figure II-3 a) présente deux domaines d'énergie très intéressants : ceux qui correspondent aux pics centrés sur le carbone C1s et l'oxygène O1s. Le pic du carbone C1s se situe à 284,5 eV et le pic d'oxygène O1s est centré à 532 eV. Chaque pic est déconvolué pour déterminer les différents composés. A titre d'exemple la déconvolution, des pics C1s (Figure II-3 b) ont donné des pics assignés à C-C (284,6 eV), C-O (285,3-285,91 eV), C=O (286,25-286,91 eV), O-C=O (287,25-287,76 eV) et les transitions $\pi - \pi^*$ (288,58-291,54 eV).

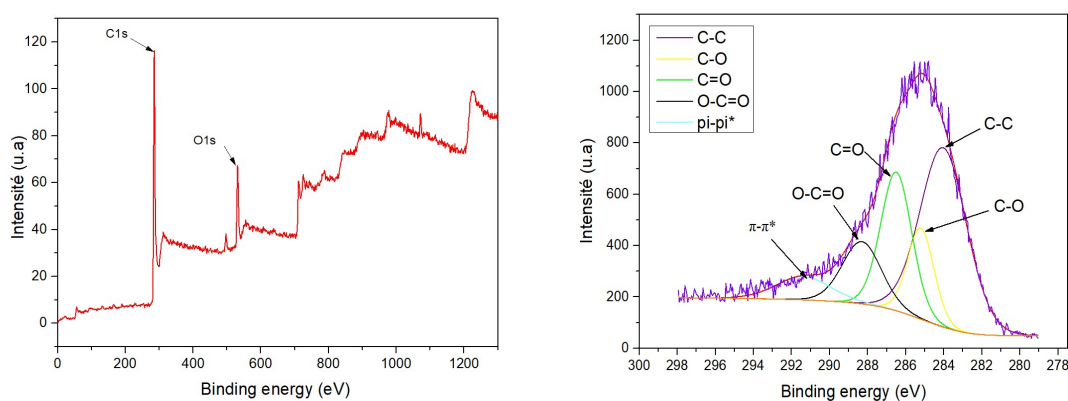


Figure II-3 : a) Spectre XPS du L27 et b) Déconvolution du Spectre XPS haute résolution du pic C1s.

Dans le cadre de cette étude, l'appareillage XPS ThermoScientific Escalab Xi+[®] a été utilisé pour déterminer le pourcentage d'oxygène, de fer, de cuivre et d'argent dans

les carbones activés fonctionnalisés au laboratoire et les carbones activés commerciaux fournis par Jacobi Carbons®. Cette technique est également utilisée pour déterminer la composition atomique (%) des éléments qui composent le CA. La composition chimique de surface exprimée en pourcentage atomique (%) est la valeur moyenne de tous les points de cartographie (35 points). Les incertitudes ont été calculées en utilisant les valeurs d'écart type entre tous les points mesurés.

II.1.2.3- Microscopie Electronique à Transmission (MET) et EDX (Energy Dispersive X-ray analysis)

La Microscopie Électronique à Transmission est une technique permettant d'obtenir des images des matériaux étudiés à haute résolution. Couplée à la microanalyse X, la MET permet de déterminer la composition chimique locale d'un échantillon. Dans notre cas, elle a aussi permis d'observer la répartition du fer sur les CA et d'en déterminer le pourcentage dans différentes zones du CA et donc d'évaluer la répartition homogène ou non du fer dans le matériau.

La MET est une méthode d'analyse basée sur l'interaction des électrons avec la matière de l'échantillon et l'identification des électrons qui ont traversé celui-ci. Les interactions des électrons et de la matière dépendent de la nature et de l'épaisseur de l'échantillon. La technique consiste à utiliser des électrons soumis à de hautes tensions d'accélération comprises entre 60 kV à 400 kV (200 kV dans ce travail) pour donner des images de haute résolution. Ces électrons accélérés ont une longueur d'onde faible par rapport à la lumière visible permettant d'obtenir des images de haute résolution par rapport à la microscopie optique.

Afin d'effectuer des analyses chimiques des matériaux utilisés dans cette étude, la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) a été couplée au MET. Le couplage de ces deux techniques permet de déterminer une cartographie de la composition atomique en pourcentage des éléments détectés dans la zone observée de l'échantillon. Le spectre de photon X comporte des raies spécifiques à un élément chimique. Cette technique permet d'obtenir des images à haute résolution.

Le microscope PHILIPS CM20® a été utilisé au cours de ce travail afin d'analyser les différents carbones activés utilisés dont ceux greffés avec du fer au laboratoire. La Figure II-4 présente l'image du L27-Fe et un spectre EDX avant le traitement thermique (traitement thermique lors du greffage). Les images MET et les analyses EDX vont

permettre de confirmer le greffage du fer et sa disposition à la surface du matériau (chapitre III).

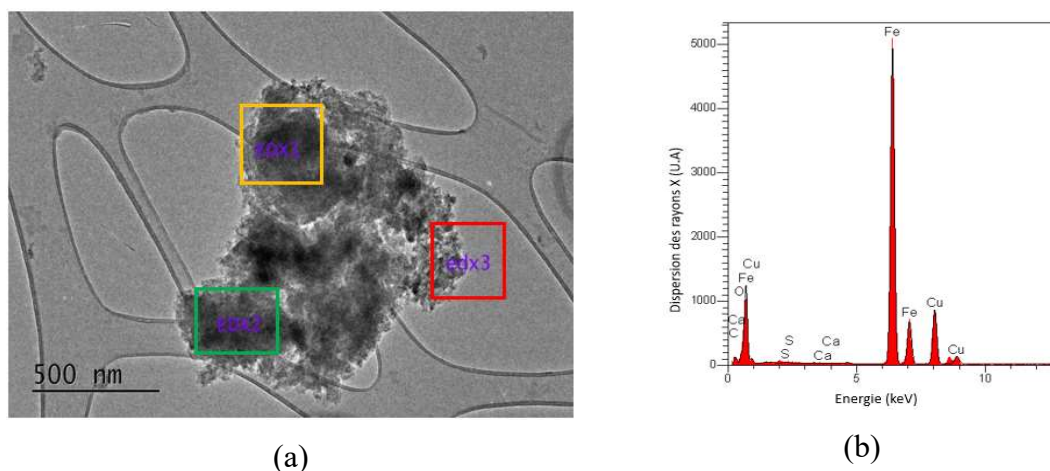


Figure II-4 : Exemple a) d'une image et b) d'un spectre d'EDX couplé au MET (L27-Fe).

II.1.2.4.-Analyses thermogravimétriques (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps pour un profil de température donné. L'ATG a été utilisée dans le cadre de cette étude afin d'obtenir différentes informations sur les carbones activés utilisés. Dans le cadre du greffage de fer, cela permet après imprégnation du CA dans la solution de sulfate de fer de comprendre l'utilité d'un traitement thermique dans le protocole de greffage. En outre, cette analyse permet après le traitement thermique du greffage, de voir si ce dernier a bien éliminé les sulfates et les impuretés de l'imprégnation. Dans le cadre de l'étude des procédés d'adsorption et de couplage PNT/CA, les analyses ATG permettent d'estimer la quantité de molécules polluantes adsorbées (dans notre cas le 2,4 D, le glyphosate et l'AMPA) en fonction des températures de dégradation thermique des molécules étudiées. Puis, lors de l'étude de la minéralisation au sein du couplage PNT/CA, cette analyse permet de vérifier l'état de la porosité du CA, si certaines molécules ou produits de dégradation sont présents ou non au sein de la matrice poreuse. Les analyses ATG sont réalisées avec un appareillage STA 449 F5 Jupiter-NETZSCH®.

Cet appareil comporte trois parties :

- ✚ Un four permettant de réguler la température,

-  Une microbalance sous une atmosphère inerte permettant de mesurer la variation de la masse en fonction du temps,
-  Un thermocouple et un ordinateur pour piloter l'ensemble et enregistrer les données.

Pour réaliser une analyse par ATG, l'échantillon est placé dans un creuset sur le passeur d'échantillons à 19 positions de la thermo-balance. Le creuset est intégré dans le four selon le programme d'analyse sous une atmosphère inerte d'argon ($160 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) afin d'éviter une éventuelle oxydation. Le protocole, qui a été utilisé dans cette étude, est un chauffage de la température ambiante à 800°C à $20^\circ\text{C}/\text{min}$ avec un palier de 1 h à la température finale avec ensuite un refroidissement à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à la température ambiante. La micro-balance permet de suivre l'évolution de la masse de l'échantillon lors du traitement thermique. La dérivée de la perte de masse (DTG) peut être tracée à partir des données de perte de masse (variation de la masse en ordonnées et variation de la température ou temps en abscisses) afin de mettre en évidence les pics de dégradation thermique. La Figure II-5 présente un exemple de DTG obtenue lors des analyses des CA après adsorption du 2,4-D pour différents temps de traitement (0, 60, 180 et 240 minutes). Le pic à 330°C est le pic caractéristique de la décomposition thermique du 2,4-D. Le pic de 2,4-D pour l'adsorption de 240 minutes est plus intense, suivi de celui de 180 minutes et puis celui de 60 minutes. Cela concorde avec la quantité du 2,4-D adsorbée dans les CA correspondants, plus la quantité est importante plus l'aire du pic de DTG est plus important.

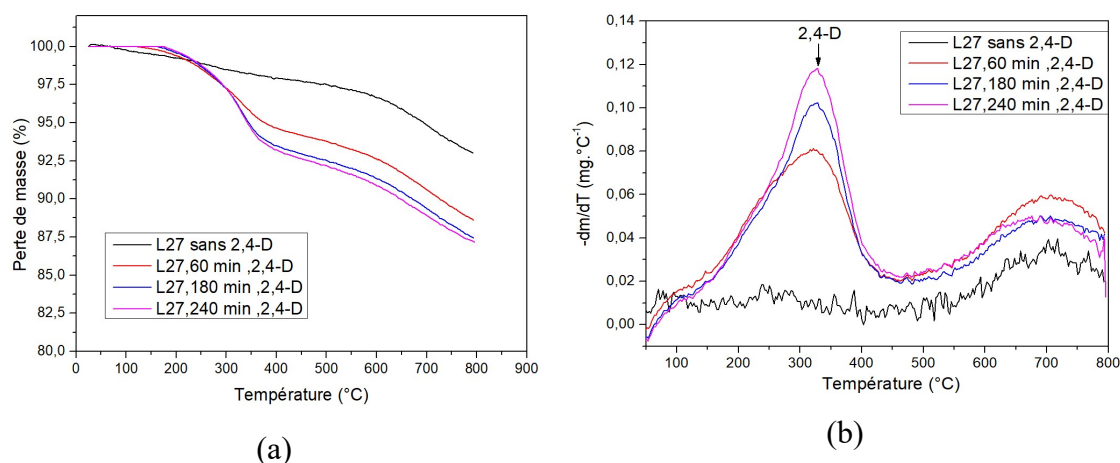


Figure II-5 : a) Perte de masse et b) DTG du carbone activé L27 avant et après adsorption du 2,4-D à différents temps de traitement.

II.1.3- Imprégnation de fer sur les carbones activés

De nombreuses études indiquent que les matériaux poreux contenant des métaux, comme le fer, permettent d'améliorer l'efficacité de traitement des molécules organiques présentes dans l'eau par la réaction de Fenton en présence de peroxyde d'hydrogène (Huang *et al.*, 2023). Dans le cadre de cette étude, deux carbones activés (L27 et AS5000) ont été greffés avec du fer afin d'étudier l'efficacité de ces matériaux lors des couplages au PNT pour le traitement des herbicides. Préalablement, ces CA greffés ont été testés dans le procédé d'adsorption avec les molécules étudiées dans ce travail (2,4 D, glyphosate et AMPA) afin de voir l'impact du greffage sur les capacités d'adsorption du matériau adsorbant. La préparation des CA-Fe a été effectuée suivant une méthode d'imprégnation du fer à partir d'une solution de sulfate de fer en phase aqueuse développée par Secula *et al.* (Secula *et al.*, 2020) suivant le protocole ci-dessous.

Avant l'imprégnation du CA dans la solution de sulfate de fer, il est important d'effectuer un lavage du matériau afin d'éliminer l'acide ou la base résiduel(le) issu(e) de l'étape d'activation chimique du CA. Pour ce faire, une masse de 15 g de CA est introduite dans un bécher de 2 L rempli d'eau distillée. L'ensemble est mis sous agitation pendant une durée de 24 h. Cette opération est répétée plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'un filtrat (eau après lavage) ayant une valeur de pH proche de celle de l'eau distillée (pH = 6).

La solution de sulfate de fer est préparée en pesant une masse de 12,641 g de sulfate de Fer II heptahydraté ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), (Sigma Aldrich®, pureté 99%) introduite dans une fiole jaugée de 100 mL et complétée par de l'eau ultra pure afin de solubiliser complètement la molécule précurseur de fer pour l'obtention d'une solution à une concentration de $25,4 \text{ g.L}^{-1}$ en Fe.

Une masse de 10 g de CA lavé et un volume de 100 mL de la solution de sulfate de fer sont ensuite placés dans un bécher sous agitation dans un bain Marie à 55 °C, jusqu'à évaporation complète de l'eau. Ce mélange est réalisé afin d'obtenir 80 % de CA et 20 % (pourcentage massique), sachant que le fer représente 20 % de la masse de la molécule du $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (12,641 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ contient 2,54 g de Fe). Après filtration, le CA-Fe est récupéré et mis l'étuve à 80 °C pendant 12 h afin de compléter le séchage.

Une deuxième étape consiste à laver après l'imprégnation le CA-Fe afin d'éliminer les impuretés et le fer non fixé dans la matrice poreuse du CA. Cette étape consiste en un rinçage à l'eau distillée, suivie d'une filtration et d'un séchage à l'étuve à 80°C pendant 12 h. La dernière étape correspond à un traitement thermique du CA-Fe. Il s'effectue sous

une atmosphère inerte (azote) afin de fixer le fer sur la surface du matériau. Cette étape permet d'éliminer d'éventuelles impuretés encore présentes par décomposition thermique et d'éliminer les sulfates résiduels. La nacelle (porteur d'échantillon) contenant le CA-Fe est placée dans un tube à quartz dans un four tubulaire dans lequel un flux d'azote est envoyé à un débit de $160 \text{ mL} \cdot \text{mn}^{-1}$. La vitesse de montée en température est fixée à $20 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ avec une température finale de traitement fixée à $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ avec un palier d'une heure. S'ensuit un refroidissement jusqu'à la température ambiante.

La Figure II-6 présente les principales étapes du greffage du fer.

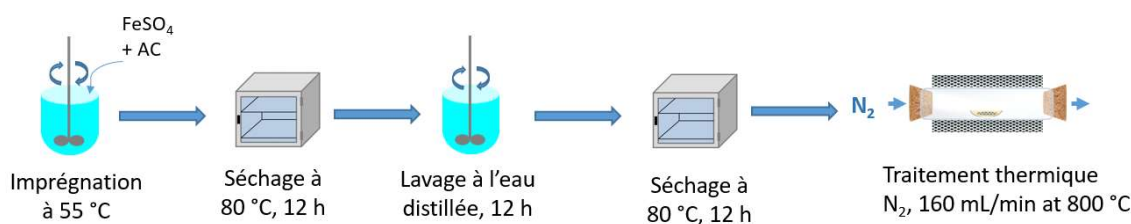


Figure II-6 : Méthode de greffage du fer sur carbone activé.

II.2- Dispositifs expérimentaux d'adsorption, de traitement par PNT et PNT/CA

Cette partie décrit les différents dispositifs expérimentaux utilisés dans ce projet de thèse : le dispositif pour le procédé d'adsorption et celui du réacteur PNT.

II.2.1- Dispositif utilisé pour l'adsorption

Pour l'étude du procédé d'adsorption, il est important dans un premier temps d'étudier la cinétique d'adsorption afin de déterminer le temps d'équilibre et de déterminer le temps d'équilibre, la constante de vitesse d'adsorption et la capacité d'adsorption à l'équilibre. Dans un second temps, une fois le temps d'équilibre déterminé, il est important de réaliser les isothermes d'adsorption afin de connaître les capacités d'adsorption et de déterminer le mécanisme d'adsorption des CA en fonction de leurs propriétés poreuses et de chimie de surface. L'étude de l'adsorption de chaque herbicide (2,4-D et glyphosate) et du métabolite (AMPA) étudiés lors de ce travail, par différents carbones activés a été réalisée en insérant dans des béchers agités des solutions contenant du 2,4-D, glyphosate ou AMPA avec une concentration de 100 ppm . Le rapport masse CA /volume de la solution a été maintenu à $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$. Pour chaque solution et CA, différentes durées (durées compris de 2 minutes à 280 minutes) d'adsorption ont été effectuées afin d'étudier les cinétiques d'adsorption en fonction des CA. L'objectif étant d'étudier la capacité

d'adsorption des CA sur les molécules cibles et de comprendre l'influence de la nature des CA en termes de composition, textures, porosité sur l'adsorption et de connaître l'effet de la température et la matrice d'eau sur l'adsorption des différentes molécules par les différents CA mis en œuvre. Pour l'étude du procédé d'adsorption, il est important dans un premier temps d'étudier la cinétique d'adsorption afin de déterminer le temps d'équilibre, la capacité d'adsorption à l'équilibre et la constante de vitesse d'adsorption. Dans un second temps, une fois le temps d'équilibre déterminé, il est important de réaliser les isothermes d'adsorption afin de connaître les capacités d'adsorption et de déterminer le mécanisme d'adsorption des CA en fonction de leurs propriétés poreuses et de chimie de surface. Chaque isotherme d'adsorption est réalisée dans les mêmes conditions que sa cinétique d'adsorption (température, agitation, matrice d'eau et le rapport $m_{CA}/V = 1 \text{ mg.mL}^{-1}$) mais les concentrations initiales du polluant sont différentes (40 ppm à 280 ppm) pour chaque traitement. La durée de traitement est similaire pour chaque traitement de l'isotherme et correspond au temps d'équilibre déterminé lors de la cinétique. Pour cela, les béchers contenant les solutions et les CA sont placés dans un bain thermostaté à circulation de marque ICC basic IB R RO 15 eco, IKA® muni de 15 postes d'agitation (Figure II-7). Le bain est constitué d'une résistance qui permet de chauffer ou de refroidir les solutions (entre 15 °C et 100 °C) et d'un système d'agitation permettant de fixer la vitesse d'agitation souhaitée durant l'adsorption. L'agitation a été fixée à 400 tr.min⁻¹ pour toutes les expériences.

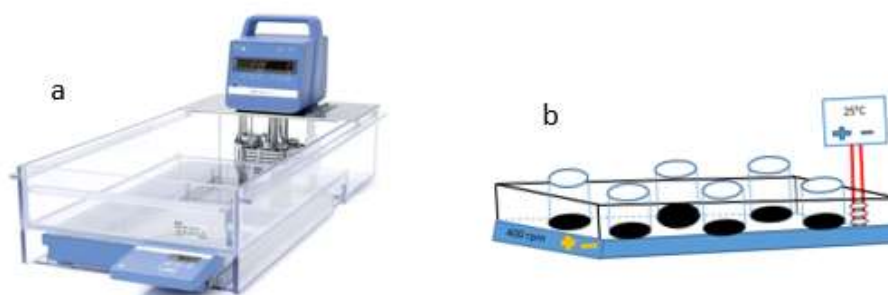


Figure II- 7 : a) image et b) schéma du montage expérimental de l'adsorption.

II.2.2- Dispositif expérimental utilisé pour le traitement par PNT seul et par couplage PNT/CA

II.2.2.1- Configuration du réacteur plasma non thermique

Le réacteur utilisé pour les traitements par PNT et PNT/CA dans ce projet est un réacteur plasma de type décharge à barrière diélectrique (DBD) en configuration

volumique multi-pointes-plan (Figure II-8). Cette configuration correspond à une électrode supérieure (ensemble de plusieurs pointes) reliée à la haute tension mis en vis à vis d'une électrode plane reliée à la masse placée derrière un diélectrique. La zone définie entre les deux électrodes comprend l'eau et le plasma initié entre les extrémités de l'électrode supérieure et la surface de l'eau.

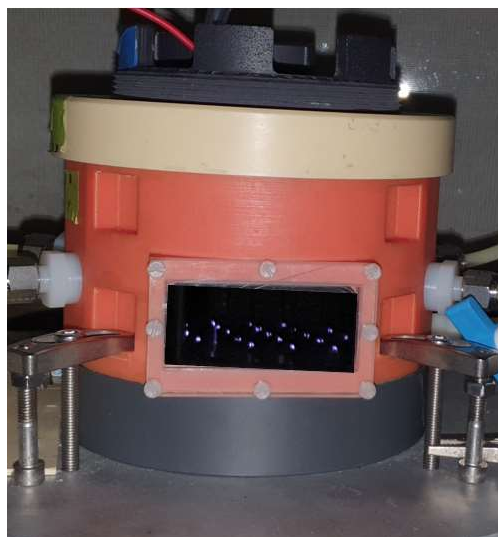
Ce réacteur est constitué de plusieurs pièces définissant une enceinte étanche cylindrique en résine imprimée à l'aide d'une imprimante 3D (Formlab® Série 2, résine Grey) (Figure II-8). Le diamètre interne de ce réacteur est de 11 cm pour une hauteur utile réglable comprise entre 0 cm et 7 cm. Ce réglage permet d'ajuster la longueur des décharges au-dessus de l'eau (distance entre l'électrode haute tension et la surface de la solution à traiter). L'électrode haute tension est constituée de 21 d'aiguilles creuses en platine inoxydable permettant également l'approvisionnement en gaz plasmagène de la décharge. L'électrode reliée à la masse en cuivre d'une épaisseur de 0,5 mm est recouverte par une plaque époxy (diélectrique évitant le passage à l'arc électrique) de 2 mm d'épaisseur. L'ensemble constitue le fond du réacteur qui est en contact avec le liquide à traiter.

Le plasma correspond donc à des décharges générées à la pression atmosphérique entre l'extrémité des aiguilles et la surface de l'effluent à traiter. Dans cette étude, la distance entre le liquide et l'extrémité des aiguilles a été fixée à 5 mm. Cette distance optimale d'un point de vue rendement de conversion a été définie lors d'une thèse réalisée précédemment dans notre équipe du Grémi par Y. Baloul sur un réacteur équivalent (Baloul, 2018). Son étude a montré que la distance de 5 mm entre la surface du liquide et l'extrémité des aiguilles permet d'avoir la meilleure dégradation de la molécule cible (le paracétamol dans son étude).

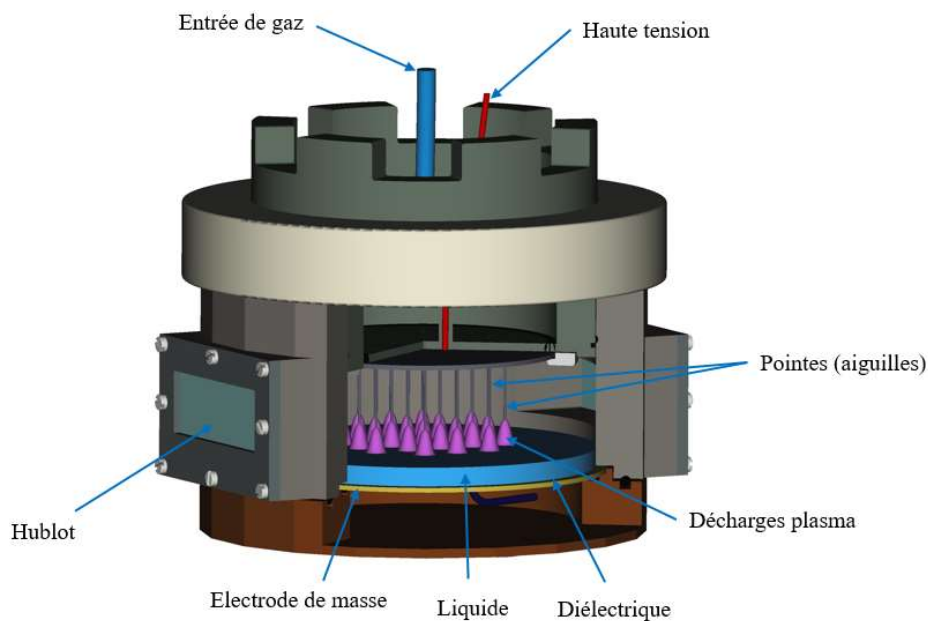
Le débit du gaz plasmagène (air) passant dans les aiguilles est régulé à l'aide d'un débitmètre Bronkhorst® EL-Flow permettant des variations de débit (dans cette étude, le débit est compris entre 25 à 200 sccm). Le maintien de la pression atmosphérique et l'évacuation des gaz sont obtenus par le biais de 4 extractions, situées entre la surface du liquide et le support des pointes HT, reliées à une haute aspirante.

Dans cette étude, le volume de liquide traité est de 40 mL d'une solution (2,4-D, glyphosate ou AMPA) préparée avec de l'eau ultra pure ou de l'eau naturelle (eaux de source) à des concentrations variant de 5 ppm à 100 ppm. Le volume de la solution traitée (40 mL) représente une hauteur de 4,2 mm au sein du réacteur. Pour le traitement des solutions par plasma seul, les solutions sont introduites dans le réacteur et récupérées en

connectant une pompe péristaltique à une connexion située dans la partie basse du réacteur au-dessus de la plaque epoxy. Dans le cas du traitement par couplage PNT/CA, le haut du réacteur est enlevé pour introduire le CA et l'effluent à traiter. Pour récupérer la suspension (CA + eau polluée), la même opération est réalisée.



(a)



(b)

Figure II- 8 : a) Photographie et b) Schéma du réacteur multi-pointes-plan utilisé au cours de ce travail (21 pointes).

II.2.2.2- Alimentation Haute-Tension et mesures électriques

Les décharges sont générées à l'aide d'un générateur délivrant une haute tension (HT) alternative de forme carrée. Cette alimentation électrique comprend un générateur

de fonctions (TTI® TG4001) relié à un amplificateur haute tension (Trek® Model 20/20C). L'amplificateur a un gain de 2000, il a la capacité de délivrer une tension pouvant varier de 0 à 40 kV en amplitude crête (U_{pp}) à une fréquence pouvant atteindre 4 kHz avec un courant compris entre 0 et 40 mA. Dans cette étude, la fréquence a été fixée à 700 Hz avec une haute tension comprise entre 5 kV et 7 kV selon la puissance appliquée souhaitée. Le choix de ces paramètres fait suite aux travaux de thèse de Baloul, (Baloul, 2018). Ils correspondent à ceux permettant d'obtenir des décharges filamenteuses et qui ont permis d'obtenir des décharges sur l'ensemble des électrodes (aiguilles) et une meilleure répartition du plasma au-dessus du liquide à traiter. Les signaux de tensions ont été mesurés avec deux sondes de tension (PPE20KV Lecroy® d'une bande passante de 100 MHz et P6015A Tektronix® d'une bande passante de 75 MHz). L'une des sondes mesure la tension aux bornes d'un condensateur relié à la masse (U_{mesure}). Cette mesure de tension permet de déterminer la charge électrique au niveau de la décharge en fonction du temps. La seconde sonde permet la mesure de la tension appliquée ($U_{appliquée}$). La mise en œuvre de ces deux sondes permet de mesurer la puissance électrique appliquée.

La mesure de la puissance électrique

La puissance électrique consommée au niveau de la décharge du réacteur est un paramètre indispensable pour le suivi du procédé. En effet, il est nécessaire de connaître sa valeur afin de déterminer le rendement énergétique lors du traitement d'un polluant par PNT ou PNT/CA. Ce rendement énergétique est l'un des facteurs permettant d'évaluer l'efficacité du procédé et d'effectuer des comparaisons suivant les protocoles appliqués. Afin de calculer cette puissance consommée dans le réacteur DBD, la méthode de Lissajous a été utilisée. Un exemple des signaux électriques de $U_{appliquée}$ (U_{HT}) et U_{mesure} (U_m) aux bornes d'un condensateur enregistrés avec l'oscilloscope numérique (DPO 3054 Tektronix®) est présenté sur la Figure II-9. Le principe du calcul de la puissance est donné ci-dessous.

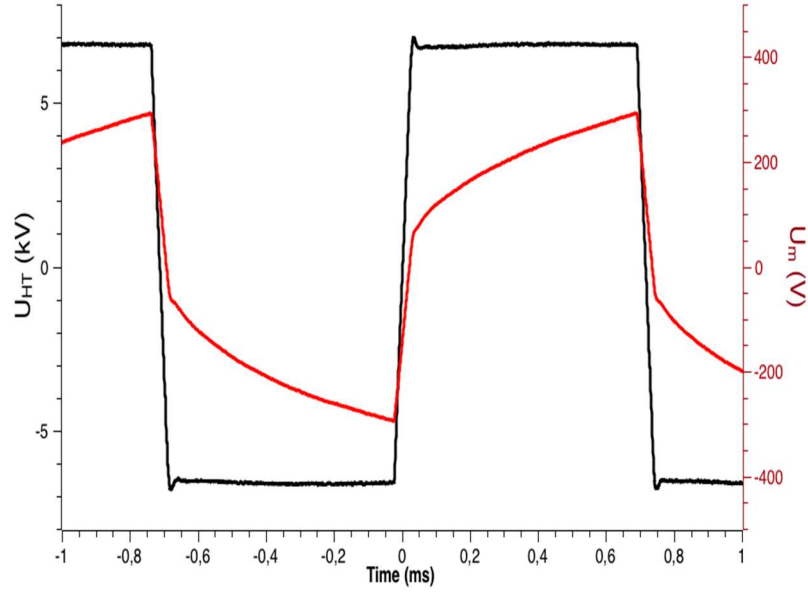


Figure II-9 : Signaux des tensions, 700 Hz, $U_{HT} = \pm 6,8 \text{ kV}$, Capacité = 370 nF et $P = 1 \text{ W}$.

Classiquement, la puissance instantanée ($P(t)$), dans le réacteur à un temps donné, peut être calculée en multipliant la haute tension (HT) appliquée sur le réacteur $U(t)$ et par le courant $I(t)$ comme le montre l'équation (Eq II. 2) :

$$P(t) = U(t) \times I(t) \quad \text{Eq II. 2}$$

Le courant est calculé à l'aide de la loi d'Ohm (Eq II. 3), dans laquelle U_R est la tension aux bornes de la résistance équivalente (R) au niveau du réacteur comme suit :

$$I(t) = \frac{U_R(t)}{R} \quad \text{Eq II. 3}$$

La puissance moyenne sur une période unique (T) peut être calculée avec l'équation (Eq II. 4) dans laquelle la puissance de la décharge est intégrée sur une période :

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T p(t) \times dt = \frac{1}{T} \int_0^T U(t) \times \frac{U_R(t)}{R} dt \quad \text{Eq II. 4}$$

Néanmoins, comme le plasma est créé par une série de micro-décharges de courte durée (quelques dizaines de nanosecondes). La forme d'onde du courant est composée

d'impulsions très rapides, le signal de courant dans des signaux de type DBD sont alors difficiles à intégrer dans le temps. Par conséquent, cette méthode est compliquée à mettre en œuvre car elle est trop sujette aux performances des moyens de mesure. Afin de déterminer la puissance électrique des décharges appliquées dans ce travail, la méthode de Lissajous a donc été utilisée. Cette méthode a été appliquée par la première fois par Manley (Manley, 1943) afin de déterminer la puissance d'un plasma d'ozonation. Son principe s'appuie sur l'intégration des charges électriques présentes dans la décharge en fonction de la tension appliquée et par le biais de l'aire ainsi définie par la courbe charge-tension dans des régimes périodiques. Pour cela, un condensateur de capacité $C_m = 0,5 \text{ nF}$ a été placé en série entre le réacteur et la masse du dispositif comme indiqué sur la Figure II-10. Il est à noter que la valeur de la capacité du condensateur (C_m) ajoutée doit être largement supérieure à la capacité équivalente du réacteur DBD : $C_{DBD} (C_m \gg C_{DBD})$. Le choix de C_m implique $U_m \ll U_{HT}$. La tension aux bornes de la décharge est donc très proche de celle de l'alimentation U_{HT} . Afin de réaliser les mesures de la tension appliquée (U_{HT}) et de la tension aux bornes du condensateur (U_m), deux sondes de tension sont connectées à l'oscilloscope.

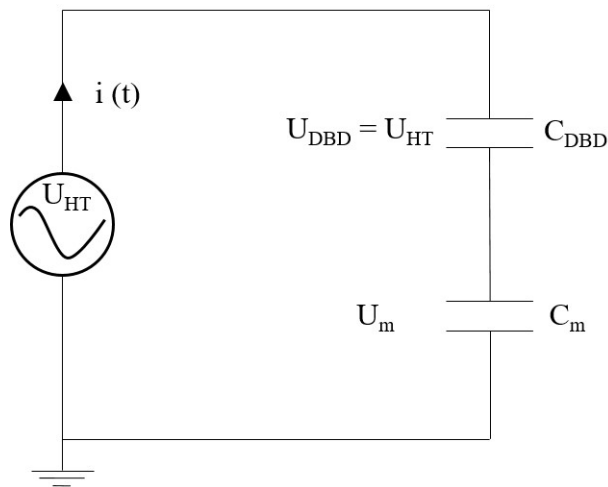


Figure II-10 : Schéma du circuit électrique équivalent du montage expérimental pour la mesure de la puissance par la méthode de Lissajous.

Lorsque le courant circule dans le réacteur, le condensateur accumule une charge électrique. Cette charge électrique peut être déterminée en mesurant la tension aux bornes du condensateur (U_m) comme écrit dans l'équation (Eq II. 5) :

$$Q(t) = C_m \times U_m(t) \quad \text{Eq II. 5}$$

En traçant l'évolution de la charge du condensateur $Q(t)$ en fonction de la valeur de la haute tension $U_{HT}(t)$, il est alors possible d'obtenir la puissance de la décharge dissipée dans le réacteur. Cette puissance est égale à l'aire du diagramme, obtenue avec le tracé $Q-U_{HT}$, multipliée par la fréquence de la haute tension appliquée. Le tracé est connu sous le nom de tracé charge-tension ou Q-U Lissajous (Figure II-11).

Le courant étant la dérivée de la charge accumulée dans un condensateur, la puissance instantanée définie par l'équation (Eq II. 2) devient suivant l'équation (Eq II. 6) :

$$P(t) = U_{HT}(t) \times \left(\frac{dC_m U_m}{dt} \right) \quad \text{Eq II. 6}$$

Avec, $P(t)$ la puissance instantanée ($J.s^{-1}$), $U_{HT}(t)$ la tension instantanée apportée au système (V), U_m la tension instantanée aux bornes du condensateur (V), C_m la capacité du condensateur (F).

Après intégration sur une période, la puissance moyenne de la décharge (P en W) est donnée par l'équation Eq II. 7 :

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T p(t).dt = f \times \int_0^T U_{HT}(t).dQ_m = f \times \int_0^T U_{HT}(t).C_m.dU_m \quad \text{Eq II. 7}$$

Avec f la fréquence du signal (Hz).

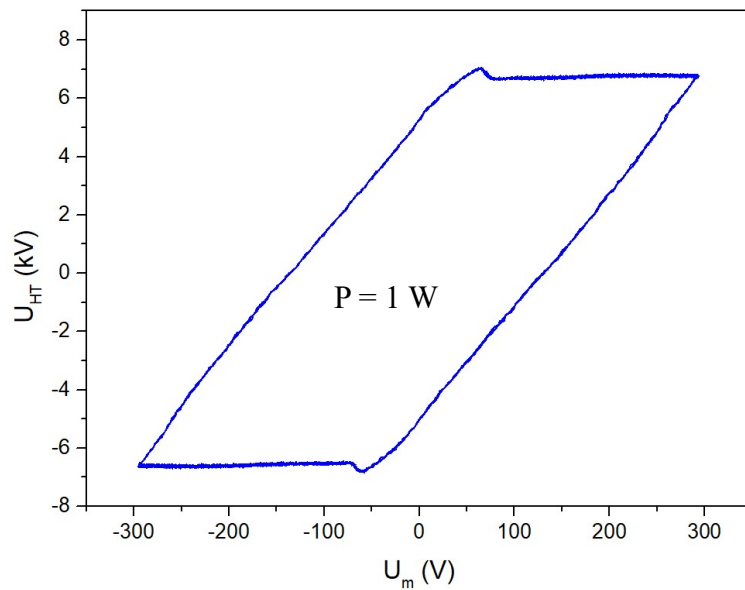


Figure II-11 : Exemple de la courbe de Lissajous dans le cadre de notre couplage PNT/CA ($[2,4-D]=100$ ppm, $U_{HT} = \pm 6,8$ kV, $f=700$ Hz, débit air = 100 sccm).

L'énergie dissipée par période est alors donnée par $S_{\text{Lissajous}} = \int_0^T U_{HT}(t).dQ_m$ qui est l'aire encerclée par la courbe Lissajous.

Cette méthode pour déterminer la puissance électrique ne nécessite pas de sonde de courant rapide capable de mesurer les impulsions de courant de durée avoisinant les dizaines de nanosecondes. Les signaux obtenus par la mesure simultanée de U_{HT} et U_m sont traités à l'aide d'un programme développé au GREMI sous MatLab®. Il permet de tracer la courbe Lissajous et de calculer son aire et donc de déterminer la puissance dissipée dans le réacteur.

II.3- Analyses physico-chimiques des solutions

Dans cette partie, les méthodes analytiques utilisées pour déterminer les paramètres physico-chimiques des solutions avant et après traitement par adsorption, PNT seul ou PNT/CA sont décrites

II.3.2- Analyse de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) en solution

Pour déterminer les concentrations en 2,4-D des solutions traitées par adsorption, par PNT seul ou par PNT/CA, deux techniques d'analyse ont été mises en œuvre au cours de ce travail : la spectroscopie UV-visible et la chromatographie liquide haute performance. La spectroscopie UV-visible permet de quantifier la concentration du 2,4-D présent dans une solution monosoluté et sans dégradation de la molécule 2,4 D. Cette analyse a été utilisée lors de l'étude de l'adsorption du 2,4 D sur CA. En revanche, il est difficile d'analyser les solutions traitées par PNT ou PNT/CA directement par cette technique car les produits de dégradation interfèrent entre eux et avec le 2,4-D résiduel ce qui fausse les mesures de quantification. Par conséquent, les solutions traitées par PNT ou PNT/CA ont été uniquement analysées par chromatographie liquide à haute performance. Cette dernière a permis de déterminer la concentration du 2,4-D restant dans la solution et de suivre également ses produits de dégradation.

II.3.2.1- Spectroscopie UV-visible

La spectrophotométrie est une technique analytique basée sur l'interaction (absorption) d'un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde donnée avec la

matière (objet d'analyse). Elle permet de réaliser des analyses qualitatives et quantitatives en mesurant l'absorbance ou la densité optique d'un composé chimique présent dans une solution aqueuse. Le principe de cette méthode est basé sur la loi de Beer-Lambert qui relie l'intensité incidente I_0 , l'intensité transmise I_t et la concentration de la substance chimique.

$$A_\lambda = \log\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot c \quad \text{Eq II. 1}$$

Avec, I_t/I_0 la transmittance sans unité, ε_λ le coefficient d'extinction molaire ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) qui est spécifique à un composé qui dépend de la nature du solvant, de la longueur d'onde (λ) et de la température, l la longueur du trajet optique à travers la solution (largeur de la cuve) (m) et C la concentration de la molécule ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Le spectromètre UV-visible utilisé au cours de l'étude est l'Agilent® Cary60. La solution à analyser est introduite dans une cuve en quartz de 10 mm de largeur. Afin d'obtenir le spectre complet permettant d'extraire la longueur d'onde maximale (λ_{max}) de référence pour la quantification (c'est à dire la longueur d'onde pour laquelle l'absorption est maximale) de la molécule du 2,4-D, un balayage de 190 nm à 800 nm a été réalisé. D'après le spectre obtenu, la longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ nm}$ a été déterminée comme le montre la Figure II-12. Pour obtenir une quantification de la concentration de 2,4-D en solution, il est nécessaire d'établir au préalable une droite d'étalonnage (Figure I-13). Cette courbe est réalisée par mesures successives de la valeur de l'absorption à $\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ nm}$ pour des solutions avec différentes concentrations connues de 2,4-D dans de l'eau pure : 5, 10, 25, 50 et de 75 et 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

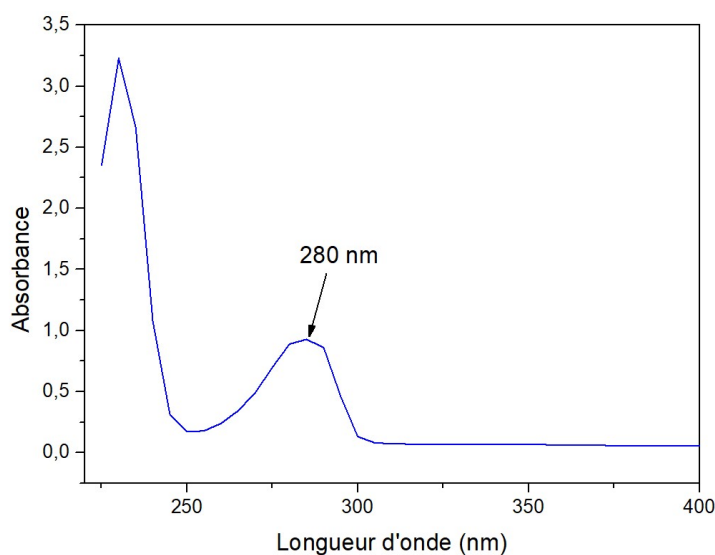


Figure II-12 : Spectre d'adsorption du 2,4-D ($[2,4\text{-D}] = 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

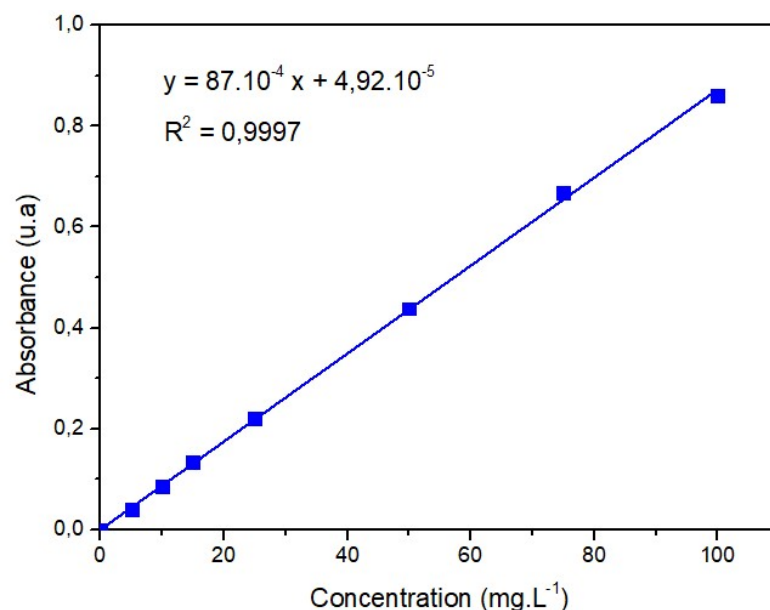


Figure II-13 : Droite d'étalonnage du 2,4-D par Spectroscopie UV-visible.

II.3.2.2- Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

La chromatographie liquide à haute performance est une méthode analytique basée sur la séparation de composés présents dans un liquide afin de les détecter, les identifier et de les quantifier. Le principe de l'HPLC repose sur la différence d'affinité des composés chimiques présents dans la solution à analyser avec une phase mobile et une phase stationnaire (colonne de séparation). La phase stationnaire (ou phase fixe) est présente dans une colonne. La phase mobile comme son nom l'indique est une phase qui circule à travers la phase stationnaire mélangée avec la solution à analyser. La méthode consiste donc à faire migrer les constituants à séparer sur la phase stationnaire à l'aide de la phase mobile. Chaque molécule sera plus ou moins rapidement entraînée selon la polarité des composés, de la phase mobile et de la phase stationnaire. Ainsi, l'HPLC est constituée généralement d'une phase mobile, d'une pompe, d'un injecteur, d'une colonne et d'un détecteur (Figure II-14). Une pré-colonne peut être intégrée en amont de la colonne afin de protéger cette dernière des éventuelles impuretés provenant de la phase mobile ou de l'échantillon.

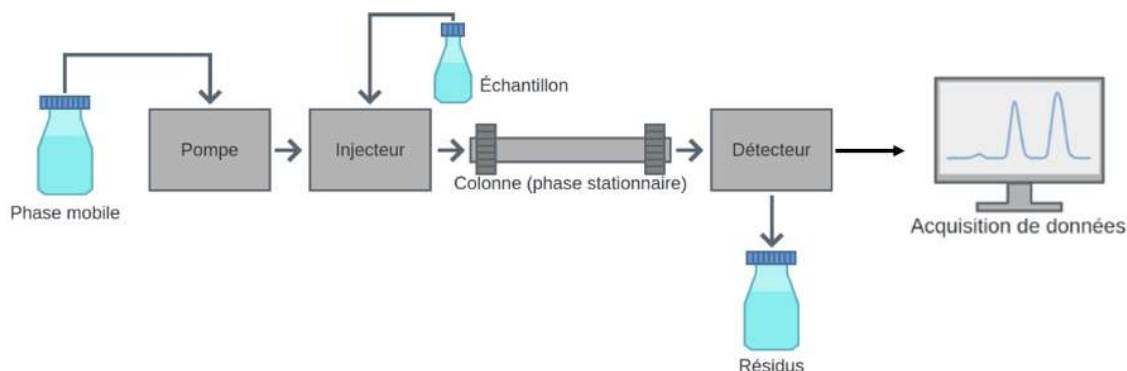


Figure II-14 : Schéma simplifié explicatif de la chaîne chromatographique liquide.

Dans un premier temps, l'échantillon préalablement filtré est injecté en amont de la colonne afin d'être entraîné par la phase mobile au travers de la colonne. Les composés de l'échantillon appelés solutés sont inégalement retenus dans la colonne. Ce sont les affinités entre un soluté et la phase liquide, un soluté et la phase solide, mais également les interactions entre les deux phases et entre les solutés qui vont induire des temps de progression différents le long de la colonne. Les solutés sont donc élués les uns après les autres donc séparés. Un détecteur placé à la sortie de la colonne couplée à un enregistreur (ordinateur) permet d'obtenir le chromatogramme. Le chromatogramme permet d'obtenir l'intensité du signal recueilli sur le détecteur en fonction du temps de rétention (durée entre l'entrée et la sortie de la molécule dans la colonne) dans la colonne. Le temps de rétention est donc un paramètre caractéristique d'un constituant. Chaque composé a un temps de rétention spécifique pour les mêmes conditions d'analyse.

Dans ce travail, deux dispositifs HPLC (au GREMI et à l'ICMN) ont été utilisés :

Les solutions de 2,4-D traitées par PNT ou PNT/CA ont été analysées à l'aide de l'HPLC SHIMADZU®NEXERA XR. Cet appareillage est constitué principalement :

- ❖ d'un système de pompage à pistons en tandem qui permet la circulation de la phase mobile,
- ❖ d'un injecteur automatique thermo régulé (deux postes de 115 flacons de 1,5 mL) avec injecteur de 0,1 à 50 μ L,
- ❖ d'une pompe d'injection comportant une vanne à boucle d'échantillonnage ce qui permet d'introduire l'échantillon sans modifier la pression dans la colonne (pompe à haute pression dont la pression peut atteindre 600 bar),

- ❖ d'une colonne contenant la phase stationnaire : la colonne utilisée est une colonne de type Raptor C18 Raptor RESTEK® (3 mm ×100 mm, 2,7µm). La phase stationnaire est constituée de silice greffée d'octadécyle silane (qui contient 18 atomes de carbone). Les particules de silice ont un diamètre de 2,7 µm.
- ❖ d'un four : la colonne est logée dans un four qui permet de maintenir la température constante au cours des analyses. Le four de l'HPLC utilisé est à circulation d'air. L'analyse du 2,4-D est réalisée à 40 °C.
- ❖ d'un détecteur de type DAD (barrette de diodes). Le principe d'analyse est celui d'un spectromètre UV-visible dont le principe a été évoqué précédemment (paragraphe II.3.2.1.). Le détecteur peut analyser des composés qui adsorbent dans une gamme allant de 190 nm à 800 nm. L'analyse de nos échantillons est réalisée à $\lambda = 280 \pm 4$ nm.

Pour quantifier le 2,4-D, une droite d'étalonnage est nécessaire (Figure II-15). Elle est réalisée en analysant une gamme de solutions avec des concentrations différentes, allant de 5 mg.L⁻¹ à 100 mg.L⁻¹. Cinq solutions ont été préparées : 5, 10, 25, 50 et de 75 et 100 mg.L⁻¹. Elles ont été préparées en diluant une solution mère de 100 mg.L⁻¹ dans de l'eau ultra pure préparée par un système de purification d'eau Thermo Scientific® Barnstead smart2Pure Ultrapure water system Family au laboratoire.

Les conditions analytiques mises en œuvre pour l'analyse du 2,4-D et de ses produits de dégradation sont rassemblées dans le Tableau II-1.

Tableau II-1 : Conditions opératoires de l'HPLC pour l'analyse du 2,4-D.

Colonne : RESTEK® Raptor C18 (100 mm x 3 mm x 2,7µm)
Phase mobile : A) 2 % d'acide formique dans de l'eau ultra pure B) Acétonitrile qualité MS
Gradient : B 25 % (0-0,7 min)-B 35 % (0,7-3 min) – B 25 % (3-10 min)
Débit de la phase mobile : 0,8 mL.min⁻¹
Température du four à colonne : 40 °C
Volume d'injection : 20 µL

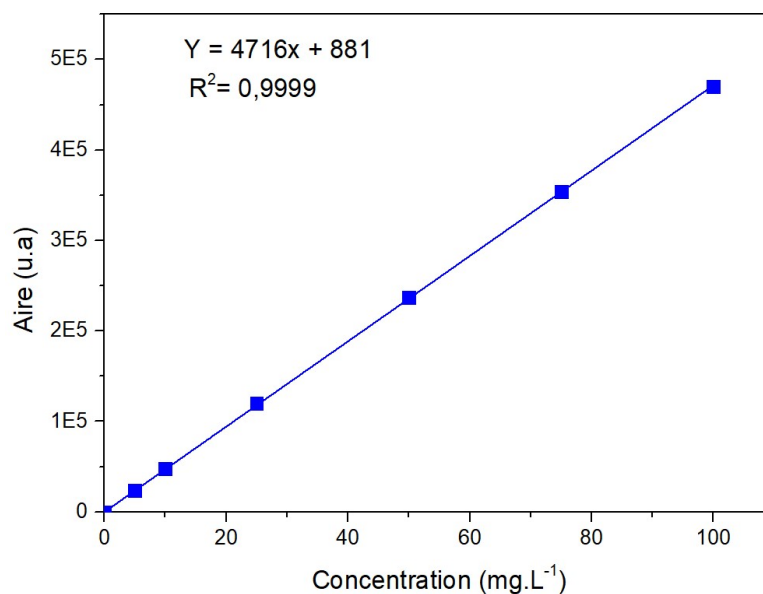


Figure II-15 : Droite d'étalonnage du 2,4-D par HPLC.

Selon la méthodologie définie, la molécule du 2,4-D est éluée à 3,6 min ($t_r = 3,6$ min) comme le montre la Figure II-16 présentant le chromatogramme d'une analyse de solution initiale de 2,4-D.

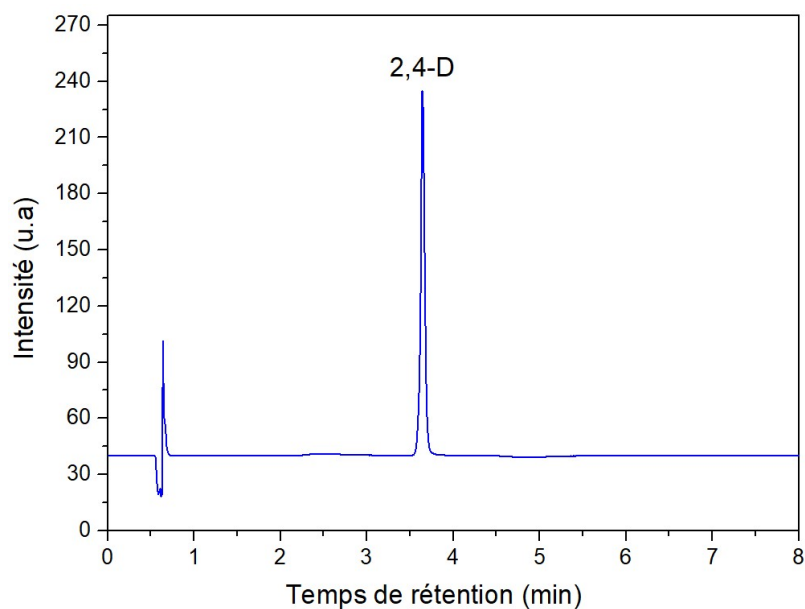


Figure II-16 : Chromatogramme HPLC du 2,4-D ($[2,4-D]_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$).

II.3.3- Analyses du glyphosate et de l'AMPA par LC-MS

Les analyses du glyphosate et de son métabolite principal (AMPA) sont plus difficiles à réaliser car leurs polarités sont très élevées et ils ne possèdent pas de groupements chromophores ce qui complique leur analyse. En effet, l'absence de groupements chromophores dans le glyphosate et dans l'AMPA fait qu'ils ne peuvent pas absorber dans l'ultra-violet et ne produisent pas de fluorescence. Ils ne sont donc pas analysables avec les détecteurs DAD. De ce fait, pour analyser ces composés en utilisant les détecteurs DAD ou par fluorescence, il est nécessaire d'avoir recours généralement à la méthode dite de dérivation. Cette méthode permet de former un nouveau produit (à partir du glyphosate et de l'AMPA) présentant des groupements chromophores sensibles à la détection disponible au sein des 2 laboratoires. Cette méthode de dérivation n'est pas simple et pratique et peut engendrer des problèmes de précision en termes de quantification. Néanmoins, la dérivation peut permettre une analyse par fluorimétrie. Volet *et al.* ont utilisé un détecteur fluorescence HPLC-Détecteur Fluorescence (Vélot *et al.*, 2022). D'autres travaux scientifiques montrent l'utilisation du spectrométrie UV-visible (Catrinck *et al.*, 2014; Moïse, 2016) ou de la chromatographie en phase gazeuse (GC).

Une autre possibilité pour analyser le glyphosate et l'AMPA en solution est possible en utilisant des détecteurs très sensibles couplés à l'HPLC comme la spectrométrie de masse ou un détecteur spectrométrie de masse/spectrométrie de masse. Ce type de détecteur permet une analyse directe de ces composés sans traitement préalable. Dans ce cas, pour séparer le glyphosate et AMPA, des colonnes dédiées à ce genre de composés polaires sont utilisées. La chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse est la technique qui a été utilisée pour notre étude. Enfin, les techniques chromatographiques ioniques peuvent également être utilisées pour analyser le glyphosate et l'AMPA sans dérivation. L'ICP-MS (spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif) est également utilisée pour analyser le glyphosate et l'AMPA dans une solution aqueuse (Chen *et al.*, 2009).

La technique LC-MS implique l'utilisation d'une HPLC dans laquelle les molécules présentes dans la solution à analyser sont d'abord séparées par l'HPLC (avec le même principe décrit précédemment pour l'analyse du 2,4-D par HPLC) puis analysées par spectrométrie de masse (Figure II-). Les conditions d'utilisation MS et de la colonne utilisée sont données dans le Tableau II-2.

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse qui permet de détecter et d'identifier des molécules par mesure de leurs masses. Cette méthode repose sur la séparation en phase gazeuse de molécules chargées (des ions), générées à partir des molécules présentes dans l'échantillon à analyser, en fonction de leur masse /charge (m/z). Plusieurs types de spectromètres de masse existent. Dans cette étude, le spectromètre à simple quadripôle a été utilisé pour analyser le glyphosate et l'AMPA ainsi que les éventuels produits de dégradation susceptibles d'être détectés par cette technique.

Un spectromètre de masse est généralement composé de trois parties principales :

- ❖ une source d'ionisation qui permet la génération d'ions qui seront ensuite détectés. Différentes sources d'ionisation existent : l'APCI (ionisation chimique sous pression atmosphérique), l'APPI (la photo-ionisation à pression atmosphérique), ou encore l'ESI (Electrospray Ionization), pour ne citer que les exemples les plus courants. Dans cette étude, la source d'ionisation utilisée est l'ESI. Dans ce type de source d'ionisation, les ions sont générés par irradiation, à l'intérieur de la source d'ions, de l'effluent vaporisé venant de l'HPLC. Cette irradiation est provoquée par une lumière UV. Celle-ci déclenche une succession de réactions en phase gazeuse conduisant à l'ionisation de la molécule préalablement séparée par la colonne chromatographique.
- ❖ un analyseur qui permet de séparer les ions en fonction de leur rapport masse/charge. Les techniques employées reposent sur des procédés physiques qui dépendent des comportements différents des ions en fonction de leur rapport masse/charge sous l'effet de différents phénomènes physiques (déflexion magnétique, déflexion par un champ quadripolaire, oscillation dans un champ de radiofréquence variable, etc). Dans cette étude, le spectromètre de masse utilisé sépare les ions à l'aide d'un champ quadripolaire.
- ❖ un détecteur qui permet d'identifier et de quantifier chaque ion.

Les analyses du glyphosate et de l'AMPA ont été réalisées par une HPLC NEXERA SHIMADZU® (LC-2040C plus) couplé à un LCMS-2020 de SHIMADZU® à simple quadripôle. Les conditions d'analyse sont reportées dans le Tableau II-2.

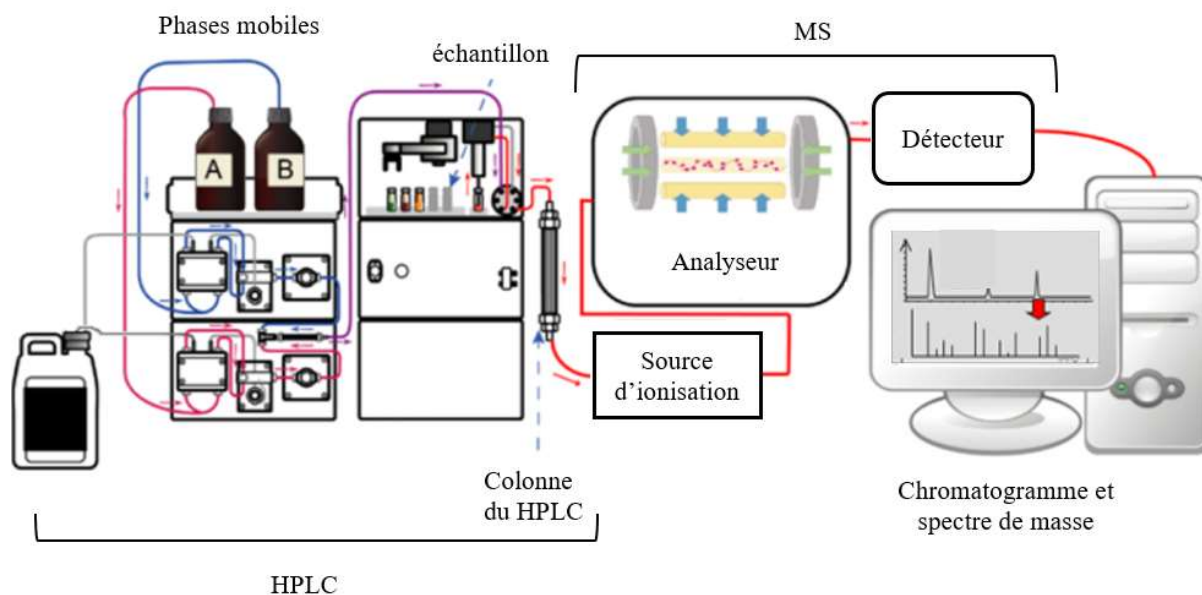


Figure II-17 : Schéma simplifié d'un chromatographe couplé à un spectre de masse (Arpino, 2009).

Tableau II-2 : Conditions analytiques du HPLC-MS.

CONDITIONS HPLC (LC-2040C PLUS)	CONDITIONS MS (LCMS 2020)
Colonne : RESTEK5 [®] RAPTOR POLAR (30 MM×2,1 MM,2,7µM)	Ionisation : ESI (mode négative) Mode d'acquisition : SIM
Phase mobile : A) 0,5 % d'acide formique dans l'eau ultra pure B) 0,5 % d'acide formique dans l'acetonitrile qualité SM	Débit du gaz de nébulisation : 1,5 L.min ⁻¹ Débit du gaz de séchage : 15 L.min ⁻¹
Gradient : B 10% (0-3min) B 50% (3-4 min) B 65 % (4-6 min) B 10 % (6-11 min)	Tension d'interface : -4,5 kV
Débit : 0,5 mL.min ⁻¹	Température d'interface : 350 °C
Température de la colonne : 35 °C	Température du DL : 250 °C
Volume d'injection : 5 µL	Température du block : 200 °C

Afin de pouvoir déterminer la concentration d'AMPA et de glyphosate dans les solutions aqueuses (lors de l'étude de mélange des deux molécules), il est nécessaire au préalable de tracer les droites d'étalonnage pour les deux molécules (Figure II-18). Pour ce faire, une gamme de solutions contenant à la fois le glyphosate et l'AMPA à des concentrations différentes a été préparée. À partir de deux solutions mères contenant du glyphosate et de l'AMPA à une concentration de 10 mg.L⁻¹ chacune, les solutions glyphosate /AMPA de 0,5, 0,75, 1,3 et 5 mg.L⁻¹ ont été préparées dans de l'eau ultra pure produite au laboratoire.

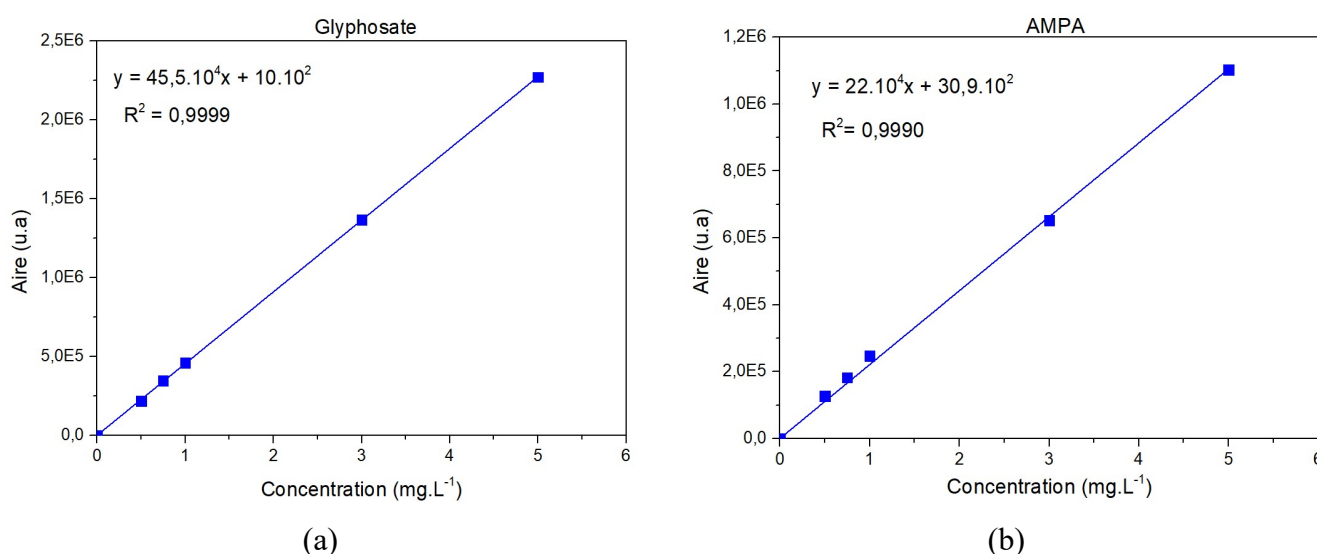


Figure II-18 : Droite d'étalonnage du a) glyphosate et b) AMPA par LC-MS.

La Figure II-19 présente un chromatogramme SM pour l'analyse d'une solution contenant du glyphosate et de l'AMPA avec des concentrations initiales de 3 mg.L⁻¹ pour chacune des molécules. Dans nos conditions d'analyse, les molécules d'AMPA et de glyphosate ont des temps de rétention de 0,3 minutes et 1,5 minutes, respectivement. Cette analyse est réalisée dans le cadre de la préparation des droites d'étalonnage de ces molécules.

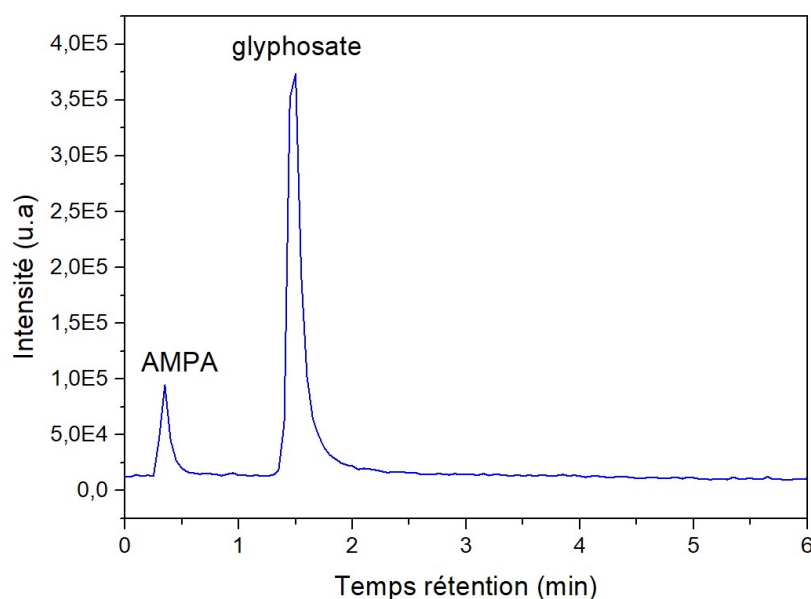


Figure II-19 : Chromatogramme d'une solution de glyphosate/AMPA ($C_0 = 3 \text{ mg.L}^{-1}$ pour chaque molécule).

II.3.4- Détermination du carbone organique total (COT)

Principe d'analyse du COT-mètre :

Le carbone organique total (COT) d'une solution aqueuse représente la charge organique d'une solution. L'analyse par COTmètre permet d'obtenir la concentration en carbone organique d'une solution en monosoluté ou pour un mélange de molécules organiques. Ce type d'analyse ne permet pas d'identifier une molécule, cela permet de quantifier la partie organique de la solution. Dans le cadre de cette étude, les mesures quantitatives du carbone organique total présent en solution a permis de déterminer l'efficacité des procédés PNT et PNT/CA en termes de minéralisation lors de la dégradation du 2,4-D, glyphosate et AMPA. Lorsque la minéralisation d'une molécule organique est obtenue, il n'y a plus de traces de matières organiques donc il n'y a plus de carbone organique.

Pour déterminer le COT dans nos solutions aqueuses avant et après traitement, un COT-mètre TOC-L SHIMADZU® a été utilisé. La technique de mesure de COT repose sur la combustion sous air de la solution qui contient du carbone organique à l'aide d'un catalyseur à 680°C. Le carbone organique est transformé en dioxyde de carbone qui est analysé par une cellule infra-rouge non dispersive (NDIR). L'appareillage utilisé mesure le carbone total qui représente la somme du carbone organique et du carbone inorganique

(sous forme de carbonates). Afin d'obtenir le carbone organique total, il faut effectuer l'analyse du carbone inorganique et du carbone total suivant l'équation (Eq II.8) :

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

Mesure du Carbone Total

- ❖ Pour réaliser la mesure de la concentration en carbone total en solution, CT, un volume de 50 μL de la solution à analyser est prélevé et injecté dans un tube en quartz introduit dans un four à combustion. En présence d'air (gaz vecteur), d'un catalyseur en platine à une température de 680 °C, le carbone organique est converti en CO_2 . Le CO_2 est ensuite analysé par le détecteur infrarouge (NDIR) dont la réponse est proportionnelle à la concentration en CO_2 .
- ❖ Le carbone inorganique correspond au dioxyde de carbone dissous dans l'eau en carbonates. Pour déterminer le carbone inorganique (CI), une nouvelle prise (20 μL) d'échantillon est réalisée. L'échantillon est acidifié par de l'acide chlorhydrique (1 % HCl) pour obtenir un pH inférieur à 2. Il subit ensuite un dégazage afin d'éliminer le CO_2 et le carbone dissous. Le CO_2 produit est alors envoyé dans le détecteur infrarouge. La mesure obtenue correspond alors à la concentration du carbone inorganique, CI, présent dans la solution à analyser.

Pour déterminer la concentration massique du carbone organique total, COT, deux droites d'étalonnage sont donc nécessaires : une droite d'étalonnage du CT, réalisée à partir de la dilution d'une solution commerciale (TOC standard Sigma Aldrich® à une concentration de 1000 ppm), et une droite d'étalonnage du carbone inorganique, réalisée à partir d'une solution de carbonate. Chaque mesure est réalisée plusieurs fois (au minimum 3 fois) jusqu'à obtenir une déviation standard inférieure à 2 % entre deux mesures.

Par différence des deux mesures réalisées, la concentration en carbone organique total est donc estimée.

II.3.5- Détermination de la conductivité et du pH

Dans les solutions aqueuses, le pH et la conductivité sont des paramètres caractéristiques. Dans notre étude, ils peuvent impacter l'efficacité des procédés PNT et

PNT/CA. En outre, ils peuvent également varier lors des traitements suite à la dégradation de la molécule organique, de la présence des espèces chimiques formées. Il est donc nécessaire de pouvoir les mesurer au cours des procédés. Le potentiel Hydrogène (pH) permet de mesurer l'acidité, la basicité ou la neutralité d'une solution. En fonction de la valeur du pH de la solution, les molécules chimiques produites vont être de natures différentes. La conductivité est un paramètre qui définit la capacité d'un milieu à laisser passer le courant électrique. Cette conductivité est relative au nombre d'ions présents dans la solution. La conductivité va jouer un rôle sur les caractéristiques de la décharge plasma (courant électrique de la décharge) et donc de la puissance électrique *in fine*. La conductivité est une caractéristique qui va dépendre de la nature de la solution initiale mais aussi des espèces qui vont être générées lors des traitements PNT ou PNT/CA.

Ces deux paramètres ont été mesurés à l'aide du dispositif commercial FisherScientific Accumet AB200®. La mesure de pH a été effectuée à l'aide d'une électrode accuTupH et la mesure de conductivité à l'aide de la sonde à quatre cellules Accumet. Une sonde de compensation de température est également mise en œuvre pour réaliser ces mesures. Les incertitudes de mesure de ces deux paramètres sont estimées en calculant les écarts types sur six mesures. Les incertitudes de mesure du pH et de la conductivité sont de 1 % et 2,5 %, respectivement. Ces incertitudes sont déterminées en calculant l'écart types de dix mesures d'une solution de glyphosate de 50 ppm.

II.3.6- Analyses des espèces produites (nitrates, nitrites et peroxyde d'hydrogène)

Lors du traitement des solutions aqueuses par PNT ou PNT/CA, de nombreuses espèces chimiques sont formées. Parmi celles-ci, les nitrates et les nitrites sont produites à partir des NO_x générés par les décharges plasma dans l'air. Après passage en solution, elles sont présentes sous forme de nitrates et nitrites. En complément, une espèce particulièrement présente dans les POA est le peroxyde d'hydrogène. Comme indiqué dans le chapitre 1, H₂O₂ va être produit à partir de la recombinaison des radicaux hydroxyles OH°. Dans les procédés couplés PNT/CA, H₂O₂ permettra de régénérer des radicaux hydroxyles qui pourront alors réagir avec les molécules organiques. Il est donc important de pouvoir évaluer les concentrations de H₂O₂ en solution pour juger de l'efficacité du procédé. Pour déterminer les concentrations de ces espèces dans les solutions aqueuses étudiées, un photomètre Tintomètre Lovibond Photomètre MultiDirect® a été utilisé. Son principe est basé sur la loi de Beer-Lambert comme

présenté précédemment (section II.3.2.1). Pour chaque espèce à analyser, des réactifs spécifiques commerciaux permettent les analyses par titrimétrie. Les réactifs utilisés pour ces analyses sont rapportés dans l'annexe II.1. Les incertitudes de mesure de ces concentrations sont estimées en calculant les écarts types sur cinq mesures. Les incertitudes sont de 2,4 %, 2 % et 2,5 % pour le peroxyde d'hydrogène, les nitrates et nitrites, respectivement.

II.3.7- Évaluation de l'efficacité du procédé de traitement

Afin d'évaluer l'efficacité du procédé PNT et PNT/CA, plusieurs grandeurs caractéristiques (le taux d'abattement, le taux de minéralisation et le rendement énergétique) liées aux procédés sont particulièrement étudiées dans les deux chapitres de résultats expérimentaux (Chapitres III et IV).

❖ Taux d'abattement

Les analyses par HPLC et HPLC-MS permettent de suivre l'évolution des concentrations en solution des différents polluants étudiés que sont le 2,4-D, le glyphosate et l'AMPA. A partir des concentrations initiales et des concentrations mesurées au cours du traitement, le taux d'abattement peut être estimé. Il est défini par l'équation suivante (Eq II. 9) :

$$\text{Taux d'abattement (\%)} = \left(\frac{[C]_0 - [C]_t}{[C]_0} \times 100 \right) \quad \text{Eq II. 9}$$

Avec $[C]_0$ la concentration initiale et $[C]_t$ la concentration résiduelle après traitement du polluant pour une durée de traitement donnée (en mg.L^{-1}). Pour déterminer l'incertitude du taux d'abattement, il est important de connaître les incertitudes des concentrations avant et après traitement. Les droites de calibration utilisées pour déterminer ces concentrations sont réalisées à partir de concentrations connues. Pour estimer l'incertitude des concentrations, nous avons additionné les incertitudes aléatoires et systématiques.

- Incertitude pour le taux d'abattement du 2,4-D (analysé par HPLC)

En tenant compte des erreurs de mesure du volume de l'eau et la masse du 2,4-D, l'incertitude systématique est de 0,1 %. Les erreurs aléatoires sont déterminées en calculant l'écart type de 6 mesures d'une solution de 100 ppm du 2,4-D. L'incertitude

aléatoire est de 1,8 %. Ainsi, l'incertitude de la concentration de 2,4-D est de 1,9 %. Pour déterminer l'incertitude du taux d'abattement nous avons utilisé la méthode d'incertitude de type composé. L'incertitude est de 3,2 %.

- L'incertitude pour le taux d'abattement du glyphosate et AMPA (HPLC-MS)

L'incertitude systématique des concentrations du glyphosate et de l'AMPA est similaire à celle du 2,4-D car le même matériel a été utilisé (balance pour la masse et les fioles jaugées pour le volume d'eau). Ainsi l'incertitude systématique est de 0,1 %. Pour déterminer l'incertitude aléatoire, l'écart type de six mesures de la concentration d'une solution de glyphosate et AMPA (3 ppm) est réalisé. L'incertitude aléatoire est estimée de 1,4 %, 1,6 % pour le glyphosate et l'AMPA, respectivement. L'incertitude de la concentration du glyphosate et de l'AMPA est alors estimée à 1,5 % et 1,7 %, respectivement. Pour déterminer l'incertitude du taux d'abattement, nous avons utilisé la méthode d'incertitude de type composé. Les incertitudes du taux d'abattement du glyphosate et de l'AMPA sont de 2,1 % et 2,4 % respectivement.

❖ Calcul du rendement énergétique

Pour rendre compte de l'efficacité d'un procédé de traitement par plasma, le rendement énergétique, RE , est un paramètre très important. Le RE permet d'évaluer la consommation énergétique du procédé par rapport à la quantité de polluant dégradé. Ce paramètre permet également de pouvoir comparer le coût du traitement d'un procédé à un autre en prenant en compte la concentration traitée, le volume traité, le temps de traitement et la puissance électrique consommée. Le RE est déterminé suivant l'équation (Eq II. 10) :

$$RE \text{ (g.(kWh)}^{-1}\text{)} = \frac{([C]_0 - [C]_t) \times V}{\Delta t \times P} \quad \text{Eq II.10}$$

avec $[C]_0$ et $[C]_t$ respectivement les concentrations initiale et résiduelle dans la solution en g.L^{-1} après une durée donnée de traitement du polluant, V le volume du liquide à traiter (L), Δt la durée du traitement de la solution en (h) et P la puissance appliquée dans la décharge en (kW).

Afin de déterminer l'incertitude sur la valeur du rendement énergétique, les incertitudes sur les mesures des concentrations, du volume du liquide et de la puissance doivent être considérées. La puissance est calculée par la méthode de Lissajous qui permet de

déterminer la puissance électrique moyenne consommée sur une période au moins. La précision sur cette puissance dépend de l'oscilloscope et des sondes de tension de mesures qui sont de l'ordre de 3% chacune. Donc l'incertitude relative de la puissance est estimée à 5%. L'incertitude du rendement énergétique est estimée à 5,6 % en utilisant la méthode de l'incertitude de type composé.

❖ Taux de minéralisation

Un des principaux objectifs de ce travail est d'étudier la dégradation du polluant organique (glyphosate, AMPA ou 2,4-D) en carbone inorganique. Pour cela, au-delà de la mesure de la concentration du COT en solution, il est possible d'évaluer le taux de minéralisation. La détermination du taux de minéralisation est réalisée à partir de la mesure de la concentration du carbone organique total (COT) dans la solution avant et après le traitement. Ce taux est calculé suivant la relation ci-dessous (Eq II-11) :

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

Avec $[\text{COT}]_0$ et $[\text{COT}]_t$ les concentrations en carbone organique total (exprimée en mg.L^{-1}) initiale et résiduelle, respectivement.

L'estimation de l'incertitude sur la valeur du taux la minéralisation dépend des incertitudes des concentrations du COT initiale et du COT résiduel à l'instant t . L'incertitude de la concentration du COT est estimée en additionnant les incertitudes systématiques et aléatoires. L'incertitude systématique est de 0,1 % et l'incertitude aléatoire (déterminée en calculant l'écart type de cinq mesures de la concentration en carbone organique d'une solution de 50 ppm de glyphosate) est de 0,9 %. Ainsi l'incertitude globale de la concentration en carbone organique total est de 1 %. L'incertitude de la minéralisation est estimée à 1,2 % par la méthode d'incertitude composé.

Conclusion du chapitre II

Ce chapitre a pour objet de présenter les techniques de caractérisation des CA mises en œuvre au cours de ce travail et le protocole du greffage de fer sur les CA. Plusieurs techniques différentes et complémentaires ont été utilisées pour déterminer les

caractéristiques des CA avant et après leur utilisation dans le couplage PNT/CA (Adsorption d'azote à 77 K, IRTF, MET, XPS et ATG).

En outre, ce chapitre a également présenté les différents diagnostics analytiques pour analyser les solutions aqueuses avant et après traitement par adsorption, PNT seul et PNT/CA, pour permettre le suivi des concentrations des polluants étudiés, la détection des produits générés, la mesure du carbone organique total, le pH, la conductivité des solutions. Ce chapitre a également présenté de façon détaillée le réacteur plasma DBD multi-pointes plan mis en œuvre pour réaliser les traitements avec ou sans couplage avec les CA ainsi que l'alimentation électrique Haute Tension et ses moyens de diagnostics permettant d'évaluer la puissance électrique appliquée à la décharge plasma.

Les mesures électriques et celles des concentrations des polluants lors des traitements permettront d'évaluer dans les chapitres 3 et 4 les taux d'abattement, taux de minéralisation et les coûts énergétiques de notre procédé de traitement par plasma seul et par plasma couplé aux CA

Références bibliographiques du chapitre II

- Arpino, P. (2009). Couplages chromatographiques avec la spectrométrie de masse. III. *Techniques d'analyse*. <https://doi.org/10.51257/a-v1-p1492>
- Baloul, Y. (2018). *Contribution à l'étude du traitement de résidus médicamenteux dans les milieux aqueux par plasmas non thermiques. Application au paracétamol et à l'ésoméprazole* [These de doctorat, Orléans]. <https://www.theses.fr/2018ORLE2008>
- Catrinck, T. C., Dias, A., Aguiar, M. C. S., Silvério, F. O., Fidêncio, P. H., & Pinho, G. P. (2014). A simple and efficient method for derivatization of glyphosate and AMPA using 9-fluorenylmethyl chloroformate and spectrophotometric analysis. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 25, 1194-1199.
- Chen, Z., He, W., Beer, M., Megharaj, M., & Naidu, R. (2009). Speciation of glyphosate, phosphate and aminomethylphosphonic acid in soil extracts by ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry with an octopole reaction system. *Talanta*, 78(3), 852-856. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.12.052>
- Fadloun, S. (2019). *Etude d'un procédé de dépôt de cuivre par MOCVD pour la réalisation de vias traversants à fort facteur de forme pour l'intégration 3D*.
- Huang, S., Huang, Q., Gan, J., Li, T., & Wang, L. (2023). Synergistic 2,4-D Degradation by Fenton Reagent Obtained from Glow Discharge Plasma Formed H₂O₂ and DBD Pretreated Fe-Rich Sludge Catalyst. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 43(2), 491-511. <https://doi.org/10.1007/s11090-022-10306-7>
- Manley, T. C. (1943). The Electric Characteristics of the Ozonator Discharge. *Transactions of The Electrochemical Society*, 84(1), 83. <https://doi.org/10.1149/1.3071556>
- Moïse, F. (2016). *Dégradation d'un herbicide à chaîne aliphatique (glyphosate) et d'un herbicide à chaîne aromatique (paraquat) par plasma d'air humide de type Glidarc : Etude de l'influence des ions fer (II) et de l'oxyde de titane (IV)* [PhD Thesis]. University of Yaounde 1.
- Secula, M. S., Cagnon, B., de Oliveira, T. F., Chedeville, O., & Fauduet, H. (2012). Removal of acid dye from aqueous solutions by electrocoagulation/GAC adsorption coupling : Kinetics and electrical operating costs. *Journal of the Taiwan*

Institute of Chemical Engineers, 43(5), 767-775.

<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.03.003>

Secula, M. S., Vajda, A., Cagnon, B., Warmont, F., & Mamaliga, I. (2020). Photo-Fenton-peroxide process using Fe (II)-embedded composites based on activated carbon : Characterization of catalytic tests. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(3), 650-658. <https://doi.org/10.1002/cjce.23662>

Vélot, C., Poitou, F., & de Vendômois, J. S. (2022). Comparative analysis of detection techniques for glyphosate in urine and in water. *Environmental Sciences Europe*, 34(1), 59. <https://doi.org/10.1186/s12302-022-00637-9>

Annexe chapitre II : Les réactifs utilisés et leurs références

Les réactifs chimiques utilisés pour la contamination des eaux et l'analyse des eaux sont récapitulés dans le Tableau II-3 avec leurs références chez leurs fournisseurs respectifs ainsi que leurs taux de puretés :

Tableau II-3: Réactifs et produits chimiques utilisés.

Nom du produit	Fournisseur	Référence	Pureté
Carbones activés	Jacobi charbons		
Sulfate de Fer hepta-hydraté	Sigma-Aldrich	215422	>99 %
Bromure de potassium	Fluka	34919	
2,4-D	Sigma-Aldrich	D70724	97 %
Glyphosate	Sigma-Aldrich	45521	>98 %
AMPA	Sigma-Aldrich	324817	>99 %
Vario Nitra X reagent Set 0-30 mg/l N	Fisher Scientific	10394483	
Vario Nitrate Chromotropic	Fisher Scientific	10394483	
Pastille Nitrite LR	Fisher Scientific	15248093	
H ₂ O ₂ reagent	Lovibond		
Acetonitrile	Fisher Scientific	10001334	Qualité LC/MS
Acide Acétique	Fisher Scientific	10171460	>99 %
Acide Formique	Fluka	33015	>98 %

**Chapitre III : Mise en œuvre d'un procédé d'oxydation avancée pour la
dégradation du 2,4-D**

Introduction

Ce chapitre vise à étudier la mise en place d'un procédé de dégradation d'herbicides présents dans des effluents liquides. Il réside dans l'utilisation simultanée d'un traitement réalisé par des carbones activés à celui fait par un plasma non thermique. La première molécule choisie pour initier la mise en place de l'étude est la molécule de 2,4-D (acide 2,4-dichlorophénoxyacétique). L'herbicide 2,4-D est choisi pour l'étude préliminaire car c'est une molécule facilement analysable (contrairement au glyphosate et l'AMPA) et il fait partie des herbicides les plus détectés dans les eaux de surface. La facilité à analyser l'herbicide 2,4-D par spectroscopie UV-visible ou par HPLC permet de pouvoir tester plusieurs paramètres afin d'optimiser le procédé avant de le généraliser au glyphosate et à l'AMPA. Ce chapitre va s'attacher à présenter et différencier les différents carbones activés (CA) testés, à paramétrer le traitement par plasma non thermique (PNT) seul, et à étudier l'effet du couplage du procédés PNT/CA. Il s'agit donc d'étudier l'optimisation de la dégradation de la molécule, la compréhension du rôle des CA au sein du couplage PNT/CA, c'est à dire, comprendre l'impact du rôle de leurs propriétés texturales et de leur chimie de surface sur l'efficacité du procédé en termes de dégradation et de minéralisation de la molécule de 2,4-D.

Le couplage plasma non thermique /CA est un procédé qui implique la mise en contact du PNT, de la solution à traiter et d'un matériau carboné adsorbant. Un PNT produit dans l'air peut produire des espèces oxydantes comme l'ozone, H_2O_2 , les radicaux hydroxyles $HO^\bullet$ qui peuvent être très réactifs avec les molécules organiques. Ce procédé est capable d'éliminer les composés organiques en décomposant la molécule initiale en d'autres molécules par des réactions d'oxydation. Le procédé PNT est toutefois limité par sa faible capacité à minéraliser les produits de dégradation qui sont parfois plus toxiques que la molécule initiale comme cela a été mentionné dans le chapitre I. Afin d'améliorer la minéralisation, plusieurs études dans la littérature ont testé le couplage du PNT avec d'autres procédés et/ou des catalyseurs. Ainsi, l'étude de Korichi *et al.* (2020) a montré l'amélioration de la minéralisation du paracétamol en couplant le PNT avec un catalyseur à base du fer (Korichi *et al.*, 2020).

Le CA sont des matériaux adsorbants connus pour avoir des propriétés texturales développées et des propriétés chimiques leur permettant d'être utilisés comme pseudo-catalyseur dans des POA notamment le PNT (Zhang *et al.*, 2007). Ainsi, les CA bruts et ceux fonctionnalisés avec des métaux (fer, cuivre, ...) peuvent être utilisés dans les POA

pour améliorer la formation des radicaux HO° par plusieurs mécanismes comme la réaction de Fenton.

Dans notre étude, le couplage plasma non thermique avec des CA (PNT/CA) doit permettre une forte minéralisation de la molécule 2,4-D en formant suffisamment d'espèces oxydantes capables d'éliminer le polluant et ses produits intermédiaires de dégradation. Ce chapitre est divisé en deux parties :

Dans la première partie, les propriétés physico-chimiques des CA telles que les propriétés texturales, les propriétés chimiques et la morphologie du matériau carboné sont étudiées. Les techniques de caractérisation utilisées sont l'adsorption à l'azote à 77 K, l'IRTF, l'analyse XPS, la MET et l'ATG. La capacité d'adsorption des carbones activés commerciaux utilisés avec la molécule 2,4-D est ensuite étudiée afin d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes d'adsorption et de comprendre par la suite leur comportement de ces matériaux dans le procédé de couplage PNT/CA.

La seconde partie de ce chapitre concerne le traitement du 2,4-D par plasma non thermique seul comparé au couplage PNT/CA afin d'estimer la synergie des deux systèmes mis en commun. Il s'agit ici d'évaluer les performances du PNT seul, de l'adsorption sur CA seule et du couplage PNT/CA. Cela doit permettre de choisir les conditions optimales du procédé en termes de dégradation et de minéralisation du 2,4-D. Suite aux résultats de la dégradation du 2,4-D, les meilleures conditions opératoires et les meilleurs carbones activés seront déterminés afin d'être appliqués au traitement du glyphosate et son métabolite AMPA, résultats qui sont détaillés dans le chapitre IV.

III.1- Propriétés des carbones activés

III.1.1 -Détermination des propriétés texturales des carbones activés

❖ Protocole

Les carbones activés sont des matériaux solides, poreux, qui peuvent être produits sous forme de poudre, de pellets ou granulaires avec des granulométries différentes en fonction de l'application visée. Ce sont des adsorbants (des matériaux susceptibles d'adsorber des molécules) pouvant présenter une grande surface spécifique liée à une distribution de tailles de pores plus ou moins développées. Un CA est donc un matériau permettant la dépollution d'une solution par adsorption (procédé physico-chimique) de la molécule polluante sur sa surface. Il est important dans cette étude de déterminer les propriétés poreuses des carbones activés utilisés. En effet, dans le cadre de cette étude, la

détermination des différents types de pores et leurs proportions dans la matrice poreuse avant et après le greffage de fer est incontournable afin de comprendre le comportement du CA lors du phénomène d'adsorption de la molécule étudiée et le rôle de ce dernier au sein du procédé de couplage.

La caractérisation structurale des carbones activés est réalisée à partir des isothermes d'azote à 77 K sur une masse de carbone activé d'environ 0,2 g à l'aide de l'appareil Micromeritics ASAP 2020 (Accelerated Surface Area and Porosity). A partir des isothermes d'adsorption et à l'aide de différentes expressions mathématiques (notamment la théorie de Dubinin-Radushkevich voir chapitre I partie carbones activés), les propriétés texturales telles que la surface spécifique, le volume des pores, la largeur moyenne des micropores et la distribution de la taille des pores sont déterminées. La distribution de la taille des micropores a été déterminée à l'aide du logiciel Micromeritics, par le modèle DFT (Density Functional Theory, NLDFT).

❖ Carbones activés commerciaux

Cinq carbones activés commerciaux aux propriétés différentes ont été fournis par JACOBI Carbons®. Les matériaux adsorbants étudiés, couramment utilisés dans le traitement des eaux, sont : le S35-S5 contenant de l'argent, le BCC et l'AM80 contenant du cuivre et le L27 et l'AS5000 ne contenant pas de métaux. La Figure III-1 présente les isothermes d'adsorption obtenues pour ces CA commerciaux et les caractéristiques poreuses sont rapportées dans le Tableau III-1.

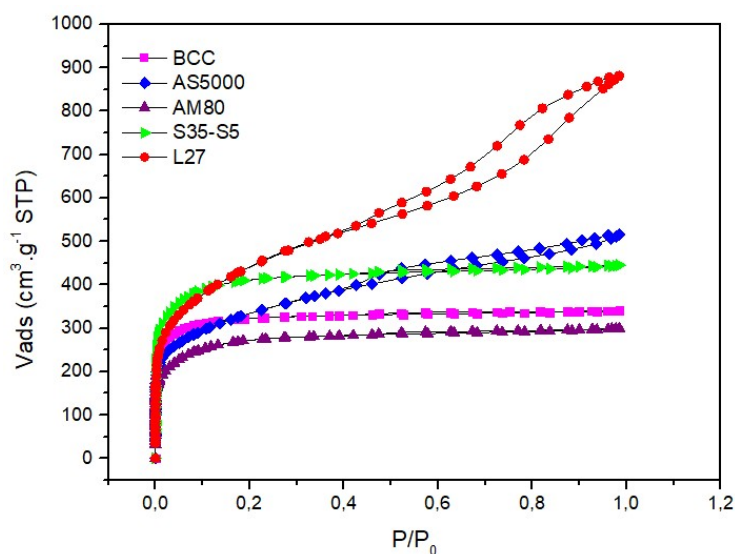


Figure III-1 : Isothermes à l'azote à 77 K des carbones activés commerciaux fournis par Jacobi Carbons.

La Figure III-1 montre que les isothermes des CA L27 et AS5000 présentent une boucle d'hystérésis caractéristique de la présence de mésopores contrairement aux trois autres matériaux adsorbants (BCC, AM80 et S35-S5) qui sont uniquement microporeux. En termes de microporosité, les matériaux L27 et S35-S5 semblent être les CA les plus développés. Ces résultats sont confirmés par les données rassemblés dans le Tableau III-1.

Tableau III-1 : Propriétés poreuses des carbones activés commerciaux étudiés (N₂, 77 K)

Type de CA	L ₀ (nm)	W ₀ (cm ³ .g ⁻¹)	S _{ext} (m ² .g ⁻¹)	S _{micro} (m ² .g ⁻¹)	S _{total} (m ² .g ⁻¹)	% micro.	% més.
S35-S5	1,27	0,56	49	882	931	94,7	5,3
BCC	1,08	0,46	27	852	879	96,9	3,1
AM80	1,55	0,35	45	452	497	90,9	9,1
L27	2,71	0,54	657	399	1056	37,8	62,2
AS5000	1,62	0,44	275	543	818	66,4	33,6

Le L27 a une porosité développée avec un domaine mésoporeux important représentant 62 % de sa texture. Il présente une surface externe importante de 657 m².g⁻¹ et une surface microporeuse de 399 m².g⁻¹ vraisemblablement surestimée du fait de la valeur de sa largeur moyenne de micropores à la limite de la mésoporosité (2,71 nm). Le CA AS5000 présente une proportion de microporosité plus importante que le L27 de l'ordre de 66,4%. Il a une surface externe de 275 m².g⁻¹ et une surface microporeuse de 543 m².g⁻¹ avec un L₀ de 1,62 nm. Les trois autres CA présentent un domaine de microporosité supérieur à 90%. Leurs surfaces microporeuses sont élevées, 452 m².g⁻¹, 852 m².g⁻¹ et 882 m².g⁻¹ respectivement pour l'AM80, le BCC et le S35-S5 et leurs surfaces externes ont des valeurs inférieures à 50 m².g⁻¹. Le CA AM80 présente le volume microporeux spécifique le plus faible (0,35 cm³.g⁻¹) contrairement aux autres carbones activés qui ont des W₀ compris entre 0,44 et 0,56 cm³.g⁻¹.

La distribution des tailles des pores obtenue à l'aide de la méthode DFT (logiciel Micromeritics) est présentée dans la Figure III-2.

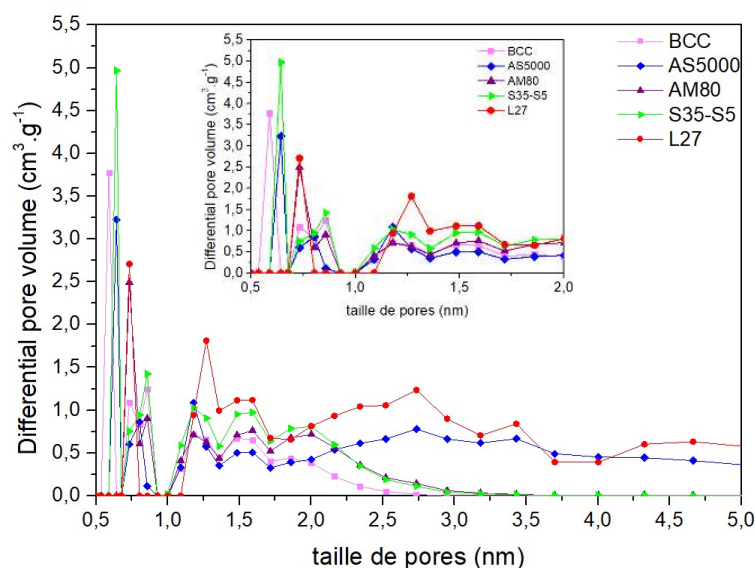


Figure III-2 : Distribution de la taille de pores par la méthode DFT des carbones actifs commerciaux.

Ces distributions en taille des pores par la méthode DFT montrent que les CA BCC, S35-S5 et AM80 sont très microporeux et ne présentent pas de pics après 2,5 nm. En revanche, le L27 et l'AS5000 présentent à la fois des micropores étroits mais également une proportion de mésopores importante. Les résultats des propriétés texturales montrent que les CA ont des propriétés différentes. Cela va permettre d'étudier l'impact de la microporosité et de la mésoporosité lors de l'adsorption de la molécule 2,4-D, lors du greffage de fer et lors du couplage PNT/CA.

❖ Impact du greffage du fer sur les propriétés texturales des CA

Afin d'étudier l'impact de la présence du fer à la surface du CA dans des traitements par le procédé couplé PNT/CA, du fer a été greffé sur les surfaces des CA L27 et AS5000 suivant le protocole de greffage détaillé dans le chapitre II. Des isothermes d'adsorption d'azote à 77K sont réalisées sur ces carbones greffés et sont comparées à celle du CA brut afin de voir l'impact du greffage sur les propriétés texturales du matériau adsorbant (Figure III-3 et Tableau III-2).

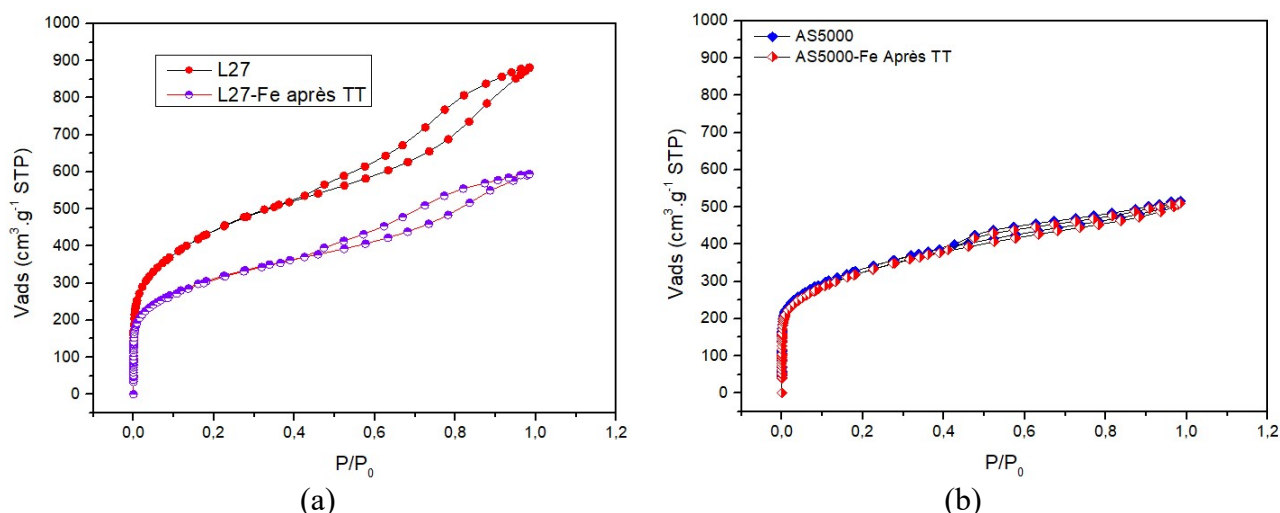


Figure III-3 : Isothermes à l'azote à 77 K des carbones actifs avant et après greffage pour le a) L27 et le b) AS5000.

Tableau III-2 : Propriétés poreuses des carbones actifs L27 et AS5000 bruts et après le traitement thermique de l'étape du greffage (N₂, 77 K).

Type de CA	L_0 (nm)	W_0 (cm ³ .g ⁻¹)	S_{ext} (m ² .g ⁻¹)	S_{micro} (m ² .g ⁻¹)	S_{total} (m ² .g ⁻¹)	micro. (%)	méso. (%)
L27	2,71	0,54	657	399	1056	37,8	62,2
L27-Fe après TT	1,86	0,39	546	419	965	43,4	56,6
AS500	1,62	0,44	275	543	818	66,4	33,6
AS5000-Fe Après TT	1,73	0,42	309	486	795	61,1	38,9

La Figure III-3 montre que la quantité d'azote adsorbée est plus importante pour le CA L27 brut et il présente une hystérésis plus importante que le L27 greffé de fer (L27-Fe). En revanche, pour le matériau AS5000, les isothermes de l'AS5000 brut et de l'AS5000-Fe sont superposées. Le volume microporeux spécifique (W_0), la largeur moyenne des micropores (L_0), la surface externe spécifique du L27 ont diminué après le greffage du fer à la surface du matériau. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait qu'après imprégnation de la solution de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, une bonne partie des pores est occupée par le fer même si après le traitement thermique à 800 °C, les molécules d'eau, le soufre et des éventuelles impuretés sont dégradées thermiquement. Après traitement thermique, certains pores sont occupés par le fer et des oxydes de fer ce qui impacte les propriétés poreuses du L27-Fe par rapport au L27 brut. La surface totale du L27 a ainsi diminué après greffage de 8,6%, son volume microporeux spécifique de 27,8%, et sa surface externe spécifique de 16,9%. Il est important de noter qu'après le traitement

thermique, la valeur de la largeur moyenne de micropores diminue de 31,4% ce qui fait augmenter la surface microporeuse malgré une diminution du volume microporeux. Les deux types de porosité (micro- et mésoporosité) du L27 sont impactées après le greffage du fer. La microporosité a augmenté et la mésoporosité a diminué après greffage du fer. Quant au matériau AS5000, il subit une légère diminution (2,8%) de sa surface totale spécifique, de son volume microporeux spécifique (4,5%) et de sa surface microporeuse (8 %) après greffage. A noter que la diminution de la surface microporeuse spécifique est liée à l'augmentation de la largeur moyenne des micropores après greffage (équation 108, paragraphe I.4.1.2.1, chapitre I). En revanche, il y a une augmentation de la surface externe spécifique de 2,4%. La porosité de l'AS5000 est moins impactée par le greffage que celle du CA L27. Les résultats de cette partie montrent que l'impact du greffage du fer sur la porosité des CA est différent en fonction de la porosité du matériau brut : le L27 présentant une porosité plus large et une mésoporosité plus importante que l'AS5000, le fer peut mieux pénétrer dans la matrice poreuse ce qui impacte après greffage les deux types de porosité. En outre, le L27 a une chimie de surface contenant plus de groupements oxygénés de surface que l'AS5000 facilitant vraisemblablement la fixation du fer à la surface du matériau.

La Figure III-4 présente les résultats de la distribution de la taille des pores des carbones activés L27 et AS5000 avant et après greffage de fer.

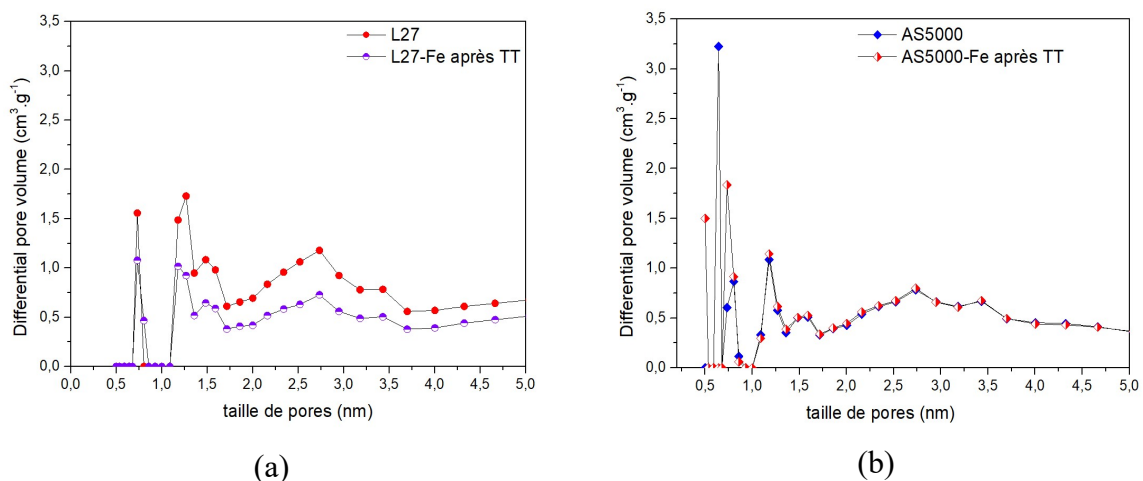


Figure III-4 : Distribution en taille de pores par la méthode DFT des carbones activés
a) L27 et b) AS5000 avant et après greffage.

Le L27 après greffage du fer présente une distribution de taille des micropores et des mésopores plus faible en termes d'intensité que le L27 brut. En revanche, les CA AS5000 brut et greffé avec du fer après traitement thermique présentent des pics différents en

microporosité mais avec des intensités équivalentes et une superposition des courbes dans le domaine mésoporeux. Dans le cas du L27, le fer semble être rentré dans certains types de micropores et de mésopores et dans le cas de l'AS5000 le fer n'a impacté que le domaine microporeux.

III.1.2- Analyses des carbones activés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

❖ Protocole

L'analyse par spectroscopie infrarouge permet d'estimer qualitativement les groupements fonctionnels de surface des carbones activés. En fonction des matériaux carbonés, il est préférable d'effectuer l'analyse en mode réflexion afin d'augmenter la sensibilité de la caractérisation. La préparation des pastilles KBr consiste à mélanger une masse de 0,2 g de bromure de potassium (KBr) avec 0,002 g de carbone activé à analyser. Le mélange carbone activé-KBr est broyé finement puis comprimé sous une pression de 10 bar afin de former une pastille homogène et compacte. Une pastille équivalente uniquement constituée de KBr est aussi nécessaire afin d'effectuer, préalablement avant toute analyse de CA, un blanc.

❖ Les carbones activés commerciaux

La Figure III-5 présente les spectres IRTF des cinq carbones activés commerciaux utilisés dans la cadre de cette étude. L'analyse des spectres IRTF obtenus a permis de mettre en évidence des pics avec leurs nombres d'ondes correspondant rassemblés dans le Tableau III-3. Cela permet d'attribuer des bandes spectrales d'absorption en nombre d'ondes aux fonctions chimiques de surface des carbones activés et de les comparer à celles obtenues dans la littérature (Cagnon, 2002; Puziy *et al.*, 2002; García-Araya *et al.*, 2003).

Tableau III-3 : Nombres d'ondes caractéristiques groupements oxygénés des CA.

Nombres d'ondes (cm ⁻¹)	Groupements oxygénés caractéristiques
1000-1250	Liaison C-O (phénol, éther aromatique)
1500-1600	Liaison C=C (aromatiques)
1710-1750	Liaison C=O (acide carboxylique, anhydride et lactone)
3200-3600	Liaison O-H (alcool et l'eau)

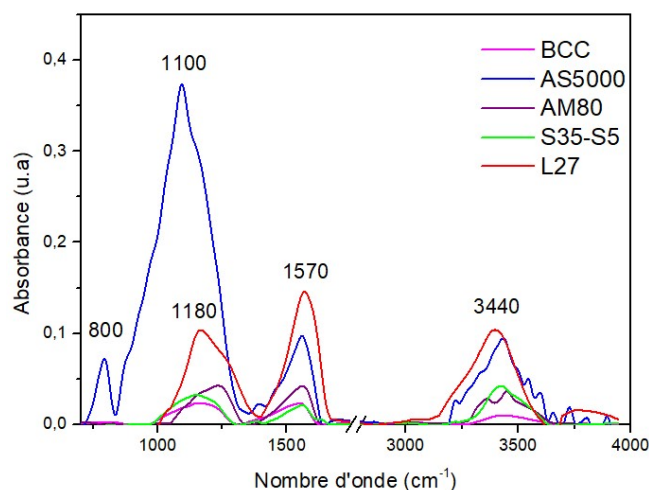


Figure III-5: Spectres IRTF des cinq carbones actifs commerciaux étudiés (BCC, AS5000, AM80, S35-S5 et L27).

Les spectres IRTF de la Figure III-5 présentent trois régions d'absorption importantes dans les domaines de nombres d'ondes compris entre 1000 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} , entre 1300 et 1750 cm^{-1} et entre 3000 cm^{-1} et 3700 cm^{-1} . Les carbones actifs L27 et AS5000 présentent des pics plus intenses en termes d'intensité par rapport aux trois autres carbones actifs (AM80, S35-S5 et BCC) ce qui met en évidence des surfaces comprenant beaucoup de groupements oxygénés de surface. Ainsi, la bande d'absorption située entre 1000 et 1200 cm^{-1} est le domaine caractéristique des liaisons (C-O) pouvant correspondre à des alcools (C-O-), des phénols et des éthers aromatiques ($=\text{C}-\text{O}-$). La bande d'absorption à 1570 cm^{-1} est attribuée à l'élongation des aromatiques ($>\text{C}=\text{C}<$). Enfin, la bande d'absorption située entre 3000 à 3700 cm^{-1} est attribuée à l'élongation du O-H intermoléculaire et la vibration du phénol et des alcools. Ces groupements fonctionnels de surface peuvent avoir un rôle important dans le greffage de métaux, ces derniers vont venir se fixer sur ce type de groupements afin de former des complexes métalliques. En outre, ils peuvent être des sites d'adsorption spécifiques à certaines molécules, ils peuvent aussi donner un caractère hydrophile aux CA et permettre au contact d'oxydants d'augmenter la génération de radicaux hydroxyles au sein des POA (Santiago et al., 2005; Dehouli et al., 2010; de Oliveira et al., 2011).

❖ Spectres IRTF des CA greffés de fer

Le greffage de fer sur un CA brut peut avoir des incidences sur la chimie de surface du matériau carboné. L'analyse IRTF peut permettre, par comparaison, d'étudier de manière

qualitative la modification de l'état de surface des matériaux. La Figure III-6 représente les spectres IRTF du L27 et du L27-Fe.

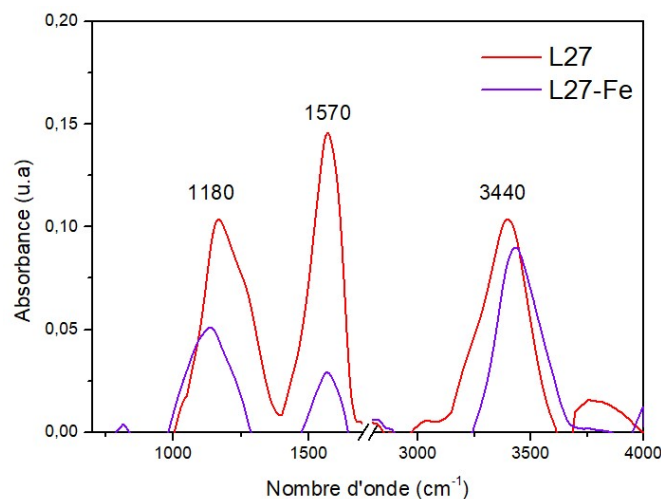


Figure III-6 : IRTF de L27 brut et après greffage L27-Fe.

Les résultats montrent qu'après le greffage du fer sur le L27, le spectre présente des bandes d'absorption pour des nombres d'ondes identiques (correspondants aux groupes fonctionnels identifiés précédemment) avec toutefois des intensités d'absorption plus faibles que pour le L27 brut. Ce résultat montre que le fer s'est en partie greffé sur les groupements oxygénés de surface. En outre, il est à noter que lors du traitement thermique (avec une température finale de 800°C) qui permet de fixer le fer à la surface du matériau, il y a une perte de masse de 27 % par rapport à la masse initiale. Cette perte de masse est due à la décomposition des composés de la solution de greffage (dans le cadre de cette étude les groupements sulfates de la solution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). La perte de masse est également due à une perte des groupes oxygénés du carbone activé comme cela a été observé dans d'autres études (de la Puente *et al.*, 1997; Figueiredo *et al.*, 1999). Entre 150 et 400 °C, cela correspond à la perte d'eau et au domaine de décomposition thermique des groupements carboxyliques. A des températures comprises entre 400 et 700 °C, des groupements de surface comme les lactones, phénols et anhydrides peuvent être décomposés. Au-delà de 700°C, les quinones, les éthers et les carbonyles sont décomposés (Cagnon *et al.*, 2005). D'après les spectres IRTF obtenus, les groupements oxygénés les plus sensibles au traitement thermique sont les groupes attribués au pics situés à 1180 cm^{-1} et à 1570 cm^{-1} qui sont caractéristiques des fonctions CO et des aromatiques, respectivement.

III.1.3- Analyses des carbones activés par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)

❖ Protocole

Afin de quantifier et d'identifier certaines liaisons chimiques et notamment celles du fer avec le carbone (lors du greffage, avant et après traitement thermique), l'analyse par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) a été réalisée en utilisant un système Thermofischer Escalab Xi fonctionnant, sous 10^{-10} mbars, en mode d'énergie de passage continu à 200 eV, avec une taille de spot de 650 μm . Une source de rayons X non monochromatique produisant des photons Al K α ou Ag L α avec des énergies de 1486,6 eV ou 3000 eV est installée dans le spectromètre. Les échantillons ont été exposés à des photons rayons X monochromatiques Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV). Les échantillons de CA ont été réduits en poudres fines et montés sur le porte échantillon métallique au moyen d'un scotch ruban adhésif double face non conducteur. La calibration a été effectuée sur la position du carbone C1s à 284,5 eV.

❖ Exploitation des spectres XPS

Les résultats des analyses XPS ont permis d'identifier et de quantifier certaines liaisons de la chimie de surface des CA utilisés. La composition chimique de surface, exprimée en pourcentage atomique (Tableau III-4), est obtenue à partir de la valeur moyenne de tous les points cartographiés de l'échantillon (35 points). Les incertitudes ont été calculées en utilisant les valeurs d'écart type entre tous les points mesurés. Pour obtenir ces informations, les spectres XPS de chaque carbone activé sont exploités comme expliqué dans le chapitre 2. A titre d'exemple, la Figure III-7 présente le spectre XPS du carbone activé L27 brut. Ce spectre est choisi pour détailler les différentes étapes de l'exploitation des spectres XPS. Les spectres obtenus s'étalent dans un domaine d'énergie de liaison de 0 eV à 1300 eV. Deux domaines d'énergie sont très intéressants sur le spectre XPS du L27 : ceux qui correspondent aux pics centrés sur le carbone C1s et ceux centrés sur l'oxygène O1s. Le pic du carbone C1s se situe à 285 eV et le pic d'oxygène O1s est centré à 532 eV.

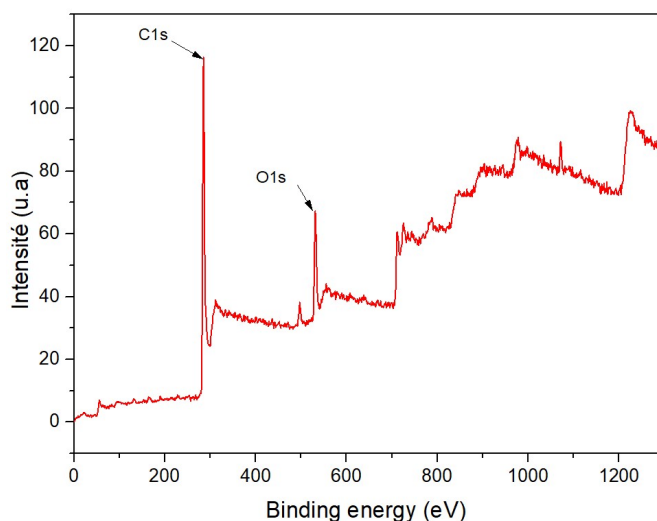


Figure III-7 : Spectre XPS du carbone activé L27.

L'exploitation des spectres XPS se fait en décomposant chaque pic du spectre en plusieurs pics correspondant à des fonctions chimiques de surface (Figure III-8). La déconvolution du pic de l'oxygène O1s a donné plusieurs pics gaussiens attribués à différents groupes fonctionnels de surface telles que les fonctions O-C=O (528,7 eV), C=O (531,36-532,65 eV), C-OH (532,5-535 eV) et C-O-C (535-535,5 eV). La déconvolution des pics C1s a donné des pics assignés à C-C (284,6 eV), C-O (285,3-285,91 eV), C=O (286,25-286,91 eV), O-C=O (287,25-287,76 eV) et aux transitions $\pi - \pi^*$ (288,58-291,54 eV). Plusieurs auteurs ont étudié les différentes énergies de liaison susceptibles d'être présentes sur des spectres XPS de CA brut et de CA oxydés. Les spectres XPS des CA analysés dans cette étude sont similaires à ceux obtenus dans la littérature (Proctor et Sherwood, 1983; Cagnon *et al.*, 2003; Houssaini *et al.*, 2007).

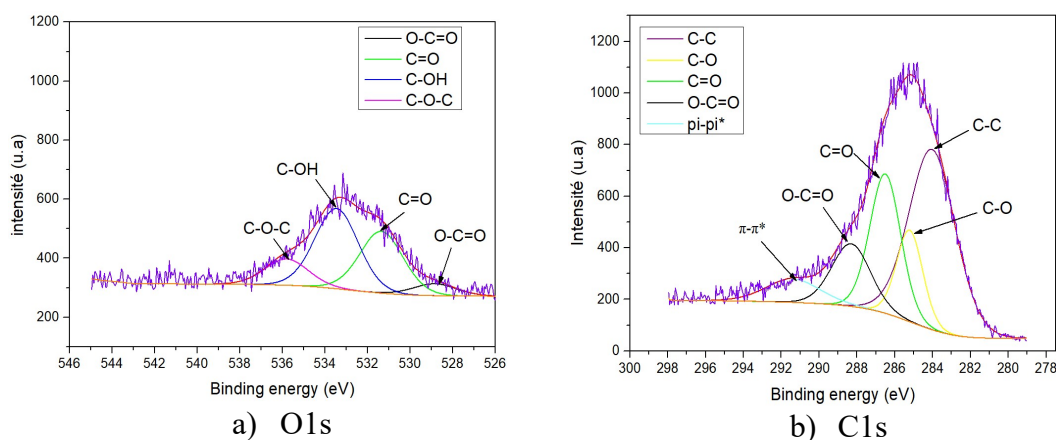


Figure III-8: Déconvolution à partir du spectre XPS haute résolution du L27 brut pour les pics a) O1s et b) C1s.

Par l'analyse XPS, il est également possible d'identifier des éléments métalliques. Ainsi, pour les carbones activés contenant du cuivre ou du fer, les pics caractéristiques dus à ces éléments ont été exploités afin de déterminer leurs concentrations sur les carbones activés correspondants étudiés. Les pics caractéristiques des espèces en fer se situent à une énergie entre 707 eV et 735 eV et les pics des espèces en cuivre sont à une énergie de liaison entre 930 eV et 960 eV comme décrit dans la littérature (Ghods *et al.*, 2011; Fu *et al.*, 2002). Les déconvolutions de ces pics sont présentées sur la Figure III-9.

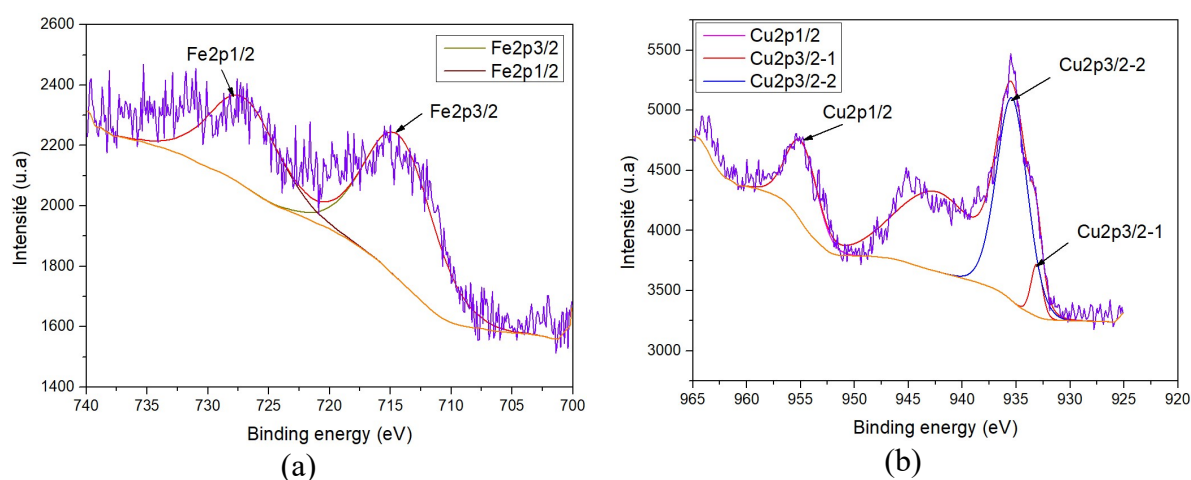


Figure III- 9 : Déconvolution des spectres haute résolution du pic a) du fer du CA L27-Fe et b) du cuivre du CA AM80 par XPS.

❖ Les carbones activés commerciaux

Les résultats des analyses XPS des carbones activés commerciaux sont rassemblés dans le Tableau III-4. La composition atomique est différente d'un matériau à un autre. Plusieurs groupements oxygénés sont mis en évidence avec les liaisons du type C=O, C-O, O-C=O, C-OH et C-O-C. Les fonctions C=O caractérisent les groupes carbonyles (cétones et aldéhydes), anhydrides et lactones. La fonction C-O caractérise la présence des phénols et des acides anhydriques. Les fonctions O-C=O caractérise la présence des acides carboxyliques. Les fonctions C-OH sont caractéristiques des alcools. Enfin, les fonctions C-O-C mettent en évidence la présence des éthers oxydes et/ou des furanes.

Tableau III-4 : Compositions atomiques des cinq carbones activés commerciaux.

Type de liaison	Concentration atomique (%)				
	BCC	AS5000	AM80	S35-S5	L27
C-C	19,11	9,58	20,67	16,67	32,84
C-O	16,64	34,53	15,17	35,65	11,60
C=O	3,53	17,14	7,13	5,21	16,95
O-C=O	2,82	5,73	5,13	4,00	8,25
π - π^*	2,64	3,58	6,60	9,91	4,75
O-C=O	11,23	5,22	8,44	6,30	3,42
C=O	6,19	12,20	8,43	3,23	9,38
C-OH	18,58	8,61	6,95	7,65	8,50
C-O-C	1,61	1,96	7,26	0,79	2,61
Cu (2p,3p et 3s)	10,86		6,93		
Ag 3p	2			0,59	
In 4p	4,62				
Cl (2p1,2p3)			6,93		
Mg 2s	...			7,85	
Cd 3p	...			2,19	

Les analyses XPS confirment globalement les résultats obtenus avec les analyses par IRTF qui ont montré la présence de groupements oxygénés de surface sur les CA utilisés dans cette étude. L'analyse XPS a permis également de montrer la présence d'autres groupements qui n'ont pas été observés avec l'analyse IRTF comme les liaisons C=O ainsi que la présence de métaux. Ces fonctions et les différentes compositions des CA peuvent influencer sur leur comportement propre en adsorption sur les molécules polluantes étudiées, et également dans le couplage notamment leur capacité à générer des radicaux hydroxyles.

Le L27 est un CA qui possède majoritairement des groupes C=O, des groupes C-O et O-C=O qui présentent respectivement 26,33 %, 11,60 % et 11,67 % des liaisons atomiques du carbone. Le AS5000 possède également une quantité importante de fonctions C-O (34,5 %), de fonctions C=O (29 %) et O-C=O (10,95 %). Le L27 et l'AS5000 bruts ne contiennent pas de métaux contrairement aux autres CA. Ainsi, le BCC est un CA qui contient du cuivre (10,86 %) et il possède des groupes C-OH (18,58 %), des groupes C-O (16,64 %) et O-C=O (14,05 %). Les analyses XPS confirment la présence

du cuivre (6,93 %) dans le AM80. Ce carbone possède également des fonctions C=O, des groupements C-O et O-C=O qui représentent respectivement 15,57 %, 15,17 % et 13,57 % des liaisons atomiques du carbone. Les analyses XPS montrent que le CA S35-S5 contient peu d'atomes d'argent (0,59 %) mais il possède des groupements oxygénés tels que les C-O (35,65 %), des fonctions O-C=O (10,30 %) et des groupements C=O (8,41 %). L'analyse XPS montre la présence d'autres métaux que ceux indiqués par le fournisseur dans certains CA (BCC, AM80 et S35-S5). Le S35-S5 contient une quantité importante de magnésium (7,85 %) et de cadmium (2,19 %). Ces métaux peuvent provenir d'une contamination lors de l'élaboration des CA. Les analyses montrent la présence d'indium (4,6 %) dans le BCC et d'un atome halogéné, le chlore (6,93 %) dans le AM80.

Les cinq carbones activés commerciaux sélectionnés pour l'étude, présentent tous des liaisons oxygénées mais faisant intervenir différents groupements dont les proportions sont différentes d'un CA à l'autre. La liaison C-O est très abondante dans les cinq matériaux carbonés surtout pour le AS5000 et le S35-S5 (34,5 % et 35,63 %, respectivement). Le L27 et le CA AS5000 présentent une forte concentration de groupements C=O (26,33 % et 29,20 %, respectivement), alors que le BCC, S35-S5 et AM80 n'en contiennent que respectivement 9,54 %, 8,41 % et 15,57 %. Le BCC contient une concentration élevée de groupes C-OH (18 %) alors que les autres CA en contiennent moins de 9 %.

❖ Les carbones activés greffés de Fe

Les CA L27 et AS5000, après imprégnation du $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sans traitement thermique (TT) et après traitement thermique, sont analysés par XPS afin d'étudier l'effet du greffage du fer sur les propriétés chimiques des carbones activés et également afin d'évaluer la concentration atomique du fer greffé à la surface sur des CA. La quantité de fer introduite au début de l'imprégnation représentait 20 % de la masse totale du mélange carbone-fer. La Figure III-10 présente les spectres du L27-Fe avant et après traitement thermique à titre d'exemple et le Tableau III-5 présentent les résultats de l'analyse du L27-Fe et AS5000-Fe avant et après traitement thermique.

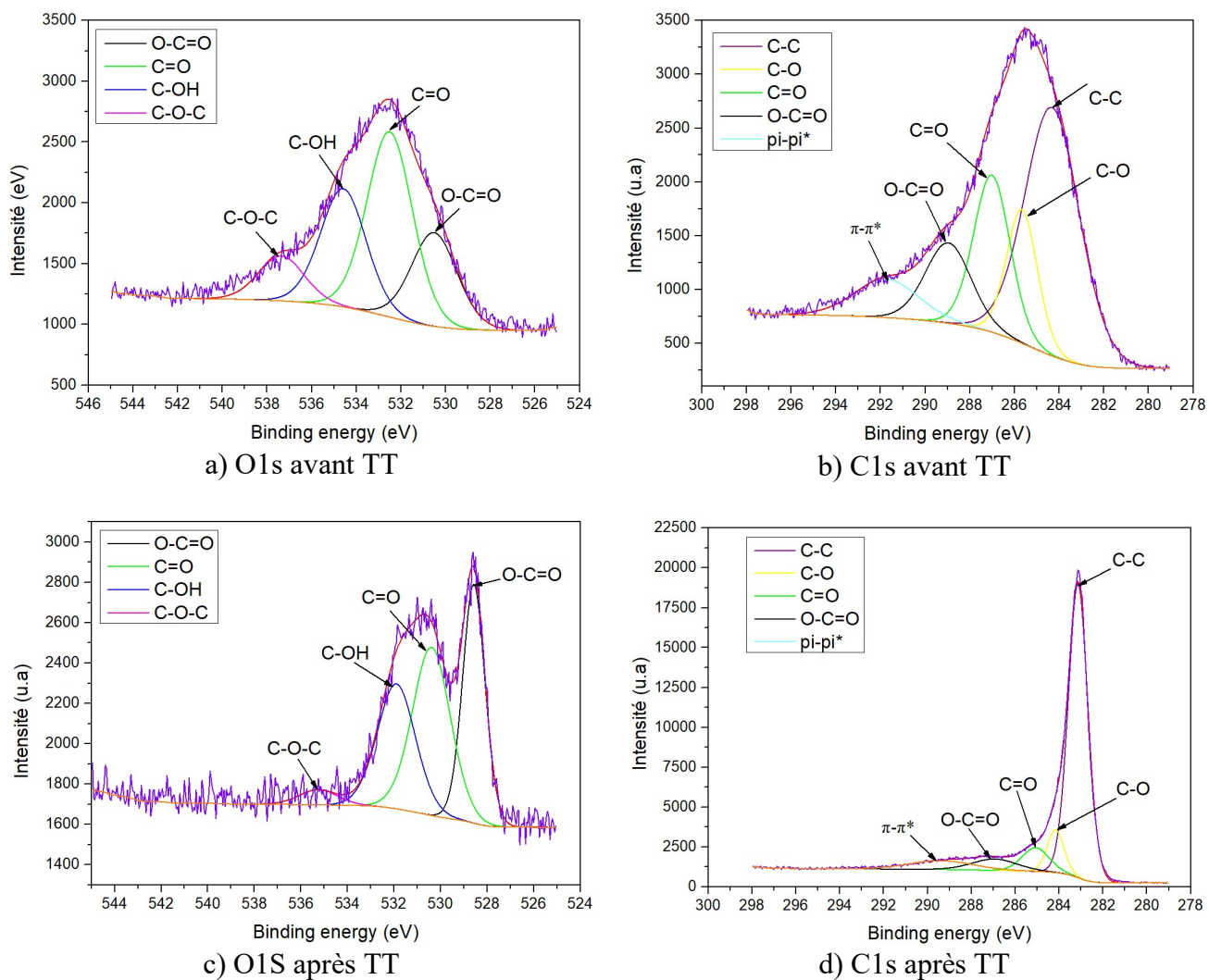


Figure III-10 : Déconvolution de pics dans les spectres XPS haute résolution du carbone activé L27-Fe et avant et après traitement thermique.

Tableau III-5 : Composition atomique du L27-Fe et AS5000-Fe avant TT et après TT.

Type de liaison	Concentration atomique (%)					
	L27	L27-Fe avant TT	L27-Fe après TT	AS5000	AS5000-Fe avant TT	AS5000-Fe après TT
C-C	32,84	22,60	56,23	9,58	12,76	32,84
C-O	11,60	6,70	6,51	34,53	0,98	6,41
C=O	16,95	9,40	6,31	17,14	4,61	3,76
O-C=O	8,25	4,93	5,08	5,73	1,10	3,09
$\pi-\pi^*$	4,75	3,21	5,55	3,58	0,70	4,58
O-C=O	3,42	7,74	6,03	5,22	13,30	20,27
C=O	9,38	18,70	6,49	12,20	31,44	11,42
C-OH	8,80	14,86	4,31	8,61	12,31	5,01
C-O-C	2,61	4,10	0,56	1,96	8,00	1,83
Fe (2p1, 2p3)	...	7,40	3,93	...	12,31	10,23
Se 3p	...	0,33	0,16	...	...	...
S 2p	...	...	...	...	2,49	0,53

Les résultats du Tableau III-5 montrent, qu'après traitement thermique, la composition atomique des CA a été modifiée.

Le L27-Fe, après traitement thermique, a perdu une quantité importante de groupements oxygénés par rapport au CA avant traitement thermique. Les concentrations atomiques des fonctions C=O ont diminué de 28 % à 12,8 % après traitement thermique. Les concentrations atomiques des fonctions C-OH ont diminué de 14,86 % (avant TT) à 4,3% (après TT). La quantité de fer a également diminué après traitement thermique en passant de 7,4 % avant traitement à 3,93 %. Le CA AS5000 a perdu également des groupements oxygénés mais moins que le L27. Les fonctions oxygénées de surface après imprégnation diminuent car elles ont vraisemblablement formé des liaisons avec le fer. Après traitement thermique, certaines fonctions chimiques sont dégradées ce qui entraîne à nouveau une diminution de la concentration atomique des liaisons oxygénées. Les concentrations atomiques des fonctions C=O du AS5000-Fe ont diminué de 36 % avant à 15,18 % après traitement thermique. Les concentrations atomiques des fonctions C-OH ont diminué de 12,31 % avant traitement thermique à 5,01 % après traitement. Ces résultats montrent que

les groupes oxygénés les plus sensibles au traitement thermique sont les fonctions C=O, C-OH et C-O-C. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par IRTF qui montrent une diminution des intensités des pics caractéristiques des alcools (C-O-), des phénols, des éthers et des aromatiques après traitement thermique.

La perte du fer entre le début de l'étape d'imprégnation (le fer représentait 20 % en masse du CA-Fe au début) et avant traitement thermique est due à l'étape de lavage qui permet d'enlever le fer qui n'est pas bien fixé et qui est susceptible d'être disséminé dans l'eau lors de leurs utilisations comme catalyseur pour le traitement des eaux. Le CA AS5000-Fe a perdu moins de fer que le L27-Fe après le traitement thermique. Le pourcentage de fer a diminué de 12,31 % avant traitement à 10,23 % après traitement alors que le L27-Fe a perdu presque la moitié du fer (du 7,40 % à 3,93 %). Le fait que le L27-Fe présente une concentration du fer faible que le AS5000-Fe est contradictoire par rapport aux isothermes d'adsorption d'azote après TT qui montrent que la porosité du L27-Fe a considérablement diminué après greffage que le AS500-Fe. La quantité faible du fer observée dans le L27-Fe par rapport au AS5000-Fe est peut-être due au fait que l'analyse XPS analyse une profondeur de 50 à 100 Angstrom et qu'il y a peut-être une partie du fer dans le cas du L27 qui n'est pas analysée car située plus profondément dans la microporosité.

Les résultats des analyses XPS montrent que les CA possèdent encore des fonctions oxygénées après greffage et traitement thermique et que le protocole de greffage a permis de greffer 3,93 % de fer sur le L27 et 10,23 % de fer sur le CA AS5000. Secula *et al.*, 2020 ont obtenus des résultats similaires sur le greffage de fer sur le L27 (Secula *et al.*, 2020).

III.1.4.-Analyses des carbones activés par MET-EDX

Des coupes de ces carbones activés L27 et AS5000 (bruts, greffés avant et après traitement thermique) ont été observées au microscope électronique à transmission (MET) pour étudier la morphologie des carbones avant et après greffage. Sur certaines zones, des analyses EDX ont également été réalisées afin de mesurer localement le pourcentage de fer dans les CA avant et après greffage.

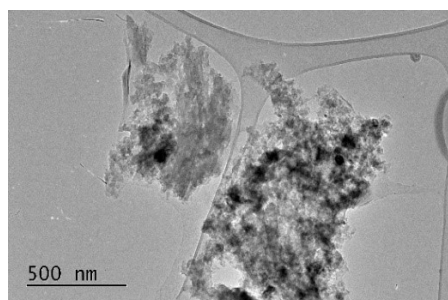
❖ Protocole

Une faible masse (quelques grains de CA) est broyée à l'aide d'un mortier. La fine poudre obtenue est mélangée avec de l'éthanol ultra pur. Le mélange (poudre de CA+ éthanol) est introduit dans un tube qui est passé aux ultrasons afin de bien homogénéiser l'ensemble. Une goutte de la suspension est appliquée sur une grille servant de support de l'échantillon. La grille est séchée à la température ambiante. Après quelques heures d'attente, permettant l'évaporation de l'éthanol, la grille est récupérée et analysée par MET-EDX.

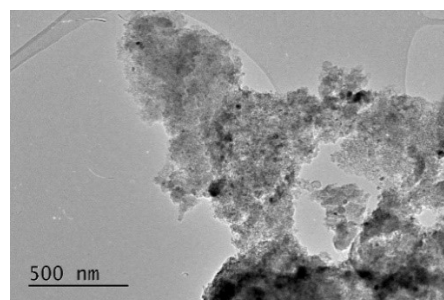
❖ Résultats

Les Figure III-11 (a) et (b) présentent les images MET des deux carbones activés bruts (L27 et AS5000) avant le greffage du fer. Ces images montrent une morphologie classique hétérogène d'un carbone activé avec des zones denses significatives de la présence de carbone et des zones moins denses dues à une porosité importante.

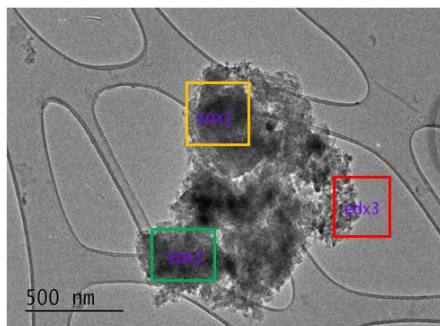
Les images des carbones activés après greffage du fer avant le traitement thermique (Figure III-11 c et d), montrent que les CA présente une morphologie similaire à celle des CA bruts malgré le greffage de la molécule précurseur de fer ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). En revanche, les analyses EDX montrent la présence du fer dans les CA après greffage contrairement aux CA bruts. Certaines zones de la surface des CA ont été analysées par EDX (Energy Dispersive X-ray analysis) afin de déterminer le pourcentage du fer (Tableau III-6).



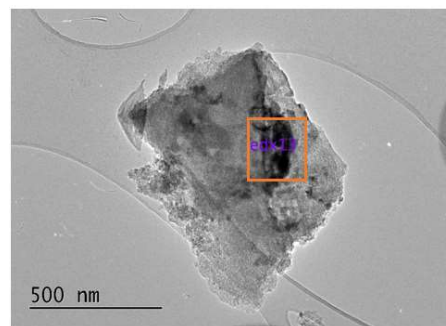
L27 brut (a)



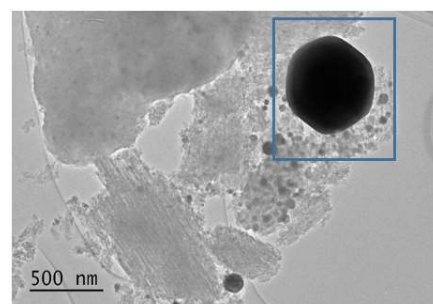
AS500 brut (b)



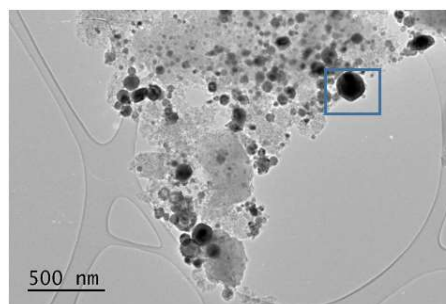
L27-Fe avant TT(c)



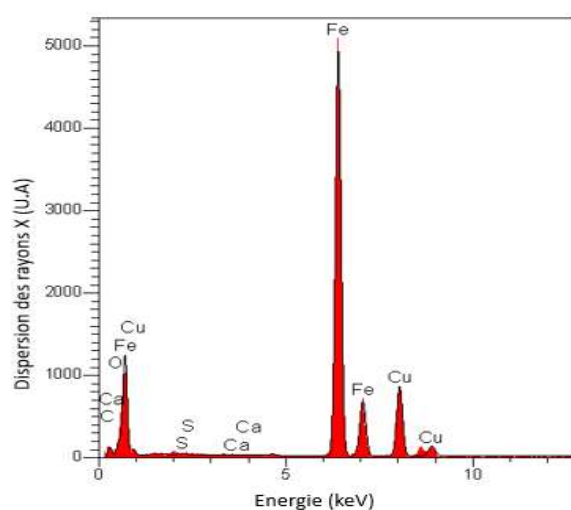
AS5000-Fe avant TT(d)



L27-Fe après TT(e)



AS5000 après TT(f)



(g)

Figure III-11 : Images MET des carbones actifs L27, AS5000 : a) et b) bruts, c) et d) greffés avant TT, e) et f) greffés après TT et g) exemple d'un spectre EDX du L27-Fe avant TT.

Tableau III-6 : Analyses EDX des zones encadrées avant traitement thermique.

Zone	Soufre (%)	Fer (%)	Calcium (%)
EDX1	44	47	...
EDX2	55	10	35
EDX3	13	85	...
EDX13	35	40	20

La zone encadrée jaune (EDX1) a été analysée. Les valeurs obtenues par EDX indiquent qu'il y a 44 % de soufre et 47 % de fer sur cette zone. Les analyses de la zone encadrée verte (EDX2) permettent de mesurer 55 % de soufre, 35% de calcium et 10 % fer. Enfin, la zone encadrée en rouge (EDX3) contient 85 % de fer et 13 % de soufre. Cela met en avant une certaine hétérogénéité de la composition chimique de la surface du matériau après greffage. La même hétérogénéité est observée chez l'AS5000. La zone encadrée orange (EDX13) du AS5000-Fe est composée de 40 % de fer, 35 % de soufre et 20 % de calcium.

La présence du soufre s'explique par le fait que la molécule de greffage contient du soufre. La présence de calcium peut être due à une contamination par l'eau distillée lors de l'étape intermédiaire de lavage après greffage du fer sur le CA. Les analyses EDX des échantillons greffés avant traitement thermique montrent bien la présence de molécules $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ qui ont bien été imprégnées à la surface des CA de manière aléatoire.

Une analyse des carbones greffés du fer après traitement thermique a également été réalisée afin d'observer l'effet du traitement thermique après le greffage du fer sur la surface des CA. Les images e) et f) de la Figure III-11 des CA après traitement thermique montrent des zones très foncées qui représentent des dépôts plus grossiers de particules. Ces dernières sont réparties de façon hétérogène à la surface des CA. Une analyse par EDX est réalisée sur les zones encadrées en bleu et les résultats indiquent une valeur de 99 % de fer. Cela confirme que le traitement thermique permet à la fois de fixer le fer et d'éliminer les sulfates et les impuretés. Cette hétérogénéité des particules à la surface a également été observée par Benhamed lors d'une analyses par MET des catalyseurs à base du fer supportés par carbone activé traités thermiquement (Benhamed, 2015). Les images MET après traitement thermique confirment les résultats obtenus en XPS qui confirment la présence de fer sur les CA.

III.1.5.- Analyses des carbones activés par analyse thermogravimétrique (ATG)

Afin de comprendre le comportement thermique des matériaux L27 brut, L27-Fe avant et après traitement thermique et le processus de la décomposition de l'agent de fonctionnalisation du fer ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), des analyses thermogravimétriques ont été réalisées. Le traitement thermique du CA L27 brut sert de blanc et est comparé aux deux autres traitements thermiques afin de bien comprendre les phénomènes. L'analyse du CA L27-Fe avant traitement thermique permet de comprendre ce qui se passe lors de cette étape post fonctionnalisation. Enfin, l'analyse ATG du L27-Fe ayant déjà subi le traitement thermique permet de vérifier si tous les sulfates ont bien été décomposés.

❖ Protocole (chapitre II)

Les analyses ont été effectuées selon le protocole décrit dans le chapitre 2. Le carbone activé est placé dans un creuset du passeur d'échantillons et il subit un traitement thermique de la température ambiante à une température finale de 800°C , à une vitesse de montée en température de $20^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ sous atmosphère inerte (argon). L'échantillon reste à 800°C pendant 1 heure puis cette étape est suivie d'un refroidissement. La dérivée (DTG) peut être tracée à partir des données de perte de masse. Cette analyse permet de déterminer la température de décomposition d'une molécule ou d'identifier une molécule en connaissant sa température de décomposition.

❖ Résultats

Les Figure III-12 (a) et (b) présentent respectivement la perte de masse et la dérivée de la perte de masse par rapport à la variation de température en fonction de la température pour les carbones activés L27 brut, L27-Fe avant et après traitement thermique.

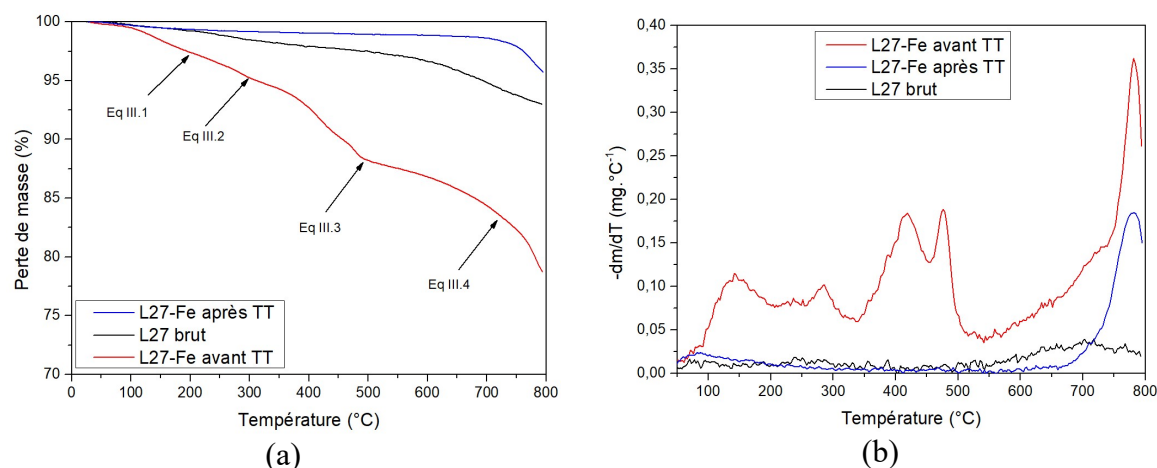


Figure III-12 : a) perte de masse et b) dérivée de la perte de masse de L27 brut, après greffage avant TT et après TT.

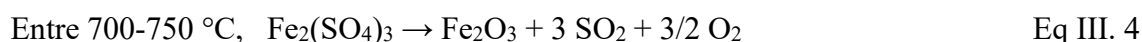
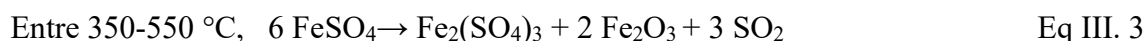
Les Figures III-12 a) et b) montrent que le L27 brut a un faible pourcentage de perte de masse (7 %) et que cette perte de masse se déroule entre 600°C et 800°C. Cette perte est due au départ de certains groupements oxygénés de surface (généralement les groupements C-O) (Cagnon *et al.*, 2005). En revanche, le L27-Fe avant traitement thermique a une perte de masse de 21 % avec 5 pics de dégradation. En effet, la courbe de DTG de L27-Fe avant traitement thermique permet d'identifier et de suivre le processus de décomposition du $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Dans la littérature (Bristoti *et al.*, 1975; Masset, Poinso, et Poignet, 2006), le pic à 150 °C correspond à la perte des six premières molécules d'eau pour mener à la formation de FeSO_4 monohydrate (Eq III. 1).



La perte de masse entre 245°C et 310 °C correspond à la décomposition de la molécule d'eau restante suivant la réaction Eq III. 2 :



Après déshydratation totale, la molécule de FeSO_4 est alors décomposée suivant deux étapes :



Le L27-Fe traité thermiquement présente un pourcentage de perte de masse (4%) plus faible que le L27 brut. La courbe DTG de ce matériau montre un pic de dégradation à 780°C (Figure II-12) mettant en évidence la fin de la décomposition du $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (Eq III.4). Le fait que la courbe DTG du L27-Fe, traité thermiquement lors du greffage du fer, ne présente pas les pics caractéristiques des autres réactions (Eq III.1, Eq III.2 et Eq III.4) prouve que l'étape de carbonisation après imprégnation permet à la fois de fixer le fer et d'éliminer les impuretés provenant de la solution du greffage et l'eau de lavage. Les mêmes phénomènes ont été observés pour la CA AS5000-Fe à partir des analyses ATG et des courbes DTG (Annexe chapitre III).

Avant d'intégrer ces carbones activés dans le procédé de couplage PNT/CA, il est important de connaître leur comportement et d'évaluer leur performance en tant qu'adsorbants lors du phénomène d'adsorption avec la molécule de 2,4 D afin de pouvoir interpréter par la suite leur rôle au sein du procédé de couplage.

III.2- Adsorption du 2,4-D par carbones activés

L'étude de l'adsorption du 2,4 D est réalisée sur les cinq carbones activés commerciaux (L27, AS5000, S35-S5, AM80 et BCC) et sur les deux CA activés greffés (L27-Fe et AS5000-Fe).

III.2.1-Cinétique d'adsorption du 2,4-D par CA

L'étude de la cinétique d'adsorption du 2,4-D permet de déterminer les capacités d'adsorption à l'équilibre, le temps à l'équilibre et les constantes cinétiques d'adsorption des carbones activés selon les conditions opératoires suivantes.

Un volume de 70 mL d'une solution de 2,4-D (concentration de 100 mg.L^{-1}), préparée dans de l'eau ultra pure, est introduit dans un flacon contenant une masse de 70 mg de CA. Le flacon est placé par la suite dans un bain thermostaté (ICC basic IB R RO 15 eco, IKA®) à 25 °C sous agitation (400 tr.min^{-1}). Les temps d'intervalles de prélèvements sont compris entre 2 minutes et 1800 minutes. Après adsorption, la solution est séparée du CA à l'aide d'une seringue et d'un filtre à seringue de 45 μm de diamètre de pores. Le filtrat est analysé par spectromètre-UV-visible afin de déterminer la concentration en 2,4-D restante dans l'eau. Les échantillons sont analysés à une longueur d'onde de 280 nm afin de déterminer la concentration en polluant après adsorption.

III.2.1.1- Cinétique d'adsorption du 2,4-D par des carbones activés commerciaux (L27, AS5000, BCC, AM80 et S35-S5)

Les courbes cinétiques d'adsorption du 2,4-D sur les carbones activés commerciaux sont présentées dans la Figure III-13. Elles sont obtenues en traçant la capacité d'adsorption q_t en fonction du temps d'adsorption t . Le temps d'équilibre et la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) sont rapportés dans le Tableau III-7.

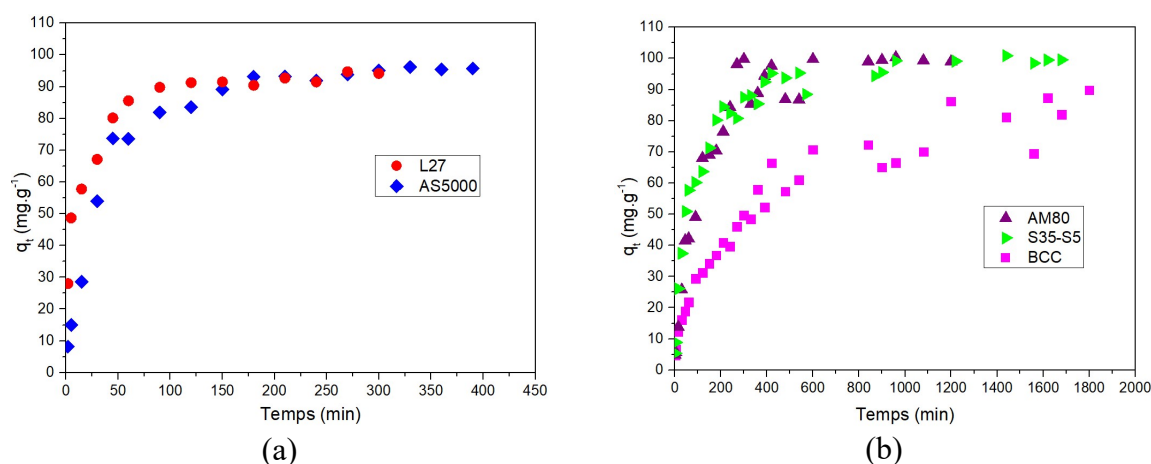


Figure III-13 : Cinétique d'adsorption du 2,4-D sur les CA commerciaux utilisés a) L27(●), AS5000 (◆), et b) BCC (■), AM80(▲) et S35-S5(▲) (25 °C, 400 tr.min⁻¹ et [2,4-D] = 100 mg.L⁻¹).

Tableau III-7 : Temps (t_e) et capacité d'adsorption (q_e) à l'équilibre pour les cinq CA étudiés.

CA	t_e (min)	q_e (mg.g ⁻¹)
L27	120	91
AS5000	180	93
BCC	1200	86
AM80	840	99
S35-S5	960	99

Les résultats présentés sur la Figure III-13 et le Tableau III-7 montrent que le temps et la capacité d'adsorption des carbones activés utilisés sont différents. La capacité d'adsorption expérimentale d'adsorption du L27 est de 91 mg.g⁻¹ pour un temps à l'équilibre de 2 h et celle de l'AS5000 est de 93 mg.g⁻¹ avec un équilibre d'adsorption de 3 h. Les CA AM80 et S35-S5 sont les plus efficaces en termes de capacité d'adsorption avec 99 mg.g⁻¹ mais avec un temps d'équilibre plus élevé que le L27 et l'AS5000.

respectivement 840 min (14 h) et 960 min (16 h). Le BCC présente la plus faible capacité d'adsorption à l'équilibre soit 86 mg.g^{-1} et le temps à l'équilibre le plus long (20 h). Ces différences peuvent être expliquées par leurs propriétés texturales qui les distinguent considérablement. Les CA L27 et AS5000 ont des surfaces externes (sous-entendu des mésopores) qui favorisent l'accès du 2,4-D au sein du système microporeux ce qui facilite la diffusion des molécules au sein de la matrice poreuse et réduit le temps d'équilibre. Le AM80 et le S35-S5 sont très microporeux (90,9 % et 94,7 % de microporosité respectivement). Les micropores étant le siège de l'adsorption, ils présentent des capacités d'adsorption plus élevées. Néanmoins, ils ont un domaine mésoporeux moins développé que ceux des L27 et AS5000. La diffusion au sein des micropores ralentit l'adsorption ce qui donne des temps d'équilibre plus importants. Le BCC est uniquement microporeux et avec une porosité moins développée que les autres matériaux, par conséquent son temps d'équilibre est beaucoup plus long que les 4 autres CA et sa capacité d'adsorption est plus faible que les autres.

Les temps à l'équilibre déterminés lors de la cinétique du 2,4-D par L27 et AS5000 sont comparables à ceux trouvés dans la littérature (Salman & Hameed, 2010; Bojić *et al.*, 2019) lors de l'adsorption du 2,4-D avec des temps d'équilibre de 3,5 h et de 2 h, respectivement.

En conclusion, pour les conditions opératoires utilisées (eau ultra pure, $T = 25^\circ\text{C}$, vitesse d'agitation = 400 tr.min^{-1}), les carbones les plus efficaces en termes de temps d'équilibre sont le L27 et le AS5000 mais si l'on considère la capacité d'adsorption, les CA les plus efficaces sont le AM80 et le S35-S5. Dans l'ensemble, le matériau le plus efficace est le L27 car il adsorbe rapidement le 2,4-D avec un temps d'équilibre sept fois plus faible que ceux de l'AM80 et du S35-S5 alors que la différence entre leurs capacités d'adsorption n'est que de 8 % en défaveur du L27.

❖ Modélisation des cinétiques d'adsorption : modèle pseudo-second ordre

La modélisation des cinétiques permet de déterminer les caractéristiques cinétiques des matériaux (la quantité adsorbée à l'équilibre et la constante de vitesse d'adsorption) avec le choix préalable du modèle qui est en adéquation avec les résultats expérimentaux. Le modèle utilisé dans le cadre de cette étude est le modèle de pseudo-second ordre qui est le modèle le plus utilisé dans la littérature. En outre, il est le modèle le plus adapté à l'adsorption des composés organiques dans les liquides et les cinétiques

longues sachant que certains CA de notre étude atteignent l'équilibre au-delà des 10 h. Les comparaisons entre les cinétiques expérimentales et leurs modélisations correspondantes pour les cinq CA sont présentées dans la Figure III-14 et les résultats numériques détaillés déduits dans le Tableau III-8.

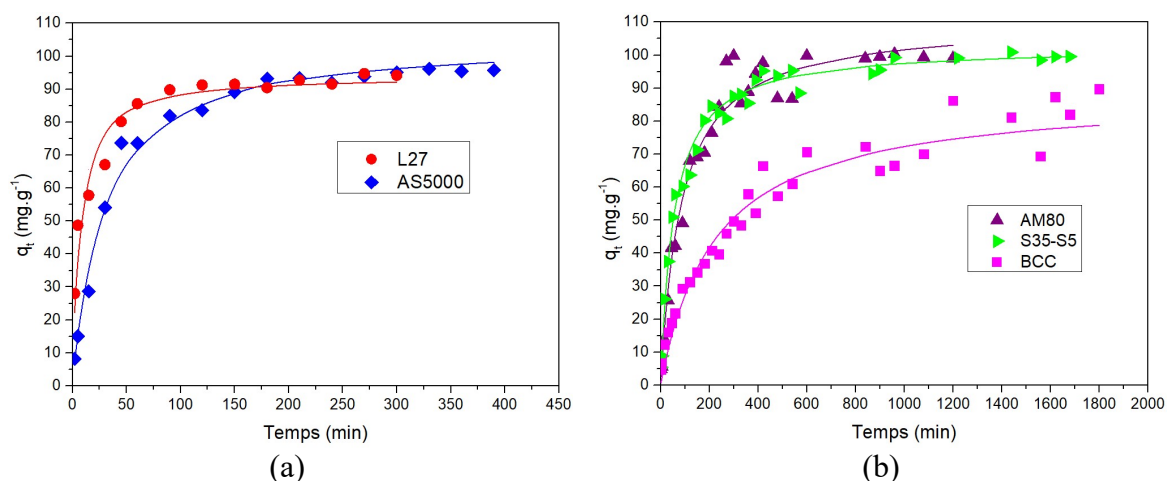


Figure III-14 : Modélisation cinétique du 2,4-D des CA commerciaux par le modèle de pseudo-second ordre.

Tableau III-8 : Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption du 2,4-D sur les 5 CA utilisés.

	Expérimental	Modèle pseudo-second ordre		
Type de CA	q_e exp (mg.g ⁻¹)	q_e calcul (mg.g ⁻¹)	k_2 (g.mg ⁻¹ . min ⁻¹)	R_2^2
L27	91	94	$1,64.10^{-3}$	0,94
AS5000	93	105	$3,45.10^{-4}$	0,98
BCC	86	88	$5,05.10^{-5}$	0,95
AM80	99	110	$1,08.10^{-4}$	0,97
S35-S5	99	102	$1,82.10^{-4}$	1

Tout d'abord, les coefficients de corrélation obtenus et les écarts relatifs entre les valeurs des capacités d'adsorption à l'équilibre déterminées par le modèle comparé aux valeurs expérimentales montrent que le modèle de pseudo-second ordre décrit parfaitement la cinétique d'adsorption du 2,4-D sur les CA étudiés. Salman *et al.* l'avaient déjà utilisé et validé dans le cadre de leur étude de l'adsorption du 2,4-D sur d'autres CA possédant des propriétés poreuses différentes de ceux utilisés dans notre étude (Salman *et al.*, 2011). D'après les résultats présentés dans le Tableau III-8, les constantes cinétiques

k_2 (g.mg⁻¹.min⁻¹) d'adsorption des carbones activés commerciaux étudiés peuvent être classées dans l'ordre suivant : L27 > AS5000 > S35-S5 > AM80 > BCC. Ce résultat confirme que des CA possédant un domaine microporeux et un domaine mésoporeux, ont des constantes de vitesse d'adsorption plus élevées et des capacités d'adsorption intéressantes.

III.2.1.2- Cinétique d'adsorption du 2,4-D par carbones activés greffés avec du fer

Pour étudier l'effet du greffage du fer sur la capacité d'adsorption des CA pour le 2,4-D, la cinétique d'adsorption du 2,4-D sur le L27-Fe et l'AS5000-Fe est étudiée. Les cinétiques d'adsorption du 2,4-D sur ces deux carbones activés greffés de fer sont représentées sur la Figure III-15. Le temps d'équilibre et les capacités d'adsorption à l'équilibre sont rassemblés dans le Tableau III-9.

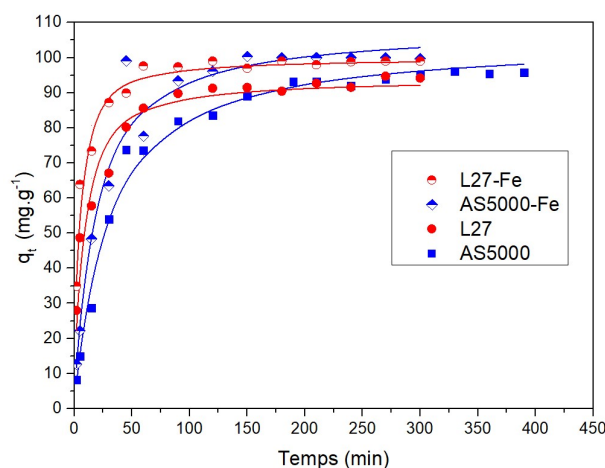


Figure III-15 : Cinétiques d'adsorption du 2,4-D sur les CA L27, L27-Fe, AS5000 et AS5000-Fe, points expérimentaux et modèle de pseudo-second ordre (25 °C, 400 tr.min⁻¹ et [2,4-D] = 100 mg.L⁻¹).

Tableau III- 9 : Temps (t_e) et capacité d'adsorption (q_e) à l'équilibre pour les CA avant et après greffage du fer (25 °C, 400 tr.min⁻¹ et [2,4-D] = 100 mg.L⁻¹).

Type de CA	t_e (min)	q_e (mg.g ⁻¹)
L27	120	91
L27-Fe	90	99
AS5000	180	93
AS5000-Fe	150	100

Les résultats présentés dans la Figure III-15 et le Tableau III-10

Tableau III- 9 montrent que le temps d'équilibre d'adsorption et les capacités d'adsorption sont différents entre les carbones activés bruts et les carbones activés greffés avec du fer. Le temps d'équilibre de l'adsorption du 2,4-D sur L27 diminue de 120 minutes à 90 minutes après le greffage et la capacité d'adsorption augmente de 91 mg.g^{-1} à 99 mg.g^{-1} (soit un écart 8 %). Pour le AS5000, la capacité d'adsorption à l'équilibre augmente de 93 mg.g^{-1} à 100 mg.g^{-1} (soit un écart de 7%) et le temps d'équilibre diminue de 180 minutes à 150 minutes après le greffage de fer. Malgré la diminution des propriétés poreuses des CA après le greffage du fer, leurs capacités d'adsorption en 2,4-D augmentent et leurs temps à l'équilibre diminuent. Cela est vraisemblablement dû au fait que le 2,4 D se fixe sur le Fe à la surface du matériau tout en rentrant dans la porosité. La présence de fer à la surface des CA permet de compenser la perte de porosité. Dans la littérature, des études ont montré que la capacité d'adsorption des CA à adsorber le glyphosate a augmenté après greffage de fer à la surface de ces matériaux (Chen *et al.*, 2019; Yu *et al.*, 2021). Leurs résultats mettent en avant l'effet magnétique du fer qui permet de réduire les répulsions entre le soluté et l'adsorbant et entraîne également une meilleure dispersion du carbone activé dans la solution ce qui améliore l'adsorption.

Le Tableau III-10 rassemble les constantes de vitesse d'adsorption et les capacités d'adsorption à l'équilibre des carbones activés bruts et greffés avec du fer calculées à partir du modèle cinétique de pseudo-second ordre. D'après ce tableau et la Figure III-15, les constantes cinétiques d'adsorption k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) des carbones activés peuvent être classées dans l'ordre suivante : $\text{L27-Fe} > \text{L27} > \text{AS5000-Fe} > \text{AS5000}$.

Tableau III-10 : Paramètres cinétiques des modèles du pseudo-second ordre des CA (L27 et AS5000) avant et après greffage.

	Expérimental	Modèle pseudo-second ordre		
Type de CA	$q_e \text{ exp}$ (mg.g^{-1})	$q_e \text{ calcul}$ (mg.g^{-1})	k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	R_2^2
L27	91	94	$1,64.10^{-3}$	0,94
L27-Fe	99	99	$2,78.10^{-3}$	0,97
AS5000	93	105	$1,45.10^{-4}$	0,98
AS5000-Fe	100	108	$3,82.10^{-4}$	0,96

Les CA L27 brut et greffé présentent les constantes de vitesse d'adsorption les plus élevées car ils possèdent un domaine mésoporeux important qui permet l'accès facilement

aux micropores. Le modèle de pseudo-second ordre modélise correctement les cinétiques d'adsorption de ces matériaux avec des valeurs de quantités adsorbées calculées proches des valeurs expérimentales.

III.2.1.3- Effet de la température sur la cinétique d'adsorption du 2,4-D par CA

La température est un paramètre important qui peut influencer sur les capacités d'adsorption des CA et sur les constantes de vitesse d'adsorption. Lors des traitements avec le PNT, la température reste constante, les solutions peuvent néanmoins chauffer légèrement ce qui peut avoir une incidence sur le matériau carboné. Les cinétiques d'adsorption présentées précédemment ont été réalisées à 25°C. Trois autres températures (15°C, 40°C et 50°C) ont été étudiées sur la cinétique d'adsorption du 2,4 D sur l'AS5000 et les résultats sont comparés à ceux obtenus à 25°C. La Figure III-16 présente la capacité d'adsorption en fonction de la durée de contact de la solution de 2,4-D avec le CA AS5000 pour quatre températures différentes.

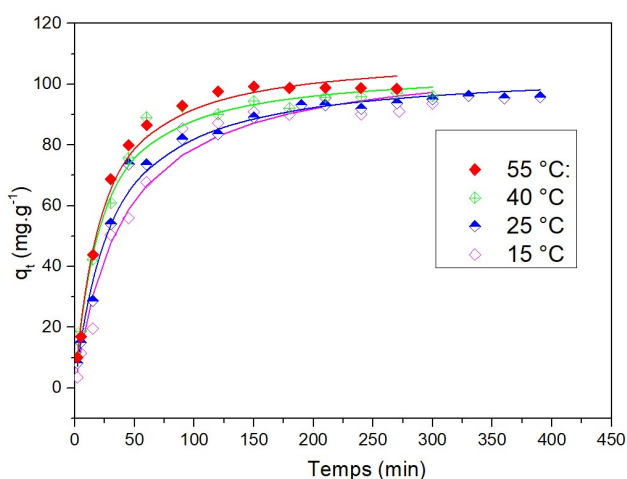


Figure III-16 : Cinétiques d'adsorption de 2,4-D sur le CA AS5000 à 15, 25, 40 et 55 °C et leurs modèles de pseudo-second ordre (400 tr.min⁻¹ et [2,4-D] = 100 mg.L⁻¹).

Tableau III-11 : Temps (t_e) et capacité d'adsorption (q_e) à l'équilibre de quatre températures pour l'adsorption du 2,4-D sur l'AS5000 (400 tr.min⁻¹ et [2,4-D] = 100 mg.L⁻¹).

Température (°C)	t_e (min)	q_e (mg.g ⁻¹)
15	180	90
25	180	93
40	150	94
55	120	97

Les résultats du Tableau III-11 et de la Figure III-16 montrent que la capacité d'adsorption à l'équilibre augmente quand la température augmente (de 7 % entre 15°C et 55°C) et que le temps à l'équilibre diminue quand la température augmente (de 60 minutes entre 15°C et 55°C). Les capacités d'adsorption à l'équilibre pour une température de 15, 25, 40 et 55 °C sont de 90, 93, 94 et 97 mg.g⁻¹ respectivement pour des temps d'équilibre de 180, 180, 150 et 120 minutes. Comme l'adsorption est une réaction exothermique, elle est généralement favorisée par les basses températures. Dans certains cas, elle peut ne pas influencer sur les capacités d'adsorption comme l'avait montré Ferreira de Oliveira *et al.* (de Oliveira *et al.*, 2012) avec les phtalates, mais dans notre cas, cette théorie n'est pas valable. En revanche, ces résultats sont en accord avec ceux obtenus dans la littérature qui montrent que la capacité d'adsorption de 2,4-D est proportionnelle à la température et que le temps à l'équilibre est inversement proportionnel à la température (Cloutier *et al.*, 1985).

D'après le Tableau III-12, les constantes cinétiques d'adsorption k_2 (g.mg⁻¹.min⁻¹) peuvent être classées dans l'ordre suivante : 55 > 40 > 25 > 15 °C.

Tableau III-12 : Paramètres cinétique du modèle pseudo-second ordre : effet de la température sur l'adsorption du 2,4-D sur l'AS5000.

	Expérimental	Modèle pseudo-second ordre		
Température (°C)	q _{e exp} (mg.g ⁻¹)	q _{e calcul} (mg.g ⁻¹)	k ₂ (g.mg ⁻¹ . min ⁻¹)	R ₂ ²
15	90	109	2,32.10 ⁻⁴	0,98
25	93	105	3,45.10 ⁻⁴	0,98
40	94	105	4,65.10 ⁻⁴	0,98
55	97	110	4,69.10 ⁻⁴	0,99

En conclusion, la capacité d'adsorption du AS5000 a augmenté légèrement en augmentant la température de la solution de 2,4-D. La loi d'Arrhénius n'est pas applicable sur ces données. Ceci montre que la température peut éventuellement impacter le comportement du CA dans le procédé du couplage PNT/CA.

III.2.1.4- Effet de la matrice d'eau sur la cinétique d'adsorption de 2,4-D par CA

L'effet de la matrice aqueuse sur la cinétique d'adsorption du 2,4-D sur CA est étudiée. La composition de l'eau peut avoir une incidence sur l'adsorption mais également sur le procédé de couplage PNT/CA. Les cinétiques d'adsorption du 2,4-D sur le L27 présentées précédemment sont réalisées avec une solution de 2,4-D préparée dans de l'eau ultra pure. Dans cette partie, l'effet de la matrice est étudié en utilisant une solution de 2,4-D préparée dans de l'eau du robinet dans les mêmes conditions opératoires que les cinétiques réalisées avec les matrices d'eau ultra pure ($[2,4-D]_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, 25°C et 400 tr.min^{-1}).

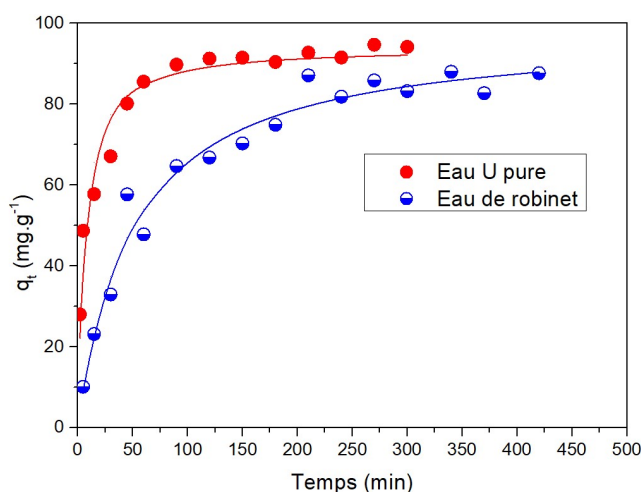


Figure III-17 : Effet de la matrice d'eau sur la cinétique d'adsorption du 2,4-D par le L27 à 25°C et leurs modèles de pseudo-second ordre (400 tr.min^{-1} et $[2,4-D] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$).

Tableau III-13: Temps (t_e) et capacité d'adsorption (q_e) à l'équilibre de l'eau de robinet et eau ultra pure de l'adsorption du 2,4-D sur le L27 (400 tr.min^{-1} et $[2,4-D] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$).

Matrice d'eau	t_e (min)	q_e (mg.g^{-1})
Eau ultra pure	120	91
Eau de robinet	210	86

Les résultats présentés sur la Figure III-17 et le Tableau III-13 montrent que la capacité d'adsorption du L27 dans l'eau du robinet est moins élevée que celle dans l'eau ultra pure, elle diminue de 5,5%. En outre, le temps à l'équilibre dans l'eau du robinet augmente de 90 minutes par rapport au temps d'équilibre dans l'eau pure. Cette différence de capacité d'adsorption et de temps à l'équilibre s'explique par le fait que dans l'eau de robinet,

d'autres composés (ioniques, charge organique...) sont présents et sont susceptibles d'être adsorbés et entrent en compétition avec la molécule 2,4 D à adsorber. Par conséquent, la capacité d'adsorption de 2,4-D est affectée par des phénomènes d'adsorption compétitive.

L'impact de l'eau du robinet est plus important sur la constante de vitesse d'adsorption. Cette dernière diminue de 87% par rapport à la valeur calculée dans l'eau ultra pure. Le Tableau III-14 présente les paramètres cinétiques du modèle pseudo second ordre et montre une vitesse d'adsorption plus élevée dans l'eau ultra pure.

Tableau III- 14 : Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre de l'effet des matrices (eau de robinet et eau ultra pure) sur l'adsorption du 2,4-D sur le L27.

	Expérimental	Modèle pseudo-second ordre		
Matrice d'eau	$q_{e \text{ exp}}$ (mg.g ⁻¹)	$q_{e \text{ calcul}}$ (mg.g ⁻¹)	k_2 (g.mg ⁻¹ . min ⁻¹)	R_2^2
Eau ultra pure	91	94	$1,64.10^{-3}$	0,94
Eau de robinet	86	89	$2,08.10^{-4}$	0,97

Les résultats de cette étude montrent que la présence d'autres composés que le polluant cible, peut diminuer la capacité d'adsorption du CA et surtout sa constante de vitesse d'adsorption.

III.2.2 Isotherme d'adsorption du 2,4-D par CA

Les isothermes d'adsorption peuvent être définies comme l'ensemble des états d'équilibre d'adsorption à des conditions opératoires données (température constante, temps d'équilibre...). Les isothermes permettent de déterminer la capacité d'adsorption maximale des CA pour un large domaine de concentrations à l'équilibre. Comme cela sera démontré ultérieurement, le CA n'ayant pas un rôle d'adsorbant au sein du procédé de couplage, il n'est pas nécessaire d'étudier de manière approfondie les mécanismes d'adsorption mis en jeu. Pour réaliser les isothermes d'adsorption, un volume de 70 mL d'une solution de 2,4-D préparée dans l'eau ultra pure (concentrations comprises entre 40 et 280 mg.L⁻¹) est introduit dans un flacon. Une masse de 70 mg carbone activé est rajoutée. Pour chaque traitement, une solution de concentration différente est utilisée. Le flacon est introduit par la suite dans un bain à 25 °C sous agitation (400 tr.min⁻¹). Le mélange est séparé à l'aide d'une seringue et un filtre à seringue (0,45 µm), après le temps d'équilibre déterminé lors de la cinétique d'adsorption, ce dernier étant différent en

fonction du CA (120, 180, 840, 960 et 1200 minutes respectivement pour le L27, AS500, AM80, S35-S5 et BCC). Le filtrat est analysé par spectromètre-UV-visible à la longueur d'onde de 280 nm.

III.2.2.1-Isothermes d'adsorption de 2,4-D sur les carbones activés commerciaux

Les isothermes d'adsorption du 2,4-D des carbones activés commerciaux sont présentées sur la Figure III-18. Elles sont obtenues en traçant la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e en fonction de la concentration du 2,4-D dans la solution à l'équilibre C_e (concentration restante dans la solution à la fin de chaque traitement).

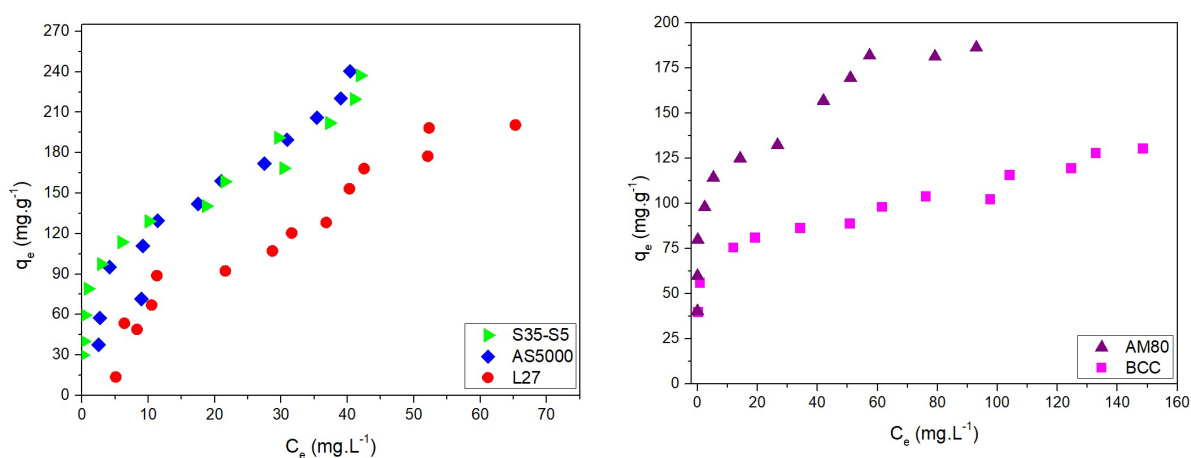


Figure III-18 : Isothermes d'adsorption de 2,4-D (L27, AS5000, S35-S5, BCC et AM80) (Eau ultra pure, 400 tr.min⁻¹, 25 °C).

Ces isothermes correspondent à la catégorie des isothermes de type L du groupe 3-4 (isotherme de Langmuir) selon la classification de GILES. Ce type d'isotherme est caractéristique d'une adsorption monocouche pour les faibles concentrations à l'équilibre et une adsorption multicouche pour les concentrations plus élevées. Les isothermes des 5 CA étudiés ne présentent pas de plateau (typique des isothermes de type L groupes 1 et 2) ce qui indique bien une adsorption multicouche en fin d'isotherme.

Les capacités maximales expérimentales d'adsorption des carbones activés commerciaux ($q_{m \text{ exp}}$) sont présentées dans le Tableau III-15. Cette capacité maximale expérimentale d'adsorption est obtenue à partir du dernier point de l'isotherme.

Tableau III-15 : Capacités maximales d'adsorption des carbones activés commerciaux étudiés (Eau ultra pure, 400 tr.min⁻¹, 25 °C).

Type de CA	t _e (min)	q _{m exp} (mg.g ⁻¹)
L27	120	200
AS5000	180	247
BCC	1200	131
AM80	840	186
S35-S5	960	237

Ces résultats montrent que les CA AS5000, S35-S5 et L27 sont les CA avec les capacités d'adsorption les plus élevées, respectivement 247 mg.g⁻¹, 237 mg.g⁻¹ et 200 mg.g⁻¹. Les CA AM80 et BCC ont des capacités maximales d'adsorption plus faibles, respectivement 186 mg.g⁻¹ et 131 mg.g⁻¹. Les CA ayant un volume microporeux développé et une surface externe importante, possédant donc des textures microporeuses et mésoporeuses ont une capacité d'adsorption du 2,4 D plus élevée que les autres CA qui sont uniquement microporeux.

❖ **Modélisation des isothermes d'adsorption des CA commerciaux étudiés**

Deux modèles ont été utilisés dans cette étude (Langmuir et Freundlich) afin de modéliser les isothermes d'adsorption. La Figure III-19 présente les isothermes expérimentales des cinq carbones activés commerciaux ainsi que ceux tracées à partir des modèles de Langmuir (en rouge) et de Freundlich (en bleu).

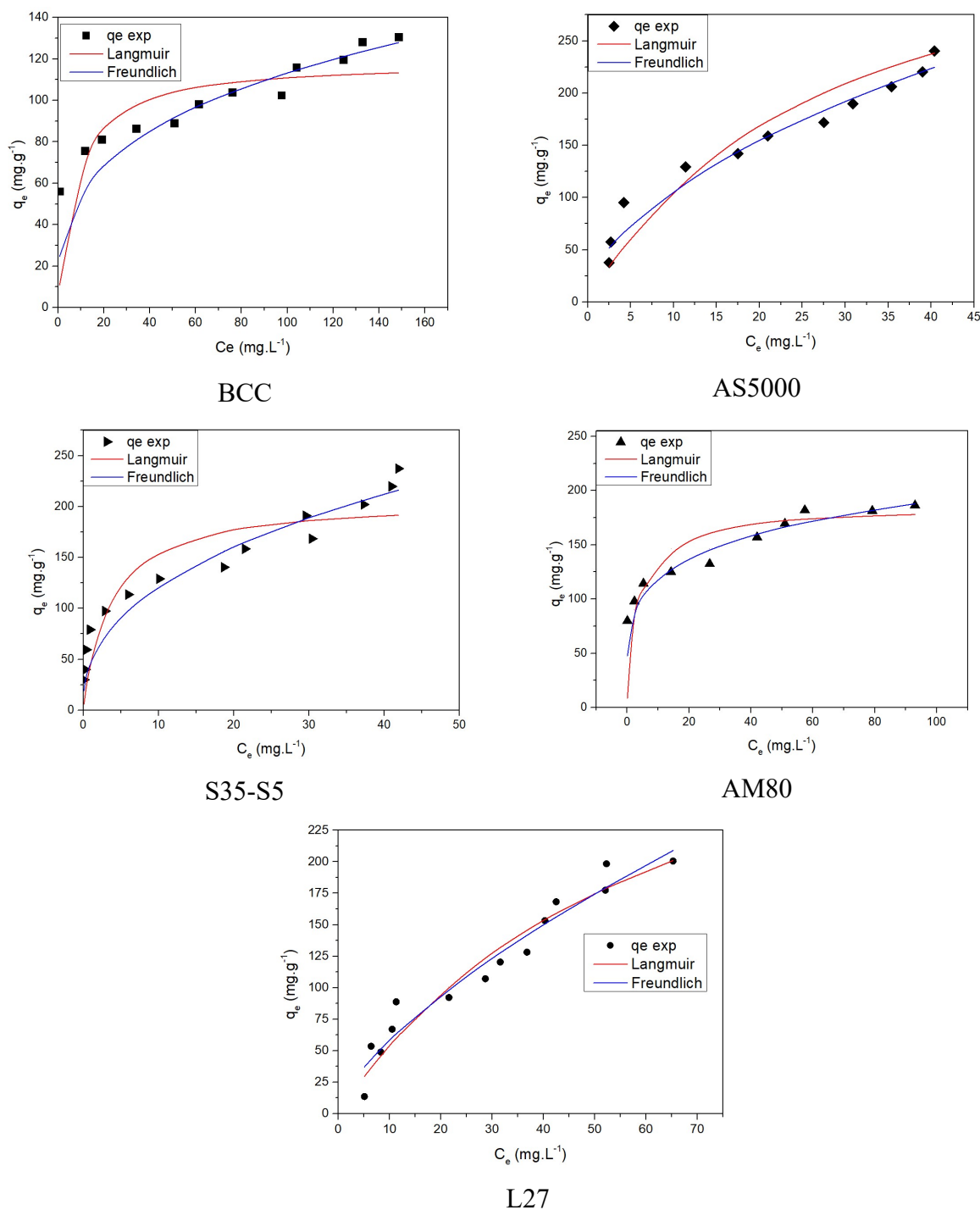


Figure III-19 : Isothermes expérimentales (points) des CA BCC, AS5000, S35-S5, AM80 et L27 et les isothermes tracées à partir des modélisations de Freundlich (bleu) et de Langmuir (rouge) (Eau ultra pure, [2,4-D] = 40 à 280 mg.L⁻¹, 400 tr.min⁻¹, 25 °C).

Le modèle de Freundlich modélise correctement les isothermes expérimentales par rapport au modèle de Langmuir. Les coefficients de corrélation du modèle de Freundlich sont tous supérieurs à 0,98 contrairement à ceux du modèle de Langmuir qui sont compris entre 0,636 et 0,91 (Tableau III-16). Ces isothermes n'ayant pas de plateau, Langmuir modélise correctement la partie adsorption monocouche et Freundlich modélise

globalement l'ensemble de l'isotherme et particulièrement aux concentrations plus élevées de l'isotherme. Le 2,4 D sur ces 5 CA s'adsorbe sur des surfaces hétérogènes en mono- et multicouche ce qui explique la bonne modélisation par le modèle de Freundlich.

Tableau III-16 : Paramètres des modèles de Freundlich et Langmuir.

	Expérimental	Langmuir				Freundlich		
Type de CA	$q_{m\text{ ex}}$ (mg.g ⁻¹)	q_{mL} (mg.g ⁻¹)	Ecart relatif (%)	b (L.mg ⁻¹)	R ²	K _F	1/n _F	R ²
L27	200	393	49,22	0,437	0,938	52,23	0,349	0,998
AS5000	247	397	37,88	0,037	0,913	31,77	0,529	0,993
BCC	131	118	0,92	0,144	0,725	27,53	0,154	0,985
AM80	186	185	0,70	0,26	0,636	75,62	0,132	0,988
S35-S5	237	206	13,10	0,310	0,828	17,69	0,489	0,990

III.2.2.2-Isothermes d'adsorption de 2,4-D sur les carbones greffés de fer

Les isothermes du 2,4 D ont été également effectuées sur les CA L27 et AS5000 greffés avec du fer. La Figure III-20 montre la comparaison des isothermes d'adsorption des carbones activés L27 et AS5000 avant et après greffage du fer.

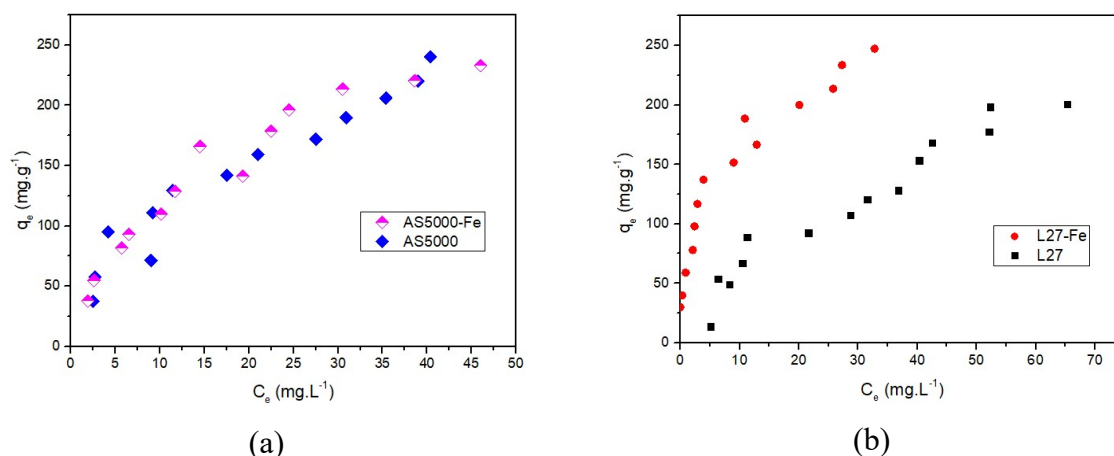


Figure III-20 : Isothermes d'adsorption du 2,4-D sur a) (AS5000 et AS5000-Fe) et b) (L27 et L27-Fe) (Eau ultra pure, [2,4-D] = 40 à 280 mg.L⁻¹, 400 tr.min⁻¹, 25 °C.

Les résultats présentés sur la Figure III-20 montrent que la forme des isothermes d'adsorption des carbones après greffage de fer est dans la même catégorie que ceux des

CA bruts selon la classification de GILES. Les capacités maximales d'adsorption des carbones activés ($q_{m \text{ exp}}$) de chaque CA sont présentées dans le Tableau III-17.

Tableau III-17 : Capacités d'adsorption maximales des carbones activés avant et après greffage de fer (Eau ultra pure, [2,4-D] = 40 à 280 mg.L⁻¹, 400 tr.min⁻¹, 25 °C).

Type de CA	t_e (min)	$q_{m \text{ exp}}$ (mg.g ⁻¹)
L27	120	200
L27-Fe	120	247
AS5000	180	247
AS5000-Fe	150	233

Le greffage de fer sur le L27 permet d'augmenter la capacité d'adsorption du L27 de 23,5 % contrairement au AS5000 dont la capacité d'adsorption diminue de 5,7 %. L'augmentation des capacités d'adsorption à l'équilibre après greffage du fer sur le L27 est en accord avec les résultats de la cinétique d'adsorption. L'augmentation de la capacité d'adsorption du L27 greffé avec du fer est due à une adsorption dans la porosité couplée avec des interactions entre le fer et la molécule à adsorber ce qui compense la perte de porosité due au greffage. La compensation des interactions Fe/molécule 2,4-D sont moins importantes dans le cas de l'AS5000.

❖ Modélisation des isothermes d'adsorption des CA après greffage du fer

La Figure III-21 illustre les isothermes expérimentales des 4 CA (bruts et greffés de fer) ainsi que les isothermes tracées à partir de la modélisation de Langmuir et de Freundlich.

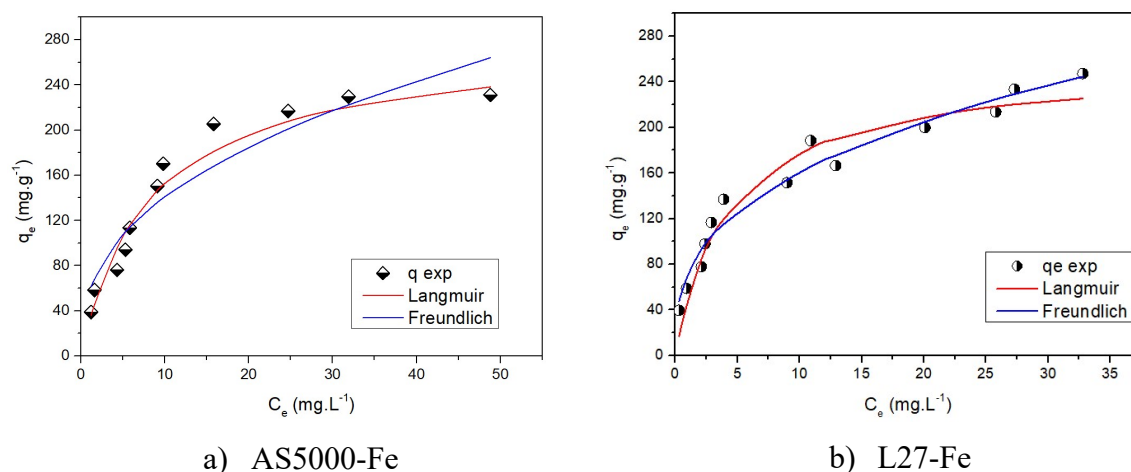


Figure III-21 : Isothermes expérimentales, Freundlich et Langmuir des carbones actifs greffés avec du fer (Eau ultra pure, [2,4-D] = 40 à 280 mg.L⁻¹, 400 tr.min⁻¹, 25 °C).

Tableau III-18 : Paramètres des modèles de Freundlich et Langmuir.

	Expérimental	Langmuir				Freundlich		
Type de CA	q _{mex} (mg.g ⁻¹)	q _{mL} (mg.g ⁻¹)	Ecart relatif (%)	b (L.mg ⁻¹)	R ²	K _F	1/n _F	R ²
AS5000	247,15	398	37,88	0,037	0,913	31,77	0,529	0,993
AS5000-Fe	233	303	23,03	0,066	0,961	8,69	0,726	0,957
L27	200	394	49,22	0,437	0,938	52,23	0,34	0,998
L27-Fe	247	254	2,75	0,238	0,940	72,3	0,38	0,993

Les coefficients de corrélation du modèle de Freundlich (valeurs supérieures à 0,957) sont plus élevés que ceux du modèle de Langmuir (valeurs supérieures à 0,913). Le modèle de Langmuir modélise mieux les CA greffés de fer que les CA bruts ce qui indique que le greffage « homogénéise » la surface des matériaux. Ces matériaux seront testés par la suite dans le procédé de couplage PNT/CA afin d'étudier l'impact de la présence du fer à la surface du CA sur l'efficacité du traitement.

III. 3- Traitement de 2,4-D par PNT seul et couplage PNT / CA

III.3.1- Traitement du 2,4-D par plasma non thermique (PNT) seul

La dégradation du 2,4-D par traitement plasma non thermique est réalisée dans le réacteur multi pointes-plan en mode statique présenté dans le chapitre II. Un volume de 40 mL d'une solution de 2,4-D préparée dans de l'eau ultra pure est introduit dans le réacteur. Le débit d'air (gaz plasmagène) est fixé à 100 sccm, la distance entre la surface d'eau et l'extrémité des aiguilles (les électrodes haute tension) est fixée à 5 mm et la puissance appliquée est maintenue à 1 W (700 Hz et $\pm 6,8$ kV) comme décrit dans le chapitre II. Après des durées de traitement déterminées (de 20 à 120 minutes), la solution traitée est analysée pour suivre l'évolution des paramètres physico-chimiques (pH, conductivité, peroxyde d'hydrogène, nitrates et nitrites), du carbone organique total et de la concentration en polluant restant dans la solution. La solution est renouvelée pour chaque durée de traitement car certaines analyses consomment un volume important de solution et il est important de travailler dans les mêmes conditions de volume et de ratio masse de CA/volume de solution à traiter. Le Tableau III-19 présente les caractéristiques des solutions initiales de 2,4-D traitées.

Tableau III-19 : Caractéristiques initiales des solutions de 2,4-D.

[2,4-D] ₀ (ppm)	Type de matrice	Conductivité ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	pH	[TOC] ₀ (mg.L ⁻¹)
100	Eau ultra pure	130	3,6	43
50	Eau ultra pure	70	3,8	22

Avec [2,4-D]₀, la concentration initiale du 2,4-D.

III.3.1.1- Conversion du 2,4-D par PNT seul

La dégradation du 2,4-D par plasma non thermique seul est réalisée pour deux solutions de concentrations différentes (50 et 100 ppm). Les Figures III-22 présentent a) l'évolution du taux de conversion en fonction du temps de traitement du 2,4-D et b) le modèle de la cinétique de dégradation de pseudo-ordre 1 et c) le rendement énergétique du procédé au cours du traitement en fonction du temps. Le taux de conversion et le rendement énergétique sont déterminés à l'aide des équations Eq III. 5 et Eq III.6, respectivement. Les concentrations de 2,4-D avant et après traitement sont déterminées par HPLC SHIMADZU Nexera XR comme indiqué dans le chapitre II.

$$\text{Taux d'abattement}(\%) = \left(\frac{[C]_0 - [C]_t}{[C]_0} \right) \times 100 \quad \text{Eq III.5}$$

$$\text{RE (g.(kWh)}^{-1}) = \frac{([C]_0 - [C]_t) \cdot V}{\Delta t \cdot P} \quad \text{Eq III.6}$$

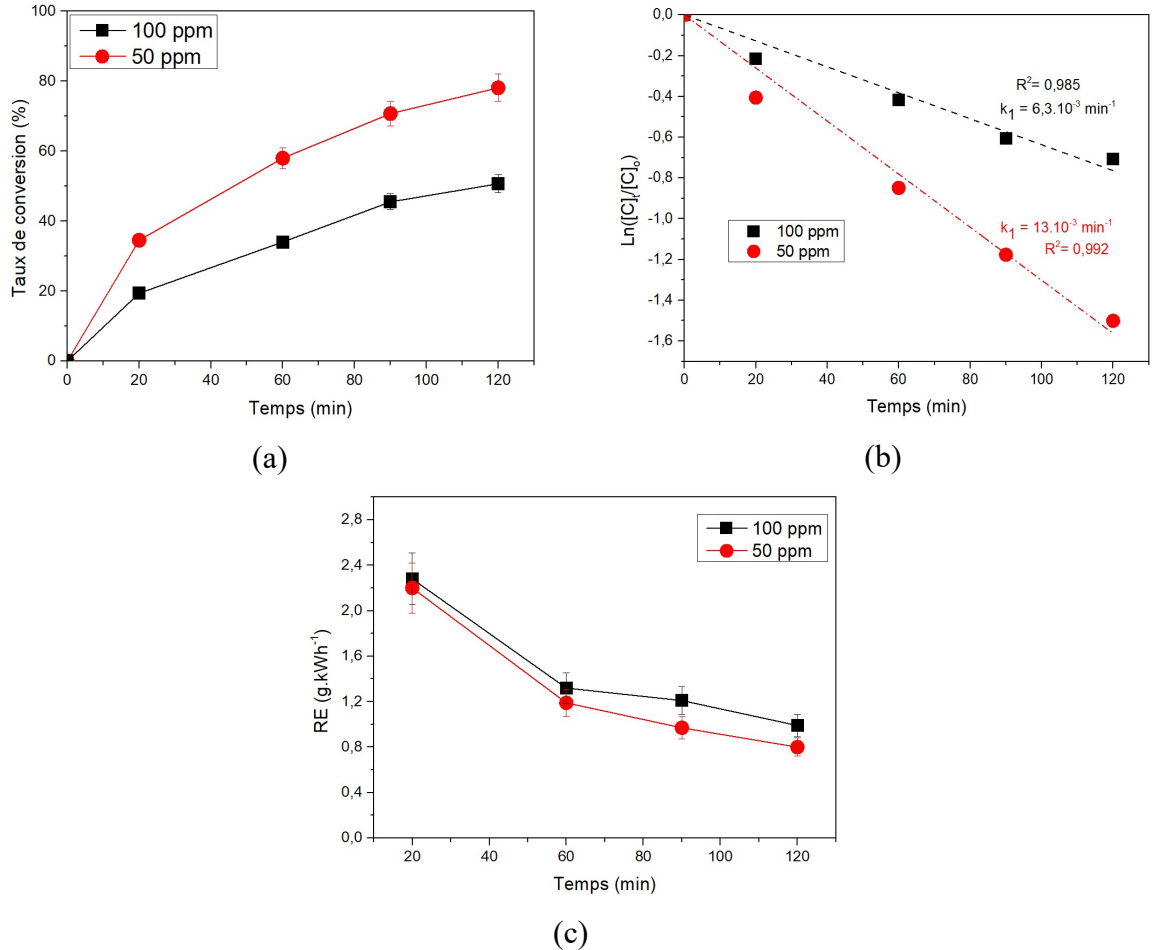


Figure III-22 : (a) Taux de conversion du 2,4-D, (b) modèle de cinétique de dégradation du 2,4-D de pseudo-premier ordre et (c) rendement énergétique en fonction de temps de traitement ($[2,4-D]_0 = 50$ et 100 ppm, $P = 1 \text{ W}$, $V = 40 \text{ mL}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100 \text{ sccm}$).

Les résultats de la Figure III-22 a) montrent que le taux de conversion augmente au cours du traitement et que le procédé plasma non thermique (PNT) traite plus rapidement la solution de 2,4-D la moins concentrée. Après 120 minutes de traitement de la solution de 50 ppm par PNT seul, le taux d'abattement s'élève à 79 % alors qu'en traitant la solution de 100 ppm avec la même durée de traitement, seulement 50,7 % de taux d'abattement sont obtenus. Comme les conditions opératoires (la puissance appliquée, le débit et la nature du gaz, la distance entre la surface du liquide et les électrodes haute tension, le volume du liquide) restent les mêmes pendant le traitement de

deux solutions, le procédé PNT seul produit a priori les mêmes espèces oxydantes avec la même quantité. Ainsi les espèces oxydantes, dans le cas d'un traitement d'une solution de 50 ppm, ont moins de molécules à dégrader que dans une solution de 100 ppm. Dans la solution de 100 ppm, 50,7 ppm de polluant sont dégradés et dans la solution de 50 ppm, la quantité dégradée est moins importante, elle est de l'ordre de 39,5 ppm. Dans la solution la plus concentrée, la quantité dégradée de 2,4-D est plus importante que pour la solution de 50 ppm du fait que le nombre de molécules est plus élevé et que la probabilité de collision avec les oxydants est donc plus élevée.

La cinétique de dégradation du 2,4-D par PNT peut être représentée par un modèle cinétique global de pseudo-ordre 1 comme le confirme la Figure III-22 b). La constante de vitesse est dépendante de l'évolution de la concentration au cours du traitement. La constante de vitesse k_1 est deux fois plus grande pour la solution de concentration 50 ppm que pour celle à 100 ppm.

Le rendement énergétique est un facteur très important à déterminer dans les procédés qui consomment de l'énergie comme les plasmas non thermiques. Il permet d'évaluer et de comparer la consommation énergétique de différents procédés par rapport à la quantité de polluant dégradée par ces derniers. Dans le cadre de cette étude, les meilleurs rendements énergétiques sont obtenus dans les premiers temps comme le montre la Figure III-22 (c). La solution de 100 ppm présente un rendement très légèrement supérieur à celui d'une solution de 50 ppm. Après 120 minutes de traitement, le rendement énergétique lors d'un traitement d'une solution de 100 ppm est de $0,99 \text{ g. (kWh)}^{-1}$ contre $0,80 \text{ g. (kWh)}^{-1}$ pour une solution de 50 ppm. En comparant les rendements énergétiques de chaque durée de traitement, le traitement de la solution de 100 ppm présente des rendements énergétiques légèrement supérieurs à ceux obtenus par rapport au traitement d'une solution de 50 ppm. Cette différence est due au fait que le rendement énergétique est proportionnel à la quantité de polluant dégradée.

Pour comparer les rendements énergétiques des procédés, plusieurs auteurs utilisent le rendement énergétique pour une dégradation de 50 % (RE_{50}). En se basant sur ce critère, le traitement d'une solution de 50 ppm présente le meilleur rendement énergétique avec un RE_{50} de $1,4 \text{ g. (kW.h)}^{-1}$ contre $0,99 \text{ g. (kW.h)}^{-1}$ pour la solution de 100 ppm. Le Tableau III-20 présente les rendements énergétiques pour 50% de dégradation de cette étude et ceux issus de la littérature.

Tableau III-20 : Rendement énergétiques à 50 % d'abattement de différentes études de dégradation du 2,4-D.

plasma	Conditions opératoires	RE (g.(kWh) ⁻¹)	Références
Couronne + O ₃	P = 11 W Q(O ₂) = 0,3 L.min ⁻¹ Mode de Traitement : écoulement ; V = 330 mL ; [C] ₀ = 25 mg.L ⁻¹	RE ₅₀ = 5,1	(Bradou <i>et al.</i> , 2017)
Couronne	P = 101 W ; Mode de Traitement : statique ; V = 50 mL ; [C] ₀ = 1 mg.L ⁻¹ .	RE ₉₀ = 1,6	(Singh <i>et al.</i> , 2017)
DBD	P = 200 W, Air, Mode de traitement : écoulement ; V = 10 L [C] ₀ = 100 mg. L ⁻¹	RE ₅₀ = 0,245	(Hama Aziz <i>et al.</i> , 2018)
DBD (100 ppm)	P = 1 W ; Q air : 25 mL.min ⁻¹ Mode de traitement : Statique ; V = 40 mL ; [C] ₀ = 100 mg. L ⁻¹	RE ₅₀ = 0,99	Cette étude
DBD (50 ppm)	P = 1 W ; Q air : 25 mL.min ⁻¹ Mode de traitement : Statique ; V = 40 mL ; [C] ₀ = 50 mg. L ⁻¹	RE ₅₀ = 1,4	Cette étude

Le rendement énergétique de notre procédé PNT seul est comparable à ceux issus de la littérature lors de la dégradation de 2,4-D. Notre procédé est plus rentable que celui obtenu par Hama Aziz *et al.* (Hama Aziz *et al.*, 2018) qui a un rendement de 0,245 g.(kWh)⁻¹ pour une solution de 100 ppm alors que dans notre étude les rendements pour 50 % de dégradation sont de 0,99 g.(kWh)⁻¹ et 1,4 g.(kWh)⁻¹ pour des solutions de 100 ppm et 50 ppm, respectivement. L'avantage de leur procédé est de pouvoir traiter des volumes plus importants (le volume traité est de 10 L). En revanche, les procédés utilisés par Bradou *et al.* (Bradou *et al.*, 2017) et Singh *et al.* (Singh *et al.*, 2017) présentent de meilleurs rendements énergétiques que notre procédé PNT seul. Le procédé de Bradou *et al.* (Couronne + O₃) a un rendement énergétique à 50 % de dégradation de 5,1 g.(kWh)⁻¹ pour une solution de 25 ppm alors que notre procédé PNT seul est à un rendement énergétique de 1,4 g.(kWh)⁻¹ pour le traitement d'une solution de 50 ppm. La concentration initiale de leur solution est la moitié de la nôtre mais le volume traité par leur procédé est largement supérieur (330 mL) au nôtre (40 mL). L'efficacité de leur procédé par rapport au nôtre est due entre autres au couplage avec l'ozone. Ce procédé de couplage PNT/ozone montre l'intérêt de coupler différents procédés d'oxydation avancée. Bien que plus rentable que notre procédé, le gaz utilisé pour produire l'ozone est l'oxygène

ce qui engendre un coût financier et énergétique non négligeable. Dans notre étude, le gaz utilisé est l'air qui est un gaz facilement accessible et qui n'est pas dangereux comme l'oxygène pure. L'étude de Singh *et al.* présente également des rendements énergétiques meilleurs que notre procédé pour traiter des concentrations très faibles (1 ppm). Globalement, ces résultats montrent que notre procédé PNT seul présente des rendements énergétiques comparables à ceux de la littérature. Le procédé de couplage PNT/CA-Fe devrait être plus rentable d'un point de vue énergétique.

III.3.1.2- Minéralisation du 2,4-D

Comme indiqué dans les chapitre II, la minéralisation est la dégradation de la matière organique en transformant cette dernière en CO₂, H₂O et en sels. La minéralisation est déterminée en calculant le pourcentage de carbone organique total (COT) dégradé comme le montre l'équation Eq III.7. La Figure III-23 présente l'évolution de la concentration de carbone organique total au cours du traitement d'une solution.

$$\text{Minéralisation (\%)} = \left(\frac{[\text{COT}]_0 - [\text{COT}]_t}{[\text{COT}]_0} \right) \times 100 \quad \text{Eq III.7}$$

Avec [COT]₀ et [COT]_t, la concentration du carbone organique total initial et à l'instant *t*, exprimées en mg.L⁻¹.

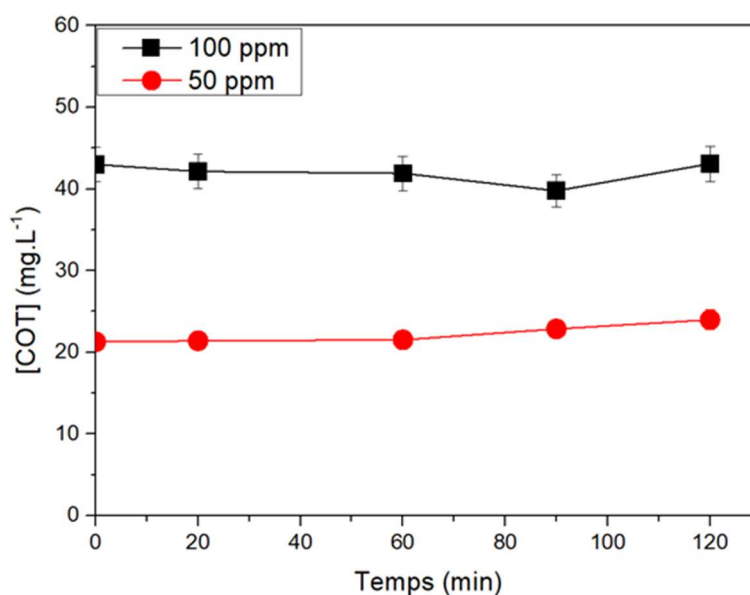


Figure III-23 : Concentration en carbone organique total en fonction du temps de traitement par PNT seul ([2,4-D]₀ = 50 et 100 ppm, *P* = 1 W, *V* = 40 mL, *d*_{électrode-liquide} = 5 mm, *Q*_{air} = 100 sccm).

Les concentrations en COT sont constantes au cours du traitement par PNT seule quelle que soit la concentration initiale en 2,4-D (Figure III-22). Ces résultats montrent que le procédé PNT seul n'est pas suffisamment efficace pour dégrader les produits intermédiaires générés lors de la dégradation du 2,4-D. Il ne permet donc pas de minéraliser le 2,4-D dans les solutions préparées, indépendamment des taux de dégradation qui sont très élevés. Lors de la dégradation du 2,4-D, d'autres produits organiques sont générés et ils sont beaucoup plus difficiles à dégrader jusqu'à l'obtention d'une minéralisation. Des résultats similaires ont déjà été obtenus au sein du laboratoire GREMI sur la dégradation du paracétamol avec un réacteur de type multi-pointes ($P=0,2$ W) similaire à celui utilisé au cours de ce travail (Korichi *et al.*, 2020). En effet, le paracétamol se dégrade assez facilement (97 % après 60 min de traitement), en revanche, ses produits de dégradation sont plus difficiles à dégrader et à minéraliser (0 % après 60 minutes de traitement). Cependant, dans la littérature, certaines études présentent une minéralisation à 100 % du 2,4-D au bout de 14 minutes en utilisant une décharge couronne (Singh *et al.*, 2017). Cette efficacité dans la minéralisation est due au fait que la solution avait une concentration de 10 ppm ce qui est 5 fois plus faible qu'une de nos concentrations étudiées dans notre étude (50 ppm) et avec une puissance appliquée 100 fois plus élevée que celle de ce travail (101 W contre 1 W). Certes, leur procédé a permis de minéraliser le 2,4-D mais il est très consommateur d'énergie

III.3.1.3-Mesure des nitrates, nitrites et peroxyde d'hydrogène

Dans un procédé plasma, plusieurs espèces chimiques sont générées suite à de nombreux mécanismes de dégradation. Ainsi, des nitrates, des nitres et du peroxyde d'hydrogène peuvent être formés en solutions et le peroxyde d'hydrogène peut aider à la dégradation des molécules notamment en présence de fer. La concentration de ces espèces dépend du débit et du type de gaz plasmagène utilisés, de la puissance de la décharge appliquée, de la technologie et de la configuration du réacteur.

❖ Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) produit dans le procédé PNT seul

Le peroxyde d'hydrogène est formé à partir des HO° générés par le plasma dans l'eau et il est susceptible d'augmenter la production de ces derniers (Burlica *et al.*, 2010) par un processus de type Fenton (Eq III.8) et permettre d'augmenter la dégradation des molécules organiques présentes en solution (Burlica *et al.*, 2010).



La Figure III-24 présente l'évolution de la concentration de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) produit en fonction du temps de traitement de la solution de 2,4-D pour deux concentrations de solutions initiales étudiées (50 et 100 ppm).

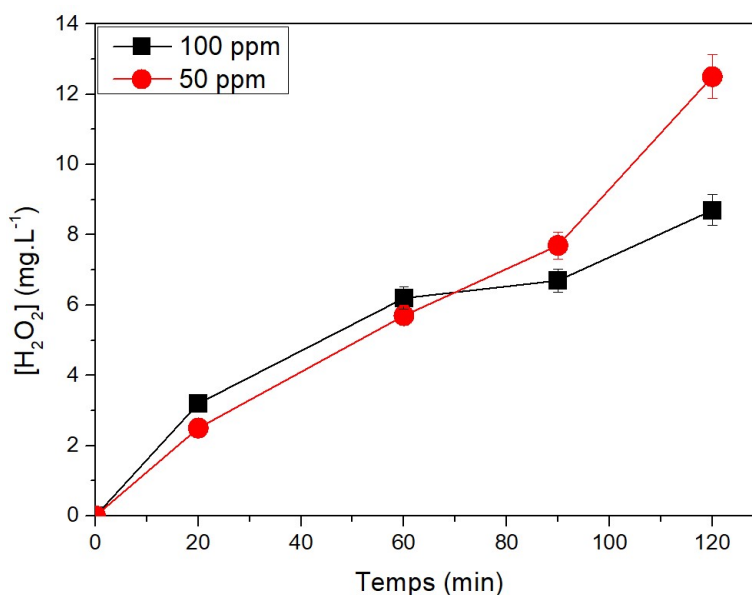


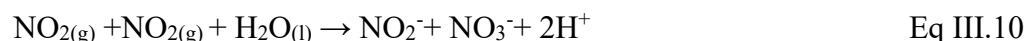
Figure III-24 : Concentration du peroxyde d'hydrogène en fonction du temps de traitement par PNT seul ($[\text{2,4-D}]_0 = 50$ et 100 ppm dans de l'eau ultrapure, $P = 1$ W, $V = 40$ mL, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 100$ sccm).

D'après la Figure III-24, la concentration en H_2O_2 augmente au cours du traitement du 2,4-D quelle que soit la concentration initiale en 2,4-D. La concentration en H_2O_2 augmente jusqu'à atteindre environ 12 mg.L^{-1} et $8,7 \text{ mg.L}^{-1}$ après 120 minutes de traitement respectivement pour les solutions de 2,4-D de concentration 50 et 100 ppm. Après 60 minutes de traitement, la concentration en H_2O_2 pour la solution de concentration 50 ppm est plus élevée que celle de la solution à 100 ppm. Cette différence s'explique par une consommation importante des radicaux $\text{HO}^\bullet$ dans la solution la plus concentrée en polluant (100 ppm) ce qui limite la formation de H_2O_2 qui est formé par recombinaison des $\text{HO}^\bullet$ suivant la réaction ci-dessous (Eq III.9) :



❖ Nitrates et nitrites formés dans le procédé PNT seul

Au cours du traitement de la solution, en plus du H_2O_2 , d'autres espèces chimiques sont formées telles que les nitrates et les nitrites. Ces espèces sont susceptibles d'être formées suivant les équations (Eq III.10 et Eq III.11) :



Dans cette étude, les concentrations en nitrates et nitrites ont été mesurées pour différentes durées de traitement afin d'étudier l'évolution de ces espèces produites au sein du procédé PNT seul lors du traitement du 2,4-D. La Figure III-25 présente la concentration de nitrates et nitrites en fonction du temps de traitement d'une solution de 100 ppm.

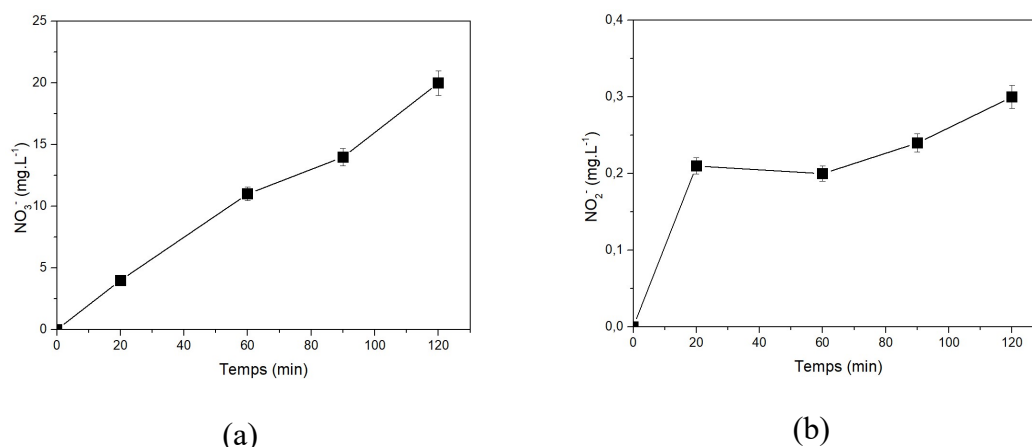


Figure III- 25: a) Concentration de nitrates et b) de nitrites en fonction du temps de traitement par PNT seul ($[\text{2,4-D}]_0 = 100 \text{ ppm}$, $P = 1 \text{ W}$, $V = 40 \text{ mL}$, $d_{\text{electrode-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100 \text{ sccm}$).

Après 120 minutes de traitement du 2,4-D, les concentrations en nitrates $[\text{NO}_3^-]$ et nitrites $[\text{NO}_2^-]$ sont respectivement de 20 mg.L^{-1} et $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$. Des valeurs proches ont été trouvées dans d'autres études du laboratoire GREMI pour le traitement de paracétamol (Baloul, 2018; Korichi *et al.*, 2020). La formation de ces espèces peut impacter la conductivité de la solution à traiter.

III.3.1.4- pH et conductivité des solutions de 2,4-D traitées par PNT seul

Lors du traitement des solutions contenant du 2,4-D par le procédé PNT seul, les propriétés physico-chimiques de la solution initiale sont modifiées notamment le pH et la conductivité. Le pH et la conductivité sont des paramètres qui impactent l'efficacité et le déroulement d'un procédé plasma comme indiqué dans le chapitre I. Dans cette étude, l'évolution de ces paramètres a été suivie en fonction du temps de traitement. Les Figure

III-26 a) et b) présentent l'évolution du pH et de la conductivité en fonction du temps de traitement du 2,4-D pour des solutions de 50 et 100 ppm.

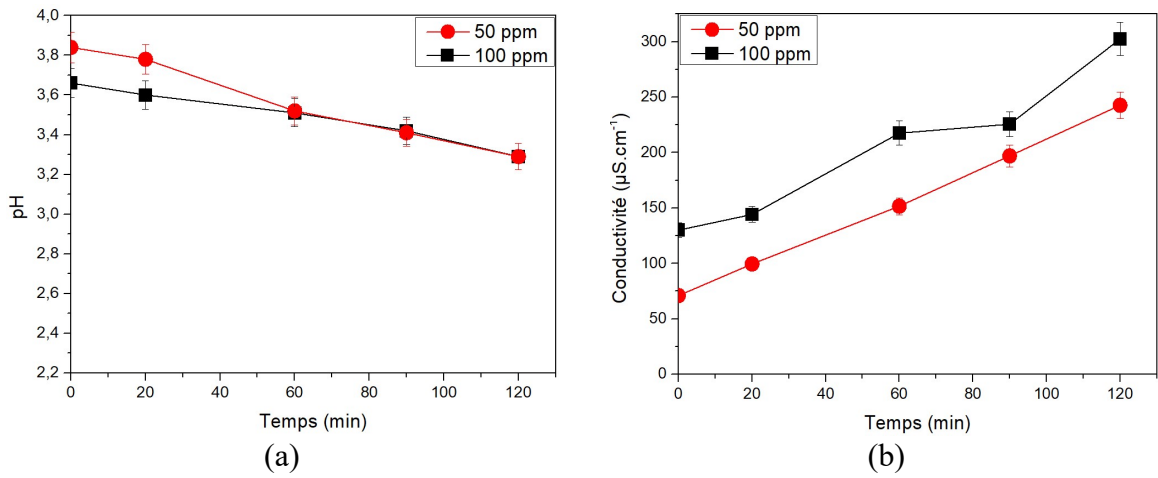


Figure III-26: a) pH et b) conductivité en fonction du temps de traitement du 2,4-D par PNT seul ($[2,4-D]_0 = 50$ et 100 ppm, $P = 1$ W, $V = 40$ mL, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 100$ sccm).

La Figure III-26 (a) montre que la solution de 2,4-D s'acidifie légèrement au cours du traitement de 2,4-D quelle que soit la concentration initiale. Le pH de la solution de 100 ppm de 2,4-D passe ainsi de 3,6 pour la solution initiale à 3,3 après 120 minutes de traitement tandis que celui d'une solution de 50 ppm passe de 3,8 pour la solution initiale à 3,3 après 120 minutes de traitement. La légère augmentation de l'acidité de la solution après traitement par plasma peut s'expliquer par la formation des acides nitreux et nitriques comme l'indique les équations (Eq III.12, Eq III.13 et Eq III.14) et par la formation d'acides carboxyliques comme l'a montré Baloul dans le traitement de paracétamol par PNT (Baloul, 2018). En outre, l'ionisation des molécules d'eau peut contribuer à cette acidité suivant les mécanismes suivants (Eq III.15 et III.16) :



La conductivité augmente au cours du traitement pour les deux solutions de 2,4-D étudiées. La conductivité de la solution de 100 ppm atteint $300 \mu\text{S.cm}^{-1}$ après 120 minutes soit une augmentation d'environ 57 % par rapport à la solution initiale. La conductivité de la solution de 50 ppm a augmenté d'un facteur 3 après 120 minutes de traitement en

passant de $70 \mu\text{S.cm}^{-1}$ à $240 \mu\text{S.cm}^{-1}$ soit une augmentation d'environ 71 %. Ces augmentations peuvent s'expliquer par la formation d'ions et d'espèces réactives dans la solution pendant le traitement de 2,4-D, comme cela a été mis en évidence par les mécanismes de formation des nitrates, nitrites et d'autres ions dans la solution présentés précédemment lors du traitement par PNT seul.

Conclusion du traitement par PNT seul

Cette étude sur le traitement du 2,4-D par plasma non thermique seul démontre que ce procédé permet de dégrader la molécule de 2,4-D en solution mais qu'il ne permet pas d'obtenir une minéralisation. Afin d'améliorer la minéralisation des composés organiques lors du traitement par PNT, plusieurs études montrent que le couplage de ce procédé avec d'autres systèmes peut permettre d'améliorer considérablement la minéralisation. A titre d'exemple, le couplage du PNT avec des catalyseurs à base de fer peut augmenter fortement la minéralisation du fait que le fer peut réagir avec le peroxyde d'hydrogène formé par le plasma pour générer des radicaux HO° ce qui favorise la minéralisation (Korichi *et al.*, 2020). L'efficacité du procédé en termes de dégradation et de minéralisation peut être amélioré en couplant le procédé PNT avec du carbone activé (CA) du fait que les groupements oxygénés du matériau en contact avec le plasma peuvent augmenter la formation d'espèces oxydantes. Le CA a déjà été couplé avec le plasma (Zhang *et al.*, 2010) et à d'autres procédés comme l'ozone, l'oxydation par voie humide pour améliorer la dégradation des composés organiques (Santiago et al., 2005; Faria et al., 2006; de Oliveira et al., 2011).

III.3.2- Traitement du 2,4-D par couplage PNT /CA

Le couplage du procédé plasma non thermique à d'autres procédés a déjà été étudié pour la dégradation de composés organiques. Une étude réalisée par Lesage (Lesage, 2014) sur la dégradation de l'acide 4-hydroxybenzoïque a démontré que le couplage du procédé plasma DBD à un catalyseur composé d'argent a permis d'améliorer l'efficacité en matière de dégradation de leur procédé de 10 %. En outre, il a été observé une réduction significative du COT indiquant le phénomène de minéralisation ce qui n'est pas le cas avec le PNT seul. Selon cet auteur, l'augmentation de l'efficacité de ce couplage peut être expliquée par une amélioration de la diffusion des espèces oxydantes dans le liquide à traiter. D'autres études réalisées au laboratoire GREMI ont démontré que la dégradation

et la minéralisation du paracétamol peut être améliorée par le couplage du plasma DBD à un catalyseur hétérogène composé de fer (Korichi *et al.*, 2020). Leurs résultats montrent une minéralisation de 54 % après 60 minutes de traitement contre 0 % dans le cas du procédé plasma seul.

III.3.2.1- Effet synergique et performance des carbones activés au sein du procédé PNT

Le traitement par couplage PNT/CA est réalisé dans le réacteur DBD en mode statique utilisé précédemment pour le traitement de 2,4-D par PNT seul. Un volume de 40 mL d'une solution de 2,4-D de 100 ppm préparée dans de l'eau ultra pure est introduit simultanément dans le réacteur avec une masse de 10 mg de carbone activé. La solution et le CA sont introduits en soulevant le haut du réacteur. La durée de traitement est de 20 minutes pour commencer l'étude. Après 20 minutes de traitement, la solution est séparée du solide à l'aide d'un filtre à seringue de 0,45 μm . Le filtrat est analysé afin de déterminer les paramètres physico-chimiques tels que le pH, la conductivité, la concentration en H_2O_2 , la concentration du COT et la concentration en 2,4-D résiduelle. Afin d'étudier l'effet synergique du procédé avec le carbone activé, deux types de traitements sont réalisés : i) une adsorption dans le réacteur sans agitation et ii) le traitement par couplage PNT /CA. Cela permet de comparer le taux d'abattement au sein du couplage à la somme des taux d'abattement de l'adsorption seule et du PNT seul. Dans cette étude, l'effet synergique est déterminé en calculant l'augmentation de la dégradation du 2,4-D par le couplage PNT/CA par rapport aux deux autres procédés (adsorption seule et PNT seul). La différence d'abattement entre la somme des taux d'abattement des procédés individuels (PNT seul + CA seul) et celui du couplage PNT/CA représente l'effet synergique exprimé en %. Ce calcul d'effet synergique permet donc de déterminer l'apport du couplage par rapport aux deux procédés utilisés séparément.

❖ Effet synergique sur le taux d'abattement en présence des carbones activés bruts avec le PNT

Initialement, deux carbones activés bruts (L27 et AS5000) sont utilisés pour étudier le couplage PNT/CA. Comme décrit précédemment, le L27 est un carbone activé qui a une porosité très développée avec une surface spécifique totale de 1056 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ et un domaine mésoporeux représentant 62 % de la porosité. Le CA AS5000 a une porosité

moins développée que le L27 (surface totale de $818 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et un tiers de sa surface totale est microporeux. Les deux carbones activés présentent des quantités importantes de groupements oxygénés comme cela a été démontré précédemment dans le paragraphe caractérisation des CA (paragraphe III.1.2). La Figure III-27 présente le taux d'abattement du 2,4-D par plasma seul, par adsorption seule sur carbone activé, par la somme des taux d'abattements de l'adsorption et du plasma seuls et le taux d'abattement du couplage PNT avec les CA L27 et AS5000 après 20 minutes de traitement. Cette représentation permet d'estimer la synergie du couplage par rapport aux procédés PNT et adsorption seuls.

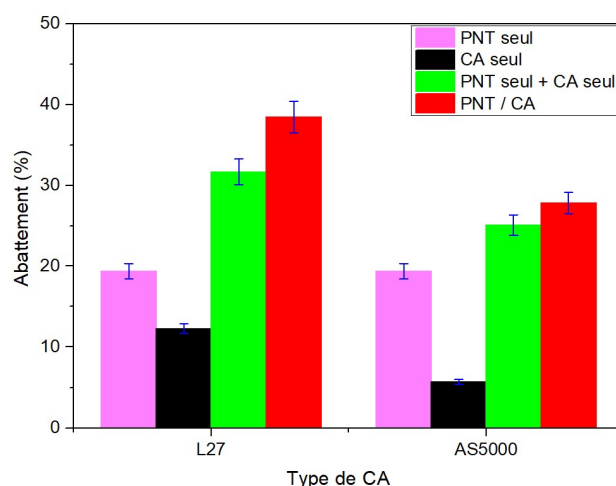


Figure III-27: Taux d'abattement du 2,4-D par PNT seul, adsorption seule, par la somme des deux procédés seuls et par PNT/CA pour les CA L27 et AS5000 ($[2,4-D]_0 = 100 \text{ ppm}$, $P = 1 \text{ W}$, $V = 40 \text{ mL}$, $m_{CA} = 10 \text{ mg}$, $m_{CA}/V = 0,25$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100 \text{ sccm}$, $t = 20 \text{ minutes}$).

Les résultats présentés sur la Figure III-27 montrent qu'après 20 minutes de traitement par adsorption sur CA seul (CA sans plasma), le L27 et AS5000 adsorbent respectivement 12,3 % et 5,7 % en 2,4-D. Le PNT utilisé sans CA dégrade 19 % du 2,4-D après 20 minutes de traitement. Lors du couplage PNT/L27 le taux d'abattement obtenu pour la même durée est de 38 % contre 31 % pour la somme du taux d'abattement par PNT seul et d'adsorption seule. Cet écart montre que le couplage PNT/L27 présente un effet synergique de 22 %. Le couplage PNT/AS5000 a permis de dégrader 27 % du 2,4-D contre 25 % pour la somme du taux d'abattement des 2 procédés seuls (PNT et adsorption). Ces résultats montrent que le couplage PNT/AS5000 présente un effet synergique de 8 %. La meilleure efficacité du L27 par rapport à l'AS5000 lorsqu'ils sont couplés au PNT pour le traitement du 2,4-D en solution pourrait être due aux groupements oxygénés plus importants sur la surface du L27 et probablement la porosité qui est plus développée. Le plasma et l'ozone produite lors du couplage sont susceptibles d'interagir avec ces

groupements de surface qui génèrent des radicaux hydroxyles qui réagissent avec le polluant à traiter (de Oliveira *et al.*, 2012).

❖ **Effet synergique d'abattement des carbones activés greffés avec du fer (L27-Fe et AS5000-Fe) avec le PNT**

Les catalyseurs à base de fer sont les plus utilisés dans la littérature afin d'augmenter l'efficacité des procédés plasma. Une étude a été réalisée par Xu *et al.* sur la dégradation de l'antibiotique norfloxacin en utilisant le couplage plasma de type DBD avec un catalyseur à base de fer (Xu *et al.*, 2020). L'ajout de fer a permis d'augmenter la dégradation de 10 % par rapport à la dégradation par PNT seul (89,7 % pour le PNT seul contre 99,5 % pour le couplage PNT/Fe). Le taux de minéralisation a augmenté de 50 % avec le PNT seul à 72 % pour le couplage PNT avec le catalyseur à base de fer. Une autre étude réalisée au sein du laboratoire GREMI a démontré que la dégradation et la minéralisation du paracétamol peuvent être améliorées par le couplage du plasma DBD avec un catalyseur composé de fer supporté par des fibres de verre (Korichi *et al.*, 2020). Ce type de couplage permet une minéralisation de 54 % après 60 minutes de traitement contre 0 % avec le procédé plasma seul. L'amélioration de la dégradation et la minéralisation des composés organiques dans ces études sont attribuées à la réaction du H_2O_2 présent dans la solution avec le fer pour générer les radicaux HO° (Eq III. 8) qui continuent de dégrader le polluant jusqu'à sa minéralisation.

Dans notre étude, afin d'améliorer l'efficacité du procédé PNT/CA sur la dégradation du 2,4-D, les deux carbones bruts utilisés précédemment (L27 et AS5000) ont subi un greffage de fer à leur surface en suivant le protocole décrit dans le chapitre II. Le fer est très utilisé dans de nombreuses études et dans différents procédés afin d'améliorer leurs performances en produisant plus des radicaux (HO°) par la réaction de Fenton. Dans ce travail, il a été montré que le PNT produit des espèces réactives dont les radicaux hydroxyles (HO°) et qu'à défaut de réaction avec un composé organique, ils se recombinaient pour former du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). H_2O_2 , présent en solution, va réagir avec le fer greffé à la surface du CA afin qu'augmenter la production des radicaux HO° suivant la réaction décrite en Eq III. 8 de ce chapitre. La Figure III-28 présente le taux d'abattement du 2,4-D par PNT seul, par adsorption seule sur carbone activé, par la somme des taux d'abattelements de l'adsorption et du plasma seuls et le taux d'abattement du couplage PNT avec les deux carbones activés L27-Fe et AS5000-Fe pour des traitements de 20 minutes.

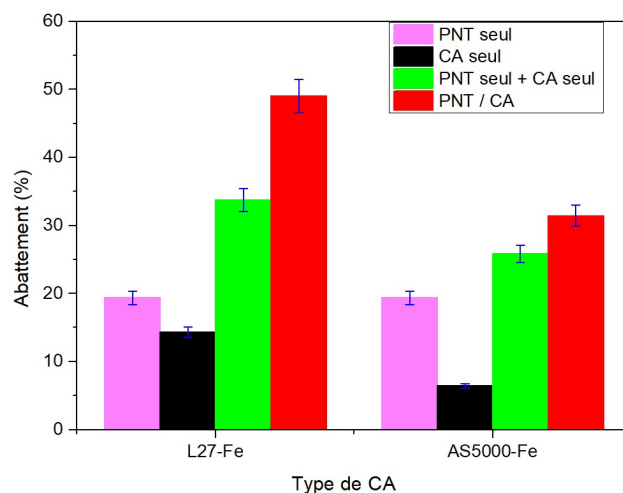


Figure III-28: Taux d'abattement du 2,4-D par PNT seul, adsorption seule, par la somme des deux procédés seuls et par PNT/CA-Fe pour les CA L27-Fe et AS5000-Fe ($[2,4-D]_0 = 100 \text{ ppm}$, $P = 1 \text{ W}$, $V = 40 \text{ mL}$, $m_{CA} = 10 \text{ mg}$, $m_{CA}/V = 0,25$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100 \text{ sccm}$, $t = 20 \text{ minutes}$).

D'après la Figure III-28, les carbones activés greffés avec du fer adsorbent un peu plus le 2,4-D que les CA bruts comme cela a été montré précédemment. Les CA L27-Fe et AS5000-Fe adsorbent 14,3% et 6,4 %, respectivement après 20 minutes de traitement alors que le L27 et AS5000 sans fer adsorbent respectivement 12,3% et 5,7 %. Cette augmentation est due au fait que l'effet magnétique du fer diminue les répulsions entre le CA et l'adsorbat et permet d'améliorer la dispersion du CA dans le liquide (Chen *et al.*, 2019; Yu *et al.*, 2021). Lors du couplage PNT/L27-Fe, le taux d'abattement en 2,4 D obtenu pour une durée de 20 minutes est de 49,0 % contre 33,7 % pour la somme du taux d'abattement par PNT seul et par adsorption seule. Le couplage PNT/AS5000-Fe permet de dégrader 31,0 % du 2,4-D contre 25,8 % pour la somme des taux d'abattement par PNT seul et par adsorption seule sur l'AS5000-Fe. Ces résultats montrent que le couplage PNT avec des CA greffés avec du fer en surface présente une meilleure dégradation du 2,4-D et entraîne une meilleure synergie que le couplage PNT avec les CA sans greffage du fer. Les couplages PNT/L27-Fe et PNT/AS5000-Fe présentent un effet synergique de 45 % et 20 %, respectivement. Le PNT/L27 a dégradé 38 % du 2,4-D alors que le PNT/L27-Fe a dégradé 49 % de 2,4 D. Ces résultats mettent bien en avant l'impact de la présence de fer dans le couplage sur la dégradation de la molécule 2,4 D. Le fer en contact du peroxyde d'hydrogène crée le procédé Fenton au sein du couplage PNT-CA-Fe. Il y a une augmentation des radicaux hydroxyles ce qui améliore nettement les taux d'abattement.

Le couplage PNT/L27-Fe est plus efficace pour la dégradation du 2,4-D que le couplage PNT/AS5000-Fe alors que les analyses XPS ont montré que le AS5000-Fe

contient plus du fer (le fer représente 10,2 % at. à la surface du CA AS5000-Fe) que le L27-Fe (le fer représente 3,9 % à la surface du CA L27). Ceci s'explique par le fait que le L27 brut est très efficace grâce à sa structure poreuse qui facilite les réactions entre les espèces produites par PNT, le polluant et ses groupements oxygénés. En outre, dans une réaction de Fenton, il y a une concentration de fer optimale à introduire par rapport à la concentration en H_2O_2 dans la solution à traiter. Une étude réalisée par Fouodjouo *et al.* sur la dégradation du glyphosate par le couplage plasma / Fe^{2+} a montré qu'une concentration de $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ de $[\text{Fe}^{2+}]$ dégrade plus rapidement le glyphosate qu'une concentration de $0,2 \text{ mmol.L}^{-1}$ (Fouodjouo *et al.*, 2015). Une autre étude réalisée par Dirany sur la dégradation de la sulfaméthoxazole par un procédé d'électro-Fenton a mis en évidence qu'il n'est pas nécessaire d'avoir une concentration très élevée en Fe^{2+} (Dirany, 2010). Dans le cadre de leur étude, il a été montré qu'une concentration de $0,2 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Fe^{2+} est plus efficace qu'une concentration de $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ (Dirany, 2010). L'excès de fer conduit à une augmentation de la vitesse de réaction entre HO° issu de la décomposition de H_2O_2 et le fer : cette réaction concurrence donc la dégradation du polluant avec le radical hydroxyle (Eq III.17) (Huang *et al.*, 2023). La réaction de Fe^{2+} avec HO° produit des ions Fe^{3+} (Eq III. 17) et le radical HO_2° est alors produit (Eq III.18). Bien que le HO_2° soit un oxydant, son action sur les molécules organiques est moins efficace que celle des radicaux hydroxyles, ce qui ne lui permet pas d'améliorer la dégradation des composés organiques.



❖ Effet synergique d'abattement des carbones activés contenant du cuivre et de l'argent avec le PNT

Dans la littérature, de nombreux procédés d'oxydation avancée sont couplés à d'autres catalyseurs à base de cuivre et d'argent qui sont des éléments reconnus pour être bactéricides. Ces catalyseurs permettent d'améliorer l'efficacité du procédé en produisant plus d'espèces oxydantes ou en améliorant la diffusion et la réactivité des oxydants avec les polluants. Une étude réalisée par Abdelhamid (Abdelhamid, 2014) sur la décomposition des composés phénoliques montre que le mélange de deux solutions de peroxyde hydrogène et de cuivre sous micro-ondes a permis de dégrader 74 % de ces molécules au bout de 45 minutes. Cette efficacité est due à la production de radicaux

hydroxyles (HO°) par réaction Fenton like ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Cu(I)}$) (Eq III.19) et à la formation de HO_2° par réaction de H_2O_2 avec les ions cuivre Cu^{2+} (Eq III. 20).



L'étude réalisée par Lesage (Lesage, 2014) a aussi montré que le couplage d'un procédé plasma atmosphérique à un catalyseur à base d'argent permet d'améliorer la dégradation de l'acide 4-hydroxybenzoïque de 10 %. D'après ces résultats, le catalyseur à base d'argent facilite la diffusion des espèces oxydantes et améliore donc la dégradation. Dans le cadre de notre travail, des CA qui contiennent du cuivre (BCC et AM80) et de l'argent (S35-S5) fournis par Jacobi Carbons® sont couplés au PNT afin d'étudier l'impact du cuivre et de l'argent sur l'efficacité du couplage PNT/CA. Les valeurs des surfaces spécifiques totales des CA S35-S5, AM80 et BCC sont respectivement de $931 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $879 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $497 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Ces trois carbones activés sont très microporeux avec une microporosité supérieure à 90 % de la porosité totale. En outre, leurs surfaces contiennent beaucoup moins de groupements oxygénés par rapport aux carbones activés L27 et AS5000. La Figure III-29 présente les taux d'abattement en 2,4-D du PNT seul, de l'adsorption seule, de la somme PNT seul et adsorption seule et du PNT/CA pour les trois carbones activés (S35-S5, AM80 et BCC).

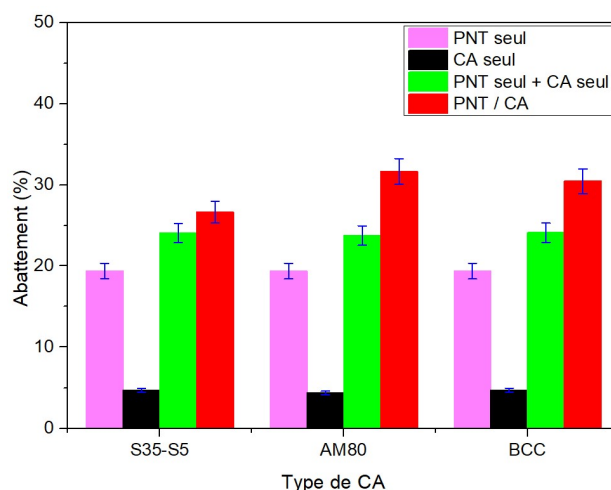


Figure III-29: Taux d'abattement du 2,4-D par PNT seul, adsorption seule, par la somme des deux procédés seuls et par PNT/CA pour les CA BCC, AM80 et S35-S5 ($[2,4\text{-D}]_0 = 100 \text{ ppm}$, $P = 1 \text{ W}$, $V = 40 \text{ mL}$, $m_{\text{CA}} = 10 \text{ mg}$, $m_{\text{CA}}/V = 0,25$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100 \text{ sccm}$, $t = 20 \text{ minutes}$).

Les résultats de la Figure III-29 montrent que ces 3 carbones activés (BCC, AM80 et S35-S5) adsorbent peu le 2,4-D (4 % environ après 20 minutes d'adsorption). Cela est dû à leur cinétique d'adsorption qui est lente car leur système poreux est principalement microporeux contrairement au L27 et à l'AS5000. Le taux d'abattement du 2,4-D lors d'un traitement par PNT seul est de 19 %, valeur déjà présentée précédemment. Les sommes des abattements des procédés seuls (PNT seul + CA seul) sont de 24 %, 23 % et 24 % respectivement pour le BCC, AM80 et S35-S5. En revanche, le couplage PNT/CA a permis de dégrader 30 %, 31 % et 26 % du 2,4-D pour le PNT/BCC, PNT/AM80 et PNT/S35-S, respectivement. L'effet synergique des couplages PNT/BCC, PNT/AM80, PNT/S35-S5 sont de 25 %, 35 % et 8 %, respectivement. La faible efficacité du S35-S5 par rapport aux CA BCC et AM80 est peut-être due entre autres à la faible concentration d'argent à la surface du matériau carboné. Les analyses par XPS ont montré que le S35-S5 contient 0,59 % d'argent alors que le BCC et l'AM80 contiennent respectivement 6,9 % et 10,8 % de cuivre à leur surface. L'effet du cuivre et de l'argent lors du couplage ne sont pas les mêmes. Le cuivre peut réagir avec le H_2O_2 pour régénérer des HO° par la réaction de Fenton-like (Abdelhamid, 2014) alors que l'argent peut améliorer la diffusion des espèces oxydantes dans le liquide (Lesage, 2014).

Ces résultats montrent que le BCC et l'AM80 présentent malgré tout un effet synergique légèrement supérieur à celui du L27 brut (22,5 %) et que le S35-S5 présente l'effet synergique le plus faible proche de celui de l'AS5000 (8 %). En revanche, ces effets synergiques sont bien inférieurs à celui de L27-Fe fonctionnalisé au laboratoire.

❖ Comparaison de l'efficacité des différents carbones activés étudiés précédemment

Dans le but de classer les performances des carbones activés utilisés en termes d'efficacité de dégradation et de synergie, une comparaison de leurs performances de dégradation et de synergie au sein du couplage a été réalisée. La Figure III-30 présente l'abattement par adsorption, par PNT seul et par le couplage PNT/CA du 2,4-D pour les sept carbones activés étudiés pour une durée de traitement de 20 minutes.

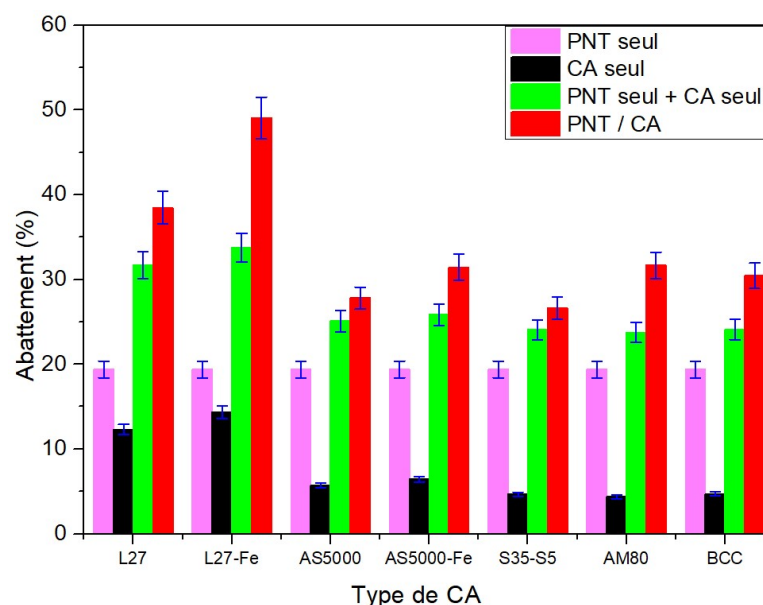


Figure III-30: Taux d'abattement du 2,4-D en fonction des procédés : PNT seul, CA seul, PNT seul + CA seul et PNT/CA pour les différents CA étudiés ($[2,4-D]_0 = 100$ ppm, $V = 40$ mL, $m_{CA} = 10$ mg, $m_{CA}/V = 0,25$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 100$ sccm, $P = 1$ W, $t = 20$ minutes).

La Figure III-30 montre que tous les carbones activés quelles que soient leurs propriétés texturales et chimiques conduisent à un effet synergique avec le plasma non thermique pour le traitement du 2,4-D. En termes de taux d'abattement, le couplage PNT/L27-Fe présente la meilleure dégradation avec 49 % d'abattement du 2,4-D au bout de 20 minutes. Le S35-S5 est le carbone activé qui présente la plus faible efficacité avec un taux d'abattement de 26 % en 2,4-D seulement pour 20 minutes de traitement, soit à peu près la moitié de la dégradation de PNT/L27-Fe. Les couplages PNT/CA en matière de dégradation pour une durée de 20 minutes peuvent être classés dans l'ordre suivant : L27-Fe (49 %) > L27 (38 %) > AM80 (31,6 %) $\geq$ AS5000-Fe (31,4 %) > BCC (30,4 %) > AS5000 (27 %) > S35-S5 (26 %). Le matériau L27 est le CA qui présente la valeur de surface totale la plus élevée ($1056 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et le pourcentage de mésoporosité le plus important (62,2 %). Après greffage de fer à sa surface, le L27 garde une surface totale élevée ($965 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et un pourcentage de mésoporosité (56,6 %) supérieur au pourcentage de microporosité (43,4 %). Cela semble être deux critères texturaux importants pour que le matériau soit efficace au sein du couplage PTN/CA pour le traitement du 2,4 D.

L'effet synergique entre le PNT et le CA est estimé en comparant le taux d'abattement du PNT/CA avec la somme des taux d'abattement obtenus avec le PNT seul et l'adsorption sur le CA seul. Ces résultats montrent que quel que soit le CA étudié, le

couplage permet d'améliorer la dégradation du 2,4-D. Le couplage le plus performant est le PNT/L27-Fe avec un effet synergique de 45 %. Le faible effet synergique est observé lors de la dégradation de 2,4-D par PNT/AS5000 et PNT/S35-S5 avec une valeur de 8 %.

Une étude similaire issue de la littérature a été réalisée récemment sur la dégradation d'une solution de 2,4-D de 100 ppm par le couplage de boue avec du plasma (Huang et al., 2023). La boue riche en fer (prétraitée dans un réacteur DBD en présence de dihydrogène) a été couplée à un plasma à décharge lumineuse. Les résultats montrent un effet synergique sur le couplage plasma / boue et ils ont pu démontrer que la dégradation n'est pas due à une adsorption du 2,4-D sur la boue mais à une dégradation due à la réaction du fer et du H_2O_2 produit *in situ* (réaction de Fenton). Pour démontrer l'effet synergique, les auteurs ont comparé le taux d'abattement par adsorption seule, par plasma seul, par le couplage plasma /CA et leurs résultats montrent que l'adsorption et la dégradation par plasma du 2,4-D sont très peu efficaces par rapport à la dégradation par le couplage. Contrairement à eux, dans notre étude, la somme des abattements individuels a été comparés (plasma seul + CA seul) afin de démontrer que le couplage n'est pas une addition d'adsorption et de dégradation par PNT. Lorsqu'on applique le même raisonnement avec leurs résultats, une synergie peut être observée. En effet, leur couplage a dégradé 95 % du 2, 4-D contre 72 % pour la somme de l'adsorption (27 %) et le plasma seul (45 %) pour des traitements de 25 minutes. Leur procédé dégrade plus le 2,4-D que le nôtre car nous avons dégradé 49 % du 2,4-D avec la même concentration initiale mais ils appliquent une puissance de 120 W beaucoup plus importante que dans notre procédé (1 W). Nous avons estimé le rendement énergétique de leur procédé en connaissant le volume du liquide (150 mL), la puissance (120 W) et la concentration initiale (100 mg.L^{-1}) et la durée du traitement (25 minutes). Leur rendement énergétique est largement inférieur ($0,16 \text{ g. (kWh)}^{-1}$) par rapport à celui de notre procédé ($5,45 \text{ g. (kWh)}^{-1}$) ce qui est moins bon.

❖ Minéralisation et évolution des paramètres physicochimiques de l'adsorption et le couplage PNT/CA

En complément de l'étude du taux d'abattement lors du couplage PNT/CA, les évolutions de la minéralisation (par analyse COT-mètre) et des paramètres physicochimiques (pH et conductivité) ont également été suivies. Le Tableau III-21 présente les valeurs de la conductivité, du pH et du COT en fonction des différentes conditions de traitement (PNT seul, CA seul lors du couplage PNT/CA). Les résultats

obtenus avec le couplage PNT/CA ont été comparés avec la somme PNT+CA afin d'évaluer l'existence d'un effet synergique de la Figure III-30.

Tableau III-21 : Valeurs de la conductivité, du pH et du COT après 20 minutes de traitement en fonction des différentes conditions de traitement. Conditions initiales : $[2,4-D]_0=100$ ppm, $[COT]_0=43$ mg.L⁻¹, pH=3,6, conductivité = 130 μ S.cm⁻¹, V= 40 mL, $m_{CA}=10$ mg, $m_{CA}/V=0,25$. P= 1 W.

	L27	L27-Fe	AS5000	AS500-Fe	S35-S5	AM80	BCC
Abattement (%) CA seul	12,3	14,3	5,7	6,6	4,7	4,4	4,7
Abattement (%) PNT/CA	38,4	49,0	27,2	31,1	26,6	31,6	30,4
COT (mg.L ⁻¹) CA seul	42,0	41,3	41,9	41,8	42,6	42,6	43,6
COT (mg.L ⁻¹) PNT/CA	37,9	34,7	41,6	40,3	41,5	41,5	42,4
Minéralisation (%) PNT/CA	11,8	19,3	3,2	6,3	3,5	3,5	1,4
pH CA seul	3,7	3,5	3,5	3,6	3,7	3,6	3,8
pH PNT/CA	3,4	3,4	3,5	3,4	3,6	3,6	3,6
Conductivité (μ S.cm ⁻¹) CA seul	125	118	123	122	120	208	128
Conductivité (μ S.cm ⁻¹) PNT/CA	174	154	179	178	162	259	164

Lors du traitement par adsorption seule sur le CA, la capacité d'adsorption est faible ce qui ne permet pas de diminuer la concentration du carbone organique total. Après 20 minutes de traitement par le couplage, les PNT/AS5000-Fe, PNT/L27 et PNT/L27-Fe ont permis de minéraliser 6,3 %, 11,8 % et 19,3 %, respectivement. En revanche, les couplages PNT avec les carbones activés BCC, AM80, AS5000 et S35-S5 présentent une minéralisation quasi nulle bien qu'il y ait une dégradation non négligeable en 2,4-D ((BCC (30,4 %), AM80 (31,6 %), AS5000 (27 %) et S35-S5 (26 %)). La minéralisation observée pour le PNT/L27 est due au fait que le L27 est un CA qui a une porosité développée et possède une quantité importante de groupements oxygénés de surface. Contrairement à l'AS5000, le L27 a un domaine mésoporeux très important (62 % de la porosité) qui facilite l'accès des espèces réactives et du polluant aux sites actifs de surface. Le greffage du fer à la surface du L27 a occupé ou obstrué une partie de la porosité mais a permis de produire plus d'espèces réactives en contact avec le plasma. Cela a entraîné une minéralisation plus élevée en comparant avec le couplage PNT/L27 brut.

Les résultats du Tableau III-21 montrent que le pH reste quasiment constant après 20 minutes de traitement par CA seul et PNT/CA. Lors de l'étude de la dégradation du 2,4-D par PNT seul présenté précédemment, une légère diminution du pH dans les

traitements plus longs (plus de 60 minutes) a été observée. Après 20 minutes de traitement par PNT/CA, la durée semble être très courte pour voir une modification du pH.

La conductivité de la solution initiale avant traitement est de $130 \pm 4 \mu\text{S.cm}^{-1}$. Après traitement des solutions par adsorption du 2,4-D sur CA seul, la conductivité diminue car le polluant (2,4-D) responsable de celle-ci est un peu adsorbé par le CA. Cette observation est faite pour tous les CA excepté avec l'AM80 qui a naturellement une conductivité très élevée. Dans l'eau ultra pure, la conductivité de l'AM80 est supérieure à $100 \mu\text{S.cm}^{-1}$ contrairement aux autres CA qui ont des conductivités quasiment nulles dans l'eau ultra pure. La conductivité de l'AM80 peut être attribuée à la présence du chlore (6,93 % des atomes du AM80) dans ce CA mise en évidence lors des analyses XPS présentées au début de ce chapitre (paragraphe III.1.3). L'AM80 contient du cuivre comme le BCC alors que le BCC ne modifie pas la conductivité de l'eau. Lors du couplage PNT/CA, la conductivité augmente par la diffusion des espèces oxydantes produites par PNT dans la solution et la formation des produits intermédiaires de la dégradation du 2,4-D.

III.3.2.2-Traitement du 2,4-D par PNT/CA avec des durées de traitement plus longues

Afin d'améliorer la dégradation, la minéralisation et afin de permettre la sélection du CA le plus efficace (matériau qui en contact avec PNT permet une meilleure efficacité en termes de dégradation et de minéralisation) qui sera utilisé pour la suite de ce travail, quatre carbones activés sont sélectionnés (L27, L27-Fe, AM80 et BCC) pour tester la durée du traitement par couplage. Le L27 est un CA brut qui présente des performances intéressantes en matière de dégradation, minéralisation et d'effet synergique. Les AM80 et BCC sont des CA qui présentent un effet synergique intéressant lors du couplage PNT/CA malgré leurs minéralisations très faibles après 20 minutes de traitement. Le L27-Fe est le plus efficace parmi tous les CA étudiés en termes de dégradation, d'effet synergique et de minéralisation lors des traitements de 20 minutes. Avec les quatre CA choisis, des traitements du 2,4-D à différentes durées (60, 90 et 120 minutes) ont été réalisés. Les Figure III-31 présentent a) le taux d'abattement, b) le rendement énergétique et c) la concentration en COT des couplages PNT/CA des quatre CA étudiés et du PNT seul.

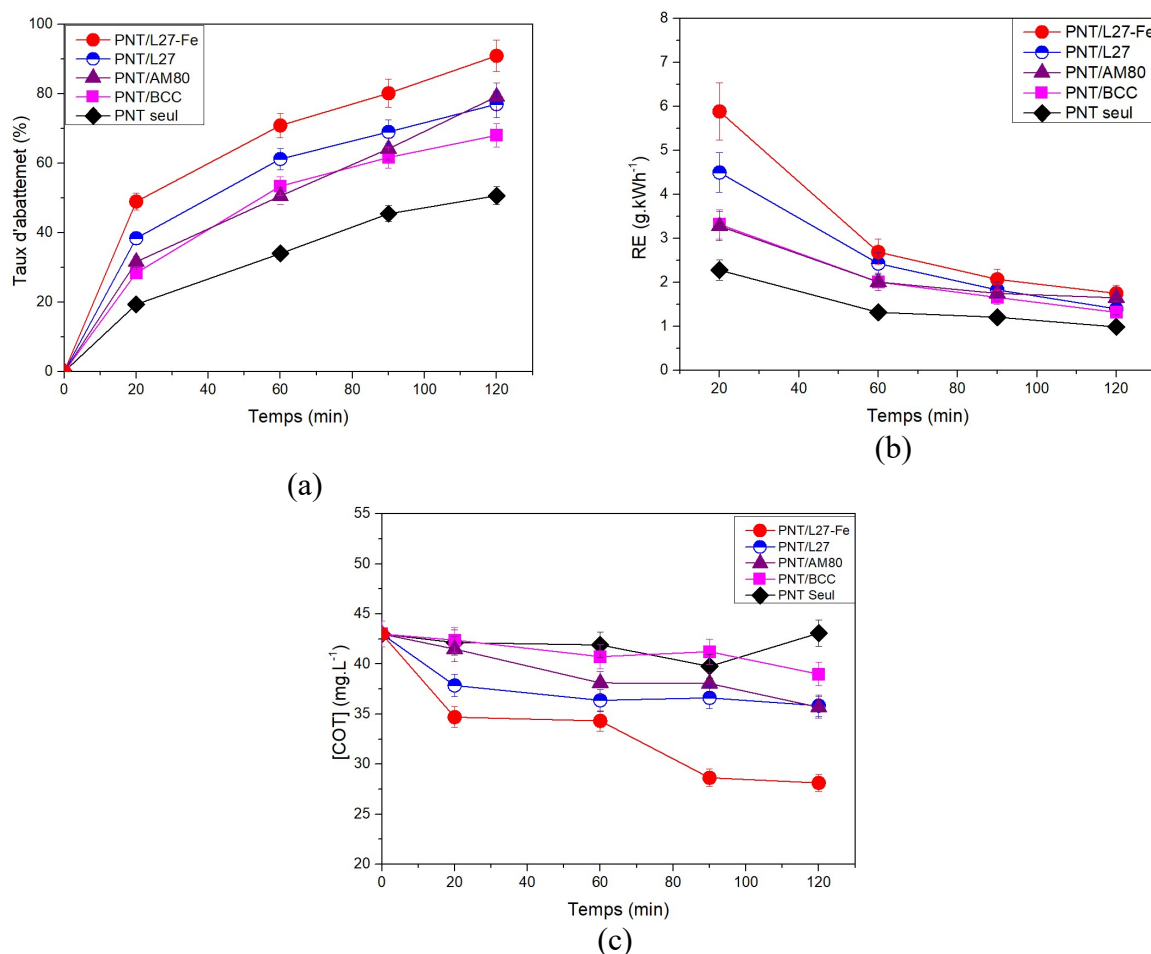


Figure III-31 : a) taux d'abattement, b) rendement énergétique et c) en concentration en COT en fonction du temps de traitement pour le PNT seul et le PNT/CA ($[2,4-D]_0 = 100$ ppm, $V = 40$ mL, $m_{CA} = 10$ mg, $m_{CA}/V = 0,25$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 100$ sccm, $P = 1$ W).

Les résultats présentés sur la Figure III-31 (a) montrent que le taux d'abattement du 2,4-D par PNT/CA est amélioré considérablement quel que soit le CA utilisé par rapport au traitement par PNT seul quelles que soient les durées de traitement étudiées. Parmi les CA couplés au PNT, le matériau L27-Fe est le CA qui présente le meilleur taux d'abattement quelle que soit la durée du traitement PNT/CA. En revanche, le BCC et le AM80 sont les CA les moins efficaces parmi les quatre CA étudiés. Après 120 minutes de traitement, le couplage PNT/CA a permis de dégrader 91 %, 79 %, 77 % et 68 % du 2,4-D respectivement pour le PNT/L27-Fe, PNT/AM80, PNT/L27 et le PNT/BCC. Le PNT seul dégrade seulement 50,7 % du 2,4-D pour la même durée de traitement et dans les mêmes conditions opératoires. Le couplage PNT/AM80 montre une efficacité équivalente à celui du PNT/L27 au bout de 120 minutes mais il est moins efficace que ce dernier pour des durées de traitement plus courtes. Cela montre que l'augmentation de la durée de traitement permet d'améliorer l'efficacité du procédé PNT/AM80. Le BCC reste moins efficace malgré l'augmentation de la durée de traitement alors que le BCC contient du

cuivre comme l'AM80 (le cuivre présente 6,9 % at. et 10,8 % at. pour l'AM80 et le BCC respectivement). La différence d'abattement de ces deux CA lors du couplage à 120 minutes peut s'expliquer par le fait que le BCC est très microporeux (96,9 % de microporosité) que l'AM80 (90,9 % de microporosité) donc l'accès du 2,4-D et des oxydants formés par PNT dans les sites réactifs du CA pour le BCC est très lent et cela ralentit également la dégradation du 2,4-D. En outre, l'AM80 a naturellement une conductivité très élevée sans polluant (supérieur à $100 \mu\text{S.cm}^{-1}$) ce qui augmente la production des HO° comme cela a été démontré par (Sunka et al., 1999). La performance des CA couplés au PNT en termes de dégradation peut être classée selon l'ordre suivant : $\text{L27-Fe} > \text{L27} > \text{AM80} > \text{BCC}$.

La Figure III-31 (b) montre que les rendements énergétiques des procédés PNT/CA sont largement supérieurs par rapport à ceux obtenus avec un traitement du 2,4-D par PNT seul.

Le Tableau III-22 présente les rendements énergétiques pour un taux d'abattement de 50 % du 2,4-D à partir d'une solution initiale à 100 ppm. Les temps pour un abattement de 50 % sont estimés à partir de la Figure III-31 (a).

Tableau III-22 : Les rendements énergétiques (RE_{50}) des PNT seuls et PNT/CA des quatre meilleurs carbones activés ($[2,4\text{-D}]_0 = 100 \text{ ppm}$, $V = 40 \text{ mL}$, $m_{\text{CA}} = 10 \text{ mg}$, $m_{\text{CA}}/V = 0,25$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100 \text{ sccm}$, $P = 1 \text{ W}$).

Procédé	t_{50} (min)	RE_{50} ($\text{g.}(\text{kWh})^{-1}$)
PNT/L27-Fe	22	5,45
PNT/L27	43	3,50
PNT/AM80	56	2,20
PNT/BCC	56	2,20
PNT Seul	118	0,99

Les résultats du Tableau III-22 montrent que pour obtenir une dégradation de 50 % du 2,4-D, le couplage PNT/L27-Fe est le procédé le moins énergivore et le procédé PNT seul est celui qui consomme le plus d'énergie. Le classement des couplages PNT/CA en fonction des meilleurs rendements énergétiques à 50 % d'abattement est le suivant : $\text{PNT/L27-Fe} > \text{PNT/L27} > \text{PNT/AM80} \geq \text{PNT/BCC} > \text{PNT seul}$ qui correspond également à l'ordre obtenu pour le taux d'abattement.

Le suivi de la concentration en carbone organique total au cours du traitement du 2,4-D (Figure III-30 c)) permet de montrer que la concentration en COT diminue au cours du traitement avec le couplage PNT/CA. Le couplage PNT/CA permet donc de minéraliser le 2,4-D contrairement au PNT seul pour lequel la minéralisation reste nulle quelle que soit la durée du traitement. La minéralisation du 2,4-D par PNT/CA après 120 minutes de traitement est de 34,6 %, 18,8 %, 18,8 % et 11,6 % respectivement pour le PNT/L27-Fe, PNT/L27, AM80 et PNT/BCC. Ces résultats montrent que les performances des couplages PNT/CA en termes de minéralisation peuvent être classées suivant l'ordre suivant : $\text{PNT/L27-Fe} > \text{PNT/L27} > \text{PNT/AM80} \geq \text{PNT/BCC} > \text{PNT seul}$. Nous retrouvons le même ordre que pour le taux d'abattement et le rendement énergétique.

Comme cela a été montré pour des durées de traitement plus courtes (20 minutes), le CA L27-Fe couplé avec le PNT est le matériau qui permet une meilleure synergie en termes de taux d'abattement avec le plasma même pour des durées de traitement allant jusqu'à 120 minutes. Le couplage PNT/L27-Fe a donc été sélectionné dans la suite de ce travail dans le cadre de l'étude de la dégradation du glyphosate et de l'AMPA dans des matrices naturelles (chapitre IV).

III.3.2.3- Reproductibilité du traitement du 2,4-D par PNT/L27-Fe et répartition des CA dans le réacteur DBD

La reproductibilité est un critère très important pour valider un procédé. Afin d'évaluer la reproductibilité du procédé PNT/L27-Fe pour le traitement du 2,4-D, trois traitements d'une solution du 2,4-D ont été réalisés. Pour chaque traitement, le CA est renouvelé. Les traitements sont réalisés dans les mêmes conditions opératoires que les traitements par couplage présentés précédemment ($[\text{2,4-D}]_0 = 100 \text{ ppm}$, $V = 40 \text{ mL}$, $m_{\text{CA}} = 10 \text{ mg}$, $m_{\text{CA}}/V = 0,25$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100 \text{ sccm}$, $P = 1 \text{ W}$, durée = 20 minutes). La Figure III-32 présente le taux d'abattement du 2,4-D par PNT/L27-Fe et la concentration en carbone organique total pour les 3 expériences réalisées dans les mêmes conditions.

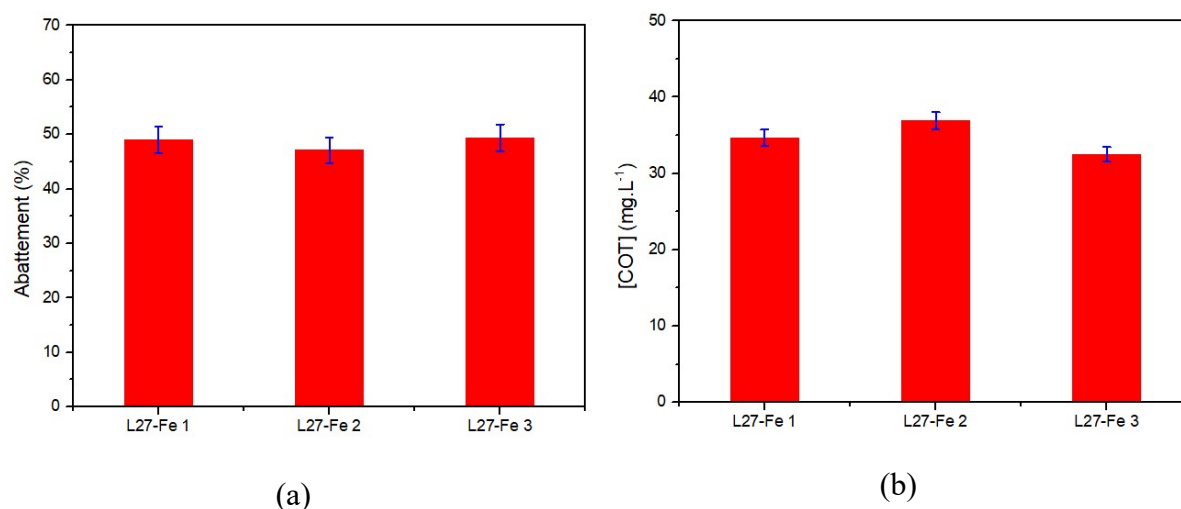


Figure III-32: Taux d'abattement et b) concentration en COT pour les 3 mêmes expériences de PNT/L27-Fe ($[2,4-D]_0 = 100$ ppm, $[COT]_0 = 42,7$ mg.L⁻¹, $V = 40$ mL, $m_{CA} = 10$ mg, $m_{CA}/V = 0,25$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 100$ sccm, $P = 1$ W, $t = 20$ minutes).

D'après la Figure III-32 a), les trois essais de couplage ont permis d'atteindre des taux d'abattement de 49,0 %, 47,0 % et 49,3 % après 20 minutes de traitement. Les valeurs des taux d'abattement de ces trois traitements sont très proches ce qui montre la répétabilité de ce traitement du 2,4-D par le couplage PNT/L27-Fe.

En termes de minéralisation, après 20 minutes de traitement, les 3 essais de PNT/L27-Fe ont fait diminuer la concentration finale en COT de 17 %, 19 % et 25 % par rapport à la concentration en COT initiale. Ces résultats montrent un écart non négligeable entre l'essai 3 (25 %) et les deux autres essais (17 % et 19 %). Cela est peut-être dû à la répartition inégale du fer sur le carbone activé comme cela a été observé sur les images MET et les analyses EDX présentées au début de ce chapitre dans la section caractérisation des CA ainsi qu'à l'incertitude de l'analyse COT. Les résultats de cette étude montrent que le procédé est globalement répétable.

❖ Répartition du CA dans la solution

Pour s'assurer de la répartition des CA dans le liquide au cours du traitement, des photos sont réalisées avant et après traitement par couplage PNT/CA. La Figure III-33 présente des images du mélange CA-solution avant et après traitement.

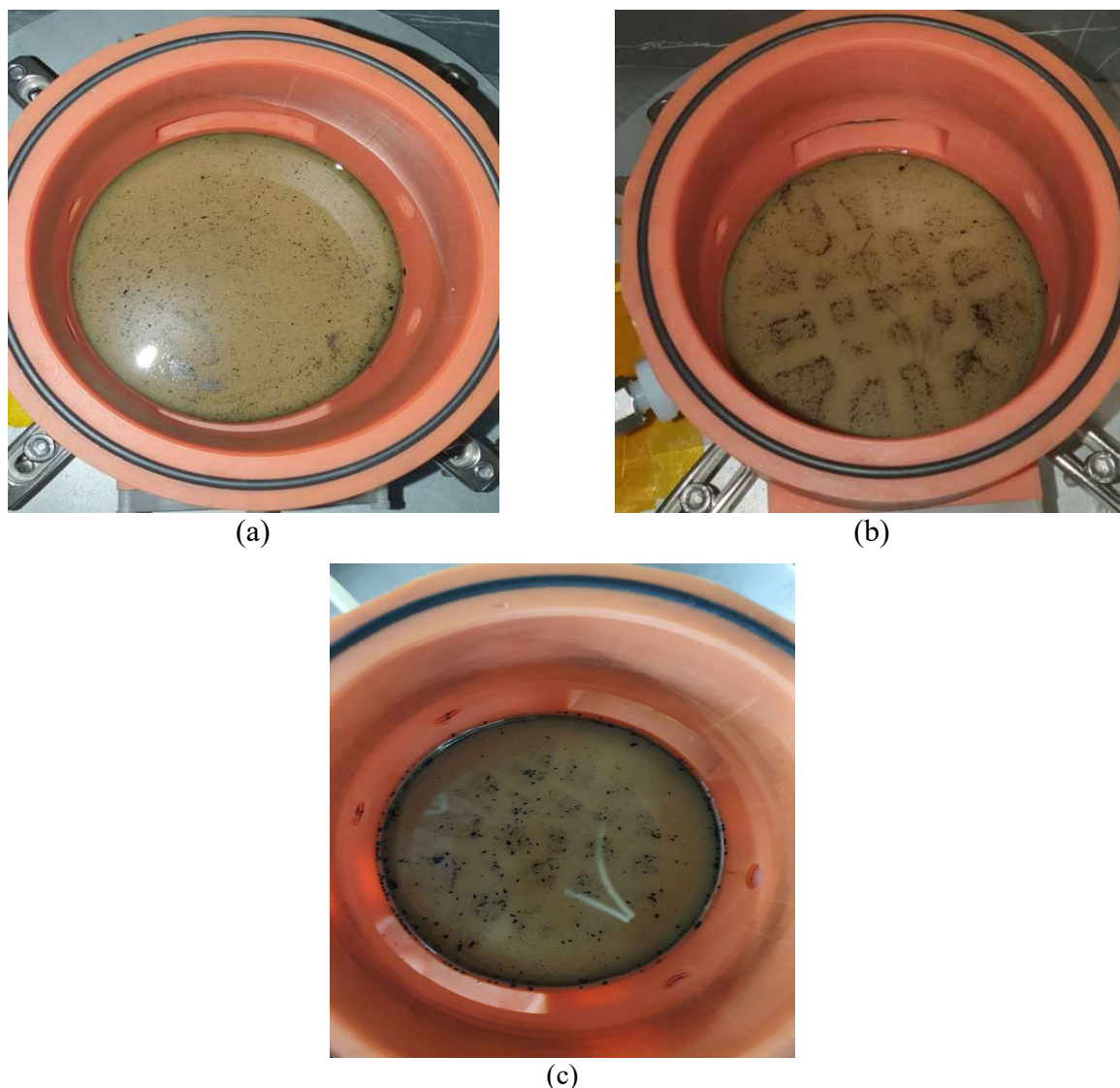


Figure III-33: Images du mélange L27-Fe-solution dans le réacteur DBD a) avant traitement, b) après PNT/L27-Fe et c) le L27 brut-solution après un traitement PNT/L27 ($V = 40 \text{ mL}$, $m_{CA} = 10 \text{ mg}$, $m_{CA}/V = 0,25$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100 \text{ sccm}$, $P = 1 \text{ W}$, $t = 60 \text{ minutes}$).

Ces images montrent, qu'avant traitement, les particules de CA sont bien réparties dans l'ensemble de la solution. Il est à noter que les particules moins denses restent en surface du liquide. La photo, après traitement par PNT/L27-Fe (Figure III-33 b), montre que les CA sont répartis dans la solution par bloc. 21 blocs sont observés correspondant aux 21 aiguilles reliées à la haute tension. L'image présentée Figure III-33 (c) présente le CA après couplage du PNT avec L27 sans greffage du fer et les 21 blocs sont observés comme avec le couplage PNT/L27-Fe : les blocs du L27 sans greffage du fer sont moins nets que ceux du L27-Fe. Ces images montrent que lors du couplage, il y a bien une interaction entre le CA et les décharges. Ces interactions permettent aux espèces réactives d'être au contact du CA

III.3.2.4- Suivi du 2,4-D dans la solution par HPLC et dans les CA par ATG après traitement du 2,4-D par PNT/L27-Fe.

Il est important d'effectuer l'analyse de la solution traitée au cours du traitement PNT/CA afin d'observer la présence d'éventuels sous-produits de dégradation de la molécule 2,4 D. Cela permet également d'évaluer l'efficacité du traitement et des conditions opératoires étudiées et de traiter suffisamment longtemps la solution afin de faire disparaître ces produits. L'analyse HPLC est une technique pouvant permettre de voir l'apparition de nouveaux pics correspondants à ces fameux sous-produits de dégradation. Ces analyses permettent de faire le lien avec l'évolution de la concentration en COT. En outre, il est important d'analyser le matériau à la fin du traitement par ATG afin d'observer l'éventuelle désorption de molécules et de confirmer que la minéralisation n'est pas due à de l'adsorption au sein de la porosité du matériau. Au sein du procédé de couplage PNT/CA, le matériau doit jouer le rôle d'un pseudo-catalyseur qui permet de générer des radicaux hydroxyles et son rôle d'adsorbant ne doit pas interférer. Les solutions et les CA de trois expériences ont été analysés (Tableau III-23) :

-l'expérience 1 avec une solution initiale de 2,4 D à 100 ppm, un ratio m_{CA}/V de 0,25 et un temps de traitement de 90 minutes ;

-l'expérience 2 avec une solution initiale de 2,4 D à 100 ppm, un ratio m_{CA}/V de 0,5 et un temps de traitement de 90 minutes ;

-l'expérience 3 avec une solution initiale de 2,4 D à 50 ppm, un ratio m_{CA}/V de 0,5 et un temps de traitement de 120 minutes.

Tableau III-23 : Le taux d'abattement et la minéralisation des trois traitements dont les CA sont analysés par ATG. Conditions du traitement (L27-Fe, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100 \text{ sccm}$, $P = 1 \text{ W}$).

N° d'expérience	Conditions Opératoires	Taux d'abattement (%)	Minéralisation (%)
Expérience 1	$[2,4\text{-D}]_0 = 100 \text{ ppm}$ $m_{CA}/V : 0,25$ $t = 90 \text{ minutes}$	64	33,5
Expérience 2	$[2,4\text{-D}]_0 = 100 \text{ ppm}$ $m_{CA}/V : 0,5$ $t = 90 \text{ minutes}$	95	55
Expérience 3	$[2,4\text{-D}]_0 = 50 \text{ ppm}$ $m_{CA}/V : 0,5$ $t = 120 \text{ minutes}$	100	65

Si l'on compare les résultats du Tableau III-23 pour les expériences 1 et 2, il apparaît que le PNT/CA-Fe permet un abattement plus efficace quand le ratio m_{CA}/V passe de 0,25 à 0,5 respectivement 64 % et 95 % de minéralisation. La comparaison des expériences 2 et 3 permet de montrer que lorsque la concentration initiale en 2,4-D est plus faible (50 ppm contre 100 ppm) pour un même ratio ($m_{CA}/V = 0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$) et pour une durée de traitement plus longue pour l'expérience 3, on obtient 100 % d'abattement. En outre, avec une solution de concentration à 50 ppm (en comparaison à une solution initiale à 100 %), la minéralisation est plus importante (65 % contre 55 %) en considérant également que la durée de traitement est plus longue.

Les solutions issues de ces expériences sont analysées par HPLC afin de déterminer la concentration en 2,4-D et suivre l'apparition des pics des produits de dégradation en fonction des conditions opératoires décrites précédemment. La Figure III-34 présente la superposition des chromatogrammes des analyses des trois solutions après traitement du 2,4-D par PNT/L27-Fe. Les lignes de base des chromatogrammes ont été décalées afin de faciliter l'observation des pics

En comparant l'évolution des intensités des pics du chromatogramme des expériences 1 ($[2,4-D]_0 = 100 \text{ ppm}$, $m_{CA}/V = 0,25 \text{ mg.mL}^{-1}$ et durée = 90 min) et 2 ($[2,4-D]_0 = 100 \text{ ppm}$, $m_{CA}/V = 0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$ et durée = 90 min), le chromatogramme de l'expérience 2 montre une diminution de l'intensité du pic de 2,4-D et de ceux des produits de dégradations. La diminution de l'intensité du pic correspondant au 2,4-D montre que le traitement lors de l'expérience 2 dégrade plus le 2,4-D et ses produits de dégradation que lors de l'expérience 1. Ces résultats sont en adéquation avec ceux du Tableau III-23 : l'expérience 2 permet une plus grande minéralisation de la solution avec un ratio de $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$ et une concentration de 100 ppm pour un même temps de traitement.

Sur les chromatogrammes de l'expérience 3, le pic du 2,4 D et les pics des produits de dégradation ont disparu. Ces résultats sont cohérents car les conditions opératoires de l'expérience 3 permettent d'obtenir une minéralisation de 65 %. Nous n'observons plus des produits de dégradation alors que le taux de minéralisation n'est pas à 100 %. Cela signifie donc que des produits intermédiaires sont encore présents en solution et que notre méthode HPLC ne permet pas de les détecter. Ces composés organiques peuvent être des acides carboxyliques ou des molécules qui ne possèdent pas de groupes chromophores et donc non détectables avec notre détecteur DAD ou qui ne peuvent pas être séparés avec la colonne HPLC C18.

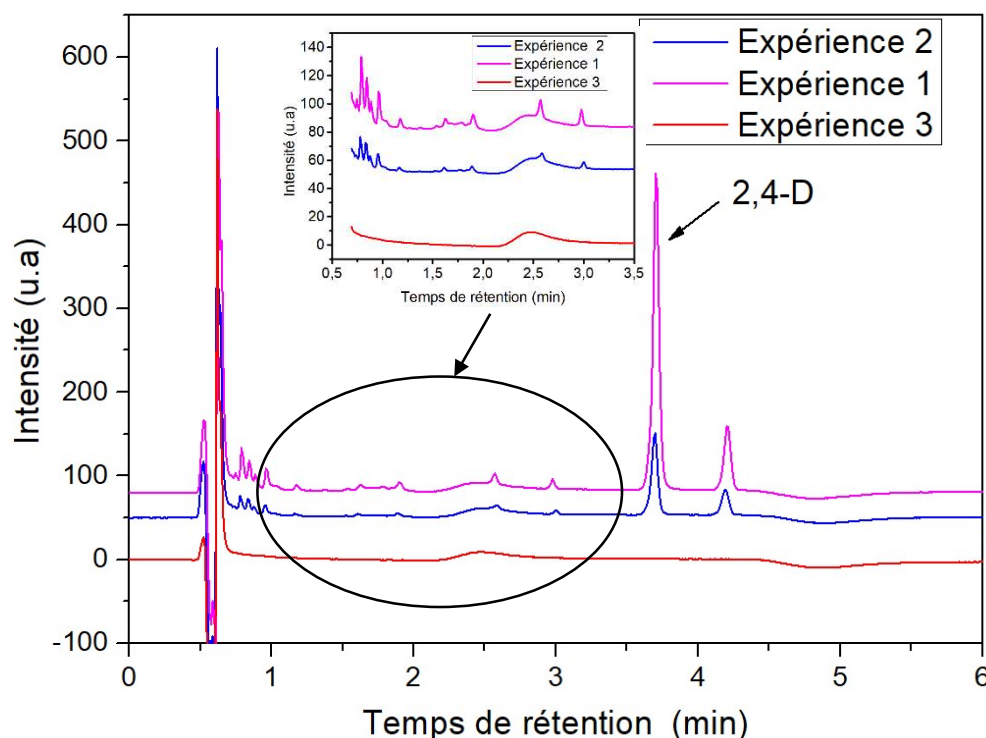


Figure III-34: Chromatogrammes des solutions de 2,4-D après traitement par PNT/L27-Fe pour les expériences 1, 2 et 3 ($P = 1 \text{ W}$, $V = 40 \text{ mL}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100 \text{ sccm}$).

En complément des analyses par HPLC, les CA de ces 3 expériences sont analysés par ATG. L'analyse des CA par ATG après leur utilisation pour le traitement du 2,4-D par couplage PNT/CA permet d'avoir la certitude que le procédé PNT/CA est capable d'éliminer le polluant adsorbé dans les CA et que la réduction de la concentration du COT en solution n'est pas due seulement à une adsorption du 2,4-D et des produits de dégradation.

Dans un premier temps, une analyse thermogravimétrique du 2,4-D pur (en poudre) est réalisée par ATG afin de déterminer la température de sa décomposition thermique. En outre, afin de déterminer la température de désorption du 2,4 D de la porosité des CA, des analyses ATG des CA après adsorption du 2,4-D ($[2,4\text{-D}]_0 = 100 \text{ ppm}$, $V = 70 \text{ mL}$, $m_{\text{CA}} = 70 \text{ mg}$, agitation = 400 tr.min^{-1}) à différents temps sont également analysés. Les DTG des CA issus de l'adsorption sont superposées avec la DTG du CA brut afin d'identifier le pic de désorption du 2,4-D dans les matrices du CA. Les Figure III-35 représentent : a) la perte de masse et la DTG du 2,4-D pur et b) les DTG des CA après adsorption du 2,4 D.

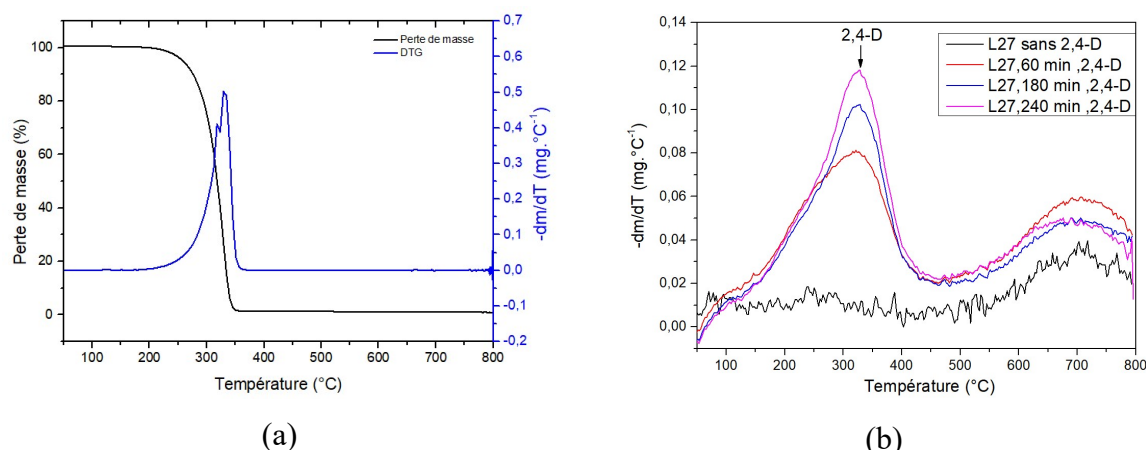


Figure III-35: Analyses thermogravimétriques a) du 2,4-D pur et b) du L27 après 60, 180 et 240 minutes d'adsorption du 2,4-D.

La perte de masse et la DTG du 2,4-D pur (Figure III-35 (a)) montrent un pic de dégradation thermique du 2,4 D à 330 °C. D'après la Figure III-35 (b), le 2,4-D dans la porosité du CA est désorbé à la même température (330 °C). En outre, il apparaît que le pic de désorption du 2,4-D est plus intense pour les durées de traitement d'adsorption les plus longues. Ces résultats sont cohérents avec les capacités d'adsorption obtenues lors de ces traitements (résultats de cinétiques d'adsorption présentés au début de ce chapitre). La capacité d'adsorption après 60 minutes, 180 minutes et 240 minutes sont de 85 mg.g⁻¹, 90 mg.g⁻¹ et 94 mg.g⁻¹ respectivement.

Après avoir déterminé la température de désorption du 2,4-D, des analyses ATG sont réalisées sur les CA L27-Fe après les trois traitements du 2,4-D par PNT/L27-Fe (expériences 1, 2 et 3) afin de vérifier si les matériaux contiennent encore des molécules. Les DTG de ces matériaux sont superposées à celle L27-Fe avant le traitement PNT/L27-Fe (Figure III-36).

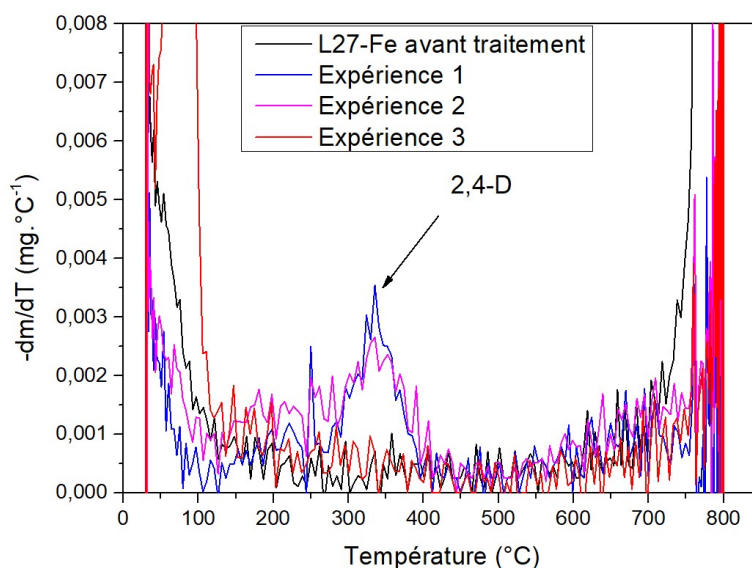


Figure III-36: DTG des CA L27-Fe : brut et après les expériences 1 (90 min, $m_{CA}/V = 0,25$, $[2,4-D] = 100$ ppm), 2 (90 min, $m_{CA}/V = 0,5$, $[2,4-D] = 100$ ppm) et 3 (120 min, $m_{CA}/V = 0,5$, $[2,4-D] = 50$ ppm).

Sur la Figure III-36, apparaissent 3 pics correspondants à des pertes de masse. Le premier à 100 °C qui correspond à la perte d'eau qui a été adsorbée lors du traitement. Le deuxième pic entre 250-400 °C qui peut être attribué à la désorption du 2,4-D ou à des produits de dégradation (qui se décomposent à la même température) au sein des pores des CA comme cela a été démontré sur la Figure III-35. Dans les expériences 1 et 2, les courbes DTG indiquent la présence de molécules au sein de la porosité. Les deux expériences sont réalisées dans les mêmes conditions opératoires, la seule différence réside dans le ratio masse CA/volume liquide : 0,5 mg.mL⁻¹ pour l'expérience 2 et 0,25 mg.mL⁻¹ pour l'expérience 1. Les intensités des pics DTG pour les deux CA sont similaires ce qui signifie qu'il y a désorption de la même quantité de composés. Le fait que l'intensité du pic DTG de l'expérience 2 est similaire à celui de l'expérience du 1 avec une minéralisation de l'expérience de 2 (55 %) 1,6 fois supérieure à celle de l'expérience de 1 (33,5 %) démontre que la réduction de la concentration en 2,4-D n'est pas due uniquement à de l'adsorption et montre l'efficacité du couplage. L'analyse DTG du CA de l'expérience 3 dont le ratio masse CA/volume liquide est similaire à celui de l'expérience 2 (0,5 mg.mL⁻¹) mais avec une concentration initiale plus faible (50 ppm pour l'expérience 3 contre 100 ppm pour l'expérience de 2) et une durée de traitement plus longue (120 minutes pour l'expérience de 3 contre 90 minutes pour l'expérience 2) montre qu'il n'y a plus de composés dans la porosité du matériau. Or, l'expérience 3 présente une minéralisation de 67% : cela signifie que dans le premier pic à 100°C, des sous-produits

se désorbent vraisemblablement. L'analyse de la solution de cette expérience en HPLC n'a pas montré la présence de tels composés. Les analyses devraient être complétées par des analyses de toxicité qui permettraient d'estimer l'efficacité de la minéralisation. En outre, l'installation d'un spectromètre de masse à la sortie de l'ATG permettrait d'analyser les composés qui se désorbent notamment à 100°C. Enfin, le dernier pic DTG compris entre 600 et 800 °C peut être interprété comme la décomposition thermique des groupements oxygénés de surface du L27.

Les résultats des analyses ATG des CA L27-Fe après traitement PNT/L27-Fe et les évolutions des pics du 2,4-D et de ses produits intermédiaires confirment que les CA jouent un rôle de catalyseur et non pas d'adsorbants pour des durées de traitement longues. Pour optimiser le procédé PNT/L27-Fe pour l'abattement du 2,4-D, la suite de ce chapitre est consacrée à l'étude des effets des conditions opératoires sur le procédé du couplage PNT/L27-Fe.

III.3.2.5-Effet du ratio m_{CA}/V sur l'efficacité du procédé PNT/L27-Fe

Comme cela a été démontré dans la partie précédente (III.3.2.4), le rapport m_{CA}/V de solution semble impacter l'efficacité du procédé PNT/L27-Fe. Dans cette partie, des cinétiques complètes d'abattement du 2,4-D par PNT/L27-Fe pour différents ratios m_{CA}/V avec deux concentrations initiales (50 et 100 ppm) ont été réalisées. Pour une concentration initiale de 50 ppm, les ratios m_{CA}/V étudiés sont 0,25 mg.mL⁻¹, 0,5 mg.mL⁻¹ et 0,75 mg.mL⁻¹. Les ratios m_{CA}/V étudiés pour la concentration initiale de 100 ppm en 2,4-D sont de 0,25 mg.mL⁻¹ et 0,5 mg.mL⁻¹ (Figure III-37).

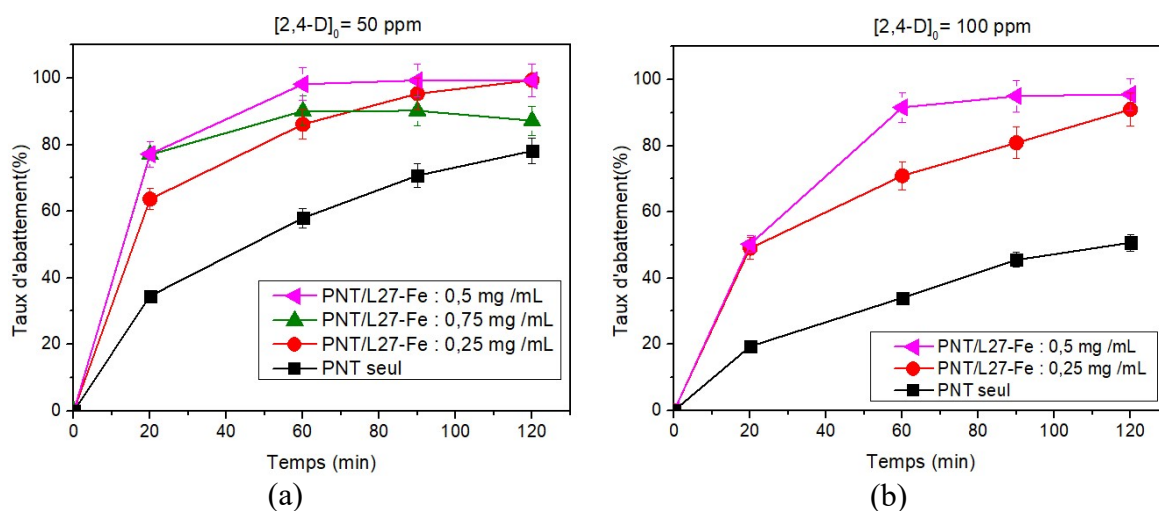


Figure III-37: Taux d'abattement du 2,4-D en fonction du temps pour différentes valeurs de ratio m_{CA}/V pour a) une concentration initiale de 2,4 D de 50 ppm et b) une

concentration de 100 ppm ([2,4-D]= 50 et 100 ppm, $P = 1\text{ W}$, $V = 40\text{ mL}$, L27-Fe, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5\text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100\text{ sccm}$).

La Figure III-37 montre que, quel que soit le ratio m_{CA}/V et la concentration initiale en 2,4 D, les taux d'abattement sont plus élevés pour le couplage PNT/L27-Fe par rapport au PNT seul. Ainsi, pour une concentration initiale en 2,4 D de 50 ppm, le taux d'abattement du 2,4-D par PNT seul après 120 minutes est de 79 % alors que ceux obtenus par le couplage PNT/L27-Fe pour les ratios de $0,25\text{ mg.mL}^{-1}$, $0,5\text{ mg.mL}^{-1}$ et $0,75\text{ mg.mL}^{-1}$ sont de 100 %, 100 % et 87 %, respectivement. Pour le ratio $m_{\text{CA}}/V=0,25\text{ mg.mL}^{-1}$, le taux d'abattement atteint 63% après 20 minutes de traitement puis 86 % après 60 minutes de traitement et jusqu'à atteindre 100 % après 120 minutes de traitement. Pour le ratio $m_{\text{CA}}/V=0,5\text{ mg.mL}^{-1}$, le taux d'abattement atteint 77 % après 20 minutes de traitement puis 99 % après 60 minutes de traitement pour atteindre 100 % après 120 minutes de traitement. Pour le ratio $m_{\text{CA}}/V=0,75\text{ mg.mL}^{-1}$, le taux d'abattement a atteint 77 % après 20 minutes comme le ratio de $0,5\text{ mg.mL}^{-1}$ puis augmente jusqu'à atteindre 90 % après 90 minutes de traitement mais il diminue jusqu'à 87 % après 120 minutes de traitement. Le meilleur taux d'abattement du 2,4-D lors du traitement d'une solution de 50 ppm est obtenu pour le ratio m_{CA}/V de $0,5\text{ mg.mL}^{-1}$. Le ratio de $0,75\text{ mg.mL}^{-1}$ dégrade rapidement comme le $0,5\text{ mg.mL}^{-1}$ mais la dégradation atteint un maximum à 60 minutes et continue de diminuer après. Pour le ratio de $0,25\text{ mg.mL}^{-1}$, 100 % est atteint après 120 minutes mais le même taux d'abattement est obtenu après 90 minutes avec un ratio de $0,5\text{ mg.mL}^{-1}$.

Pour une concentration de 100 ppm (Figure III-37 b), le taux d'abattement du 2,4-D par PNT seul après 120 minutes de traitement est de 50,7 % alors que les taux d'abattement par PNT/L27-Fe pour les ratios de $0,25\text{ mg.mL}^{-1}$, $0,5\text{ mg.mL}^{-1}$ sont de 90 % et 95 % respectivement pour le même temps de traitement. Pour le ratio $m_{\text{CA}}/V=0,25\text{ mg.mL}^{-1}$ le taux d'abattement atteint 49 % après 20 minutes de traitement puis 70 % après 60 minutes de traitement et jusqu'à atteindre 90 % après 120 minutes de traitement. Pour le ratio $m_{\text{CA}}/V=0,5\text{ mg.mL}^{-1}$, le taux d'abattement atteint 50 % après 20 minutes de traitement puis 91 % après 60 minutes de traitement et atteint 95 % après 120 minutes de traitement. Le meilleur taux d'abattement du 2,4-D lors du traitement d'une solution de 100 ppm est obtenu pour le ratio m_{CA}/V de $0,5\text{ mg.mL}^{-1}$ également pour le PNT seul.

Cinétiquement, la dégradation du 2,4-D par PNT /L27-Fe peut être représentée par une réaction globale d'ordre 1 comme l'indique la Figure III-38. La constante de vitesse est dépendante de l'évolution de la concentration au cours du traitement. Il a été constaté

que la constante de vitesse (k_1) est 1,75 fois plus grande lors de la dégradation d'une solution de 2,4-D de 100 ppm pour un ratio de 0,5 mg.mL⁻¹ par rapport au ratio de 0,25 mg.mL⁻¹ et 5,6 fois plus grande par rapport au procédé PNT seul. Les constantes de vitesse peuvent être rangées par ordre croissant comme suit $k(\text{PNT/L27-Fe, ratio } 0,5 \text{ mg/mL}) > k(\text{PNT/L27-Fe, ratio } 0,25 \text{ mg/mL}) > k(\text{PNT seul})$. Cela montre l'impact positif de la présence du carbone activé greffé de fer au sein du procédé. La cinétique de dégradation du 2,4-D pour une solution de 50 ppm n'est pas présentable car la dégradation du 2,4-D est trop rapide pour obtenir suffisamment de points expérimentaux.

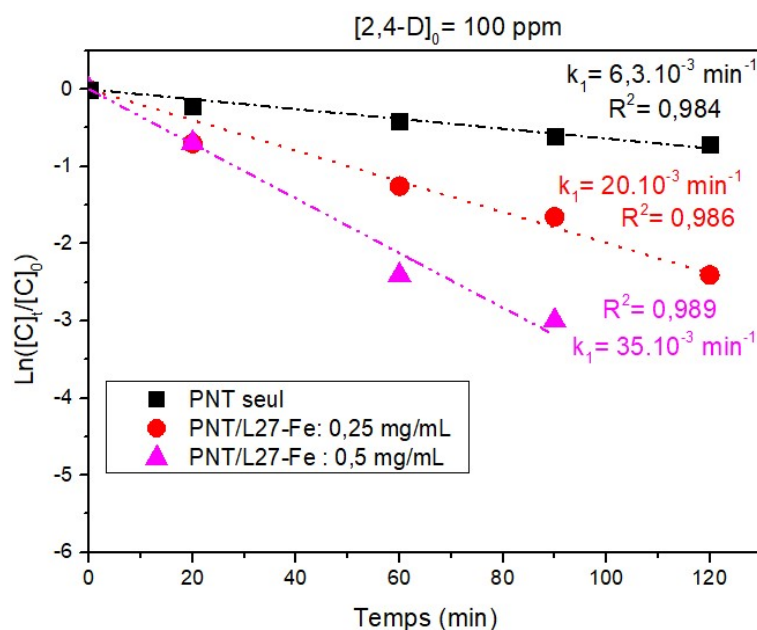


Figure III-38: Cinétique de pseudo-premier ordre de la dégradation du 2,4-D par PNT seul, PNT/L27-Fe pour un ratio de 0,25 mg.mL⁻¹ et de 0,5 mg.mL⁻¹, ($[2,4-D]_0 = 100 \text{ ppm}$, $P = 1 \text{ W}$, $V = 40 \text{ mL}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100 \text{ sccm}$).

Pour évaluer la consommation énergétique, le rendement énergétique au cours du traitement du 2,4-D par couplage PNT/L27-Fe est étudié (Figure III-39). Comme cette étude est réalisée en iso puissance (1 W), l'évolution du rendement énergétique est proportionnelle à la quantité de polluant éliminée pour une durée définie dans tous les cas. Une amélioration du rendement énergétique est alors observée lors des traitements de 2,4-D avec le couplage PNT/L27-Fe. Les rendements énergétiques lors de la dégradation d'une solution de 50 ppm après 120 minutes sont de 0,92 g.(kWh)⁻¹, 1 g.(kWh)⁻¹ et 0,84 g.(kWh)⁻¹ respectivement pour les ratio de 0,25 mg.mL⁻¹, 0,5 mg.mL⁻¹ et 0,75 mg.mL⁻¹. Les rendements énergétiques lors de la dégradation d'une solution de 100 ppm après 120 minutes sont de 1,75 g.(kWh)⁻¹ et 1,90 g.(kWh)⁻¹ pour le ratio de 0,25 et 0,5 mg.mL⁻¹, respectivement. Ces résultats montrent que les rendements énergétiques obtenus à la fin du traitement (c'est à dire à 120

minutes) que ce soit avec 50 ppm ou 100 ppm ne sont pas très différents pour une concentration donnée quand le ratio m_{CA}/V varie. En revanche, ceux pour la solution de 100 ppm sont légèrement supérieurs à ceux d'une solution de 50 ppm car une grande quantité de 2,4-D est dégradée avec une solution de 100 ppm par rapport à la solution de 50 ppm alors que la puissance et la durée de traitement sont similaires.

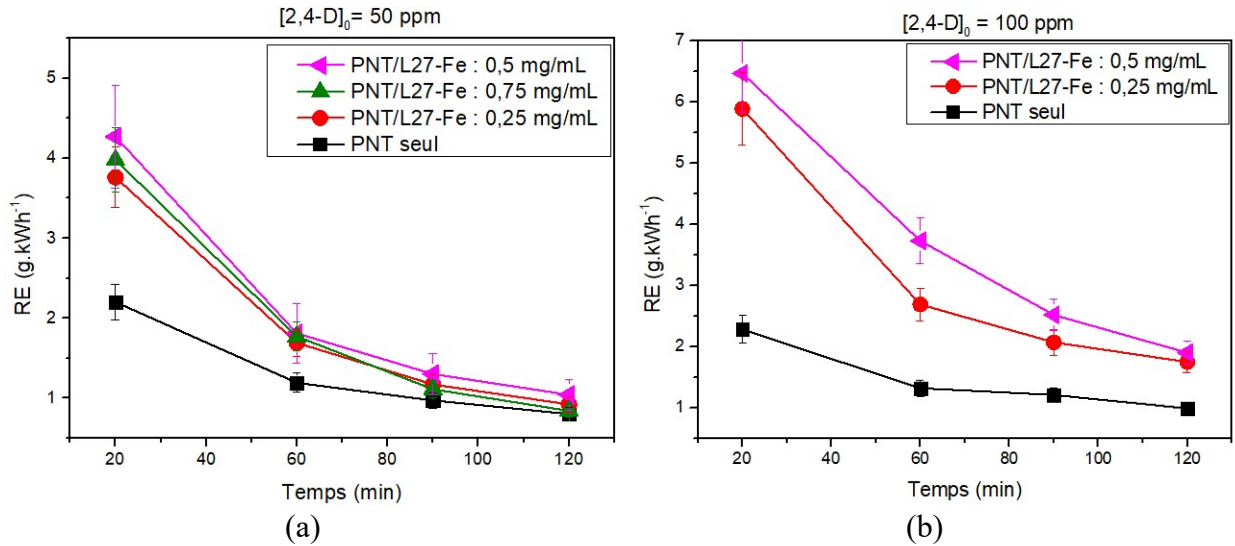


Figure III-39: Le rendement énergétique en fonction du temps a) pour une concentration de 50 ppm et b) pour une concentration de 100 ppm ($[2,4-D] = 50$ et 100 ppm, $P = 1$ W, $V = 40$ mL, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 100$ sccm).

Pour comparer les rendements énergétiques entre ces différents procédés, nous allons utiliser une nouvelle fois les valeurs obtenues pour une dégradation de 50 % (RE₅₀). Dans le cadre de notre étude, pour une concentration de 50 ppm, les rendements énergétiques pour une dégradation de 50 % sont de 4,0 g.(kWh)⁻¹, 6,0 g.(kWh)⁻¹ et 5,45 g.(kWh)⁻¹ pour des ratios de 0,25 mg.mL⁻¹, 0,5 mg.mL⁻¹ et 0,75 mg.mL⁻¹, respectivement. Pour la concentration de 100 ppm, les rendements énergétiques pour une dégradation de 50 % sont de 5,45 g.(kWh)⁻¹ et 6,4 g.(kWh)⁻¹ pour des ratios de 0,25 et 0,5 mg.mL⁻¹, respectivement.

Les rendements énergétiques obtenus avec les couplages PNT/L27-Fe sont généralement meilleurs que ceux obtenus dans la littérature pour 50 % de dégradation du 2,4-D (Tableau III-24). Dans certaines études issues de la littérature, la valeur du RE₅₀ n'est pas indiquée et les informations trouvées ne sont pas suffisantes pour estimer cette valeur. Ainsi, les valeurs données ici sont utilisées pour faire la comparaison des procédés. À titre d'exemple, dans l'étude réalisée par Sing *et al.*, seul le rendement à 90 % de dégradation est indiqué (Singh *et al.*, 2017).

Tableau III-24 : Comparaison des rendements énergétiques à 50 % de dégradation de 2,4-D de cette étude et des études issues de la littérature.

plasma	Conditions opératoires	RE (g.kWh ⁻¹)	Références
Couronne + O ₃	P = 11 W Q(O ₂) = 0,3 L.min ⁻¹ Mode de Traitement : écoulement V = 330 mL ; [2,4-D] ₀ = 25 mg.L ⁻¹	RE ₅₀ = 5,1	(Bradou <i>et al.</i> , 2017)
Couronne	P = 101 W ; Mode de Traitement : statique [2,4-D] ₀ = 1 mg.L ⁻¹ ; V = 50 mL	RE ₉₀ = 1,6	(Singh <i>et al.</i> , 2017)
DBD	P = 200 W ; Mode de traitement : écoulement ; [2,4-D] ₀ = 100 mg. L ⁻¹ ; V = 10 L	RE ₅₀ = 0,245	(Hama Aziz <i>et al.</i> , 2018)
DBD/L27-Fe	P = 1 W ; Q air : 100 sccm Mode de traitement : Statique m _{CA} /V = 0,25 mg.mL ⁻¹ [2,4-D] ₀ = 50 mg. L ⁻¹	RE ₅₀ = 4,0	Cette étude
DBD/L27-Fe	P = 1 W ; Q air : 100 sccm Mode de traitement : Statique m _{CA} /V = 0,5 mg.mL ⁻¹ [2,4-D] ₀ = 50mg. L ⁻¹	RE ₅₀ = 6,0	Cette étude
DBD/L27-Fe	P = 1 W ; Q air : 100 sccm ; Mode de traitement : Statique m _{CA} /V = 0,75 mg.mL ⁻¹ [2,4-D] ₀ = 50 mg. L ⁻¹	RE ₅₀ = 5,4	Cette étude
DBD/L27-Fe	P = 1 W ; Q air : 100 sccm ; Mode de traitement : Statique ; m _{CA} /V = 0,5 mg.mL ⁻¹ ; [2,4-D] ₀ = 100 mg. L ⁻¹	RE ₅₀ = 5,4	Cette étude
DBD/L27-Fe	P = 1 W ; Q air : 100 sccm ; Mode de traitement : Statique m _{CA} /V = 0,5 mg.mL ⁻¹ [2,4-D] ₀ = 100 mg. L ⁻¹	RE ₅₀ = 6,4	Cette étude

Quelle que soit la concentration initiale du 2,4-D, le rendement énergétique des couplages est meilleur avec le ratio de $m_{CA}/V=0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$ car il permet la meilleure dégradation du 2,4-D. Pour la dégradation d'une solution de 50 ppm, le ratio de $0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$ présente un meilleur rendement énergétique que le ratio de $0,25 \text{ mg.mL}^{-1}$. Cela est dû au fait qu'avec un ratio de $0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$, le 2,4-D est dégradé plus rapidement au début du traitement malgré le ralentissement de dégradation observé après 60 minutes de traitement.

Les résultats, rassemblés dans le Tableau III-24, montrent que notre procédé est très rentable en matière de consommation d'énergie et que le traitement de solutions plus concentrées l'est d'autant plus. Le procédé utilisé dans l'étude de Bradu *et al.* (avec de l'oxygène) présente un rendement énergétique ($5,1 \text{ g.(kWh)}^{-1}$) inférieur aux rendements énergétiques obtenus par notre procédé qui utilise de l'air (gaz peu coûteux et non dangereux). Les deux autres procédés utilisés par Singh *et al.* (Singh *et al.*, 2017) et Hama Aziz *et al.* (Hama Aziz *et al.*, 2018) consomment plus d'énergie car les puissances appliquées sont plus élevées.

Afin d'estimer la minéralisation du 2,4-D, la concentration du carbone organique total est suivie au cours du traitement. Les Figure III-24 illustrent l'évolution du carbone organique total après traitement par PNT seul, par CA seul et par couplage PNT/L27-Fe pour les différentes valeurs du ratio m_{CA}/V et pour les deux concentrations initiales en 2,4 D (50 et 100 ppm).

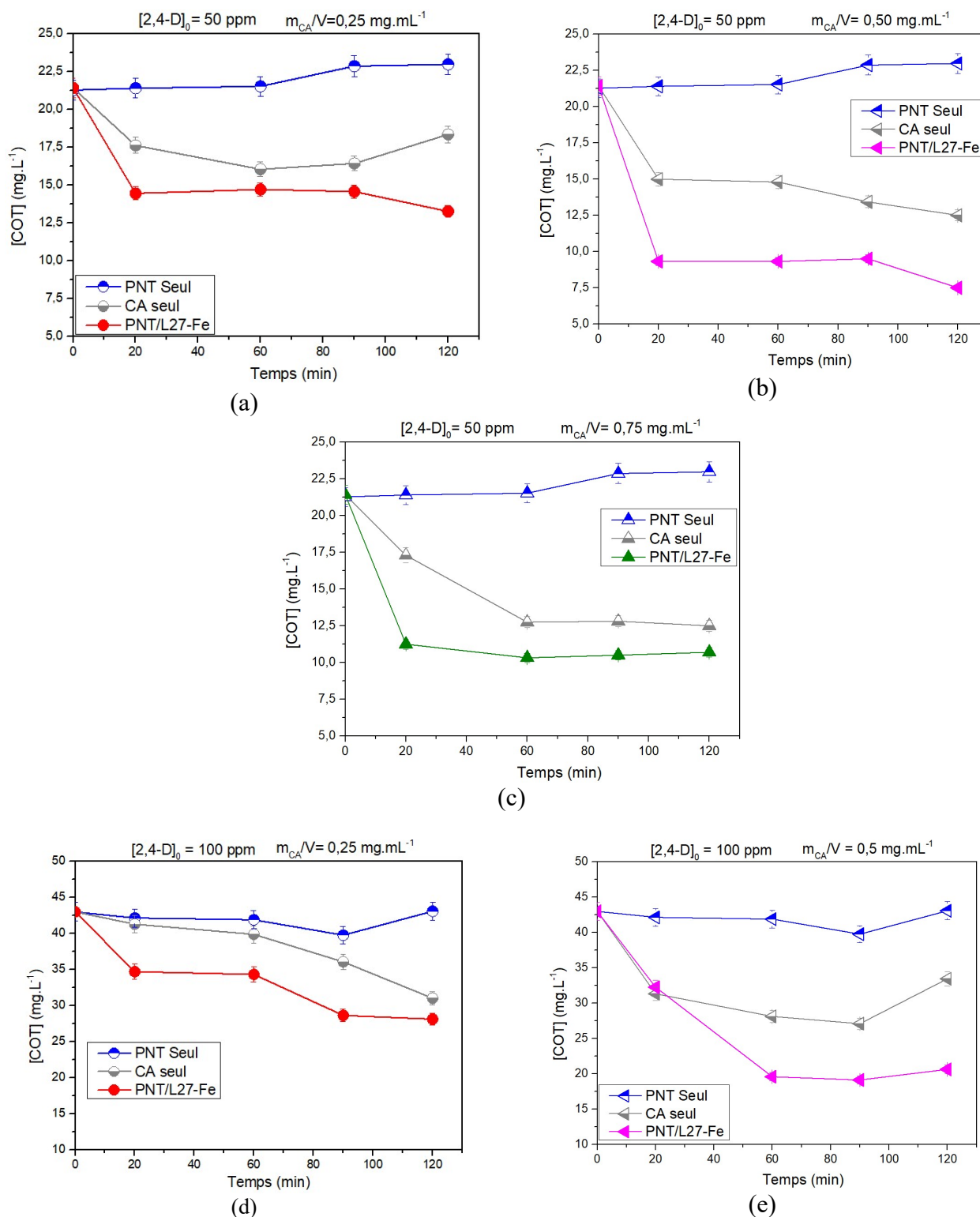


Figure III-40: COT après traitement plasma, après adsorption et après couplage PNT/L27-Fe a) d'une solution de 50 ppm avec un ratio m_{CA}/V de 0,25 b) d'une solution de 50 ppm avec un ratio de 0,5 c) d'une solution de 50 ppm avec un ratio de 0,75 d) d'une solution de 100 ppm avec un ratio de 0,25 et e) une solution de 100 ppm avec un ratio de 0,5 ($P = 1 \text{ W}$, $V = 40 \text{ mL}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100 \text{ sccm}$).

Comme montré précédemment, le traitement du 2,4-D par plasma non thermique seul ne permet pas de diminuer la concentration du COT à cause de sa faible capacité à produire suffisamment d'espèces oxydantes qui permettent de dégrader les produits intermédiaires du 2,4-D. D'après les Figure III-40, le traitement d'adsorption par carbone activé seul fait diminuer le COT quel que soit le ratio m_{CA}/V et la concentration initiale étudiés. Cela montre que le CA peut adsorber le 2,4-D au cours du traitement par le procédé de couplage PNT/L27-Fe. Mais comme cela a été montré précédemment par les analyses des CA par ATG, le procédé PNT/L27-Fe a pu dégrader le 2,4-D dans le système poreux des CA qui ne contiennent donc pas de molécules après traitement. Cela prouve que la réduction du COT obtenue après traitement par PNT/L27-Fe est attribuée à une minéralisation et non à l'action de l'adsorption par carbone activé. La mesure des concentrations en COT au cours du traitement permet d'estimer la minéralisation du 2,4-D au cours du procédé par le couplage PNT/L27-Fe (Figure III-40 Tableau III-25).

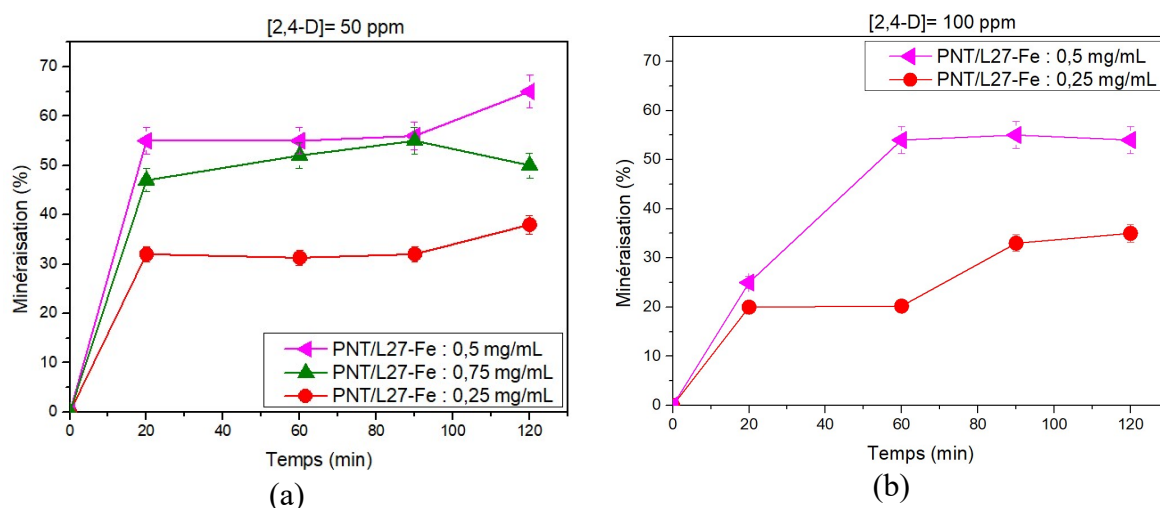


Figure III-41 : Taux de minéralisation du 2,4-D en fonction du temps de traitement PNT-L27-Fe pour une solution de concentration a) 50 ppm et b) 100 ppm ($P = 1\text{ W}$, $V = 40\text{ mL}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5\text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100\text{ sccm}$).

Tableau III-25 : Taux de minéralisation pour le couplage PNT/L27-Fe en fonction de la concentration initiale en 2,4-D et du ratio m_{CA}/V (durée = 120 minutes).

[2,4-D] ₀ (mg.mL ⁻¹)	Ratio (mg.mL ⁻¹)	Minéralisation (%)
50	0,25	38
50	0,50	65
50	0,75	50
100	0,25	34
100	0,50	55

Pour une concentration de 50 ppm (Figure III-41 a)), le taux de minéralisation du 2,4-D par PNT/L27-Fe pour les ratios de 0,25 mg.mL⁻¹, 0,5 mg.mL⁻¹ et 0,75 mg.mL⁻¹ sont respectivement de 38 %, 65 % et 50 %. Pour le ratio $m_{CA}/V = 0,25 \text{ mg.mL}^{-1}$, le taux de minéralisation atteint 32 % après 20 minutes. Il continue d'augmenter légèrement jusqu'à atteindre 38 % après 120 minutes de traitement. Pour le ratio $m_{CA}/V=0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$, le taux de minéralisation atteint 55 % après 20 minutes de traitement puis augmente au cours du traitement jusqu'à atteindre 65 % après 120 minutes de traitement. Pour le ratio $m_{CA}/V=0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$, le taux d'abattement atteint 47 % après 20 minutes de traitement puis augmente jusqu'à atteindre 55 % après 90 minutes de traitement mais il diminue jusqu'à 50 % après 120 minutes de traitement. La diminution du taux de minéralisation après 90 minutes de traitement pour le ratio m_{CA}/V de 0,75 mg.mL⁻¹ concorde avec l'évolution du taux d'abattement qui a montré qu'il diminue également après 90 minutes de traitement. Le meilleur taux de minéralisation du 2,4-D lors du traitement d'une solution de 50 ppm est obtenu pour le ratio m_{CA}/V de 0,5 mg.mL⁻¹.

Pour une concentration de 100 ppm (Figure III-41 b)), les taux de minéralisation du 2,4-D par PNT/L27-Fe pour les ratios de 0,25 mg.mL⁻¹ et 0,5 mg.mL⁻¹ sont respectivement de 35 % et 54 %. Pour le ratio $m_{CA}/V=0,25 \text{ mg.mL}^{-1}$, le taux de minéralisation atteint 20 % après 20 minutes de traitement puis 33 % après 90 minutes de traitement et continue d'augmenter jusqu'à atteindre 35 % après 120 minutes de traitement. Pour le ratio $m_{CA}/V=0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$, le taux de minéralisation atteint 25 % après 20 minutes de traitement puis augmente rapidement pour atteindre 54 % après 60 minutes de traitement et continue d'augmenter légèrement pour atteindre 55 % après 120 minutes de traitement. Le meilleur taux de minéralisation du 2,4-D lors du traitement d'une solution de 100 ppm est obtenu pour le ratio m_{CA}/V de 0,5 mg.mL⁻¹ également. Ceci montre que quelle que soit la concentration initiale du 2,4-D, le ration 0,5 mg.mL⁻¹ est plus efficace.

Afin de comprendre l'effet de la réaction de Fenton sur l'efficacité du procédé de couplage PNT/L27-Fe, l'évolution de la concentration du H₂O₂ est suivie au cours du traitement. Les courbes (a) et (b) de la Figure III-42 reportent l'évolution de la concentration du H₂O₂ lors du traitement de 2,4-D par PNT/L27-Fe en fonction du temps.

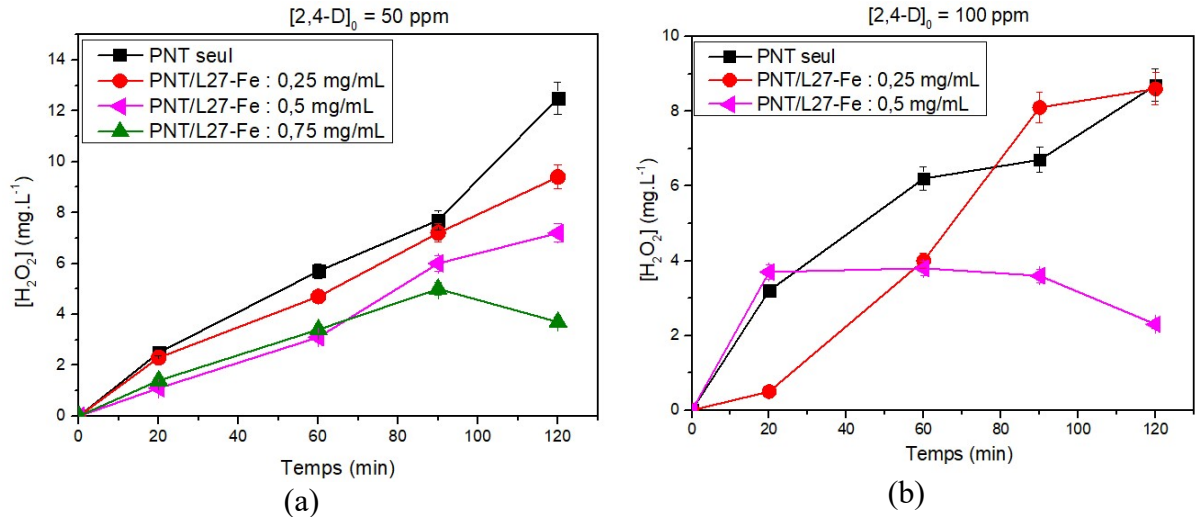


Figure III-42: Concentration du H_2O_2 dans la solution en fonction du temps lors du traitement de 2,4-D par PNT/L27-Fe a) 50 ppm et b) 100 ppm ($[2,4-D]_0 = 50$ et 100 ppm, $P = 1$ W, $V = 40$ mL, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 100$ sccm).

L'évolution de la concentration de peroxyde d'hydrogène montre qu'en présence du CA L27-Fe au sein du procédé PNT, le H_2O_2 a une concentration plus faible par rapport au traitement par PNT seul. Cette diminution de la concentration en solution de H_2O_2 correspond à une consommation plus élevée de H_2O_2 en présence du CA greffé avec du fer. D'après la Figure III-42 (a), la concentration du H_2O_2 dans le couplage PNT/L27-Fe pour un ratio de $0,25 \text{ mg.mL}^{-1}$ est inférieure à celle d'un traitement par PNT seul mais supérieure à celle d'un traitement avec un ratio de $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$ et $0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$. Plus le ratio m_{CA}/V est élevé, plus la concentration en H_2O_2 est faible au cours du traitement PNT/CA-Fe. Ces résultats montrent qu'en présence du CA-Fe, le H_2O_2 est consommé par ces derniers pour former les radicaux $HO^\bullet$. Pour un ratio de $0,25 \text{ mg.mL}^{-1}$, la quantité de fer disponible à la surface du CA semble insuffisante pour réagir avec le H_2O_2 pour générer plus de radicaux hydroxyles. En revanche, pour un ratio de $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$, la quantité de fer est plus importante et réagit avec le H_2O_2 pour régénérer plus de radicaux $HO^\bullet$ par rapport au ratio $0,25 \text{ mg.mL}^{-1}$. Lors du couplage PNT/L27-Fe avec un ratio de $0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$, la concentration de H_2O_2 présente la même évolution que lors d'un traitement avec un ratio de $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$ avant 90 minutes de traitement. En revanche, après 90 minutes de traitement, la concentration de H_2O_2 diminue car il y a compétition entre la réaction de recombinaison des $HO^\bullet$ pour former du H_2O_2 , la dégradation du polluant par $HO^\bullet$ et une réaction parasite (quand la concentration de $[Fe^{2+}]$ est plus élevée, le Fe^{2+} et le $HO^\bullet$ réagissent pour former des ions Fe^{3+} et HO^-) (Huang *et al.*, 2023). L'évolution de la concentration en H_2O_2 pour le traitement d'une solution de 50 ppm est en accord avec les évolutions de la minéralisation présentée précédemment. Plus la concentration en H_2O_2 diminue, plus la minéralisation est

importante. Pour le ratio $0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$, après 90 minutes de traitement, la concentration de H_2O_2 et le taux de minéralisation diminuent simultanément. Ceci est dû au fait que le H_2O_2 est consommé pour former du $\text{HO}^\bullet$ au lieu de générer des HO° alors que le $\text{HO}^\bullet$ est moins réactif que le HO° .

La Figure III-42 (b) montre que lors du traitement d'une solution de 100 ppm par le couplage PNT/L27-Fe avec un ratio de $0,25 \text{ mg.mL}^{-1}$, le H_2O_2 est plus consommé que dans le procédé PNT seul mais après 60 minutes, elle augmente rapidement pour atteindre des valeurs similaires à celle d'un traitement par PNT seul. Ces résultats montrent qu'avec le ratio de $0,25 \text{ mg.mL}^{-1}$, il n'y a pas suffisamment de fer à la surface du CA pour convertir le maximum de H_2O_2 en HO° . En revanche, avec un ratio de $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$, la concentration en H_2O_2 dans la solution atteint une valeur maximale après 20 minutes ($3,9 \text{ mg.L}^{-1}$) puis continue de diminuer jusqu'à atteindre une valeur de $2,1 \text{ mg.L}^{-1}$ après 120 minutes de traitement. Cette diminution de la concentration en H_2O_2 montre qu'il y a suffisamment de fer à la surface du CA pour réagir avec le H_2O_2 pour produire plus de HO° . L'évolution de la concentration du H_2O_2 est en adéquation avec l'évolution de la minéralisation lors de la dégradation d'une solution de 100 ppm.

Comme cela a été montré lors du traitement du 2,4-D par PNT et PNT/CA, il peut y avoir modification de certains paramètres de la solution tels que le pH et la conductivité. Ainsi, la conductivité et le pH sont mesurés au cours du traitement du 2,4 D.

Avant traitement, la solution initiale de 100 ppm a un $\text{pH} = 3,60 \pm 0,04$. Comme cela a été montré précédemment, les solutions traitées par PNT seul s'acidifient légèrement au cours du traitement du fait de la formation d'espèces au cours du traitement (acides nitriques et nitreux...). D'après les Figure III-43 (a et b), le pH de la solution augmente légèrement lors du traitement d'une solution de 2,4-D par le CA seul. Cette augmentation du pH est dû au fait que la molécule de 2,4-D qui est acide est adsorbée lors du traitement par CA seul. En revanche, lors du traitement du 2,4-D par PNT/CA-Fe, le pH diminue car les mêmes espèces produites lors du traitement par PNT seul sont formées (acides nitriques et nitreux...) et acidifient la solution. Ces résultats montrent que la présence du CA n'influe pas sur la formation des espèces chimiques en phase plasma qui acidifient les solutions au cours du traitement.

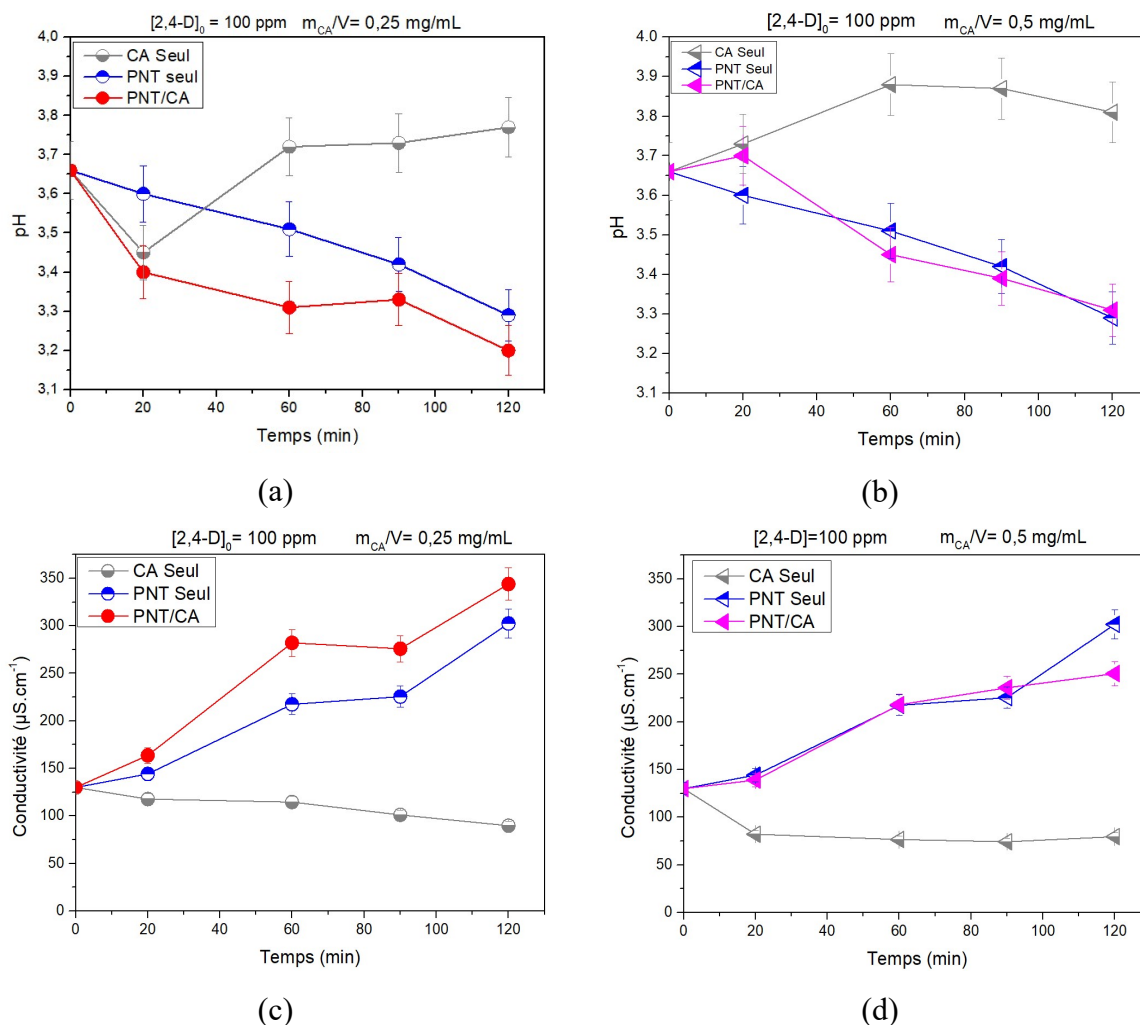


Figure III-43 : pH (a et b) et conductivité (c et d) en fonction du temps lors du traitement d'une solution de 2,4-D par L27-Fe seul, PNT seul et PNT/L27-Fe ($[2,4-D]_0 = 100$ ppm, $P = 1$ W, $V = 40$ mL, L27-Fe, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 100$ sccm).

Avant traitement, la conductivité de la solution initiale de 100 ppm est de $130,0 \pm 3,3 \mu\text{S.cm}^{-1}$. Après traitement par adsorption seule, la conductivité des solutions contenant le 2,4-D diminue quel que soit le ratio m_{CA}/V . Cette diminution de la conductivité est due à une adsorption du 2,4-D à la surface du CA. Lors du couplage PNT/CA, la conductivité augmente au cours du traitement comme lors du traitement par PNT seul. L'augmentation de la conductivité au cours du traitement est due à la formation des espèces produits par PNT dans la solution et à la formation des sous-produits issus de la dégradation de la molécule de 2,4-D.

L'étude de l'effet du ratio m_{CA}/V ($0,25 \text{ mg.mL}^{-1}$, $0,50 \text{ mg.mL}^{-1}$ et $0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$) a montré que le ratio m_{CA}/V $0,50 \text{ mg.mL}^{-1}$ est l'optimum pour l'abattement du 2,4-D et la minéralisation quelle que soit la concentration initiale du 2,4-D. Le ratio de $0,25 \text{ mg.mL}^{-1}$ est moins efficace car la quantité du CA est insuffisante. Dans ce cas, il y a moins de

groupements oxygénés pour réagir avec le PNT et moins de fer à la surface du matériau pour réagir avec le H_2O_2 suivant la réaction de Fenton pour produire plus de radicaux HO° . L'efficacité observée pour un ratio de $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$ peut être expliquée par le fait que l'augmentation de la quantité de carbone activé entraîne une augmentation du nombre de groupements oxygénés et de sites avec du fer qui vont réagir avec les espèces formées par le PNT pour produire plus d'oxydants et par conséquent améliorer la dégradation et la minéralisation. Mais lorsque le ratio a été augmenté à $0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$, le taux de dégradation devient plus faible que ceux des ratios de $0,25 \text{ mg.mL}^{-1}$ et $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$ après 120 minutes de traitement. Le taux d'abattement atteint 87 % après 120 minutes de traitement contre 100 % de dégradation de 2,4-D pour les deux autres ratios. Au début du traitement, la vitesse de dégradation était quasiment similaire à celle d'un ratio de $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$ mais après 20 minutes de traitement, la dégradation continue de diminuer. Cela s'explique par le fait de l'importante concentration en fer par rapport à la disponibilité en H_2O_2 qui, compte tenu de la vitesse rapide de la réaction Eq III.21 (cette réaction consomme les HO°), cette dernière concurrence la dégradation du 2,4-D par les HO° . Malgré la formation du Fe^{3+} lors de la réaction Eq III.21, ce dernier peut réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour former des oxydants HO_2° (Eq III. 22) mais ce dernier est moins réactif que le HO° .

Comme expliqué dans le paragraphe III.3.2.1, la réaction (Eq III.21) inhibe la régénération des HO° quand la quantité du fer est plus élevée. Néanmoins, l'expérience avec le ratio de $0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$ présente une meilleure minéralisation que celle avec le ratio de $0,25 \text{ mg.mL}^{-1}$ lors du traitement d'une solution de 50 ppm : en termes d'abattement le ratio de $0,25 \text{ mg.mL}^{-1}$ est plus efficace que le ratio de $0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$ après 60 minutes de traitement. Après 60 minutes de traitement, les HO° en réaction avec le Fe^{2+} sont vraisemblablement consommés pour former des HO^- et Fe^{3+} .



Une étude similaire a été réalisée récemment sur la dégradation du 2,4-D par un couplage du PNT avec de la boue riche en fer (Huang *et al.*, 2023). L'étude de l'effet du ratio m_{CA}/V ($0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ et $1,5 \text{ g.L}^{-1}$) sur le taux d'abattement a montré que le ratio m_{CA}/V optimal était de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$. Le ratio de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ était moins efficace car la quantité en fer était faible par rapport à la concentration en H_2O_2 formé. Quand la quantité en fer a été augmentée en utilisant un ratio m_{CA}/V de $1,5 \text{ g.L}^{-1}$, les HO° sont consommés suivant la réaction (Eq III.21) rendant la dégradation moins efficace qu'avec le ratio de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$.

En conclusion, nous pouvons retenir que le ratio de $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$ est l'optimum pour la dégradation du 2,4-D dans les conditions étudiées. Avec ce ratio, le couplage PNT/L27-Fe a dégradé 100 % et minéralisé 65 % du 2,4-D initial lors du traitement d'une solution de 50 ppm.

III.3.3- Suivi de 2,4-D et ses produits de dégradation dans les solutions traitées

Les solutions sont analysées avant et après chaque traitement par HPLC. A l'aide d'une droite d'étalonnage présentée dans le chapitre II, les aires des pics du 2,4-D ont permis de déterminer les concentrations du 2,4-D dans les solutions avant et après les traitements par PNT seul, CA seul et PNT/CA. Ces analyses par HPLC ont permis également de suivre l'évolution des produits de dégradation du 2,4-D. Les mesures des aires des pics des composés formés permettent de suivre leurs variations quantitatives en solution au cours du traitement. L'évaluation semi-quantitative des produits intermédiaires est réalisée par la mesure d'aires des pics des composés formés.

❖ Identification des produits intermédiaires issus de la dégradation du 2,4-D

Les analyses des solutions par HPLC ont permis de détecter onze produits de dégradation du 2,4-D comme le présente la Figure III-44 (a). Tous ces produits de dégradation ont pu être détectés aussi bien dans les solutions traitées par PNT seul et que lors des traitements par couplages PNT/CA. Leurs intensités et leurs aires dépendent de la dégradation et de la minéralisation du 2,4-D. Plus la dégradation du 2,4-D est élevée, plus le nombre de pics augmente et plus les aires des pics des produits intermédiaires sont élevées. Les intensités des pics de dégradation du 2,4-D par PNT seul montre que les pics des produits de dégradation du 2,4 D deviennent plus intenses au cours du traitement lorsque la durée augmente comme le montre la Figure III-44 (b). Cette augmentation en intensité des pics des produits de dégradation du 2,4-D au cours du traitement concorde avec la non minéralisation du 2,4-D par PNT seul.

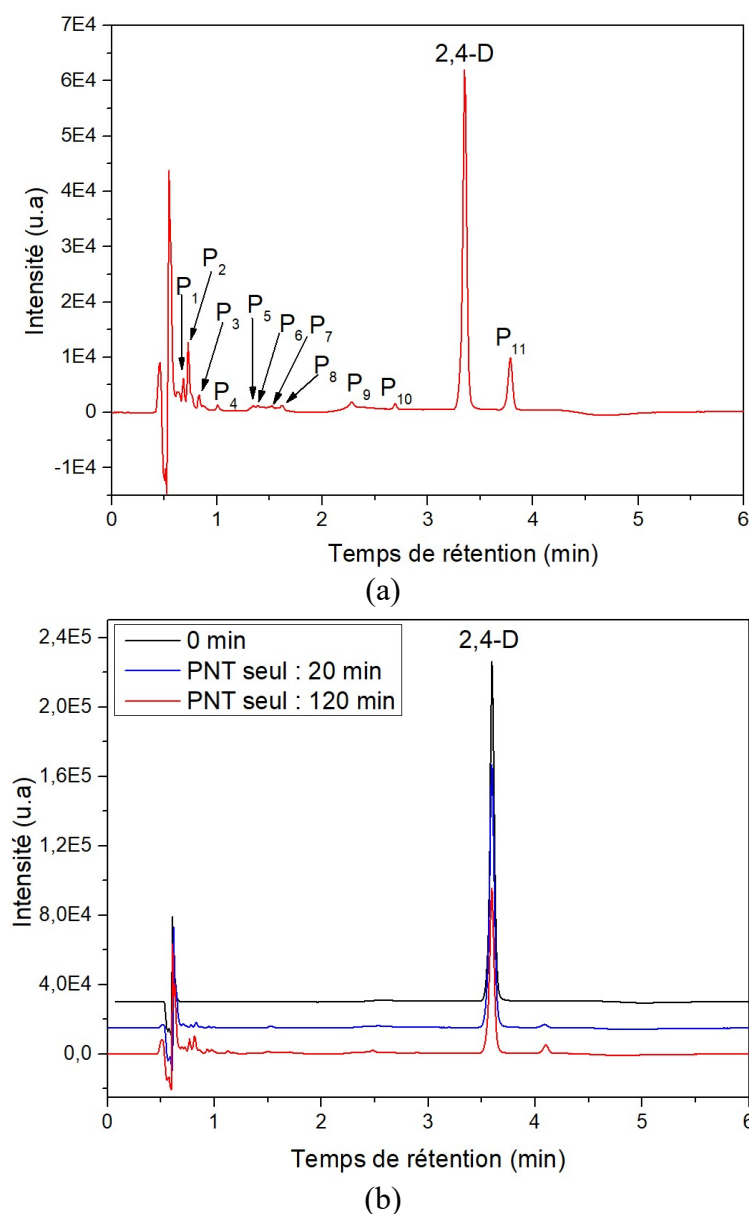


Figure III-44: a) Exemple typique d'un chromatogramme obtenu après traitement par PNT/L27-Fe d'une solution polluée au 2,4-D avec détection des sous-produits de dégradation et b) Comparaison des chromatogrammes d'une solution avant et après traitement par PNT seul ($[2,4-D]_0 = 100$, $P = 1$ W, $V = 40$ mL, $m_{CA}/V = 0,25$ mg.mL⁻¹, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 100$ sccm).

Pour montrer la minéralisation lors du couplage PNT/L27-Fe, des chromatogrammes issus de solutions de 50 ppm de 2,4-D traitées par PNT seul et par PNT/L27-Fe avec un ratio m_{CA}/V de 0,5 mg.mL⁻¹ sont superposés (Figure III-45). Il apparaît que le pic du 2,4-D diminue et de nouveaux pics apparaissent lors du traitement par PNT seul au bout de 120 minutes. Cela montre qu'une partie du 2,4-D est convertie en d'autres composés organiques. Ce traitement par PNT seul a permis de dégrader 79 % du 2,4-D mais la minéralisation est quasiment nulle. Avec le traitement par PNT/L27-Fe,

le pic de 2,4-D n'est plus présent sur le chromatogramme tout comme les pics des produits issus de sa dégradation. Ce résultat HPLC montre qu'une dégradation complète du 2,4-D est atteinte et que les produits de dégradation détectés sont aussi dégradés et donc minéralisés. Mais il est toutefois important de noter que malgré le fait que le chromatogramme ne présente aucun pic de produits de dégradation, le taux de minéralisation est de 65 %. Cette différence de résultat montre l'importance des limites de détection de notre appareillage. Il convient de retenir que tous les produits formés n'ont pas été dégradés et que notre appareillage HPLC C18/DAD ne les a pas détectés. En revanche, une analyse comparative peut être faite et les chromatogrammes prouvent que le procédé de couplage PNT/L27-Fe est le plus efficace pour la dégradation et qu'il permet de minéraliser certains composés de dégradation, contrairement au PNT seul qui ne minéralise pas.

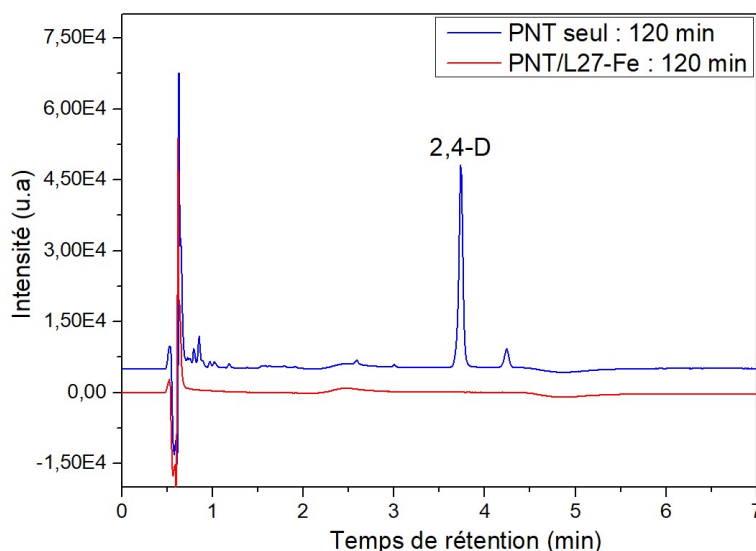


Figure III-45 : Comparaison des chromatogrammes après un traitement d'une solution de 2,4-D par PNT seul et par couplage PNT/L27-Fe pour une durée de traitement de 120 minutes ($[2,4-D]_0 = 50 \text{ ppm}$, $P = 1 \text{ W}$, $V = 40 \text{ mL}$, $m_{CA}/V = 0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100 \text{ sccm}$)

Pour comprendre l'évolution des aires des pics des produits de dégradation du 2,4-D et la minéralisation obtenue lors de la dégradation du 2,4-D, l'aire du produit de dégradation nommé P_{11} a été suivie au cours du traitement du 2,4-D par le couplage PNT/L27-Fe. Ce pic a été choisi car il est bien séparé des autres pics et il est facilement intégrable pour déterminer son aire. En outre, le produit P_{11} est produit rapidement durant le procédé ce qui peut indiquer qu'il est issu directement de la dégradation du 2,4-D. L'évolution de l'aire du pic de ce produit a été comparée à l'évolution de la minéralisation

afin d'avoir une meilleure compréhension de la décomposition du 2,4-D lors l'étude des différentes conditions opératoires testées dans le couplage. Les Figures III-46 présentent la comparaison des aires du produit de dégradation P_{11} en fonction du ratio m_{CA}/V pour le traitement de deux solutions de concentrations différentes (50 ppm et 100 ppm). L'évolution de la minéralisation dans les mêmes conditions opératoires est également représentée.

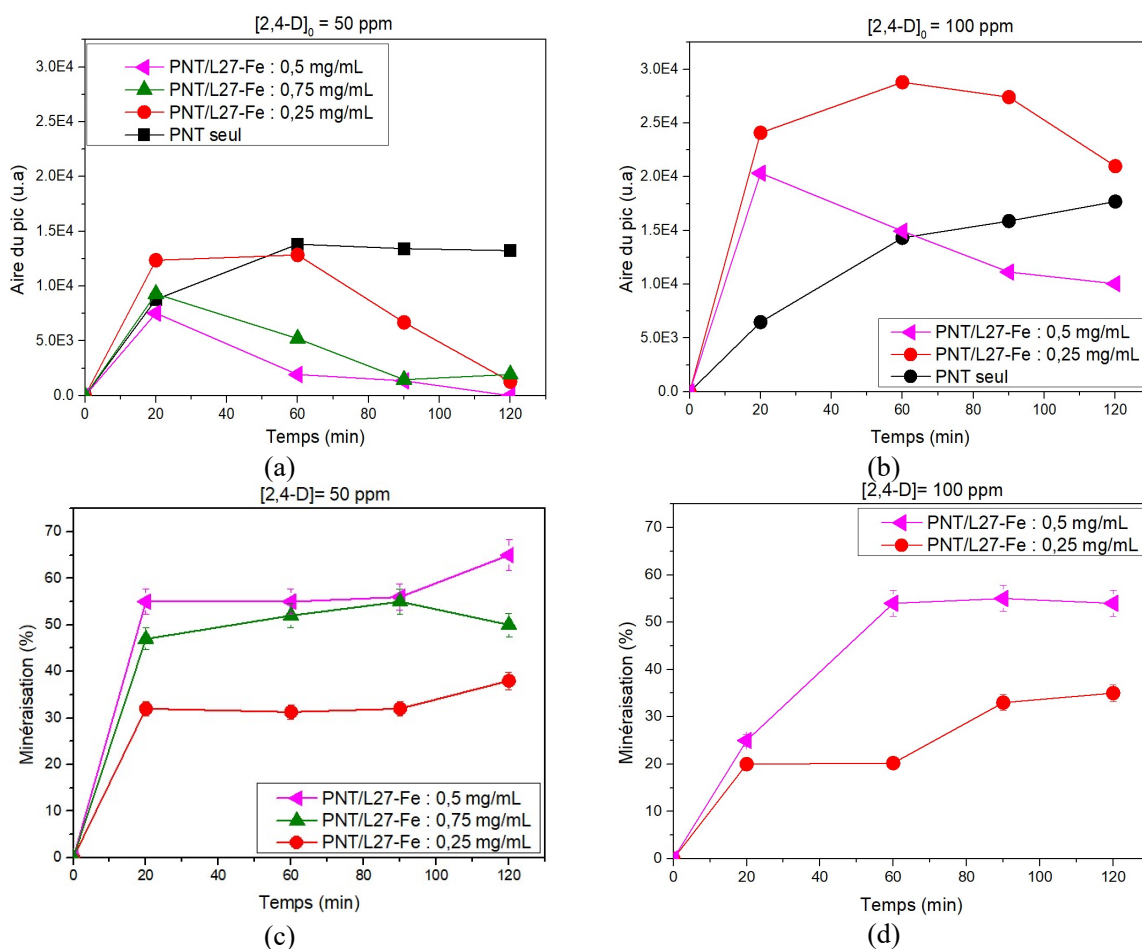


Figure III-46: a), b) Evolution du pic du produit de dégradation P_{11} du 2,4-D par PNT seul et PNT/L27-Fe et c), d) Evolution de la minéralisation du 2,4-D ($[2,4-D]_0 = 50$ et 100 ppm, $P = 1$ W, $V = 40$ mL, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 100$ sccm).

D'après la Figure III-46 (a), l'aire du pic du composé P_{11} augmente au cours de la dégradation lors du traitement d'une solution de 50 ppm par PNT seul et après 1 h de traitement elle reste constante. En revanche, l'aire du pic P_{11} atteint une valeur maximale et diminue pour les traitements par PNT/L27-Fe. L'évolution de l'aire pour un ratio de 0,25 mg.mL⁻¹ montre que l'aire du pic P_{11} n'augmente plus après 20 minutes alors que pour un traitement par PNT seul elle reste constante jusqu'à 60 minutes de traitement.

Après 60 minutes de traitement, elle diminue continuellement pour le ratio de 0,25 mg.mL⁻¹. Pour les ratios de 0,50 mg.mL⁻¹ et 0,75 mg.mL⁻¹, l'aire du pic de P₁₁ atteint une valeur maximale à 20 minutes et diminue progressivement jusqu'à atteindre une valeur nulle à 120 minutes. Pour le ratio m_{CA}/V de 0,25 mg.mL⁻¹, l'aire augmente beaucoup plus au début du traitement mais atteint malgré tout une valeur quasiment nulle au bout de 120 minutes de traitement. La dégradation des sous-produits du 2,4-D est plus importante pour des durées de traitement plus longues dans les traitements par couplage car la concentration du 2,4-D devient de plus en plus faible au cours du procédé. La diminution rapide de l'aire du pic de P₁₁ pour les ratios 0,50 mg.mL⁻¹ et 0,75 mg.mL⁻¹ par rapport au ratio 0,25 mg.mL⁻¹ est due au fait que, dans ces expériences, la minéralisation du 2,4-D est plus importante que dans le cas du ratio 0,25 mg.mL⁻¹.

Dans le cas du traitement par PNT seul d'une solution de 2,4-D de 100 ppm, la Figure III-46 (b) montre que l'aire du pic P₁₁ augmente progressivement au cours du traitement et atteint une valeur plus élevée que celle obtenue lors d'un traitement d'une solution de 50 ppm après 120 minutes de traitement. La valeur de l'aire du pic de P₁₁ augmente plus lors d'un traitement d'une solution de 100 ppm car la quantité de 2,4-D dégradé est plus importante que pour une solution de 50 ppm.

En revanche, pour les traitements par couplage PNT/L27-Fe, l'aire du pic de dégradation P₁₁ atteint une valeur maximale puis diminue comme dans le cas d'un traitement d'une solution de 50 ppm. Pour un ratio de 0,25 mg.mL⁻¹, l'aire du pic P₁₁ est plus importante que lors d'un traitement par PNT seul. La valeur de l'aire du P₁₁ augmente progressivement jusqu'à atteindre une valeur maximale à 60 minutes ; après 60 minutes, l'aire diminue progressivement au cours du traitement. L'augmentation importante de l'aire du pic P₁₁, observée lors du couplage PNT/L27-Fe pour un ratio de 0,25 mg.mL⁻¹ en comparaison au PNT seul, est due au fait que la quantité de 2,4-D dégradée est plus importante. Pour le ratio de 0,5 mg.mL⁻¹, l'aire du pic P₁₁ atteint une valeur maximale au bout de 20 minutes qui est plus élevée que celle obtenue lors d'un traitement par PNT seul pour le même temps de traitement. Après 20 minutes de traitement par PNT/L27-Fe, l'aire du pic P₁₁ diminue progressivement et sa valeur devient plus faible que celle obtenue lors du traitement par PNT seul à partir de 60 minutes de traitement. L'évolution de l'aire du pic P₁₁ concorde avec l'évolution de la minéralisation observée. Plus l'aire du pic de P₁₁ diminue, plus la solution est minéralisée.

En outre, l'étude de l'évolution de l'aire du pic P₁₁ confirme que le taux d'abattement du 2,4-D obtenue lors du couplage PNT/CA n'est pas une simple addition

de la dégradation du 2,4-D par PNT seul et par adsorption du 2,4-D sur le CA seul. Le fait que l'aire du pic de P₁₁ est plus élevée au début des traitements par PNT/L27-Fe que lors du traitement par PNT seul montre qu'il y a une dégradation plus importante du 2,4-D avec le couplage PNT/L27-Fe sans adsorption sur le CA. En effet, l'adsorption sur CA ne produit pas de produits de dégradation.

III.3.4-Traitement en discontinu du 2,4-D par PNT/L27-Fe

Afin de mieux comprendre le procédé PNT/L27-Fe et dans le but de l'optimiser, nous avons voulu déterminer l'influence des carbones activés en fonction du temps de traitement par plasma et si le temps de contact avec les CA L27-Fe et le PNT peut permettre d'augmenter l'efficacité du procédé. Pour réaliser cette étude, une solution de 2,4-D de 50 ppm est traitée trois fois en renouvelant le CA entre chaque traitement. Chaque traitement a une durée de 40 minutes afin de pouvoir comparer avec un procédé PNT/L27-Fe à un étage pendant 120 minutes. La Figure III-47 présente un schéma représentatif des trois réacteurs en cascade.

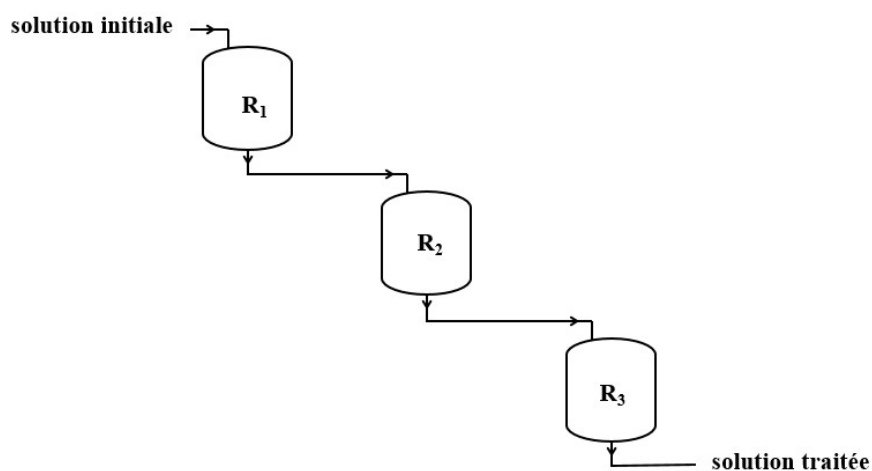


Figure III-47: Schéma explicatif des réacteurs en cascade ($[2,4-D]_0 = 50 \text{ ppm}$, $P = 1 \text{ W}$, $V = 40 \text{ mL}$, $m_{CA}/V = 0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100 \text{ sccm}$).

La solution traitée par le premier traitement (R₁) est séparée du CA par filtration puis est réintroduite à nouveau dans le réacteur (R₂) avec la même masse de carbone activé renouvelé. Cette opération est répétée pour le réacteur R₃. Après le troisième traitement, la solution séparée du CA est analysée par HPLC et COT-mètre afin de déterminer le taux d'abattement et la minéralisation. Le ratio de $0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$ est choisi pour cette étude car dans les temps de traitement les plus courts (inférieurs à 60 minutes), il présente des performances similaires au ratio de $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$. La Figure III-48 présente le taux

d'abattement et la concentration en COT en fonction du temps dans le cas du traitement de 40 minutes, 3x40 minutes et un traitement unique de 120 minutes.

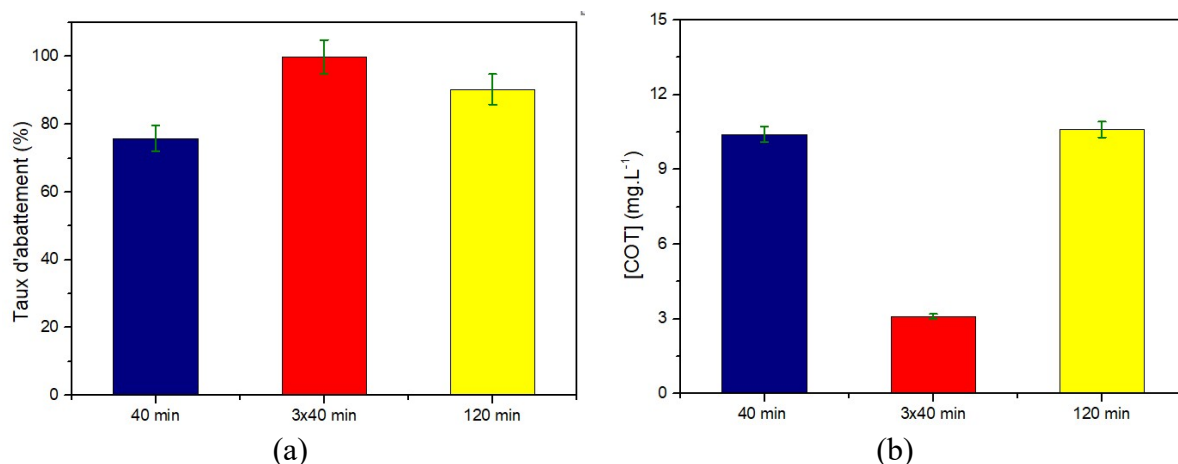


Figure III-48: a) Taux d'abattement de 2,4-D et b) concentration COT après trois traitements en cascade ($[2,4-D]_0 = 50$ ppm, $[COT]_0 = 21,5$ mg.L⁻¹, $P = 1$ W, $V = 40$ mL, $m_{CA}/V = 0,75$ mg.mL⁻¹, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 100$ sccm).

La Figure III-48 montre qu'après trois traitements de 40 minutes en renouvelant le CA, le 2,4-D est dégradé totalement et la concentration en carbone organique total baisse de 86 %. En revanche, un seul traitement de 120 minutes ne permet de dégrader que 86 % du 2,4-D et d'obtenir une minéralisation de 50 % de la matière organique. Le traitement en discontinu permet donc d'améliorer considérablement la minéralisation et le taux d'abattement du 2,4-D. La minéralisation et la dégradation sont améliorées lorsque la solution est traitée en discontinu mais la masse de CA utilisée est triplée par rapport au traitement en un étage. L'efficacité du procédé en cascade peut être liée au fait que le CA est renouvelé chaque fois.

III.3.5.-Réutilisation des carbones activés

Cette étude a pour objet d'évaluer l'évolution de la performance des CA après un certain nombre d'utilisation de ces derniers. Quatre solutions de 2,4-D sont traitées par PNT/L27-Fe en utilisant le même carbone activé de façon cyclique. Après la séparation du CA avec la solution traitée, le CA est directement réutilisé à chaque fois sans subir de traitement. La Figure III-49 présente le taux d'abattement et la concentration en COT en fonction du nombre de solutions traitées par le même carbone activé (L27-Fe) pour une durée de traitement de 60 minutes à chaque traitement. Les taux d'abattement et les minéralisations sont reportés dans le Tableau III-26.

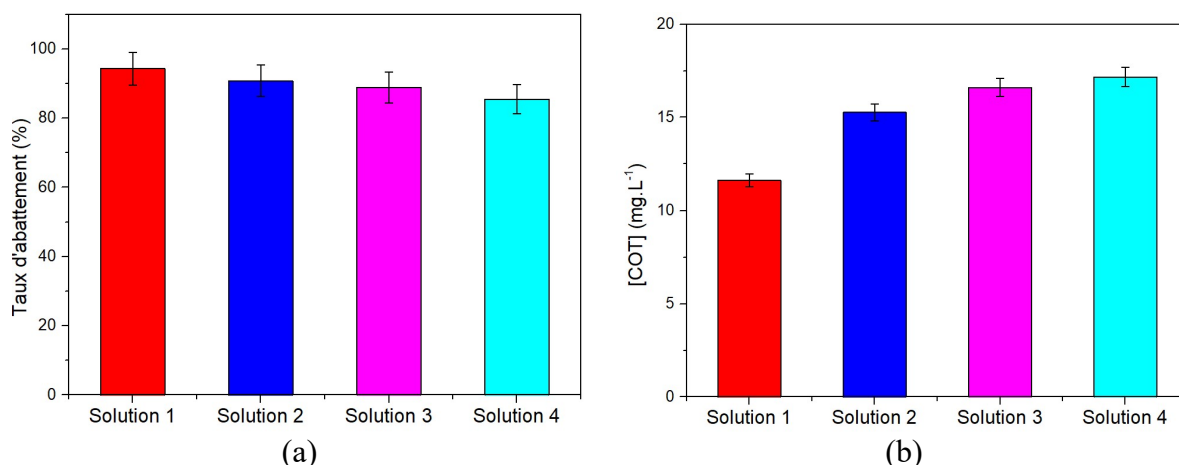


Figure III-49: a) Taux d'abattement et b) concentration de COT en fonction du nombre de traitements avec le même CA ($[2,4-D]_0 = 50 \text{ ppm}$, $[COT]_0 = 21,5 \text{ mg.L}^{-1}$, $P = 1 \text{ W}$, $V = 40 \text{ mL}$, $m_{CA}/V = 0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100 \text{ sccm}$).

Tableau III-26 : Taux d'abattement et minéralisation des quatre solutions traitées avec le même CA ($[2,4-D]_0 = 50 \text{ ppm}$, $[COT]_0 = 21,5 \text{ mg.L}^{-1}$, $P = 1 \text{ W}$, $V = 40 \text{ mL}$, $m_{CA}/V = 0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 100 \text{ sccm}$).

	Solution 1	Solution 2	Solution 3	Solution 4
Taux d'abattement (%)	94	90	88	85
Minéralisation (%)	48	30	22	19

Les résultats montrent que le taux d'abattement diminue du premier traitement au quatrième en passant d'un taux de 94 % à 85 %. En revanche, la minéralisation est importante (48 %) pour le premier traitement et plus faible (19 %) pour le quatrième traitement. Une des explications pour justifier la diminution importante de la minéralisation à la fin de chaque traitement, est que la filtration de la solution avec le CA conduit à une perte de CA dans les filtres à seringue difficilement quantifiable. Les résultats montrent que la réutilisation du CA peut être envisageable. Il faudrait optimiser l'étape de filtration et de récupération du CA pour conserver les mêmes performances en termes de taux d'abattement et de minéralisation.

Conclusion du chapitre III

L'objectif de ce chapitre était d'étudier le couplage PNT/CA pour le traitement d'un herbicide (le 2,4 D) et d'évaluer les performances en termes de dégradation et de minéralisation en comparaison avec un traitement par plasma non thermique (PNT) seul.

Dans un premier temps, des carbones activés fournis par JACOBI Carbons ont été caractérisés pour déterminer leurs propriétés texturales, leurs groupements chimiques de surface, leur morphologie après greffage du fer dans le but d'avoir une meilleure compréhension de leurs comportements lors de leurs utilisations en couplage PNT/CA. Il ressort des analyses des propriétés texturales que le CA L27 est le carbone activé qui présente le domaine de mésoporosité le plus important (plus de 60 % de mésoporosité) par rapport aux autres CA étudiés. Le CA AS5000 est microporeux avec un domaine de mésoporosité représentant un tiers de sa surface spécifique totale. Les carbones activés BCC, AM80 et S35-S5 sont très microporeux avec des microporosités supérieures à 90 % de leurs surfaces spécifiques totales. Les analyses des CA par IRTF ont permis de mettre en évidence la présence des groupements oxygénés dans tous les CA étudiés et de montrer que le L27 et l'AS5000 sont les CA qui en possèdent le plus. Ce sont ces derniers qui ont été sélectionnés pour être greffés avec du fer. Les analyses par XPS ont permis de quantifier les masses de fer, de cuivre et d'argent dans les CA contenant ces métaux et de confirmer la présence des groupements chimiques identifiés par IRTF. Les analyses par MET-EDX ont montré que le fer est effectivement bien greffé à la surface des CA L27 et AS5000. Le traitement thermique a permis à la fois de fixer le fer sur les CA et d'éliminer les impuretés, ce qui a été confirmé par les analyses ATG.

Dans un second temps, la performance des CA en tant qu'adsorbant a été étudiée. Les résultats ont montré que le L27 est le CA qui adsorbe le plus rapidement les molécules de 2,4-D grâce à sa mésoporosité qui facilite l'accès aux micropores, sièges de l'adsorption. Les CA AM80 et S35-S5 ont des capacités d'adsorption plus élevées mais avec des temps d'adsorption plus longs car leurs domaines de mésoporosité sont plus faibles ce qui ralentit l'accès du 2,4-D aux micropores. Les résultats ont montré également que les CA greffés avec du fer adsorbent beaucoup plus le 2,4-D que les CA bruts malgré l'occupation de la surface des CA par le fer. Le fer a permis de diminuer les répulsions entre le 2,4-D et les CA et d'améliorer la dispersion du CA dans la solution.

Dans la dernière partie de ce chapitre, le 2,4-D a été traité par plasma non thermique seul et par le couplage PNT/CA. Les résultats de la dégradation du 2,4-D par PNT seul ont montré que ce procédé permettait de dégrader la molécule de 2,4-D mais qu'il ne permettait pas une dégradation des sous-produits pour atteindre une minéralisation complète. Pour améliorer le taux d'abattement du 2,4-D et la minéralisation, le PNT a été couplé aux CA bruts et greffés avec du fer. Cette étude a permis de mettre en évidence que le couplage PNT/CA présente un effet synergique quel que soit le CA étudié. En outre,

il a été montré que le L27-Fe est le CA le plus performant en termes de dégradation et de minéralisation. Son efficacité est liée au fait que sa surface développée permet d'avoir plus de fer à sa surface lors du greffage et il présente plus de groupements oxygénés de surface que les autres CA ce qui permet de générer plus de radicaux hydroxyles avec lorsqu'il est en contact avec le plasma. Ainsi, pour un couplage PNT/CA performant, le CA doit avoir un domaine mésoporeux important et des groupements oxygénés de surface.

Cette étude a également permis d'évaluer les quantités de CA nécessaires par rapport au volume de solutions de 2,4-D à traiter. Pour permettre une meilleure efficacité de traitement en termes de taux d'abattement et minéralisation, il a été montré que le ratio m_{CA}/V a une valeur optimale. Dans les conditions opératoires étudiées, ce ratio m_{CA}/V optimum est de $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$.

La concentration en H_2O_2 consommée au cours du traitement est dépendante de la quantité de CA. Les CA les plus efficaces sont ceux greffés avec du fer. Le fer présent à la surface du CA permet par le biais de la réaction de Fenton de rendre disponible des radicaux HO° et de permettre une réactivité de ces radicaux en solution avec les molécules organiques polluantes. Lorsque la quantité de fer est plus faible, la régénération des radicaux HO° est moins importante. En revanche, lorsque la quantité de fer est trop importante, les radicaux HO° sont transformés en ions hydroxyles (HO^-). Il y a un donc un optimum. Ainsi au cours de ce travail, nous avons pu obtenir 100 % de dégradation après 90 minutes de traitement et 65 % de minéralisation après 120 minutes de traitement pour une solution de 2,4-D de 50 ppm par PNT/L27-Fe avec un ratio $0,50 \text{ mg.mL}^{-1}$. Le ratio de $0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$ fait augmenter la quantité en fer dans la solution et une concentration importante en fer peut provoquer des réactions parasites qui consomment les radicaux hydroxyles au détriment de la dégradation du 2,4-D et de ses résidus.

Afin d'améliorer la minéralisation, le 2,4-D a été traité en discontinu (traitement d'une solution en plusieurs fois en renouvelant le CA à chaque fois). Les résultats ont montré qu'une minéralisation de 83 % a été obtenue après trois traitements successifs de 40 minutes contre 50 % de minéralisation après 120 minutes de traitement pour le ratio étudié ($0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$). Pour évaluer les performances des CA, l'évolution de leurs performances en fonction du nombre d'utilisation lors qu'ils sont couplés au PNT a été étudiée. Les résultats de cette étude ont montré que le procédé reste efficace en matière de dégradation de 2,4-D après quatre traitements des solutions différentes mais que la minéralisation a diminué due à une perte importante du CA lors des séparations des solutions avec les CA après chaque traitement.

Afin de justifier que le couplage PNT/L27-Fe ne conduit pas à une adsorption des composés organiques par le CA et que la réduction du carbone organique total est attribuée à une minéralisation, le suivi du 2,4-D et de ses produits de dégradation par HPLC et le suivi du 2,4-D dans les CA par analyses ATG sont réalisés. Les résultats du HPLC ont confirmé que le procédé PNT/L27-Fe permet d'éliminer complètement le 2,4-D et que l'évolution des intensités des pics des produits de dégradation montre qu'effectivement le procédé permet de minéraliser le 2,4-D. Les analyses des CA par ATG ont montré que le procédé PNT/L27-Fe peut éliminer complètement le 2,4-D adsorbé par les CA lors du couplage. Ces résultats ont montré que la réduction du COT n'est pas attribuée à une adsorption de l'herbicide et de ses produits de dégradation par le CA mais plutôt à une minéralisation de ces éléments.

Les résultats obtenus par traitement du 2,4-D par PNT/CA ont permis de montrer les effets synergiques du couplage PNT/CA et que la présence du CA améliore considérablement l'efficacité du PNT en termes de taux d'abattement et de minéralisation du 2,4-D en éliminant complètement le 2,4-D et en minéralisant plus de 65 % du composé initial au bout de 120 minutes. Le chapitre suivant est dédié au traitement du glyphosate et de son principal métabolite, l'AMPA, afin d'étudier la généralisation du procédé avec le CA qui a été le plus efficace en le couplant au PNT, c'est-à-dire le L27-Fe.

Références bibliographiques du chapitre III

- Abdelhamid, M. E. (2014). Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basés sur le système Fenton-like ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Cu}$) [PhD Thesis]. Ecole Polytechnique.
- Baloul, Y. (2018). Contribution à l'étude du traitement de résidus médicamenteux dans les milieux aqueux par plasmas non thermiques. Application au paracétamol et à l'ésoméprazole [Thèse de doctorat, Orléans].
<https://www.theses.fr/2018ORLE2008>
- Benhamed, I. (2015). Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique [PhD Thesis].
- Bojić, D. V., Kostić, M. M., Radović-Vučić, M. D., Velinov, N. D., Najdanović, S. M., Petrović, M. M., & Bojić, A. L. (2019). Removal of the herbicide 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid from water by using an ultrahighly efficient thermochemically activated carbon. *Hemijska industrija*, 73(4), 223-237.
- Bradū, C., Magureanu, M., & Parvulescu, V. I. (2017). Degradation of the chlorophenoxyacetic herbicide 2,4-D by plasma-ozonation system. *Journal of Hazardous Materials*, 336, 52-56. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.04.050>
- Bristoti, A., Kunrath, J. I., Viccaro, P. J., & Bergter, L. (1975). Mössbauer and thermogravimetric analysis of the oxidation pathway in the thermal decomposition of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 37(5), 1149-1151. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(75\)80460-X](https://doi.org/10.1016/0022-1902(75)80460-X)
- Burlica, R., Shih, K.-Y., & Locke, B. R. (2010, juin 24). Formation of H_2 and H_2O_2 in a Water-Spray Gliding Arc Nonthermal Plasma Reactor (world) [Research-article]. ACS Publications; American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/ie100038g>
- Cagnon, B. (2002). Elaboration de charbons actifs à texture contrôlée [These de doctorat, Perpignan]. <https://www.theses.fr/2002PERP0464>
- Cagnon, B., Py, X., Guillot, A., Joly, J. P., & Berjoan, R. (2005). Pore structure modification of pitch-based activated carbon by NaOCl and air oxidation/pyrolysis cycles. *Microporous and mesoporous materials*, 80(1-3), 183-193.
- Cagnon, B., Py, X., Guillot, A., & Stoeckli, F. (2003). The effect of the carbonization/activation procedure on the microporous texture of the subsequent chars and active carbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, 57(3), 273-282. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00597-8](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00597-8)
- Chen, Q., Zheng, J., Yang, Q., Dang, Z., & Zhang, L. (2019). Insights into the Glyphosate Adsorption Behavior and Mechanism by a MnFe_2O_4 @Cellulose-Activated Carbon Magnetic Hybrid. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(17), 15478-15488. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b22386>
- Cloutier, J.-N., Leduy, A., & Ramalho, R. S. (1985). Peat adsorption of herbicide 2,4-D from wastewaters. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 63(2), 250-257. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450630210>

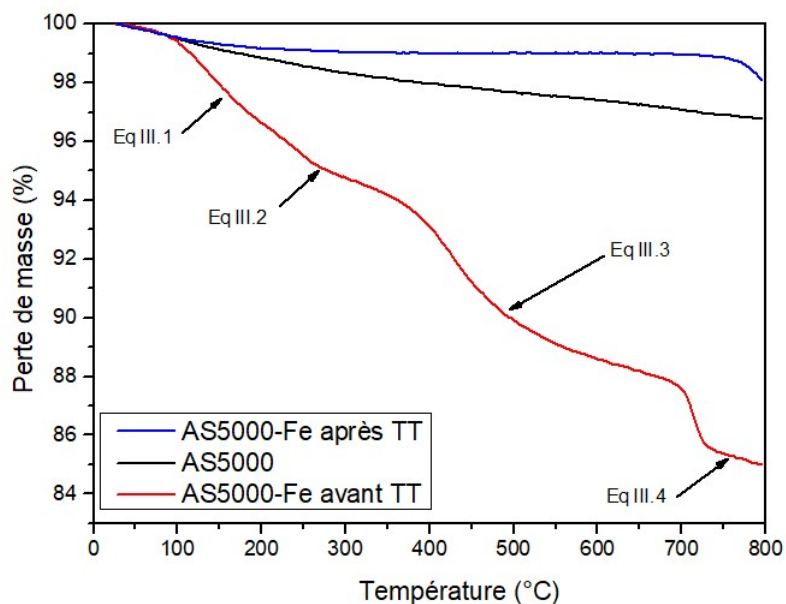
- de la Puente, G., Pis, J. J., Menéndez, J. A., & Grange, P. (1997). Thermal stability of oxygenated functions in activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 43(2), 125-138. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(97\)00060-0](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(97)00060-0)
- Dehouli, H., Chedeville, O., Cagnon, B., Caqueret, V., & Porte, C. (2010). Influences of pH, temperature and activated carbon properties on the interaction ozone/activated carbon for a wastewater treatment process. *Desalination*, 254(1), 12-16. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.12.021>
- de Oliveira, T. F., Cagnon, B., Fauduet, H., Licheron, M., & Chedeville, O. (2012). Removal of Diethyl Phthalate from Aqueous Media by Adsorption on Different Activated Carbons: Kinetic and Isotherm Studies. *Separation Science and Technology*, 47(8), 1139-1148. <https://doi.org/10.1080/01496395.2011.645184>
- de Oliveira, T. F., Chedeville, O., Fauduet, H., & Cagnon, B. (2011). Use of ozone/activated carbon coupling to remove diethyl phthalate from water: Influence of activated carbon textural and chemical properties. *Desalination*, 276(1), 359-365. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.084>
- Dirany, A. (2010). Études cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfaméthoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée : Mesure et suivi d'évolution de la toxicité lors du traitement.
- Faria, P. C., Órfão, J. J., & Pereira, M. F. R. (2006). Ozone decomposition in water catalyzed by activated carbon: Influence of chemical and textural properties. *Industrial & engineering chemistry research*, 45(8), 2715-2721.
- Ferreira de Oliveira Penalver, T. (2011). Etude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone/charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse [These de doctorat, Orléans]. <http://www.theses.fr/2011ORLE2029>
- Figueiredo, J. L., Pereira, M. F. R., Freitas, M. M. A., & Orfao, J. J. M. (1999). Modification of the surface chemistry of activated carbons. *carbon*, 37(9), 1379-1389.
- Fouodjouo, M., Laminsi, S., Kamgang, G. Y., Mengue, M. T., & Debacher, N. A. (2015). Non-thermal plasma induced total mineralization of glyphosate in water in the presence of iron II ions. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 26, 411-419.
- Fu, R., Yoshizawa, N., Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Satcher, Joe H., & Baumann, T. F. (2002). XPS Study of Copper-Doped Carbon Aerogels. *Langmuir*, 18(26), 10100-10104. <https://doi.org/10.1021/la020556v>
- García-Araya, J. F., Beltrán, F. J., Álvarez, P., & Masa, F. J. (2003). Activated Carbon Adsorption of Some Phenolic Compounds Present in Agroindustrial Wastewater. *Adsorption*, 9(2), 107-115. <https://doi.org/10.1023/A:1024228708675>
- Ghods, P., Isgor, O.B., Brown, J.R., Bensebaa, F., Kingston, (2011). XPS depth profiling study on the passive oxide film of carbon steel in saturated calcium hydroxide solution and the effect of chloride on the film properties. *Applied Surface Science*, 257, 4669-4677. [doi:10.1016/j.apsusc.2010.12.120](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.12.120)
- Hama Aziz, K. H., Miessner, H., Mueller, S., Mahyar, A., Kalass, D., Moeller, D., Khorshid, I., & Rashid, M. A. M. (2018). Comparative study on 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 2,4-dichlorophenol removal from aqueous solutions via ozonation, photocatalysis and non-thermal plasma using a planar

- falling film reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 343, 107-115. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.025>
- Houssaini, D. S., Rjeb, M., Labzour, A., Sayouri, S., Rjeb, A., Massy, S., Roy, D., & Hassani, H. O. (2007). XPS study of kinetic photooxydation of PP and PVC.
- Huang, S., Huang, Q., Gan, J., Li, T., & Wang, L. (2023). Synergistic 2,4-D Degradation by Fenton Reagent Obtained from Glow Discharge Plasma Formed H₂O₂ and DBD Pretreated Fe-Rich Sludge Catalyst. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 43(2), 491-511. <https://doi.org/10.1007/s11090-022-10306-7>
- Korichi, N., Aubry, O., Rabat, H., Cagnon, B., & Hong, D. (2020). Paracetamol Degradation by Catalyst Enhanced Non-Thermal Plasma Process for a Drastic Increase in the Mineralization Rate. *Catalysts*, 10(9), Art. 9. <https://doi.org/10.3390/catal10090959>
- Lesage, O. (2014). Développement d'un procédé d'oxydation avancée pour le traitement d'effluents aqueux contaminés par des polluants réfractaires : Étude d'un procédé de décharge plasma à pression atmosphérique couplé à un catalyseur supporté [PhD Thesis]. Paris 6.
- Masset, P., Poinso, J., & Poignet, J. (2006). TG/DTA/MS study of the thermal decomposition of FeSO₄· 6H₂O. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 83(2), 457-462.
- Proctor, A., & Sherwood, P. M. A. (1983). X-ray photoelectron spectroscopic studies of carbon fibre surfaces—II : The effect of electrochemical treatment. *Carbon*, 21(1), 53-59. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(83\)90156-2](https://doi.org/10.1016/0008-6223(83)90156-2)
- Puziy, A. M., Poddubnaya, O. I., Martinez-Alonso, A., Suárez-García, F., & Tascón, J. M. D. (2002). Synthetic carbons activated with phosphoric acid : I. Surface chemistry and ion binding properties. *Carbon*, 40(9), 1493-1505.
- Salman, J. M., & Hameed, B. H. (2010). Adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid and carbofuran pesticides onto granular activated carbon. *Desalination*, 256(1-3), 129-135.
- Salman, J. M., Njoku, V. O., & Hameed, B. H. (2011). Adsorption of pesticides from aqueous solution onto banana stalk activated carbon. *Chemical engineering journal*, 174(1), 41-48.
- Santiago, M., Stüber, F., Fortuny, A., Fabregat, A., & Font, J. (2005). Modified activated carbons for catalytic wet air oxidation of phenol. *Carbon*, 43(10), 2134-2145.
- Secula, M. S., Vajda, A., Cagnon, B., Warmont, F., & Mamaliga, I. (2020). Photo-Fenton-peroxide process using Fe (II)-embedded composites based on activated carbon : Characterization of catalytic tests. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(3), 650-658. <https://doi.org/10.1002/cjce.23662>
- Singh, R. K., Philip, L., & Ramanujam, S. (2017). Removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solution by pulsed corona discharge treatment : Effect of different water constituents, degradation pathway and toxicity assay. *Chemosphere*, 184, 207-214. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.134>
- Sunka, P., Babický, V., Clupek, M., Lukes, P., Simek, M., Schmidt, J., & Cernák, M. (1999). Generation of chemically active species by electrical discharges in water. *Plasma Sources Science and Technology*, 8(2), 258. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/8/2/006>

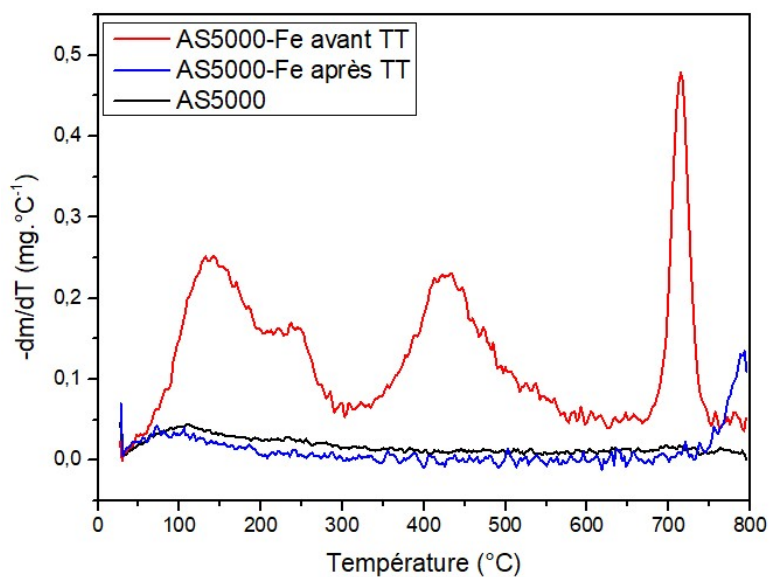
- Xu, Z., Xue, X., Hu, S., Li, Y., Shen, J., Lan, Y., Zhou, R., Yang, F., & Cheng, C. (2020). Degradation effect and mechanism of gas-liquid phase dielectric barrier discharge on norfloxacin combined with H_2O_2 or Fe^{2+} . *Separation and Purification Technology*, 230, 115862. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115862>
- Yu, P., Li, X., Zhang, X., Zhou, H., Xu, Y., Sun, Y., & Zheng, H. (2021). Insights into the glyphosate removal efficiency by using magnetic powder activated carbon composite. *Separation and Purification Technology*, 254, 117662. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117662>
- Zhang, Y., Sun, B., Deng, S., Wang, Y., Peng, H., Li, Y., & Zhang, X. (2010). Methyl orange degradation by pulsed discharge in the presence of activated carbon fibers. *Chemical Engineering Journal*, 159(1), 47-52. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.02.023>
- Zhang, Y., Zheng, J., Qu, X., & Chen, H. (2007). Effect of granular activated carbon on degradation of methyl orange when applied in combination with high-voltage pulse discharge. *Journal of Colloid and Interface Science*, 316(2), 523-530. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.08.013>

Annexes du chapitre III

Analyses par ATG du CA AS5000, après greffage du fer avant et après traitement thermique (TT)



(a)



(b)

Figure III-A-1: Perte de masse (a) et DTG (b) du CA AS5000 brut, après greffage de fer avant TT et après TT

**Chapitre IV : Traitement du Glyphosate et de son principal métabolite
AMPA par PNT/CA**

Introduction

Ce chapitre concerne la dégradation par couplage plasma non thermique (PNT)/carbone activé (CA) du glyphosate et de son principal métabolite l'acide aminométhylphosphonique (AMPA). Ces expérimentations ont été réalisées dans le réacteur qui a été utilisé pour le traitement du 2,4-D, présenté dans le chapitre précédent. L'objectif de ce chapitre 4 est de présenter les résultats sur la dégradation du glyphosate et de l'AMPA à partir du procédé couplé ayant permis le meilleur traitement dans le chapitre précédent soit le couplage PNT/L27-Fe et de l'optimiser afin de permettre une généralisation de ce procédé pour d'autres herbicides. Ce chapitre est scindé en trois parties :

- la première partie concerne l'étude de l'adsorption du glyphosate et de l'AMPA sur le L27 et L27-Fe afin de déterminer les performances de ces CA en tant qu'adsorbant et avoir une meilleure compréhension des mécanismes d'adsorption de ces deux composés sur les L27 et L27-Fe. Cette étude doit également permettre de bien analyser l'effet du fer sur l'adsorption de ces deux composés dans le même état d'esprit que l'étude de l'adsorption du 2,4-D dans le chapitre III ;

- la deuxième partie traite de l'étude de la dégradation du glyphosate et de l'AMPA dans des solutions monosolutes par le procédé PNT seul et par le couplage PNT/CA L27-Fe dans de l'eau ultra pure. L'objectif, ici, est de comparer la dégradation de ces molécules par les deux procédés et d'étudier les effets de plusieurs paramètres expérimentaux du procédé PNT/L27-Fe (débit du gaz plasmagène, ratio m_{CA}/V , composition de la solution à traiter et la concentration initiale en polluant (glyphosate, AMPA et mélange glyphosate/AMPA), puissance appliquée...) sur la dégradation du polluant et sur la minéralisation.

- la dernière partie est consacrée au traitement de mélanges de glyphosate et d'AMPA dans des matrices naturelles (eau de source Laqueuille et eau minérale de Cristaline) afin d'évaluer les effets de la nature de la matrice d'eau sur le traitement des polluants par notre procédé PNT/CA.

IV.1- Cinétique d'adsorption du glyphosate et de l'AMPA sur le L27 et le L27-Fe

Dans le chapitre III, les résultats sur l'étude de l'adsorption du 2,4-D avec différents CA ont été présentés. Ils ont permis de mettre en évidence que le L27, qui possède une matrice microporeuse et mésoporeuse développée avec une surface spécifique totale de $1056 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, est le CA qui a la capacité d'adsorption la plus importante et la constante de vitesse d'adsorption du 2,4-D la plus élevée. Après greffage du fer à la surface du CA L27, la surface spécifique totale a diminué ($965 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) mais sa capacité d'adsorption a augmenté : l'adsorption se réalise ainsi à la fois dans sa porosité mais également par interaction entre la molécule cible et les atomes de fer fixés à la surface du matériau.

Avant d'évaluer la dégradation du glyphosate et de l'AMPA par le procédé PNT/CA-Fe, les cinétiques d'adsorption du glyphosate et de l'AMPA ont été réalisées afin d'étudier les capacités d'adsorption à l'équilibre, le temps d'équilibre et la constante de vitesse d'adsorption des carbones activés (bruts et greffés avec du fer). Ces résultats doivent permettre de comprendre le comportement de ces molécules en présence des CA dans le procédé de couplage PNT/L27-Fe.

Mode opératoire pour l'étude de l'adsorption du glyphosate et de l'AMPA par des carbones activés

Dans un flacon en plastique (le glyphosate et l'AMPA peuvent avoir des interactions avec les récipients en verre, raison pour laquelle les récipients en plastiques sont recommandés pour stocker ou manipuler les solutions de glyphosate et d'AMPA), une masse de 30 mg de CA est introduite dans un volume de 30 mL d'une solution de glyphosate ou d'AMPA préparée dans de l'eau ultra pure (concentration de 100 mg.L^{-1}). L'ensemble est ensuite placé dans un bain thermostaté à 25°C sous vitesse d'agitation de 400 tr.min^{-1} . Chaque flacon correspond à une durée d'adsorption, les temps de prélèvements variant de 2 minutes à 480 minutes. Après un temps donné, la solution est séparée du CA à l'aide d'une seringue et d'un filtre à seringue de $0,45 \mu\text{m}$ de diamètre de pores. Le filtrat est ensuite dilué 20 fois avant d'être analysé par chromatographie en phase liquide suivie d'une détection par spectrométrie de masse (paragraphe II.3.3, chapitre 2) afin de déterminer la concentration résiduelle du polluant après mise en contact de la solution polluée avec le CA. Les droites d'étalonnage présentées dans le chapitre II ont permis de déterminer les concentrations du glyphosate et de l'AMPA.

IV.1.1- Cinétique d'adsorption du glyphosate sur le L27 et le L27-Fe

La Figure IV-1 présente les courbes de cinétiques d'adsorption du glyphosate sur les CA L27 et L27-Fe. Elles sont obtenues en traçant la capacité d'adsorption q_t en fonction de la durée d'adsorption (t). Les temps et les capacités à l'équilibre sont reportés dans le Tableau IV-1.

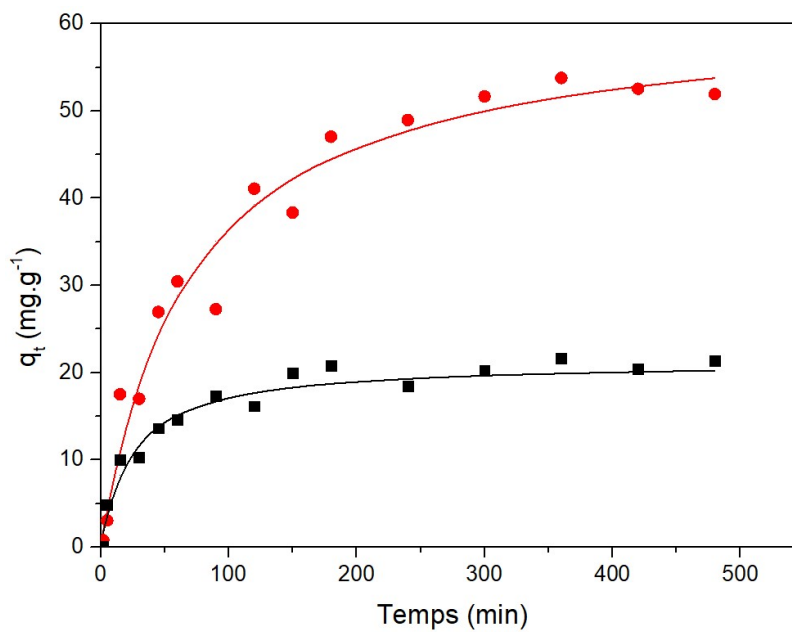


Figure IV-1 : Cinétiques du glyphosate sur le L27 brut (■) et L27-Fe (●) avec les courbes de modélisation du modèle de pseudo-ordre 2 pour le L27 brut (-) et le L27-Fe (-).

Tableau IV-1: Paramètres cinétiques du modèle du pseudo-second ordre pour la cinétique du glyphosate sur L27 brut et L27-Fe.

Expérimental			Modèle pseudo-second ordre			
Type de CA	t_e (min)	$q_e \text{ exp}$ (mg.g ⁻¹)	$q_e \text{ calcul}$ (mg.g ⁻¹)	Ecart relatif (%)	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R^2
L27	150	20	21	4	$1,99.10^{-3}$	0,967
L27-Fe	300/400	53	61	12	$2,42.10^{-4}$	0,979

La Figure IV-1 montre que les cinétiques des CA L27 brut et L27-Fe ont des allures différentes. Le L27 présente un plateau d'équilibre bien net à partir de 150 min et le L27-Fe présente un début de plateau d'équilibre à partir de 300/400 min, mais l'équilibre ne

semble pas être tout à fait atteint pour réellement statuer. Les coefficients de corrélation obtenus et les écarts relatifs (le rapport en % de la différence entre la valeur théorique et celle obtenue expérimentalement sur la valeur théorique) entre les valeurs des capacités d'adsorption à l'équilibre déterminées par le modèle et les valeurs expérimentales montrent que le modèle de pseudo-second ordre décrit parfaitement la cinétique d'adsorption du glyphosate pour les deux CA étudiés. Le L27-Fe a une capacité d'adsorption (53 mg.g^{-1}) plus importante que celle du L27 brut (20 mg.g^{-1}). Le greffage de fer à la surface du CA L27 a permis une augmentation de la capacité d'adsorption du glyphosate d'environ 62 %. Cela est dû à l'adsorption de la molécule dans la matrice poreuse cumulée aux interactions molécule – fer. En revanche, la constante de vitesse d'adsorption du glyphosate du L27 est supérieure à celle du L27-Fe : respectivement $1,99.10^{-3} \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ pour le L27 contre $2,42.10^{-4} \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ pour le L27-Fe. Cette augmentation de la capacité d'adsorption du carbone activé après greffage a également été démontrée dans le cas de l'adsorption du 2,4-D décrite dans le chapitre III. Pour le 2,4 D, la capacité d'adsorption a augmenté de 8 % après greffage de fer sur le L27 et le temps d'équilibre entre l'adsorption du L27 et du L27-Fe est restée constante. Après greffage, il a été montré que la fixation du fer à la surface avait un impact sur la texture poreuse du carbone activé. Dans le cas du L27, il avait été observé une diminution de 27,8 % du volume microporeux et de 16,9 % de la surface microporeuse. Le L27 et le L27-Fe ont donc une capacité d'adsorption plus importante pour le 2,4 D que pour le glyphosate. Cette différence de capacité d'adsorption pour ces deux herbicides peut s'expliquer par leurs propriétés chimiques différentes (solubilité, nature des groupements fonctionnels, polarité, taille de la molécule...). En effet, le glyphosate est une molécule très soluble dans l'eau avec une solubilité de 12 g.L^{-1} à 20°C alors que le 2,4-D a une solubilité dans l'eau de seulement $0,6 \text{ g.L}^{-1}$ à 20°C . Le glyphosate a donc plus d'affinité avec l'eau que le 2,4-D et cela peut ralentir son adsorption par les CA et expliquer cette différence en adsorption pour ces deux molécules.

Dans la littérature, des études ont montré que la capacité d'adsorption des CA pour le glyphosate a augmenté après avoir greffé du fer sur des carbones activés (Chen *et al.*, 2019; Yu *et al.*, 2021). Leurs résultats ont montré que l'effet magnétique du fer a permis de réduire les répulsions entre la molécule et l'adsorbant mais la présence de fer a également permis de mieux disperser le carbone activé dans la solution. Dans notre étude, la solution de glyphosate avec une concentration initiale de 100 ppm a une valeur de pH de 3,6. A cette valeur de pH, le glyphosate se présente avec des charges négatives comme

le montre le diagramme de prédominance du glyphosate en fonction du pH dans le chapitre I (paragraphe I.1.4.2). En outre, selon l'étude de Ferreira de Oliveira (Ferreira de Oliveira Penalver, 2011), le carbone activé L27, qui a un pH de charge nulle de 3,0 présente une surface chargée négativement à un pH supérieur à 3. Le glyphosate et le L27 ont donc les mêmes charges ce qui peut engendrer des forces de répulsion qui s'opposent et qui n'optimisent pas une bonne adsorption du glyphosate. L'effet magnétique du fer permet donc à la fois une meilleure dispersion du CA et une réduction de l'effet des charges électrostatiques pour faciliter l'adsorption (Sen & Mondal, 2022). Cela peut expliquer le fait que le L27-Fe adsorbe plus le glyphosate que le L27 brut ne contenant pas de fer.

V.1.2- Cinétique d'adsorption de l'acide aminométhylphosphonique (AMPA) par le L27 et le L27-Fe

La Figure IV-2 présente les cinétiques d'adsorption de l'AMPA sur le L27 et sur le L27-Fe. Les résultats montrent que le L27 n'adsorbe quasiment pas l'AMPA. En revanche, le L27-Fe présente une phase d'adsorption jusqu'à 300 minutes et de désorption de l'AMPA après 350 minutes de traitement.

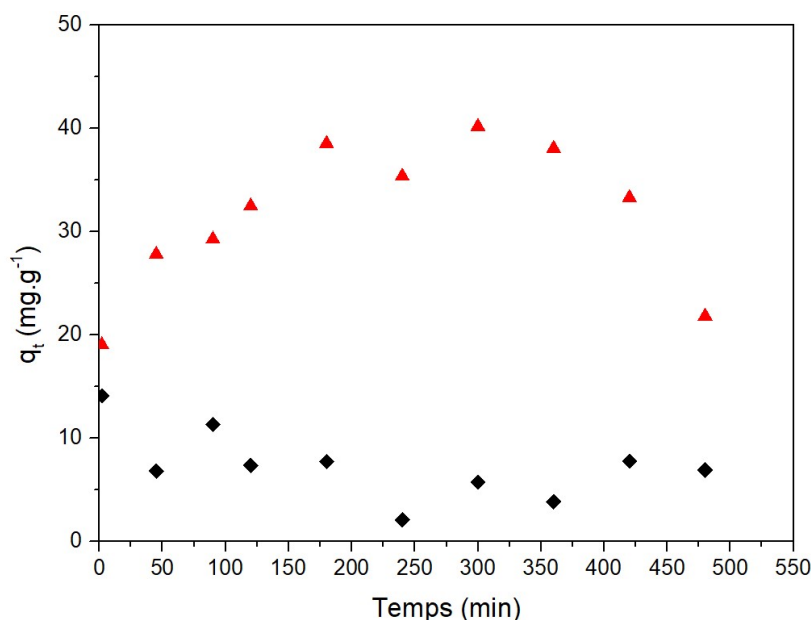


Figure IV-2: Cinétiques d'adsorption de l'AMPA sur le L27 brut (◆) et le L27-Fe (▲).

La cinétique d'adsorption de l'AMPA sur le L27 (pour rappel, les capacités d'adsorption du L27 pour le 2,4-D et pour le glyphosate sont de 91 mg.g^{-1} et 20 mg.g^{-1} , respectivement) montre que la quantité adsorbée de ce CA est très faible et qu'elle fluctue

entre 5 mg.g^{-1} et 10 mg.g^{-1} . En outre, la Figure IV.2 met en évidence un effet d'adsorption et de désorption. L'adsorption de l'AMPA sur le L27-Fe augmente entre 5 minutes et 175 minutes pour atteindre une valeur d'environ 40 mg.g^{-1} . Entre 175 minutes et 325 minutes, un pseudo-plateau d'équilibre d'adsorption peut être observé suivi d'une diminution de la quantité d'AMPA adsorbée (caractéristique d'une phase de désorption) jusqu'à une valeur de 20 mg.g^{-1} à 480 minutes. Le phénomène de désorption observé lors de l'adsorption de l'AMPA par le L27 et le L27-Fe peut être dû au fait que l'AMPA est très soluble dans l'eau (50 g.L^{-1}) par rapport au glyphosate qui a une solubilité de 12 g.L^{-1} . Cette solubilité élevée fait que la molécule a plus d'affinité avec l'eau ce qui provoque une compétition entre le phénomène d'adsorption et de désorption.

Malgré le phénomène de désorption observé, les résultats de l'adsorption de l'AMPA montrent que le L27-Fe adsorbe plus que le L27 brut comme cela a déjà été constaté pour le glyphosate et le 2,4-D.

L'évolution de ces cinétiques d'adsorption ne permet pas de les modéliser par le modèle de pseudo-second ordre à cause des phénomènes de désorption observés.

IV.2- Traitement du glyphosate et de l'AMPA par couplage PNT/CA dans l'eau ultra pure

Dans le chapitre III, l'étude de la dégradation du 2,4-D dans l'eau ultra pure par le couplage PNT/CA a permis de sélectionner le CA L27-Fe qui, en contact avec le plasma non thermique, a permis d'avoir les meilleures dégradations et minéralisations sur une solution de concentration initiale de 50 ppm en 2,4-D. Le procédé PNT/L27-Fe a permis de dégrader complètement le 2,4-D et de minéraliser 65 % de la charge organique en solution au bout de 120 minutes de traitement.

IV.2.1- Optimisation du débit du gaz plasmagène (air) et du ratio m_{CA}/V

❖ Effet du débit d'air

Afin de déterminer le débit d'air optimum à injecter dans notre procédé pour la dégradation du glyphosate puis par la suite sur son principal métabolite l'AMPA, une solution de 50 ppm de glyphosate est traitée avec le couplage PNT/L27-Fe dans le même réacteur que celui utilisé pour le traitement du 2,4-D dans le chapitre III. Un volume de 40 mL de la solution de glyphosate est introduit dans le réacteur. La puissance appliquée

a été maintenue à 1 W (700 Hz ; $\pm 6,8$ kV) et le ratio de la masse du L27-Fe sur le volume du liquide est de $0,5 \text{ mg.g}^{-1}$. Quatre débits d'air ont été étudiés (25 sccm, 50 sccm, 100 sccm et 200 sccm) sur une durée de 60 minutes (Figure IV-3 et le Tableau IV-2).

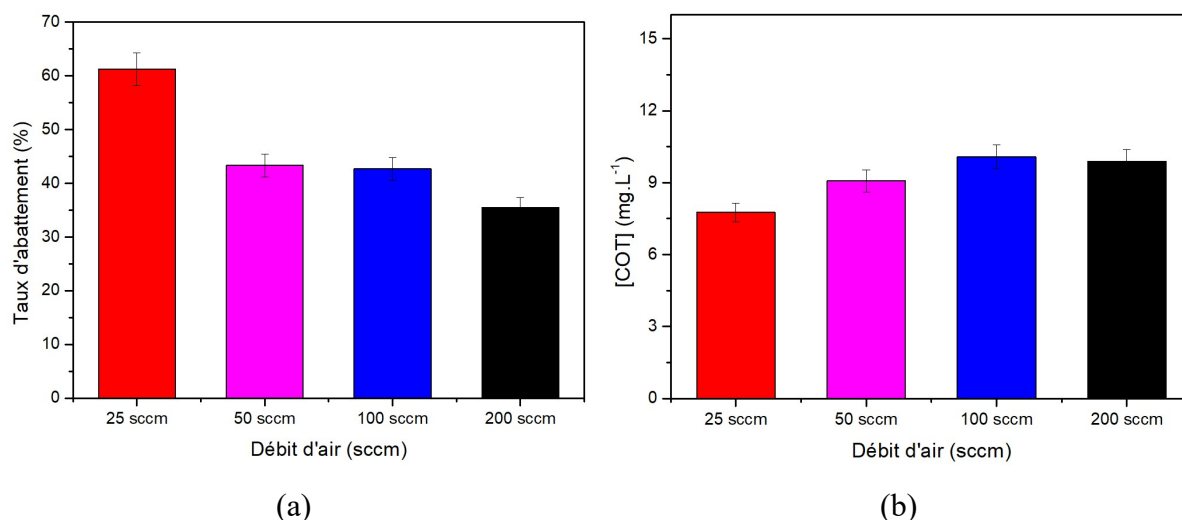


Figure IV-3: Effet du débit d'air sur a) le taux d'abattement du glyphosate et b) sur la concentration en COT ($[\text{glyphosate}]_0 = 50 \text{ ppm}$, $[\text{COT}]_0 = 11 \text{ mg.L}^{-1}$, $P = 1 \text{ W}$, L27-Fe, $m_{\text{CA}}/V = 0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $t = 60 \text{ min}$).

Tableau IV-2: Effet du débit d'air sur le taux d'abattement, la concentration en COT et sur la minéralisation par PNT/L27-Fe ($[\text{glyphosate}]_0 = 50 \text{ ppm}$, $[\text{COT}]_0 = 11 \text{ mg.mL}^{-1}$, $P = 1 \text{ W}$, $m_{\text{CA}}/V = 0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $t = 60 \text{ min}$).

	25 sccm	50 sccm	100 sccm	200 sccm
Taux de dégradation (%)	61,3	43,3	42,7	35,5
[COT] _f (mg.L ⁻¹)	7,7	9,1	10,1	9,9
Minéralisation (%)	30,0	17,3	8,2	10,0

Ces résultats de l'effet du débit d'air sur la performance du procédé couplé montrent qu'un débit d'air injecté à 25 sccm présente les meilleurs taux de dégradation et de minéralisation du glyphosate alors qu'un débit élevé de 200 sccm présente les plus faibles performances. Le débit d'air de 25 sccm permet d'obtenir un taux de dégradation de 61 % et une minéralisation de 30 %. En revanche, les débits supérieurs à 25 sccm (valeurs comprises entre 50 sccm et 200 sccm) conduisent à des taux de dégradation inférieurs à 43,3 % et à des minéralisations inférieures à 17,3 %. Cette différence de résultats est peut-être due à la vitesse du gaz au sein de la décharge, le gaz étant injecté directement à la pointe des électrodes HT à partir desquelles sont générées les décharges électriques. Ainsi, lorsque le débit du gaz augmente, son temps de séjour dans la décharge

est plus court et cela peut conduire à une plus faible production des espèces oxydantes. D'après les résultats obtenus dans cette étude, par rapport à la configuration du réacteur utilisé, le débit de 25 sccm présente les meilleurs résultats parmi les débits étudiés. Le débit d'air de 25 sccm a donc été conservé pour la suite de cette étude.

❖ Effet du ratio m_{CA}/V sur la dégradation et sur la minéralisation du glyphosate par PNT/L27-Fe

Lors de l'optimisation du procédé pour la dégradation du 2,4-D par PNT/L27-Fe dans le chapitre III, la valeur du ratio qui a présenté les meilleurs résultats est de 0,5 mg.mL⁻¹. Néanmoins, l'effet du ratio lors de la dégradation du glyphosate par PNT/L27-Fe a été étudié afin de vérifier si le ratio m_{CA}/V est spécifique à un polluant donné. Deux ratios m_{CA}/V (0,5 et 0,75 mg.mL⁻¹) ont donc été étudiés pour le traitement du glyphosate par PNT/L27-Fe. Les résultats de l'effet du ratio m_{CA}/V sur la dégradation du glyphosate et sur la concentration en COT par PNT/L27-Fe pour une durée de traitement de 60 minutes sont présentés sur la Figure IV-4 et le Tableau IV-3.

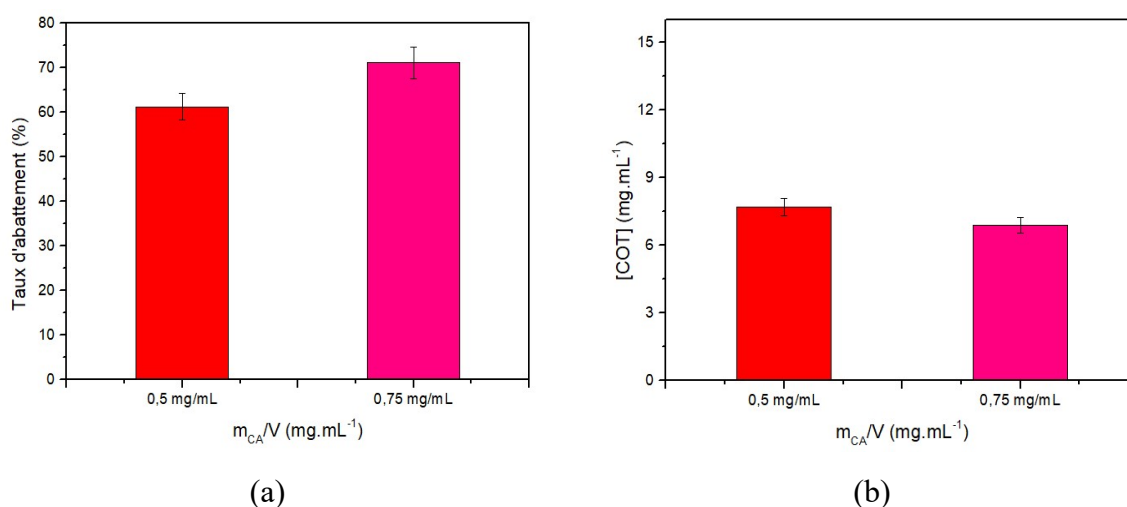


Figure IV-4 : Effet du ratio m_{CA}/V sur a) la dégradation du glyphosate et b) la concentration en COT ($[glyphosate]_0 = 50$ ppm, $[COT]_0 = 11$ mg.mL⁻¹, $P = 1$ W, $m_{CA}/V = 0,5$ mg.mL⁻¹, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 25$ sccm, $t = 60$ min).

Tableau IV-3: Effet du ratio m_{CA}/V sur le taux d'abattement, sur la concentration en COT et sur la minéralisation ($[glyphosate]_0 = 50 \text{ ppm}$, $[COT]_0 = 11 \text{ mg.mL}^{-1}$, $P = 1 \text{ W}$, $Q_{air} = 25 \text{ sccm}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $t = 60 \text{ min}$).

	0,5 mg.mL ⁻¹	0,75 mg.mL ⁻¹
Taux de dégradation (%)	61,3	71,2
[COT] _f (mg.L ⁻¹)	7,7	6,8
Minéralisation (%)	30,0	38,2

Après 60 minutes de traitement du glyphosate par PNT/L27-Fe, le ratio m_{CA}/V de 0,75 mg.mL⁻¹ présente les meilleurs résultats en termes de taux dégradation et de minéralisation (71,2 % et 38,1 %, respectivement). L'augmentation de la masse de carbone activé greffé avec du fer semble favoriser la production des radicaux hydroxyles par réaction Fenton ce qui conduit à une augmentation de la dégradation et de la minéralisation lors du traitement du glyphosate. Avec un ratio m_{CA}/V plus faible, la quantité de fer à la surface du matériau est moins importante et il y a donc moins de production de radicaux hydroxyles par la réaction de Fenton. Ces résultats sont toutefois différents de ceux obtenus lors de la dégradation du 2,4-D par PNT/L27-Fe dans le chapitre III dans lequel il a été montré que la meilleure performance en termes de dégradation et de minéralisation a été obtenue avec un ratio de 0,5 mg.mL⁻¹ (trois ratios ont été testés de 0,25 mg.L⁻¹ à 0,75 mg.L⁻¹). Il semble donc qu'il y a une valeur de ratio m_{CA}/V seuil qui est fonction de la nature de la molécule à traiter. La différence de réactivité des molécules vis-à-vis des oxydants pourraient être vérifiée. Le rôle des espèces oxydantes pourrait être prouvé avec l'utilisation d'inhibiteurs d'oxydant avec une étude spécifique complémentaire.

L'étude de l'effet du ratio et du débit d'air a permis de sélectionner le ratio de la masse de L27-Fe sur le volume de la solution à traiter (0,75 mg.mL⁻¹) et le débit d'air (25 sccm) qui seront utilisés dans les parties suivantes sur l'étude de la dégradation du glyphosate. Les mêmes conditions (0,75 mg.mL⁻¹ et 25 sccm) seront utilisées pour la dégradation de l'AMPA car ces deux molécules sont généralement détectées simultanément dans la nature.

IV.2.2- Cinétique de dégradation du glyphosate par PNT seul et par couplage PNT/L27-Fe

Afin de mieux comprendre le procédé de traitement PNT/L27-Fe et l'impact du carbone activé greffé avec du fer (surface spécifique de $965 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et 3,9 % en masse de fer greffé) au sein du couplage, la dégradation du glyphosate a été réalisée par le procédé PNT seul et par le couplage PNT/L27-Fe dans le réacteur DBD multipointes-plan en mode statique comme dans le cas du traitement du 2,4-D dans le chapitre 3. Un volume de 40 mL d'une solution de glyphosate à 50 ppm préparée dans de l'eau ultra pure est introduit dans le réacteur. Le débit d'air (gaz plasmagène) a été fixé à 25 sccm, la distance entre l'eau et les électrodes de haute tension a été fixée à 5 mm et la puissance électrique appliquée a été maintenue à 1 W (700 Hz ; $\pm 6,8 \text{ kV}$) pendant toute l'expérience. Le ratio m_{CA}/V a été fixé à $0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$. Après chaque durée de traitement, la solution traitée est filtrée et analysée afin de mesurer le pH, la conductivité, les concentrations en peroxyde d'hydrogène et en nitrates (par spectrophotomètre Lovibond MultiDirect®), la concentration en carbone organique total par le COT-mètre et la concentration résiduelle en glyphosate et les produits de dégradation par LC-MS.

IV.2.2.1- Taux d'abattement et rendement énergétique de la dégradation de glyphosate par PNT seul et PNT/L27-Fe

La Figure IV-5 a) illustre le taux d'abattement du glyphosate, la Figure IV-5 b) l'application d'un modèle cinétique de pseudo-ordre 1 sur la cinétique de dégradation du glyphosate et la Figure IV-5 c) présente le rendement énergétique en fonction du temps pour le traitement du glyphosate par PNT seul et par PNT/L27-Fe.

Les résultats obtenus montrent que la dégradation du glyphosate avec le couplage PNT/L27-Fe est plus efficace qu'avec le traitement par PNT seul ($\pm 6,8$ et $f=700 \text{ Hz}$). Le taux d'abattement du glyphosate par PNT/L27-Fe augmente au cours du traitement et atteint une valeur maximale de 97 % de dégradation à partir d'une durée de traitement de 180 minutes. Pour le procédé PNT seul, la dégradation du glyphosate augmente moins rapidement jusqu'à 180 minutes et atteint une valeur maximale de 79 % seulement après 240 minutes de traitement. Les résultats du modèle cinétique de pseudo-premier ordre de la cinétique de dégradation du glyphosate (Figure IV-5 b)) montrent que la constante de vitesse de la dégradation du glyphosate par PNT/L27-Fe est 2,7 fois plus grande que celle de la dégradation du glyphosate par PNT seul ($21,7.10^{-3} \text{ min}^{-1}$ pour PNT/L27-Fe contre

$7,8.10^{-3} \text{ min}^{-1}$ pour PNT seul). Cela confirme que le couplage PNT/L27-Fe permet de dégrader plus rapidement le glyphosate que ne le fait le PNT seul.

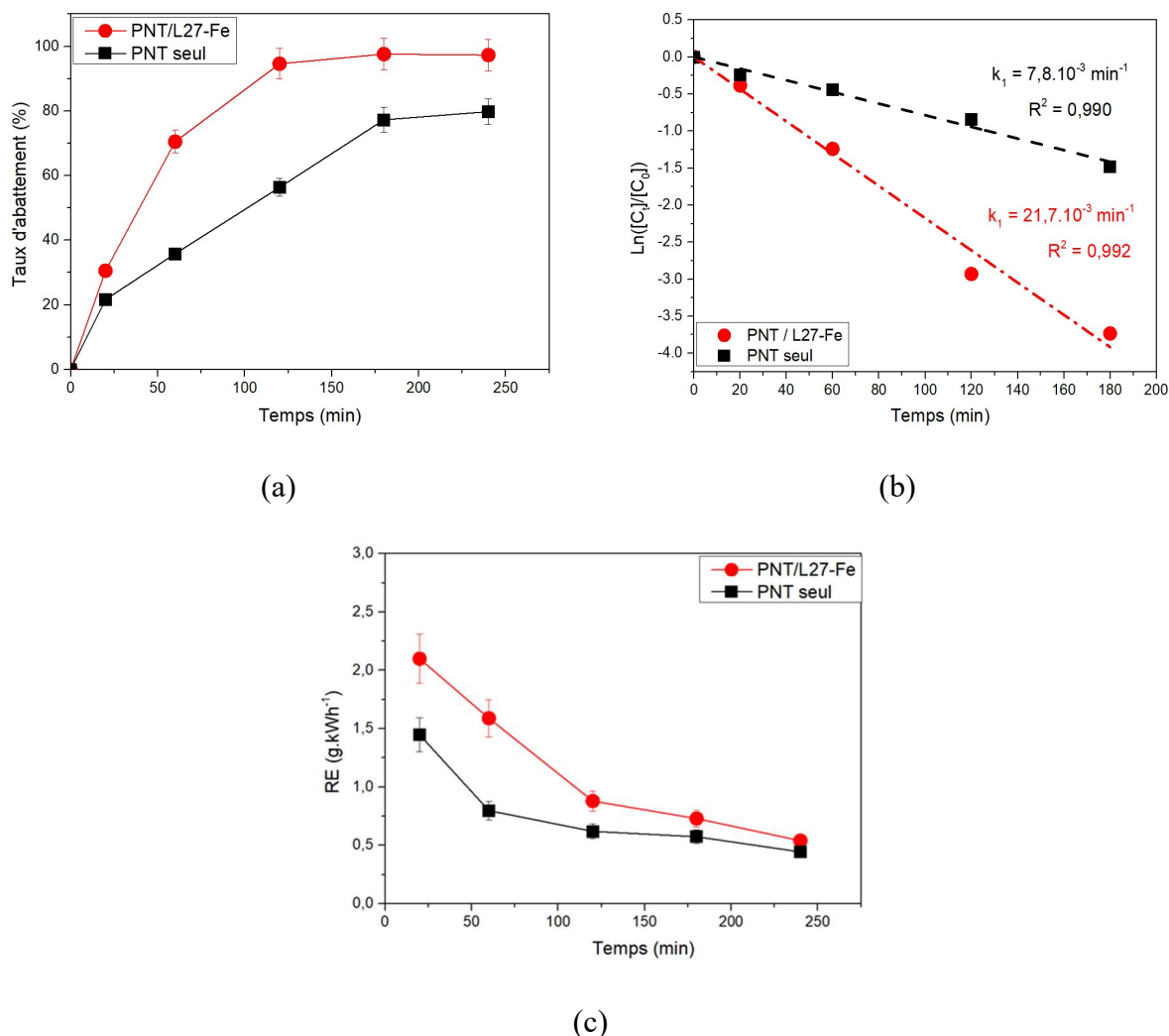


Figure IV-5: a) Taux d'abattement, b) application du modèle cinétique de pseudo-ordre 1 de la cinétique de dégradation du glyphosate et c) rendement énergétique en fonction du temps pour le PNT seul et le couplage PNT/L27-Fe ($[\text{glyphosate}]_0 = 50 \text{ ppm}$, $P = 1 \text{ W}$, $V = 40 \text{ mL}$, $m_{CA}/V = 0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 25 \text{ sccm}$).

L'ajout de carbone activé greffé de fer a donc permis, au bout de 240 minutes, d'améliorer le taux d'abattement de 22 % par rapport à la dégradation obtenue avec le PNT seul comme expliqué précédemment.

D'après la Figure IV-5 c), le rendement énergétique (RE) diminue au cours temps durant le traitement par PNT couplé ou non au CA. Le couplage PNT/L27-Fe permet une

amélioration du rendement énergétique du procédé. Ainsi, pour un taux de dégradation de 50 % du glyphosate par PNT/L27-Fe, le RE est de $1,75 \text{ g. (kWh)}^{-1}$ contre $0,75 \text{ g. (kWh)}^{-1}$ pour le traitement par PNT seul. Le procédé PNT/L27-Fe a donc permis d'augmenter le rendement énergétique de plus de 133 % pour un abattement du glyphosate de 50 %.

En comparaison avec les rendements énergétiques pour la dégradation du 2,4-D par PNT et PNT/L27-Fe (chapitre III), la dégradation du glyphosate consomme plus d'énergie. Lors du traitement du 2,4-D par PNT seul, le meilleur rendement énergétique obtenu pour 50 % de dégradation était de $2,2 \text{ g. (kWh)}^{-1}$ alors que celui du glyphosate pour le même taux de dégradation est de seulement $0,75 \text{ g. (kWh)}^{-1}$. Dans le cas du couplage PNT/L27-Fe, le RE_{50} pour le glyphosate est de $1,75 \text{ g. (kWh)}^{-1}$ contre $5,45 \text{ g. (kWh)}^{-1}$ pour la dégradation du 2,4-D. Ces résultats montrent que la dégradation du glyphosate représente un coût énergétique plus élevé que celle du 2,4-D. Ceci est dû au fait que la dégradation du glyphosate est lente alors que le rendement énergétique est inversement proportionnel à la durée du traitement.

Ces résultats montrent que le 2,4-D est plus facilement dégradé par rapport au glyphosate. Cette différence observée sur la facilité de dégradation entre le glyphosate et le 2,4-D est due aux propriétés chimiques de ces deux molécules qui sont très différentes comme nous l'avons indiqué précédemment. Par exemple, les radicaux HO° ont deux façons de réagir avec les polluants : soit par un mécanisme d'addition sur une double liaison ($\text{C}=\text{C}$), soit par un mécanisme d'abstraction d'un atome d'hydrogène (un hydrogène labile) dans le composé initial (Edelahi, 2004). Comme le 2,4-D a un noyau aromatique (voir chapitre I, section I.1.4.1), les HO° vont réagir, comme signalé, avec les doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ du cycle aromatique ou par abstraction de l'hydrogène de la fonction acide. En revanche, le glyphosate qui ne possède pas de doubles liaisons ne peut interagir avec les HO° que par abstraction des hydrogènes labiles de sa fonction acide et/ou par abstraction des deux fonctions OH liées au phosphate (voir chapitre I, section I.1.4.2).

En comparaison avec des résultats de la littérature, notre procédé PNT/CA-Fe pour le traitement du glyphosate est moins énergivore comme le montre les résultats du Tableau IV-4.

Tableau IV-4 : Le rendement énergétique de différentes études pour la dégradation de glyphosate par procédés plasmas.

Procédé plasma	Conditions opératoires	RE ₅₀ (g.(kWh) ⁻¹)	Références
Décharge Glidarc	Haute tension : 10 kV ; Intensité : 160 mA ; P = 1600 W Q _{air} : 13,33 L.min ⁻¹ ; Mode de Traitement : Statique ; V= 430 mL [glyphosate] ₀ : 5,57 mg.L ⁻¹ ; d _{liquide-électrodes} : 1,5 cm .	0,01	(Fouodjouo <i>et al.</i> , 2015)
Décharge couronne	H T : 20 kV ; Fréquence : 1 kHz Mode de Traitement : Écoulement (50 mL.min ⁻¹) V= 200 mL [C] ₀ = 5 mg.L ⁻¹	0,32	(Zocher <i>et al.</i> , 2021)
Décharge DBD	H T = ± 6,4 kV ; Fréquence : 700 Hz ; Q _{air} : 25 mL.min ⁻¹ ; Mode de Traitement : Statique V= 40 mL [C] ₀ = 50 mg.L ⁻¹ .	0,75	Cette étude
Décharge DBD/L27-Fe	H T = ± 6,4 kV ; Fréquence : 700 Hz ; Q _{air} : 25 mL.min ⁻¹ ; Mode de traitement : Statique V= 40 mL [C] ₀ = 50 mg. L ⁻¹	1,75	Cette étude

L'étude de Zocher *et al.* portant sur la dégradation du glyphosate par une décharge couronne a permis de dégrader 90,8 % d'une solution de glyphosate après 30 minutes de traitement. La puissance électrique appliquée est très élevée pour une concentration initiale en glyphosate faible (5 mg.L⁻¹). Quant à l'étude réalisée par Fouodjouo *et al.*, leur procédé a dégradé complètement le glyphosate après 30 minutes mais la concentration initiale du glyphosate était aussi faible (5,7 mg.L⁻¹ pour leur étude contre 50 mg.L⁻¹ pour notre étude) alors que la puissance appliquée est 1600 fois plus élevée que celle appliquée dans notre étude. Les résultats de ces études issues de la littérature montrent que notre procédé plasma couplé ou non présente des consommations énergétiques inférieures malgré des concentrations supérieures à traiter.

IV.2.2.2- Minéralisation du glyphosate par PNT seul et PNT/L27-Fe

Pour suivre l'évolution de la charge organique lors du traitement d'une solution contenant du glyphosate par nos procédés PNT et PNT/L27-Fe, la concentration en

carbone organique total dans la solution a été mesurée en fonction de la durée du traitement (Figure IV-6). Cette concentration comprend le glyphosate résiduel ainsi que l'ensemble des produits générés au cours du traitement.

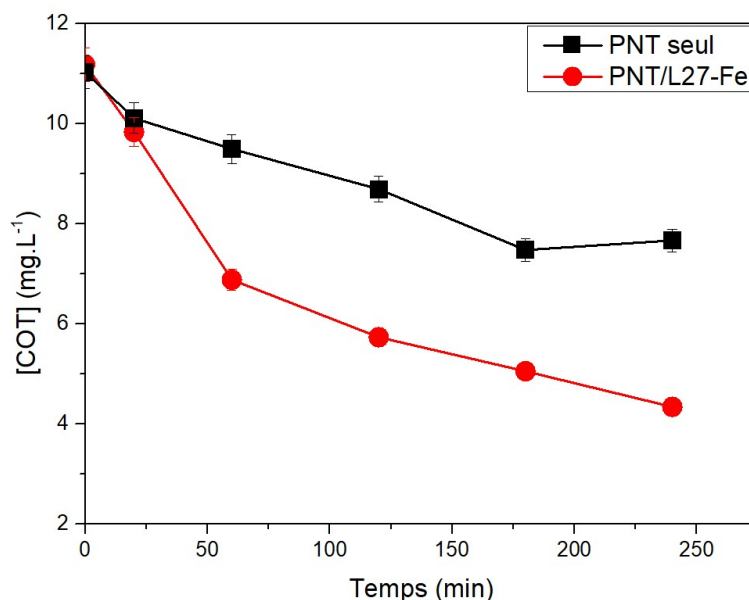


Figure IV-6: Concentration du carbone organique total lors du traitement du glyphosate par PNT seul et PNT/L27-Fe en fonction de la durée de traitement ($[\text{glyphosate}]_0 = 50$ ppm, $[\text{COT}]_0 = 11 \text{ mg.L}^{-1}$, $P = 1 \text{ W}$, $m_{\text{CA}}/V = 0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$, $V = 40 \text{ mL}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 25 \text{ sccm}$).

La Figure IV-6 montre que le procédé PNT/L27-Fe permet de réduire plus fortement la concentration en COT des solutions contenant du glyphosate que par PNT seul. Ainsi, la concentration en carbone organique total est passée de 11 mg.L^{-1} , initialement, à $7,7 \text{ mg.L}^{-1}$ et $4,4 \text{ mg.L}^{-1}$ après 240 minutes pour le traitement par PNT seul et PNT/L27-Fe, respectivement. Ainsi, les procédés PNT seul et PNT/L27-Fe ont permis de minéraliser respectivement 30 % et 60 % du glyphosate initial. Le calcul de la minéralisation pourrait être sous-estimé. En effet, au cours de ce travail, il a pu être observé que le réacteur pouvait rejeter jusqu'à 1 mg.L^{-1} de COT dans la solution. Cette observation a été constatée lors du traitement par PNT seul, CA seul et PNT/CA dans le réacteur d'une solution d'eau pure sans présence de polluant quelle que soit la durée du traitement. Le relargage en carbone organique semble provenir de la résine utilisée pour la réalisation du réacteur par impression 3D. En tenant compte de la concentration en carbone organique relarguée pour les solutions initiales faibles en COT, comme c'est le cas ici (50 ppm de glyphosate), la minéralisation atteint 39 % et 69 % pour le traitement par PNT seul et PNT/L27-Fe, respectivement, pour une durée de 240 minutes. En effet après correction, la concentration en COT est passée de 11 mg.L^{-1} , initialement, à $6,7$

mg.L⁻¹ et 3,4 mg.L⁻¹ après 240 minutes pour le traitement par PNT seul et PNT/L27-Fe, respectivement. Le couplage permet donc d'améliorer fortement la minéralisation des solutions contenant du glyphosate.

Contrairement au traitement du 2,4-D par PNT seul, qui a présenté une minéralisation inférieure au seuil de détection de l'appareillage quelle que soit la durée du traitement (chapitre 3, section III.3.1.2), le traitement du glyphosate par PNT seul a permis de minéraliser jusqu'à 30 % (39 % si le rejet du COT du réacteur est pris en compte) du carbone organique initial pour une durée de traitement de 240 minutes. Même si la charge organique dans une solution de 50 ppm de 2,4-D est deux fois supérieure à celle d'une solution de glyphosate de 50 ppm (22 mg.L⁻¹ pour la solution contenant le 2,4-D contre 11 mg.L⁻¹ avec la solution de glyphosate). Même avec une charge organique totale en solution équivalente à celle présente avec le glyphosate avec une concentration de 50 ppm, le traitement d'une solution de 25 ppm de 2,4-D ([COT]₀ = 10,60 mg.L⁻¹) ne présente pas non plus de minéralisation alors que le procédé plasma doit fournir les mêmes espèces oxydantes (en nature et concentration) en travaillant dans les mêmes conditions expérimentales (même puissance, même ratio m_{CA}/V, même concentration initiale).

En revanche, lors du traitement de solutions contenant 50 ppm (de 2,4-D ou de glyphosate), le couplage PNT/L27-Fe, permet d'obtenir une minéralisation à hauteur de 50 % pour une durée de traitement de 120 minutes. La minéralisation de ces deux herbicides est similaire. Pourtant, le 2,4-D a une concentration en COT deux fois plus importante que le glyphosate : 22 mg.L⁻¹ pour la solution contenant le 2,4-D contre 11 mg.L⁻¹ pour la solution de glyphosate. La différence de minéralisation entre des herbicides par PNT seul et par couplage PNT/L27-Fe peut s'expliquer par l'existence de mécanismes de dégradation différents en fonction de la molécule à traiter vis-à-vis des oxydants comme cela a été mentionné précédemment. Le glyphosate et le 2,4-D ont des fonctions chimiques différentes et cela joue sur la réactivité des espèces oxydantes. Le 2,4-D a un noyau aromatique et une fonction acide, alors que les radicaux HO° peuvent réagir avec les doubles liaisons C=C ou par abstraction de l'hydrogène de la fonction acide. En revanche, le glyphosate qui ne possède pas de doubles liaisons ne peut qu'avoir des réactivités avec les HO° par abstraction des hydrogènes labiles de sa fonction acide et les deux fonctions OH liées au phosphate.

IV.2.2.3- Suivi des produits de dégradation du glyphosate par LC-MS

L'AMPA est le principal métabolite du glyphosate. Au cours du traitement du glyphosate par PNT et PNT/CA-Fe, cette molécule est détectée de façon systématique ce qui démontre que la dégradation du glyphosate par PNT conduit également à la formation de cette molécule. En effet, elle a pu être détectée lors des analyses par HPLC-MS. Une courbe d'étalonnage a donc été réalisée à partir de solutions commerciales connues. Cette dernière, présentée dans le chapitre II (paragraphe II.3.3), a permis de déterminer les concentrations en AMPA à partir des analyses chromatographiques sur des solutions traitées par procédé PNT ou PNT/L27-Fe. La Figure IV-7 présente la variation de concentration en AMPA à partir d'une solution ne contenant que du glyphosate en fonction du temps de traitement.

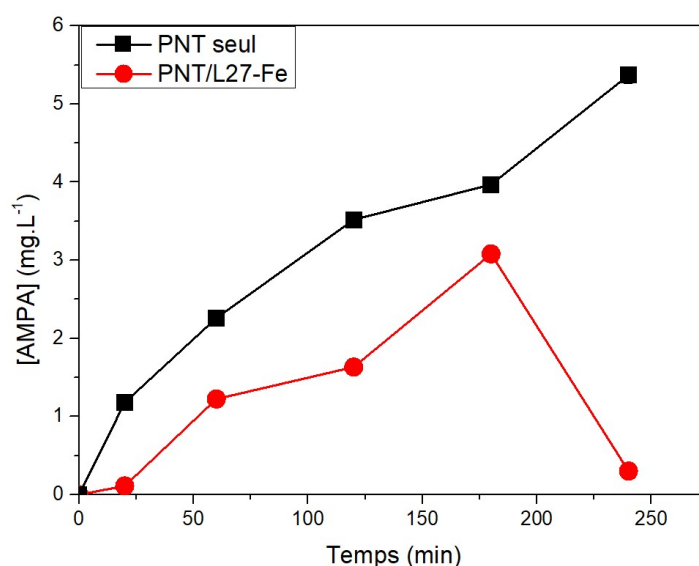


Figure IV-7: Concentration de l'AMPA en fonction du temps lors du traitement du glyphosate par les procédés PNT et PNT/CA-Fe ($[\text{glyphosate}]_0 = 50 \text{ ppm}$, $P = 1 \text{ W}$, $m_{\text{CA}}/V = 0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$, $V = 40 \text{ mL}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 25 \text{ sccm}$).

Les courbes, présentées Figure IV-7, montrent que la concentration en AMPA augmente rapidement au cours du traitement du glyphosate par plasma non thermique seul. Cette augmentation est continue tout au long du traitement et atteint une concentration de 5,5 ppm après 240 minutes de traitement. Lors du traitement du glyphosate par le couplage PNT/L27-Fe, l'AMPA est produit plus faiblement et plus lentement. Sa concentration augmente jusqu'à 180 minutes de traitement puis elle diminue jusqu'à une valeur quasiment nulle ($0,2 \text{ mg.L}^{-1}$) pour une durée de traitement de 240 minutes. La diminution de la concentration en AMPA observée lors du couplage PNT/L27-Fe, comparée au

plasma seul, concorde avec la forte diminution de la concentration du carbone organique total lors du traitement par le procédé de couplage PNT/L27-Fe (Figure IV-6).

Dans les deux types de traitement, les concentrations en AMPA restent faibles (inférieures à 6,0 ppm, même avec le traitement par PNT seul) par rapport à la concentration initiale en glyphosate (50 ppm) avec pourtant des taux de conversion en glyphosate supérieurs à 80 %. Ce résultat montre que plusieurs mécanismes réactionnels peuvent se produire pour la dégradation du glyphosate. Le passage par la production de l'AMPA n'est donc pas le chemin réactionnel unique pour la dégradation du glyphosate.

A titre d'exemple, Fouodjouo *et al.*, (2015) ont détecté l'AMPA, de la sarcosine, de la glycine, de l'acide formique et du formaldéhyde lors de la dégradation du glyphosate par plasma non thermique Glidarc (Fouodjouo *et al.*, 2015). Rubi-Juárez *et al.*, (2016) ont mis en évidence la présence d'AMPA, de sarcosine, d'ions phosphates et nitrates au cours de l'élimination du glyphosate par oxydation électrochimique (Rubi-Juárez *et al.*, 2016). Enfin, Echavia *et al.*, (2009) ont détecté de l'acide glycolique lors de la dégradation du glyphosate par photo-catalyse (Echavia *et al.*, 2009). Ces études montrent que les produits de dégradation dépendent fortement du procédé utilisé et des conditions opératoires mais, quel que soit le procédé, le métabolite principal AMPA est généralement détecté. Cela montre que l'AMPA est le principal métabolite du glyphosate mais que d'autres produits peuvent être formés en parallèle par d'autres voies de dégradation du glyphosate directement ou via la dégradation de l'AMPA formé.

Le mécanisme proposé par Ndjeri *et al.*, (2013) montre deux voies de dégradation du glyphosate (Figure IV-8). Le formaldéhyde, les ions phosphates, des nitrates et des ions ammonium peuvent être générés soit directement par clivage de la liaison C-P du glyphosate, soit par une voie indirecte via la formation de l'AMPA par la rupture de la liaison C-N puis la rupture de la liaison C-P de ce métabolite.

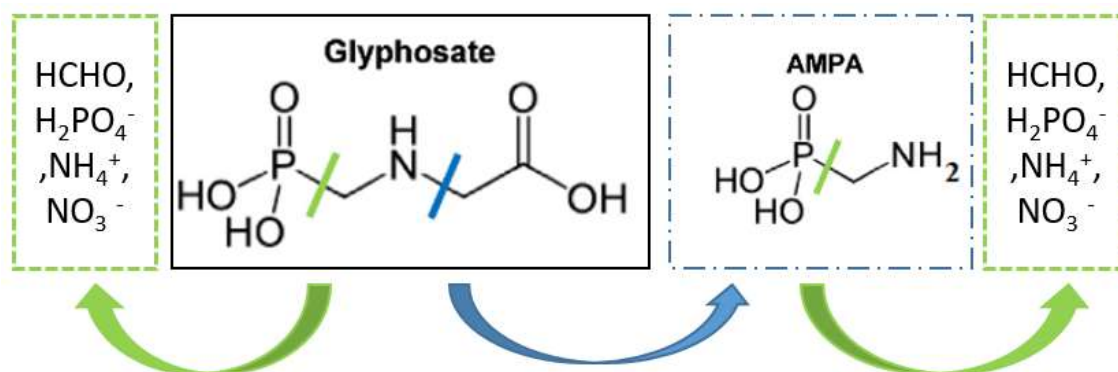


Figure IV-8: Voies de dégradation du glyphosate (Ndjeri *et al.*, 2013).

L'étude de Fouodjouo *et al.*, (2015), sur la dégradation du glyphosate par plasma Glidarc, a montré une voie de dégradation différente de celle proposée par Ndjeri *et al.*, (2013) (Figure IV-9). Néanmoins, ils ont montré que la dégradation du glyphosate est également due à des ruptures des liaisons C-N et C-P. Elles sont attribuées généralement aux radicaux $\text{HO}^\bullet$. Ainsi, le chemin réactionnel proposé par Fouodjouo *et al.* montre que la réaction entre un radical hydroxyle $\text{HO}^\bullet$ et une molécule de glyphosate (étapes 1 et 2) entraîne la formation d'un radical à partir du carbone lié au phosphore et d'un acide phosphorique. Ce radical généré peut ensuite réagir avec l'oxygène moléculaire (étape 3) pour former un nouveau radical qui réagit directement avec $\text{NO}^\bullet$ (étape 4) puis H_2O (étape 5) et conduire à la glycine ($-\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+$) et CH_2O . La glycine peut être attaquée par le radical $\text{HO}^\bullet$ (étape 6) pour former le radical $^\bullet\text{CH}_2-\text{NH}_3^+$ et le CO_2 . La formation du formaldéhyde et de NH_4^+ peut être attribuée à la réaction du radical $^\bullet\text{CH}_2-\text{NH}_3^+$ avec le dioxygène et le radical $\text{HO}_2^\bullet$ successivement (étapes 7 et 8). Le formaldéhyde produit peut être directement oxydé en acide formique par l'oxygène dissous et minéralisé en CO_2 par l'action combinée du $\text{HO}^\bullet$ et de l'oxygène.

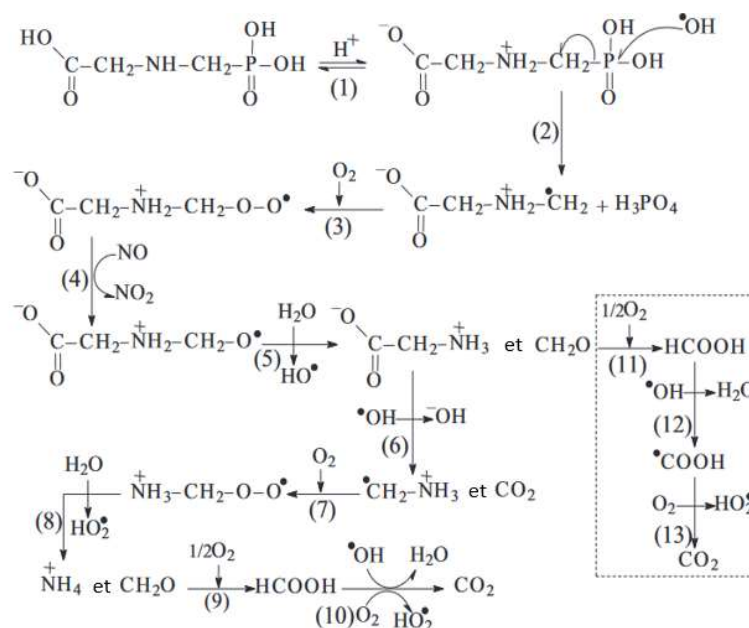


Figure IV-9: Mécanisme de dégradation du glyphosate par plasma Glidarc (Fouodjouo *et al.*, 2015).

Une voie de dégradation similaire à celle proposée par Fouodjouo *et al.*, (2015) peut être supposée pour la dégradation du glyphosate par PNT seul et PNT/L27-Fe. En effet, nos procédés plasmas (décharge DBD dans l'air, avec ou sans couplage) sont proches de

celui utilisé par Fouodjou *et al.*, (décharge glissante dans l'air). Ces procédés génèrent les mêmes espèces réactives : HO° , NO , NO_2 , HO_2° , ...

Les analyses LC-MS réalisées à différents temps de traitement ont permis de suivre les concentrations en glyphosate et en sous-produits de ce dernier en solution. Parmi les produits de dégradation, avec notre système d'analyse, seul l'AMPA et un autre produit (nommé P_1 , non identifié mais d'une valeur m/z de 110 avec un temps de rétention de 2,5 min) ont été détectés (Figure IV-10). La détection de l'AMPA lors de la dégradation du glyphosate par PNT seul et PNT/L27-Fe montre que le clivage de la liaison C-P du glyphosate a eu lieu.

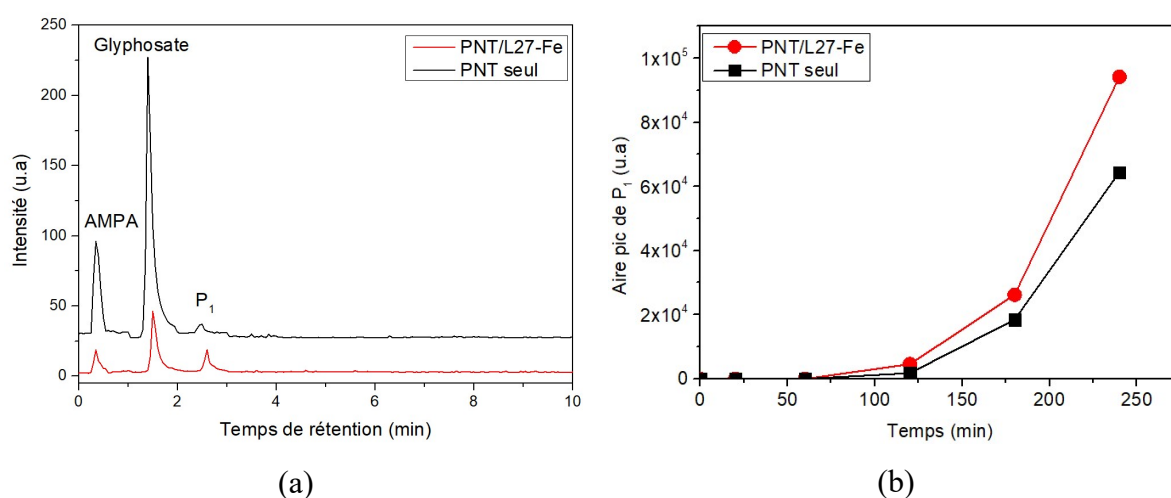


Figure IV-10: a) Chromatogramme MS d'une solution de glyphosate après un traitement par PNT seul et PNT/L27-Fe pour une durée de 240 minutes et b) l'aire du pic de P_1 au cours du traitement ($[\text{glyphosate}]_0 = 50 \text{ ppm}$, $P=1 \text{ W}$, $V=40 \text{ mL}$, $m_{\text{CA}}/V=0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$, $d_{\text{électrode-liquide}}=5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}}=25 \text{ sccm}$). Les solutions sont diluées avant analyse à un facteur 20.

Le produit P_1 a la même valeur m/z (110) que l'AMPA (les analyses sont réalisées en SIM (-)) donc ce rapport m/z correspond à une masse molaire de 111 g.mol^{-1} . Cela implique que cette molécule a une masse molaire proche de celle de l'AMPA (111 g.mol^{-1}). En revanche, la sensibilité de l'analyse LC-MS simple quadripôle utilisée pour cette étude ne permet pas de différencier de façon plus précise ses deux molécules. Une analyse LC-MS-MS ou LC-MS à haute résolution (LC-HRMS) permettrait d'identifier ce composé P_1 . Cette mesure n'a pas pu être effectuée lors de cette étude. En revanche, cette molécule P_1 pourrait être la molécule de phosphonoformaldéhyde (masse molaire de 110 mg.L^{-1}). Cette information vient des recherches effectuées par Singh *et al.*, (2020) lors de la biodégradation du glyphosate via l'AMPA (Figure IV-11) (Singh *et al.*, 2020). Sa

formation proviendrait de la substitution de la fonction amine de l'AMPA par une molécule d'oxygène.

Pour la suite de ce manuscrit, n'ayant pas de mesures indiquant explicitement la similitude entre le produit P₁ et le phosphonoformaldéhyde, l'appellation P₁ pour dénommer ce sous-produit est conservée.

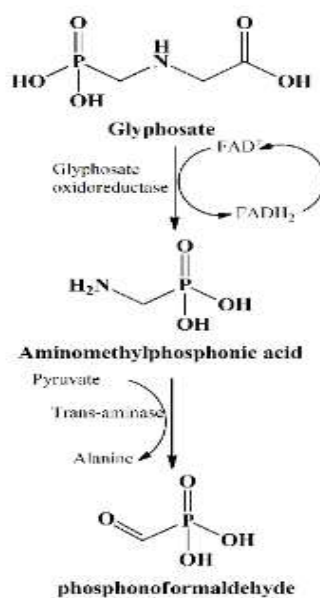


Figure IV- 11: Mécanisme de biodégradation du glyphosate via l'AMPA ((Singh et al., 2020).

Le produit P₁ a été suivi comme le montre la Figure IV-10 (b) au cours du traitement du glyphosate par PNT et PNT/L27-Fe en mesurant l'aire du pic correspondant. Les résultats montrent que le produit P₁ est formé dans tous les cas lors de la dégradation du glyphosate, que ce soit par PNT seul ou par PNT/L27-Fe. Son aire croît en fonction de la durée du traitement. En revanche, elle est plus élevée lors des traitements du glyphosate par PNT/L27-Fe. La présence de ce CA (L27) dopé avec du fer entraîne une modification des mécanismes de dégradation du glyphosate si l'on compare aux résultats obtenus en plasma seul. Le L27-Fe engendre une production moindre du métabolite AMPA (concentration maximale de 3,1 mg.L⁻¹ au bout de 180 minutes de traitement alors qu'elle est supérieure à 4 mg.L⁻¹ et continue d'augmenter au cours du traitement) mais un accroissement du produit P₁. Ce résultat est en accord avec la possibilité de former le produit P₁ selon le mécanisme proposé par Singh *et al.*, (Singh *et al.*, 2020).

IV.2.2.4- Évolution de la concentration en H_2O_2 , du pH et de la conductivité au cours de la dégradation du glyphosate par PNT et PNT/L27-Fe

Afin de comprendre l'impact de la réaction de Fenton sur l'amélioration des performances du procédé PNT quand il est couplé au CA L27-Fe, la concentration en peroxyde d'hydrogène, le pH et la conductivité ont été comparés aux mesures effectuées lors du traitement du glyphosate par PNT seul (Figure IV-12).

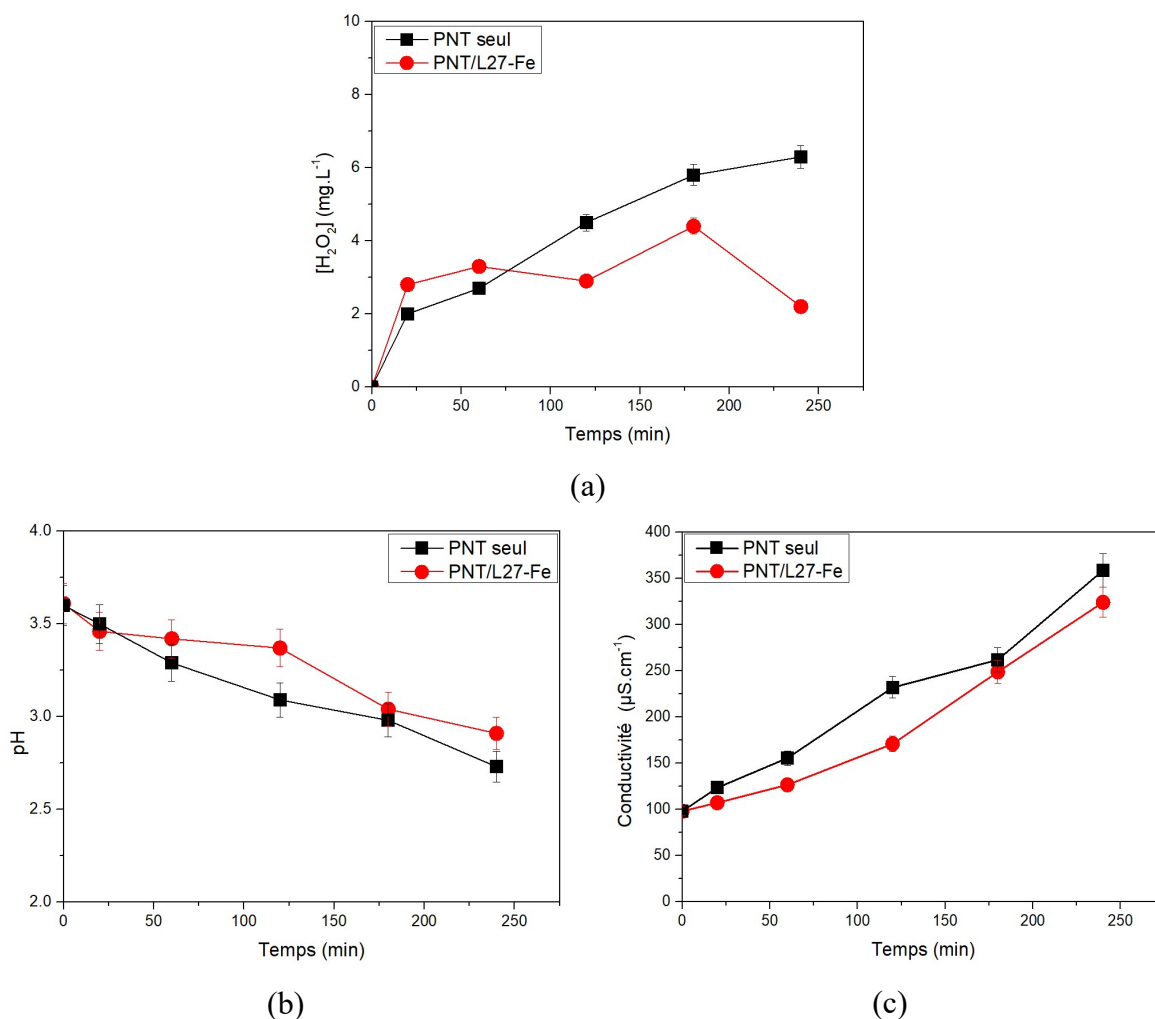


Figure IV-12: a) Concentration du peroxyde d'hydrogène, d) pH et c) conductivité en fonction du temps de traitement du glyphosate par PNT seul et PNT/L27-Fe ($[glyphosate]_0 = 50 ppm$, $pH_0 = 3,6$, conductivité initiale = $98 \mu S.cm^{-1}$, $P = 1W$, $m_{CA}/V = 0,75 mg.mL^{-1}$, $V = 40 mL$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5 mm$, $Q_{air} = 25 sccm$).

La Figure IV-12 (a) montre que, lors du traitement du glyphosate par notre procédé plasma seul ou en couplage, la concentration en H_2O_2 croît avec le temps, au moins jusqu'à 160 min. En revanche, cette augmentation ne semble pas linéaire : entre 0,1 $mg.L^{-1}.min^{-1}$ et 0,12 $mg.L^{-1}.min^{-1}$ sur les 20 premières minutes, puis 0,028 $mg.L^{-1}.min^{-1}$ pour le PNT, et 0,012 $mg.L^{-1}.min^{-1}$ pour le PNT/L27-Fe jusqu'à 160 minutes. Le procédé

PNT seul présente une évolution monotone de la concentration en H_2O_2 . Elle augmente jusqu'à atteindre une valeur de $6,5 \text{ mg.L}^{-1}$ pour une durée de traitement de 240 minutes. Dans le cas du traitement par le couplage PNT/L27-Fe, la concentration en H_2O_2 , qui augmente sensiblement moins vite après 20 min, décroît de 4 mg.L^{-1} à 2 mg.L^{-1} entre 160 et 240 min de traitement. L'évolution de la concentration du H_2O_2 observée lors du traitement du glyphosate par PNT/L27-Fe montre que les molécules de H_2O_2 réagissent bien avec le fer greffé sur le carbone activé entraînant une concentration inférieure au procédé par plasma seul voir une diminution lors de durées de traitement prolongé (>160 min). Ces molécules sont « consommées » pour produire les radicaux OH° entraînant une meilleure dégradation du glyphosate liée à une réduction de la concentration en COT comme cela a été montré précédemment (Figure IV-6). Ce résultat montre bien que la réaction de Fenton est l'une des réactions qui contribue à la minéralisation du glyphosate. En outre, cette évolution de la concentration en H_2O_2 est en accord avec les faibles concentrations de l'AMPA mesurées, jusqu'à aboutir à une diminution de ce dernier au-delà de 160 min (Figure IV-7).

Comme il a été vu dans le chapitre III, le traitement par PNT et PNT/CA conduit à une modification des paramètres physico-chimiques (pH et conductivité). D'après la Figure IV-12 (b), le traitement d'une solution du glyphosate par PNT seul ou PNT/L27-Fe conduit à une diminution similaire de la valeur du pH au cours du traitement, le pH passant d'une valeur de 3,6 initialement à 2,7 et 2,9 après 240 minutes de traitement pour le procédé PNT seul et PNT/L27-Fe, respectivement. L'acidification de la solution après traitement peut être attribuée à la présence d'acides nitriques et nitreux (ce dernier en moindre mesure) et à la probable formation d'acides carboxyliques provenant de la décomposition du glyphosate après clivage de la liaison N-C. L'acidification des solutions au cours du traitement a également été observée dans l'étude du traitement des solutions du 2,4-D dans le chapitre 3 (paragraphe III.3.1.4).

En ce qui concerne la conductivité, la valeur de cette dernière augmente au cours du traitement d'une solution du glyphosate et atteint une valeur de $358 \text{ } \mu\text{S.cm}^{-1}$ et $324 \text{ } \mu\text{S.cm}^{-1}$ après 240 minutes pour le PNT seul et PNT/L27-Fe, respectivement (la conductivité initiale d'une solution de glyphosate à 50 ppm dans l'eau pure est de $98 \text{ } \mu\text{S.cm}^{-1}$). Cette évolution de la conductivité a également été observée dans le cas de la molécule 2,4-D de 50 ppm. L'augmentation de la conductivité de la solution traitée est due à l'augmentation de la concentration en ions (NO_3^- , NO_2^- , ...) comme cela a été expliqué dans le chapitre III lors de la dégradation du 2,4-D.

Cette première étude de la dégradation du glyphosate par PNT/L27-Fe comparée au traitement par plasma seul a permis de montrer que le procédé couplé améliore la dégradation du glyphosate et conduit dans le même temps à une diminution de la concentration en carbone organique et donc à une augmentation de la minéralisation. Ce procédé peut être optimisé en testant l'effet des conditions opératoires telles que la concentration initiale en polluant et la puissance appliquée sur l'efficacité du traitement.

IV.2.3- Effet de la concentration initiale sur la dégradation de glyphosate par PNT/L27-Fe

Pour comprendre l'effet de la concentration initiale sur la performance du procédé couplé PNT/L27-Fe, deux solutions de glyphosate dans de l'eau pure à des concentrations différentes (15 ppm et 50 ppm) ont été traitées en conservant les autres paramètres expérimentaux fixes ($P = 1\text{ W}$, $\text{ratio } m_{\text{CA}}/V = 0,75\text{ mg.mL}^{-1}$, débit d'air = 25 sccm).

Les courbes de la Figure IV-13 présentent a) les taux d'abattement, b) les rendements énergétiques, c) les concentration en carbone organique total, d) les concentrations en peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), e) les concentrations en AMPA et les aires du pic de P_1 en fonction du temps de traitement, et ce, pour deux solutions initiales de glyphosate à 15 ppm et à 50 ppm.

D'après la Figure IV-13 a), après 20 minutes de traitement, le taux d'abattement d'une solution de 15 ppm de glyphosate est de 60 % contre 30 % seulement pour la solution initiale contenant 50 ppm de glyphosate. En revanche, lorsque la durée de traitement est supérieure à 120 min (jusqu'à 240 minutes), les taux d'abattement obtenus sont équivalents : 98 % et 97 % pour les solutions contenant initialement 15 ppm et 50 ppm de glyphosate, respectivement. La dégradation du glyphosate est donc plus rapide dans la solution de 15 ppm au début du traitement. Cette différence de vitesse de dégradation est due à une charge organique à dégrader plus faible pour une même quantité d'oxydants produits par la décharge puisque les paramètres plasmas sont similaires.

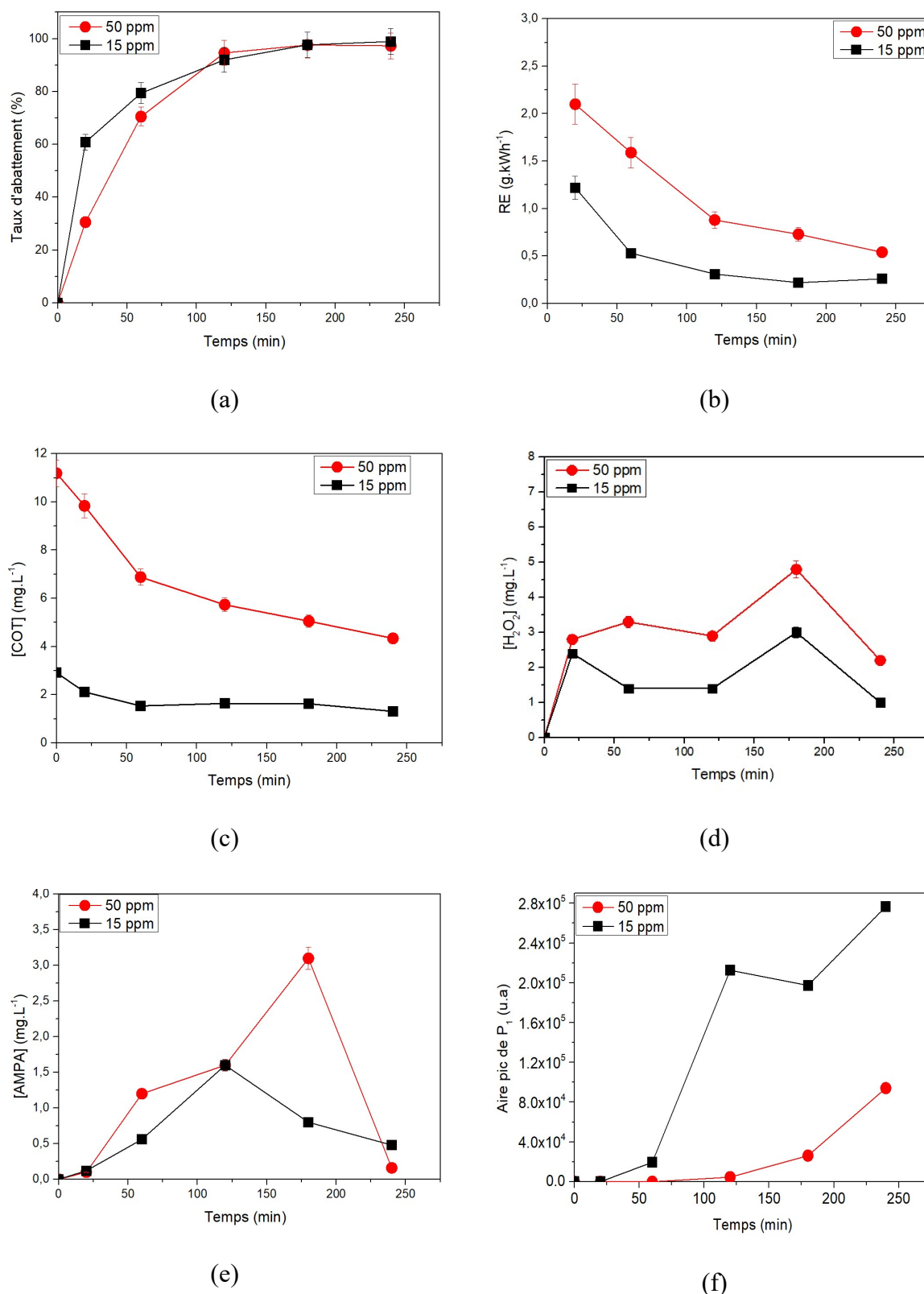


Figure IV-13 : Effet de la concentration initiale du glyphosate sur a) le taux d'abattement, b) le rendement énergétique, c) le carbone organique total, d) la concentration de H₂O₂, e) la concentration d'AMPA produit et f) l'aire du pic de P₁ lors du traitement par PNT/L27-Fe([glyphosate]₀ = 15 et 50 ppm, P = 1W, V = 40 mL, m_{CA}/V = 0,75mg.mL⁻¹, d_{électrode-liquide} = 5 mm, Q_{air} = 25 sccm).

En termes de masse de glyphosate dégradée, le procédé est toutefois plus efficace lors de la dégradation d'une solution de 50 ppm pour une durée de traitement donnée. Ce résultat signifie que la décharge produit suffisamment d'espèces oxydantes disponibles pour dégrader des quantités importantes de polluants. Ceci se traduit alors en termes de rendement énergétique. La Figure IV-13 (b) montre que ce dernier est plus faible pour les concentrations faibles en glyphosate (15 ppm) comparé au traitement des solutions contenant 50 ppm de glyphosate pour toutes les durées de traitement étudiées. Cela est dû au fait que le rendement énergétique est proportionnel à la quantité de polluant dégradé comme il est possible de l'observer dans l'expression du rendement énergétique. Le rendement énergétique à 50 % de dégradation du glyphosate est de $1,4 \text{ g.}(\text{kWh})^{-1}$ et de $1,6 \text{ g.}(\text{kWh})^{-1}$ pour le traitement d'une solution de 15 ppm et 50 ppm, respectivement.

Pour estimer la minéralisation des solutions, la concentration en carbone organique total a été suivie comme indiqué dans la Figure IV-13 (c). Quelle que soit la concentration initiale en glyphosate dans les solutions, le COT diminue au cours du traitement du glyphosate par PNT/L27-Fe.

La concentration en COT de la solution de 50 ppm passe de 11 mg.L^{-1} initialement à $4,4 \text{ mg.L}^{-1}$ après 240 minutes de traitement. Lors du traitement d'une solution de 15 ppm, la concentration en carbone organique total passe de $2,9 \text{ mg.L}^{-1}$ à $1,3 \text{ mg.L}^{-1}$ après 240 minutes de traitement. Des taux de minéralisation proches de 55 % et de 60 % sont obtenus pour le traitement des solutions de concentration initiale de 15 ppm et de 50 ppm, respectivement. Néanmoins, le calcul de la minéralisation pourrait être sous-estimé car le réacteur peut rejeter du COT (jusqu'à 1 mg.L^{-1}) dans la solution au cours du traitement comme cela a été expliqué précédemment. Si la concentration en carbone organique relargué est prise en compte dans le cas où les solutions initiales sont faibles en COT, comme c'est le cas dans l'étude réalisée dans ce chapitre pour le traitement du glyphosate, la minéralisation lors des traitements d'une durée de 240 minutes des solutions de 15 et 50 ppm peuvent alors atteindre 89 % et 69 %, respectivement.

La concentration en H_2O_2 a été suivie au cours du traitement (Figure IV-13 d)). Cette concentration suit la même évolution quelle que soit la concentration initiale en glyphosate lors de son traitement par PNT/L27-Fe. Ainsi, durant les 125 premières minutes, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ est stable à 1,5 ppm et 3 ppm puis elle augmente à 3 ppm et à 5 ppm, respectivement pour une concentration initiale en glyphosate de 15 ppm et 50 ppm puis elle diminue. Le H_2O_2

semble donc être plus consommé par la réaction de Fenton lors du traitement de la solution à 15 ppm pour former HO° plus fortement et semble favoriser la dégradation du glyphosate et des produits générés. Ceci est en adéquation avec le fait que le procédé PNT/L27-Fe est plus efficace pour dégrader et minéraliser le glyphosate lors du traitement d'une solution de 15 ppm que pour une solution à 50 ppm.

Comme cela a été mentionné dans la partie précédente, la dégradation du glyphosate par PNT et PNT/L27-Fe peut conduire à la formation de son principal métabolite AMPA. Ainsi, la concentration de ce dernier a été suivie au cours du traitement afin de comprendre l'effet de la puissance sur sa formation. Les résultats présentés Figure IV-13 (e) montrent que la concentration en AMPA augmente jusqu'à environ 3 ppm à 180 minutes lors du traitement d'une solution à 50 ppm de glyphosate puis elle diminue jusqu'à une valeur proche de 0 (0,2 ppm) pour une durée de traitement de 240 minutes. En revanche, lors de la dégradation d'une solution de 15 ppm de glyphosate, cette concentration en AMPA augmente lentement jusqu'à une valeur de 1,6 ppm après 120 minutes de traitement puis elle diminue jusqu'à une valeur presque nulle (0,5 ppm) après 240 minutes de traitement. Les valeurs plus élevées de la concentration en AMPA lors de la dégradation d'une solution de 50 ppm par rapport à la dégradation d'une solution de 15 ppm est due à la différence des quantités de glyphosate dégradées. En effet, lors de la dégradation d'une solution de 50 ppm, la quantité de glyphosate dégradée est supérieure à celle obtenue avec une concentration de 15 ppm. Cette dégradation supérieure pour des procédés similaires entraîne une production supérieure d'AMPA avec la concentration de 50 ppm comparée à la solution à 15 ppm. Le fait que la concentration d'AMPA atteigne une valeur maximale puis subisse une diminution jusqu'à atteindre des valeurs très faibles est en accord avec la réduction du COT observée dans la Figure IV-13 (c). La Figure IV-13 (f) montre que l'aire du P_1 croît avec la durée du traitement pour les deux concentrations. En revanche, il faut noter que P_1 est produit en plus grande quantité avec la solution la moins concentrée après 240 min : $8,8 \cdot 10^4$ u.a. avec 50 ppm contre $29,8 \cdot 10^4$ u.a. avec la solution à 15 ppm. Pour une quantité équivalente d'espèces oxydantes produites par la décharge, la présence du CA L27-Fe pour les faibles concentrations en glyphosate privilégie une dégradation vers le produit P_1 plutôt que vers l'AMPA.

Conclusion sur l'effet de la concentration initiale

L'étude de l'impact de la concentration initiale en glyphosate sur la performance du procédé PNT/L27-Fe a permis de montrer que ce procédé permet d'avoir des taux d'abattement et de minéralisation plus élevés lorsque la concentration initiale en glyphosate est plus faible. En revanche, en termes de quantité de glyphosate et de carbone organique total dégradées, le traitement d'une concentration plus élevée (50 ppm) présente des résultats supérieurs. Ainsi, le procédé PNT/L27-Fe est plus rentable énergétiquement lors de la dégradation d'une solution de 50 ppm que pour une solution de 15 ppm. Il est également à noter que les faibles concentrations lors d'un traitement par PNT/L27-Fe favorisent la formation du produit P_1 au détriment de l'AMPA.

IV.2.4- Effet de la puissance sur le traitement du glyphosate par PNT/L27-Fe

La puissance électrique appliquée est un paramètre important pour l'efficacité du procédé PNT comme indiqué dans le chapitre I (section I.3.2.2.3). Elle impacte la production des espèces oxydantes *via* l'énergie appliquée pour exciter, dissocier les molécules constituant le gaz plasmagène (air, O_2 , N_2). Dans les résultats présentés précédemment, une puissance de 1 W a été appliquée. Pour une solution initiale de concentration 15 ppm de glyphosate, cette puissance électrique appliquée a permis de dégrader jusqu'à 98 % du glyphosate et d'obtenir un taux de minéralisation de 89 % pour une durée de traitement de 240 minutes. Afin d'augmenter les rendements énergétiques, une des possibilités est de diminuer la puissance appliquée tout en essayant de garder l'efficacité du procédé en matière de dégradation. Ainsi, une puissance plus faible (0,6 W) a été mise en œuvre et les résultats ont été comparés avec ceux obtenus avec la puissance de 1 W dans le cas du couplage PNT/L27-Fe pour le traitement d'une solution initiale contenant 15 ppm de glyphosate.

La Figure IV-14 présente a) les taux d'abattement, b) les concentrations en carbone organique total, c) les rendements énergétiques, d) les concentrations en H_2O_2 , e) les concentrations en AMPA, et f) les aires du pic du produit P_1 en fonction du temps de traitement pour les deux puissances, 0,6 W et 1 W.

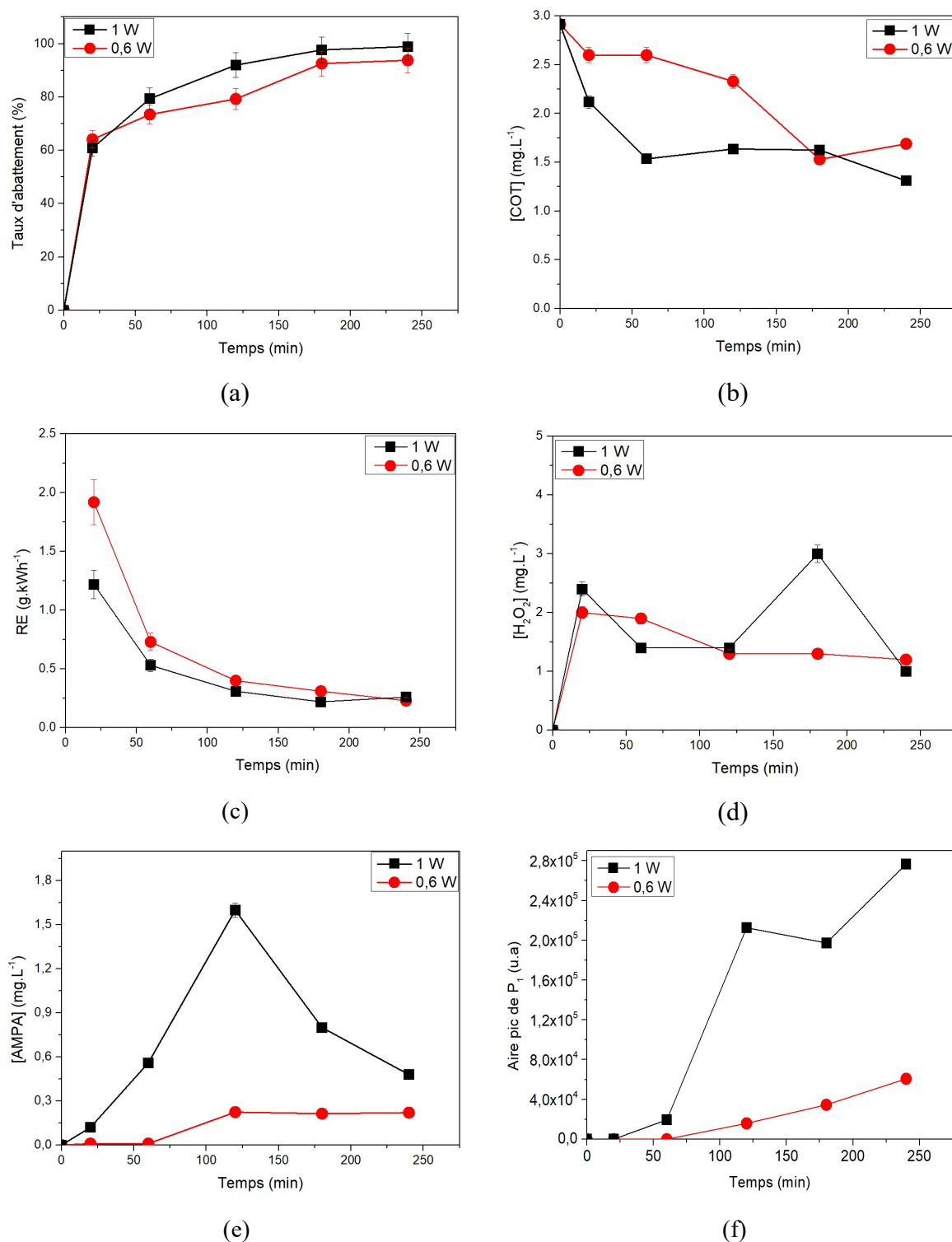


Figure IV-14 : Effet de la puissance sur le a) taux d'abattement, b) carbone organique total, c) concentration d'AMPA, d) concentration du H₂O₂ et e) rendement énergétique en fonction du temps de traitement pour les puissances de 0,6 W et 1 W ($[glyphosate]_0 = 15$ ppm, $[COT]_0 = 2,9$ mg.L⁻¹, $V = 40$ mL, $m_{CA}/V = 0,75$ mg.mL⁻¹, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 25$ sccm).

D'après la Figure IV-14 (a), les taux d'abattement en fonction du temps sont globalement comparables pour les deux puissances étudiées avec néanmoins des valeurs légèrement supérieures pour la dégradation du glyphosate lorsqu'une puissance de 1 W est appliquée. Après 240 minutes de traitement, des taux d'abattement proches sont obtenus, 94 % et 98 % respectivement pour les puissances à 0,6 W et 1 W. Ces résultats montrent qu'il est possible d'obtenir des taux de dégradation équivalents en diminuant la puissance électrique appliquée. Une diminution de la puissance électrique appliquée avec des taux de dégradation comparables (la puissance appliquée a diminué de 40 % alors que la diminution du taux d'abattement n'a pas dépassé 7 % pour toutes les durées de traitement) pour une même durée de traitement conduit donc à une augmentation du rendement énergétique comme observée sur la Figure IV-14 (e). Le rendement énergétique à 50 % de dégradation est de $2,4 \text{ g. (kWh)}^{-1}$ pour la puissance de 0,6 W contre $1,4 \text{ g. (kWh)}^{-1}$ pour la puissance de 1 W. Pour les faibles durées de traitement, RE est amélioré dans le cas du traitement avec une puissance électrique diminuée.

L'efficacité du traitement en fonction de la puissance électrique appliquée a été évaluée également en termes de minéralisation de la solution en suivant l'évolution de la concentration en COT (Figure IV-14 (b)). Les résultats obtenus montrent que la concentration en COT est plus faible lorsqu'une puissance de 1,0 W est appliquée lors du traitement par PNT/L27-Fe. Ainsi, après 60 minutes de traitement, pour une puissance de 1 W, la concentration en COT diminue de $2,9 \text{ mg.L}^{-1}$ à $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$. Cela correspond à une réduction de 48 %. En revanche, lorsqu'une puissance de 0,6 W est appliquée, la réduction est de seulement 14 % (la [COT] passant de $2,9 \text{ mg.L}^{-1}$ à $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$). Mais, pour les longues durées de traitement (240 minutes), la concentration en COT est finalement de $1,7 \text{ mg.L}^{-1}$ pour une puissance de 0,6 W et de $1,3 \text{ mg.L}^{-1}$ pour une puissance de 1 W. Les taux de minéralisation sont alors de 48 % et de 55 %, respectivement pour une puissance de 0,6 et 1,0 W, sans tenir compte du carbone organique relargué par le réacteur (soustraction de 1 mg.L^{-1} aux concentrations correspondant au relargage moyen mesuré). Si cette valeur de relargage du COT par le réacteur est prise en compte, la minéralisation, après 240 minutes de traitement, atteint alors des valeurs proches de 86 % et 89 % pour une puissance de 0,6 et 1,0 W respectivement. L'utilisation d'une puissance plus élevée privilégie une dégradation dans les premiers instants (>60 min) mais cet apport énergétique ne garantit pas une amélioration des performances dans les mêmes proportions.

La Figure IV-14 (d) montre que l'évolution de la concentration en H_2O_2 en fonction du temps de traitement pour les deux puissances électriques utilisées lors du traitement d'une solution de 15 ppm de glyphosate. Les résultats obtenus montrent que les concentrations en H_2O_2 sont proches quelles que soient les durées de traitement pour les deux puissances électriques appliquées à l'exception de la concentration obtenue au bout de 180 minutes. L'évolution de la concentration en H_2O_2 montre que la réaction de Fenton n'est pas la seule réaction qui conduit à l'amélioration de la minéralisation observée pour la puissance de 1 W.

La concentration en AMPA a été suivie en fonction du temps de traitement pour des puissances appliquées de 0,6 W et 1,0 W, voir Figure IV-14 (c). D'après celle-ci, la concentration en AMPA détecté au cours du traitement du glyphosate est plus importante pour une puissance appliquée de 1 W. Cette concentration atteint un maximum à 180 minutes ($1,6 \text{ mg.L}^{-1}$) et diminue jusqu'à des valeurs très faibles après 240 minutes ($0,5 \text{ mg.L}^{-1}$). En revanche pour la puissance de 0,6 W, la concentration en AMPA augmente au cours du traitement et elle reste stable après 120 minutes mais ces concentrations restent très faibles par rapport aux concentrations obtenues avec la puissance de 1,0 W. L'évolution de l'aire du produit P_1 (Figure IV-14 f) montre que celui-ci est formé en plus grande quantité lorsque la puissance de 1 W est appliquée. La puissance joue donc un rôle sur le type d'espèces produites car, pour des taux de dégradations et des concentrations en carbone organique proches, les sous-produits AMPA et P_1 sont générés de façon nettement supérieure à 1W.

❖ Effet de la puissance appliquée sur le pH et la conductivité

Comme nous l'avons vu précédemment, les traitements par PNT ou PNT/CA modifient les propriétés physico-chimiques des solutions. Lors du traitement d'une solution de glyphosate pour les deux puissances étudiées, le pH et la conductivité sont mesurés (Figure IV-15).

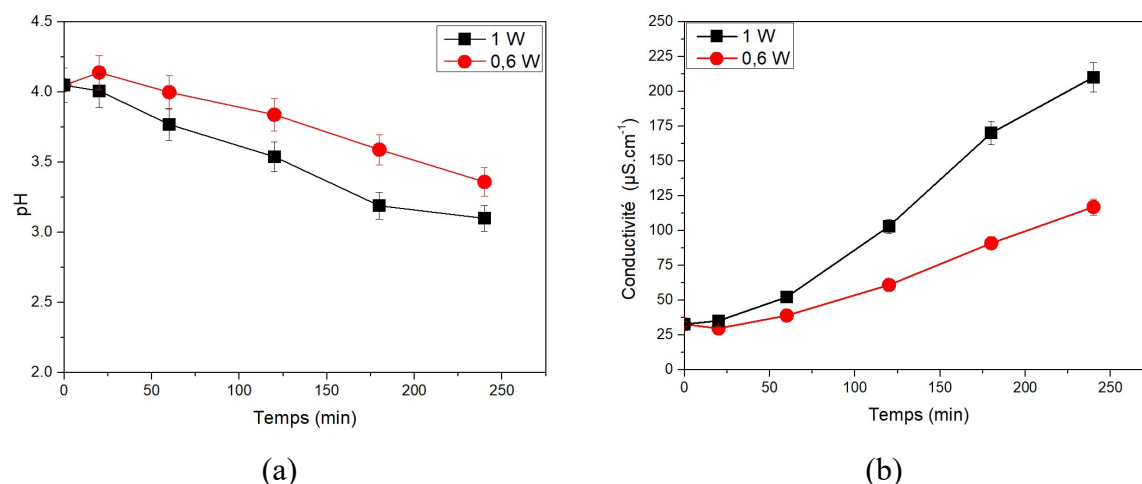


Figure IV-15: a) pH et b) conductivité en fonction de la durée de traitement pour les puissances de 0,6 W et 1 W ($[\text{glyphosate}]_0 = 15 \text{ ppm}$, $[\text{COT}]_0 = 2,9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $V = 40 \text{ mL}$, $m_{\text{CA}}/V = 0,75 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 25 \text{ sccm}$).

D'après la Figure IV-15, quelle que soit la puissance électrique appliquée, le pH diminue au cours du traitement. Le pH diminue plus faiblement quand la puissance électrique est de 0,6 W (passant de 4,0 dans la solution initiale à 3,4) que pour une puissance de 1 W (pH final de 3,1). La différence de pH est très faible mais la légère diminution du pH avec une puissance de 1 W montre que cette puissance permet de produire plus d'espèces acidifiantes (acides nitriques et nitreux). Concernant l'évolution de la conductivité de la solution avec la puissance électrique appliquée lors du traitement, les résultats montrent que la conductivité d'une solution initiale de $32 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ augmente jusqu'à $120 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $214 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ après 240 minutes de traitement pour les puissances de 0,6 W et 1 W, respectivement. Cette valeur supérieure en conductivité avec la puissance de 1 W montre un accroissement de charges, d'ions dans la solution en lien avec une augmentation de la puissance.

Conclusion effet de la puissance

Les résultats sur l'effet de la puissance montrent que la puissance appliquée impacte l'efficacité du procédé PNT/L27-Fe. Une puissance de 0,6 W permet bien de produire des espèces d'oxydantes pour dégrader le glyphosate mais l'efficacité du traitement avec cette puissance électrique est inférieure en termes de minéralisation pour des durées de traitement courts comparée au traitement réalisé avec une puissance électrique de 1 W. La différence d'efficacité du procédé observée avec les deux puissances étudiées peut être due à une production plus importante d'espèces oxydantes avec la

puissance de 1 W par rapport à la puissance de 0,6 W. Cela montre qu'en fonction de la puissance appliquée, la nature ou la quantité des espèces oxydantes formées peuvent être impactées. Néanmoins, cette étude a montré que les puissances les plus faibles peuvent présenter des avantages pour la consommation énergétique. Dans la suite de cette étude, la puissance de 1 W a été choisie, conservée car elle engendre un rendement énergétique raisonnable (en comparaison avec d'autres procédés (voir chapitre I, section I.2.3.5.3) et propose un taux de minéralisation plus intéressant dès des temps de traitement inférieurs à 60 minutes.

IV.2.5- Comparaison de traitement de glyphosate et d'AMPA par PNT et PNT/L27-Fe

Le principal métabolite du glyphosate, l'AMPA est l'un des produits phytosanitaires le plus détecté dans les eaux de surface et souterraines comme indiqué dans le chapitre I (section I.1.4.3). Dans cette partie, la dégradation de l'AMPA (dans une solution monosolulée) est étudiée afin de comprendre et de comparer sa dégradation avec celle du glyphosate par le procédé PNT/L27-Fe.

IV.2.5.1- Comparaison du traitement du glyphosate et de l'AMPA par PNT seul dans une solution monosolulée

Comme vu dans la section précédente portant sur la dégradation du glyphosate, l'AMPA est une espèce qui est produite dans notre procédé comme dans l'environnement. Aussi, avant de considérer l'étude d'un traitement du glyphosate et d'AMPA par PNT/L27-Fe, le traitement de l'AMPA seul par PNT seul a été étudié et comparé au traitement du glyphosate seul en solution dans les mêmes conditions ($P = 1\text{ W}$, débit d'air = 25 sccm, avec une matrice d'eau ultra pure).

Le Tableau IV-5 présente les taux d'abattement, les valeurs en COT, les taux de minéralisation et les concentrations en H_2O_2 pour le traitement individuel de 50 ppm de glyphosate et de 50 ppm d'AMPA en solution par PNT seul pour deux durées de traitement (120 et 180 minutes).

Tableau IV-5 : Taux d'abattement, concentrations en COT, taux de minéralisation et concentrations en H₂O₂ après 120 et 180 minutes de traitement de glyphosate et de l'AMPA par PNT seul. Conditions initiales : [glyphosate]₀ = 50 ppm, [AMPA]₀ = 50 ppm, [COT_{glyphosate}]₀ = 11,0 mg.L⁻¹, [COT_{AMPA}]₀ = 5,0 mg.L⁻¹, V = 40 mL, m_{CA}/V = 0,75, P = 1 W, d_{électrode-liquide} = 5 mm, Q_{air} = 25 sccm.

	Glyphosate		AMPA	
Temps (min)	120	180	120	180
Taux d'abattement (%)	56	77	22	45
[COT] (mg.L ⁻¹)	8,6	7,6	5,0	5,1
Minéralisation (%)	21,8	30,9	0,0	0,0
[H ₂ O ₂]	4,5	5,1	5,0	5,6

Les résultats présentés dans le Tableau IV-5 montrent que l'AMPA est plus difficile à dégrader par rapport au glyphosate. Le procédé PNT seul permet d'obtenir un taux d'abattement de 56 % et 77 % pour le glyphosate contre seulement 22 % et 45 % pour l'AMPA pour une durée de traitement de 120 et 180 minutes, respectivement. Les concentrations en H₂O₂ dans les solutions traitées montrent qu'elles sont proches quelle que soit la molécule traitée et pour les deux durées de traitement. La comparaison des taux de minéralisation montre que malgré des concentrations initiales en carbone organique plus élevées, les solutions contenant le glyphosate sont minéralisées partiellement (taux de minéralisation de 21,8 % et 30,9 % pour les durées de traitement de 120 et 180 minutes, respectivement) alors que les solutions contenant l'AMPA ne le sont pas.

Ces résultats démontrent que le procédé PNT/L27-Fe est efficace pour dégrader et minéraliser les solutions contenant du glyphosate initialement mais pas celles contenant l'AMPA. Cela montre que la performance du procédé à dégrader facilement le glyphosate par rapport à l'AMPA n'est peut-être pas liée par la réaction de Fenton. Il peut être donc avancé que l'AMPA, difficilement dégradé lorsque l'on favorise une oxydation par HO°, est peu sensible à la réactivité de ce radical. La différence des taux d'abattement et de minéralisation entre l'AMPA et le glyphosate par PNT seul peut être due aux mécanismes de dégradation de ces deux composés qui sont différents du fait de leurs fonctions chimiques différentes. Le glyphosate présente plus de sites (chapitre I, section I.1.4.2) susceptibles d'être attaqués par les oxydants comme les deux liaisons C-N, la liaison C-P et la liaison C-C alors que l'AMPA ne dispose que deux sites d'attaque comme les liaisons C-N et C-P. Cela montre également que la dégradation du glyphosate en AMPA n'est pas

le seul mécanisme réactionnel menant à une minéralisation compte tenu du fait que l'AMPA ne peut être minéralisé dans les mêmes conditions expérimentales.

IV.2.5.2- Comparaison du traitement du glyphosate et de l'AMPA par le procédé PNT/L27-Fe dans une solution monosolulée

Deux solutions d'AMPA à 10 ppm et à 50 ppm sont traitées par PNT/L27-Fe dans les mêmes conditions que le glyphosate : une puissance plasma de 1 W pour un débit de gaz de 25 sccm pour une quantité de CA de $0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$ dans de l'eau ultra pure. Les résultats sont comparés à ceux obtenus avec le glyphosate par le procédé PNT/L27-Fe pour des concentrations de 15 ppm et de 50 ppm, résultats présentés dans les parties précédentes à ce paragraphe (IV.2.3).

La Figure IV-16 reporte a) les taux d'abattement a) les concentrations en carbone organique total, c) les concentrations en H_2O_2 , d) les aires du pic P_1 , e) les pH et les conductivités en fonction du temps lors de la dégradation du glyphosate et de l'AMPA par PNT/L27-Fe pour différentes concentrations.

Les résultats de la Figure IV-16 (a) montrent que les taux d'abattement obtenus pour l'AMPA sont inférieurs à ceux obtenus pour le glyphosate lors de leurs dégradations par PNT/L27-Fe quelle que soit la concentration dans la solution initiale. Le taux d'abattement lors de la dégradation du glyphosate est de 97 % et 98 % pour les concentrations à 50 ppm et à 15 ppm respectivement après 240 minutes de traitement alors que pour l'AMPA ces derniers sont de 64 % et 76 % respectivement pour les solutions à 50 ppm et à 10 ppm pour la même durée de traitement. Malgré la diminution de la concentration d'AMPA d'un facteur 5 dans la solution initiale (de 50 ppm à 10 ppm), sa dégradation reste difficile et faible par rapport à celle du glyphosate. En comparant le taux d'abattement de ces deux molécules pour des concentrations identiques (50 ppm), le glyphosate est largement dégradé au bout de 240 minutes par rapport à l'AMPA (97 % pour le glyphosate contre 64 % pour l'AMPA). Ces résultats concordent avec les résultats observés lors de la dégradation de l'AMPA qui ont montré que cette molécule est difficile à dégrader par rapport au glyphosate. Il est à noter tout de même que, l'AMPA étant un produit de dégradation du glyphosate correspondant à un chemin réactionnel privilégié, il est normal que la dégradation de ce dernier soit supérieure.

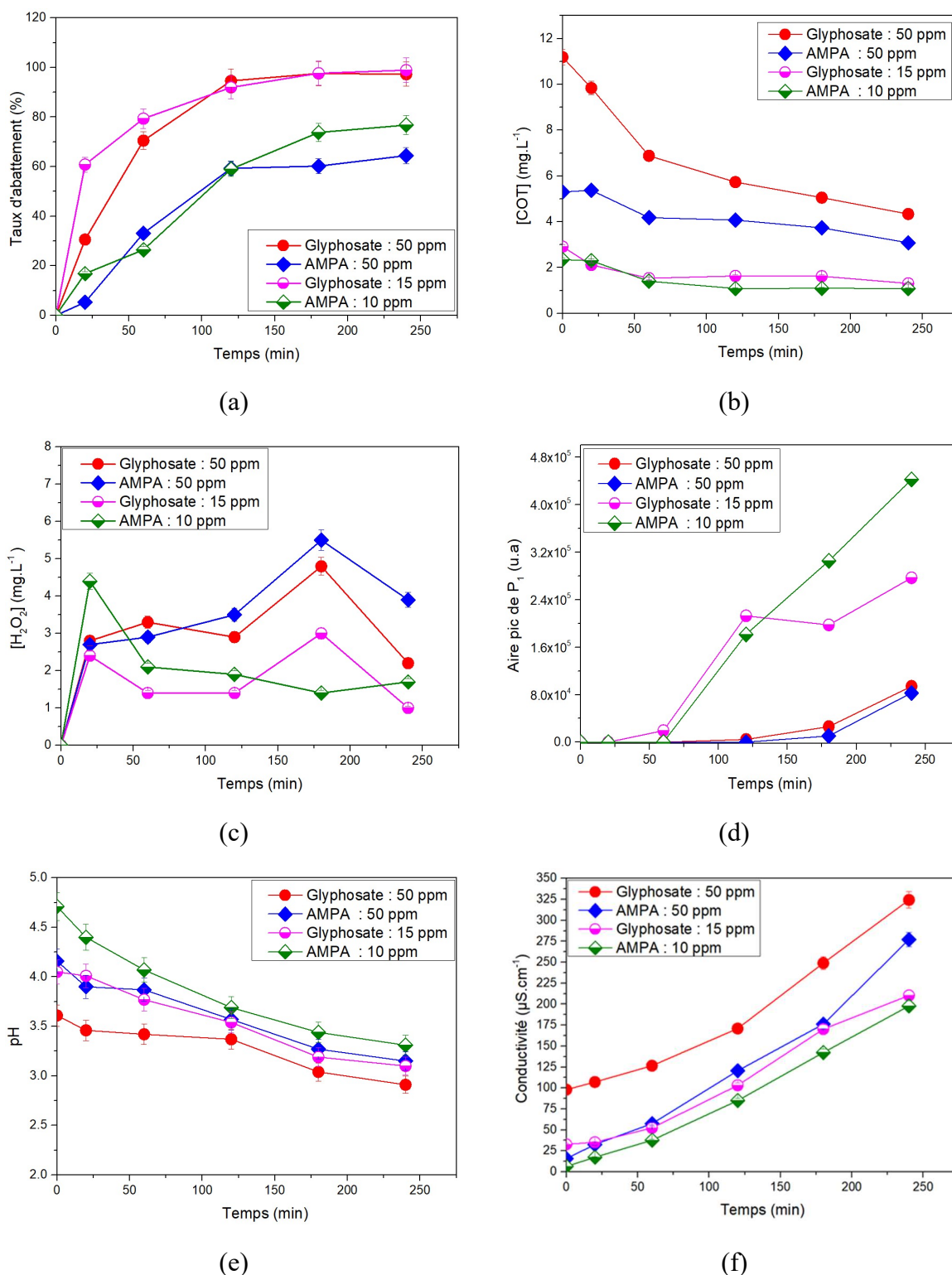


Figure IV-16 : a) Taux d'abattement, b) carbone organique total, c) concentration en H₂O₂, d) aire du pic de P₁ e) pH et f) conductivité pour la dégradation des solutions de glyphosate seul et d'AMPA seul par PNT/L27-Fe ([glyphosate]₀ = 50 ppm et 15 ppm, [AMPA]₀ = 50 ppm et 10 ppm, ([COT]_{glyphosate})₀ = 11 et 2,9 mg.L⁻¹, [TOC]_{AMPA})₀ = 5,0 et 2,3 mg.L⁻¹, P = 1W, V = 40 mL, m_{CA}/V = 0,75mg.mL⁻¹, d_{électrode-liquide} = 5 mm, Q_{air} = 25 sccm).

Les mesures de la concentration en carbone organique total en fonction du temps, Figure IV-16 (b), au cours du temps (pour différentes concentrations en AMPA (10 et 50 ppm)) sont comparées à celles obtenues lors du traitement du glyphosate pour des concentrations initiales de 15 ppm et 50 ppm. Les résultats montrent que quelle que soit la concentration initiale en polluant, la concentration en COT diminue au cours du traitement pour le glyphosate ainsi que pour l'AMPA. Il est remarquable de noter qu'avec le procédé couplé, il est possible de minéraliser les solutions contenant de l'AMPA seul initialement alors qu'aucune minéralisation n'a été observée lors du traitement de ces solutions par plasma seul. La minéralisation lors du traitement d'une solution de 50 ppm d'AMPA est de 43 % après 240 minutes de traitement alors que celle du glyphosate est de 60 %. Les minéralisations de la solution de 15 ppm de glyphosate et de 10 ppm d'AMPA sont de 55 % et 53 %, respectivement. Ainsi, lors du traitement d'AMPA, après 240 minutes de traitement, [COT] est égale à $2,8 \text{ mg.L}^{-1}$ ($5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ dans la solution initiale) pour la solution de concentration initiale de 50 ppm et [COT] est égale à $1,08 \text{ mg.L}^{-1}$ (contre $2,3 \text{ mg.L}^{-1}$ dans la solution initiale) pour la solution initiale en AMPA de 10 ppm. Pour le traitement d'une solution de glyphosate, après une durée de 240 minutes de traitement, [COT] est égale à $4,4 \text{ mg.L}^{-1}$ (contre $11,0 \text{ mg.L}^{-1}$ dans la solution initiale) pour la concentration de 50 ppm et pour la concentration de 15 ppm, [COT] est égale à $1,3 \text{ mg.L}^{-1}$ (contre $2,9 \text{ mg.L}^{-1}$ dans la solution initiale).

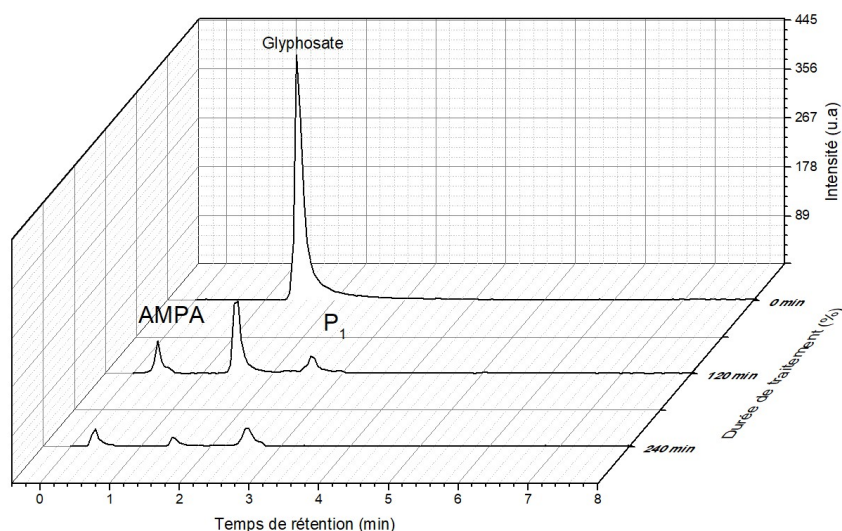
Le taux de minéralisation est déterminé à partir des concentrations en COT obtenues à la fin du traitement (après 240 minutes). En tenant compte du relargage du carbone organique par le réacteur (1 ppm ôtée aux valeurs de concentration), la minéralisation d'AMPA atteint 62 % et celle de glyphosate 69 % pour les solutions contenant initialement 50 ppm de polluant. Si le relargage du carbone organique est pris en compte, les minéralisations des solutions de glyphosate (15 ppm) et d'AMPA (10 ppm) sont de 89 % et 100 %, respectivement. Toutefois, la minéralisation à 100 % d'une solution de 10 ppm d'AMPA est erronée car le taux d'abattement d'AMPA pour la même durée de traitement est de seulement 76 %. L'erreur sur le taux de minéralisation est due au fait que la concentration du carbone organique total dans la molécule d'AMPA est très faible par rapport à la masse totale de la molécule (le COT présente 10,8 % de la masse d'AMPA).

La Figure IV-16 (c) présente la concentration en peroxyde d'hydrogène en fonction du temps lors du traitement des solutions de glyphosate et d'AMPA par le procédé PNT/L27-Fe pour différentes concentrations initiales en polluant. L'évolution des

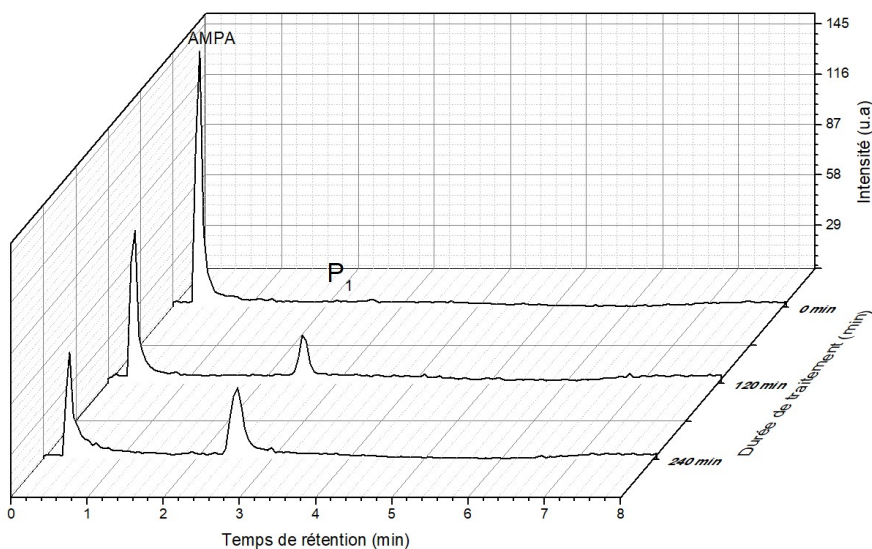
concentrations du peroxyde d'hydrogène sont similaires pour l'ensemble des solutions traitées. Les concentrations en H_2O_2 sont légèrement supérieures lors des traitements des solutions de 50 ppm en glyphosate et en AMPA par rapport aux concentrations en H_2O_2 produites lors des traitements des solutions de glyphosate (15 ppm) et de l'AMPA (10 ppm). Le fait que la concentration en H_2O_2 est légèrement inférieure pour une concentration d'AMPA de 10 ppm que pour une concentration de 50 ppm d'AMPA alors que leurs dégradations sont presque similaires ne nous permet pas de trouver une relation claire entre le taux de dégradation et la production d'espèces oxydantes provenant de la réaction de Fenton.

Comme cela a été observé précédemment lors du traitement du glyphosate par PNT seul et PNT/L27-Fe, deux produits intermédiaires sont détectés dont l'AMPA et le produit P_1 . Le produit P_1 est également produit lors du traitement d'AMPA. La Figure IV-17 présente l'évolution des sous-produits lors de la dégradation du glyphosate et AMPA dans des solutions monosolutées en fonction de la durée de traitement (0 min, 120 min et 240 min). Les chromatogrammes montrent que lors de la dégradation du glyphosate, le pic du glyphosate diminue au cours du temps et les pics d'AMPA et P_1 augmentent. La dégradation d'AMPA conduit à une diminution de l'intensité du pic d'AMPA et le pic de P_1 croît au cours du traitement.

L'évolution de l'aire du pic P_1 (Figure IV-16 d) montre que ce produit est généré également lors de la dégradation d'AMPA (Figure IV-17 b)) et qu'il est plus important lors de la dégradation des solutions moins concentrées en AMPA comme lors de la dégradation du glyphosate. Cela montre qu'une concentration faible de glyphosate et d'AMPA favorise la formation de P_1 . Le fait que la production de P_1 n'est pas mise en évidence dans les premières durées de traitement (20 min et 60 min) alors que l'AMPA est dégradé montre que la dégradation d'AMPA via la production de P_1 n'est pas la seule voie de dégradation d'AMPA. La production importante du P_1 quand la concentration d'AMPA ou de glyphosate est faible semble venir du ratio entre la concentration des espèces oxydantes sur la quantité de molécules à traiter. Plus ce ratio est grand, plus la voie réactionnelle privilégiée pour mener à la dégradation des molécules semble passer par la production de la molécule P_1 .



(a)



(b)

Figure IV-17: Chromatogrammes des solutions de glyphosate et l'AMPA en fonction de la durée de traitement par PNT/L27-Fe ($[\text{Glyphosate}]_0 = 15 \text{ ppm}$, $[\text{AMPA}]_0 = 10 \text{ ppm}$, $P = 1 \text{ W}$, $V = 40 \text{ mL}$, $m_{\text{CA}}/V = 0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 25 \text{ sccm}$) les solutions sont diluées avant analyse.

Les évolutions du pH et de la conductivité ont été suivies au cours du traitement par PNT/L27-Fe (Figure IV-16 d) et e)). Les valeurs de pH et de la conductivité des solutions initiales et des solutions après 240 min de traitement sont rapportées dans le Tableau IV-6.

Tableau IV-6: Paramètres des solutions initiales et des solutions à 240 min de traitement pour le glyphosate et pour l'AMPA.

	Solution AMPA 10 ppm	Solution AMPA 50 ppm	Solution Glyphosate 15 ppm	Solution Glyphosate 50 ppm
pH initial	4,7	4,2	4,0	3,6
pH (240 min)	3,3	3,1	3,1	2,9
Conductivité initiale ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	6,3	16,5	32,7	98,0
Conductivité à 240 min ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	197	277	210	324

Les données du Tableau IV-6 montrent que les solutions de glyphosate ont des pH légèrement plus acides que les solutions contenant de l'AMPA. La Figure IV-16 (e) montrent que le pH diminue au cours du traitement des solutions d'AMPA comme dans les solutions de glyphosate quelles que soient les concentrations. Les valeurs de pH des solutions d'AMPA sont passées de 4,7 à 3,3 et de 4,2 à 3,1 après 240 minutes de traitement pour les solutions de 10 ppm et 50 ppm, respectivement. Pour les solutions de glyphosate, les comportements obtenus pour le pH sont équivalents à ceux de l'AMPA : les solutions initiales présentent un pH compris entre 3,6 et 4 (50 ppm et 15 ppm, respectivement), et les solutions à 240 min, une acidification pour des pH compris entre 2,9 et 3,1 (50 ppm et 15 ppm, respectivement). Il est à ce stade difficile de trouver un lien entre ces résultats de pH et les différentes dégradations obtenues pour l'AMPA et le glyphosate.

Concernant la conductivité des solutions traitées, la Figure IV-16 (f) montre que les solutions les plus concentrées en polluant ont les conductivités les plus élevées même lors du traitement. A même concentrations initiales, les solutions avec le glyphosate ont des conductivités plus élevées comparées aux solutions contenant de l'AMPA initialement. Lors des traitements, les conductivités des solutions augmentent quelle que soit la durée du traitement.

Les conductivités plus élevées des solutions avec le glyphosate peuvent expliquer entre autres l'efficacité du procédé en termes d'abattement par rapport aux solutions contenant l'AMPA. En effet, comme cela a été montré dans le chapitre I (section I.3.2.2.3),

la conductivité peut impacter la nature ou la quantité des espèces oxydantes. Par exemple, Sato *et al.* (Sato *et al.*, 1996) ont étudié l'effet de la conductivité sur la production des espèces oxydantes et leurs effets sur les micro-organismes pour une décharge corona pulsée initiée dans la phase liquide. La solution étudiée est préparée dans de l'eau distillée à partir de bactéries et d'un milieu de culture contenant des substances nutritives (glucose, peptone Bacto, malt agar,...). Pendant que la conductivité de la solution initiale a été modifiée de $1,33 \mu\text{S.cm}^{-1}$ à $1300 \mu\text{S.cm}^{-1}$, à l'aide d'une solution de chlorure de potassium (KCl), l'intensité relative des espèces oxydantes (H° , H_2O_2 et HO°) a été mesurée par spectroscopie d'émission. Les résultats de cette étude ont montré, dans un premier temps, que la variation de la conductivité impacte fortement la production et la propagation des décharges pour aboutir à $100 \mu\text{S.cm}^{-1}$ avec une apparition importante de streamers. Dans un second temps, concernant la production des espèces oxydantes, ils ont montré que l'intensité relative du H° (à partir de $\text{H}\alpha$) diminue proportionnellement avec la conductivité et que les intensités des radicaux HO° et H_2O_2 passaient par un maxima aux valeurs comprises entre $10 \mu\text{S.cm}^{-1}$ et $100 \mu\text{S.cm}^{-1}$ (Sato *et al.*, 1996). L'étude de Jinzhang *et al.* (Jinzhang *et al.*, 2008) sur la formation des espèces oxydantes lors de la dégradation du 4-nitrophénol par une décharge lumineuse a montré que les espèces chimiques (H° , H_2O_2 et HO°) augmentent avec l'augmentation de la conductivité. Malgré les désaccords entre ces deux études, aux conditions opératoires différentes, elles montrent que la conductivité initiale de la solution influence la quantité et la nature des espèces oxydantes formées.

❖ Rendement énergétique et cinétiques de dégradation pour l'AMPA et le glyphosate

La Figure IV-18 présente a) les rendements énergétiques, b) les modèles de pseudo-premier ordre des solutions de glyphosate et d'AMPA les moins concentrées (15 ppm et 10 ppm, respectivement) et c) les modèles de pseudo-premier ordre pour le traitement des solutions de glyphosate et d'AMPA à des concentrations de 50 ppm chacune.

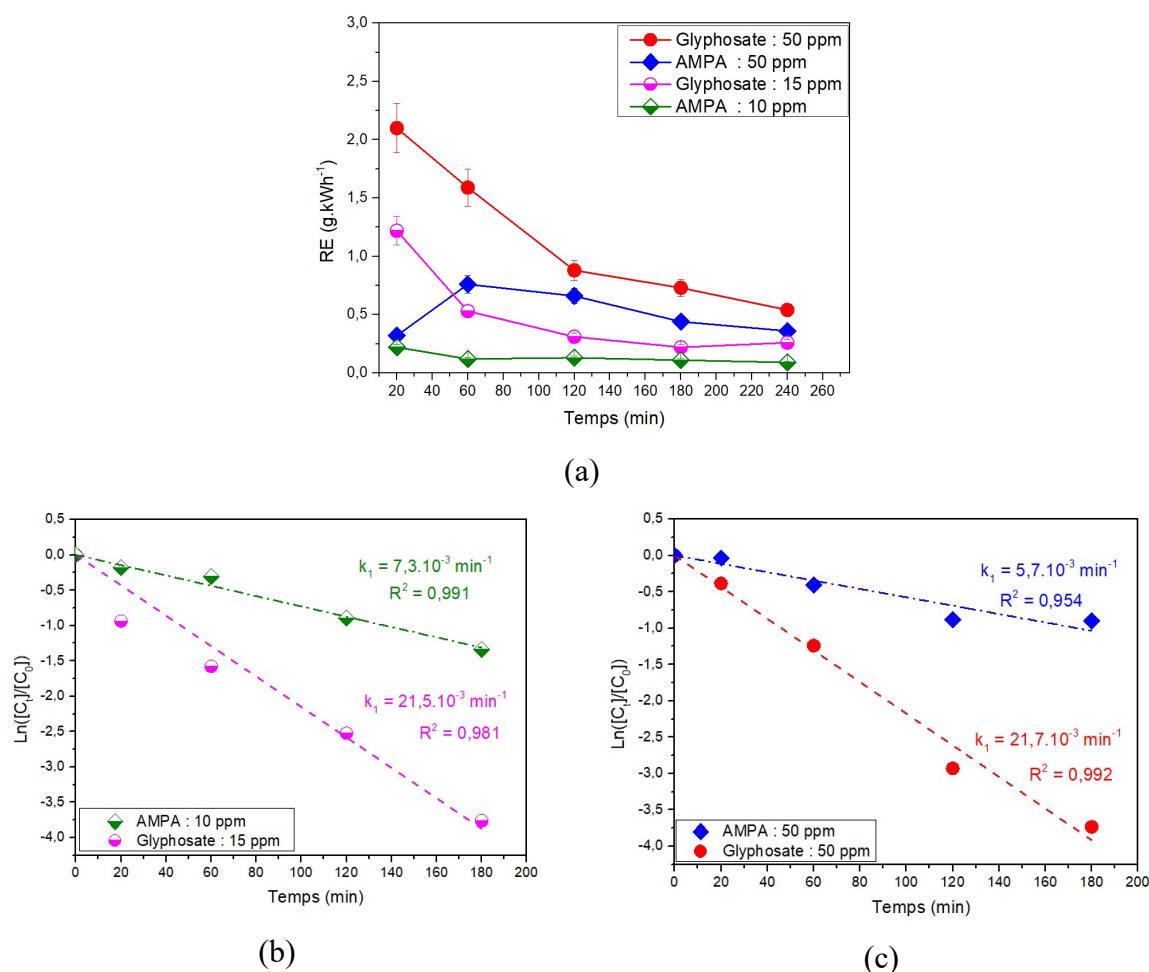


Figure IV-18: a) Rendement énergétique, a) modèle de pseudo-premier ordre pour les plus faibles concentrations initiales, et c) modèle de pseudo-premier ordre pour les concentrations de 50 ppm pour la dégradation de solutions de glyphosate seul et d'AMPA seul par PNT/L27-Fe ($[\text{glyphosate}]_0 = 50$ et 15 ppm, $[\text{AMPA}]_0 = 50$ et 10 ppm, $P = 1$ W, $V = 40$ mL, $m_{\text{CA}}/V = 0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 25$ sccm).

La Figure IV-18 (a) montre que le rendement énergétique est le plus élevé pour le traitement du glyphosate par PNT/L27-Fe par rapport à celui obtenu pour le traitement de l'AMPA pour les mêmes conditions expérimentales. Il est à noter que le rendement énergétique obtenu à 20 minutes pour la concentration de 50 ppm d'AMPA est plus faible qu'attendu. Cette valeur correspond à un taux d'abattement étonnement faible pouvant probablement être due à une erreur expérimentale.

Les rendements énergétiques, pour un taux d'abattement de 50 % du glyphosate, sont de $1,6 \text{ g.kWh}^{-1}$ et $1,4 \text{ g.kWh}^{-1}$ pour les solutions de 15 ppm et de 50 ppm, respectivement. Les rendements à 50 % de dégradation d'AMPA sont de $0,12 \text{ g.kWh}^{-1}$ et $0,60 \text{ g.kWh}^{-1}$ pour des concentrations de 10 ppm et de 50 ppm, respectivement. L'écart des rendements énergétiques entre les deux molécules est dû au fait que la dégradation du glyphosate est supérieure à celle de l'AMPA alors que les traitements sont réalisés avec

la même puissance (1W) et que le RE est proportionnelle à la quantité de polluant dégradée.

Les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre montrent que les constantes de vitesse de la dégradation du glyphosate sont similaires pour la dégradation d'une solution de 15 ppm et 50 ppm ($\approx 21.10^{-3} \text{ min}^{-1}$). Cela montre que l'augmentation de la concentration n'influence pas la vitesse de dégradation du glyphosate. Les constantes de vitesse de la dégradation d'AMPA sont très faibles ($7,3.10^{-3} \text{ min}^{-1}$ et $5,7.10^{-3} \text{ min}^{-1}$ pour 10 ppm et 50 ppm, respectivement) par rapport à celles de la dégradation de glyphosate comme le montrent les Figure IV-18 (b) et (c), ce qui correspond à une dégradation de l'AMPA plus lente comparée à celle du glyphosate dans les mêmes conditions opératoires avec le même procédé de traitement.

Conclusion sur la comparaison de la dégradation du glyphosate et de l'AMPA

L'étude comparative de la dégradation en solution monosolulée du glyphosate et de son principal métabolite, l'AMPA, a montré que la dégradation de l'AMPA est lente et plus difficile par rapport au traitement du glyphosate. La difficulté pour dégrader l'AMPA par rapport au glyphosate peut s'expliquer par des mécanismes différents de dégradation de ces deux molécules et par leurs propriétés physico-chimiques qui sont différentes. En effet, ces deux molécules ont des structures différentes qui font que le glyphosate présente plus de liaisons qui peuvent être rompues par les espèces oxydantes que l'AMPA. Cette sensibilité au procédé de dégradation est d'autant plus favorisée que les solutions de glyphosate ont des conductivités initiales plus élevées par rapport à l'AMPA.

IV.2.6- Traitement de solutions bisolutées (glyphosate et AMPA) dans de l'eau ultra pure

Dans l'environnement, il est courant de trouver les deux molécules (glyphosate et AMPA) simultanément (Piel *et al.*, 2019). Il est donc important que le procédé de couplage puisse être efficace pour traiter des solutions bisolutées (glyphosate / AMPA). L'étude du traitement des solutions bisolutées a débuté avec les polluants introduits dans des matrices d'eau pure avant d'étudier l'effet de la matrice. Pour cela, deux solutions contenant du glyphosate et de l'AMPA simultanément dans de l'eau ultra pure, à des concentrations différentes, sont étudiées : un mélange glyphosate/AMPA avec des concentrations de 10

ppm/5 ppm et un mélange glyphosate/AMPA avec des concentrations de 20 ppm/10 ppm. Les résultats obtenus sur le traitement de solutions bisolutées sont par la suite comparés à ceux obtenus dans les solutions monosolutées en glyphosate et en AMPA étudiées précédemment afin de discuter des effets observés sur le traitement lorsque les polluants sont présents dans la même solution. Les valeurs de pH, de conductivité et de concentrations en carbone organique total de ces solutions avant traitement sont rassemblées dans le Tableau IV-7.

Tableau IV- 7 : Paramètres des solutions initiales monosolutées et bisolutées.

	AMPA 10 ppm	Glyphosate 15 ppm	Glyphosate/AMPA (10 ppm/5 ppm)	Glyphosate/AMPA (20 ppm/10 ppm)
pH	4,7	4,0	4,0	3,8
Conductivité ($\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$)	6,3	32,7	20,5	43,8
[COT] ₀ (mg.L ⁻¹)	2,3	2,9	2,9	4,8

Les données du Tableau IV-7 montrent que les pH initiaux des solutions monosolutées et bisolutées sont proches avec un effet acidifiant du glyphosate supérieur. En termes de conductivité, les solutions contenant du glyphosate sont plus conductrices que la solution d'AMPA et que le mélange le plus concentré (20 ppm/10 ppm) qui présente la conductivité la plus élevée (43,8 $\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$) devant celle d'une solution de glyphosate de 15 ppm (32,7 $\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$). Pour les concentrations en COT, la solution d'AMPA à 10 ppm présente la charge organique la plus faible et le mélange le plus concentré en polluant contient la concentration en COT la plus élevée (4,8 mg.L⁻¹).

Les Figure IV-19 présentent a) les taux d'abattement du glyphosate, b) les taux d'abattement de l'AMPA, c) les concentrations en carbone organique total, d) les concentrations en H₂O₂, e) les pH et f) les conductivités des solutions monosolutées et bisolutées en fonction des durées de traitement par PNT/L27-Fe.

La Figure IV-19 (a) montre que pour le traitement du glyphosate dans les solutions monosolutées ou bisolutées, et ce, quelles que soient les concentrations initiales en glyphosate, la même évolution du taux d'abattement en fonction du temps est obtenue. La présence de l'AMPA dans les solutions bisolutées ne modifie donc pas la dégradation du

glyphosate. Des taux d'abattement du glyphosate proches de 100 % sont obtenus pour des durées de traitement de 200 minutes. En revanche, l'abattement de l'AMPA présente une évolution différente que celle observée pour le glyphosate en fonction de la nature des solutions à traiter (mono ou bisolutées). Les taux d'abattement de l'AMPA sont supérieurs pour une durée de traitement donnée quand le traitement est réalisé pour une solution bisolutée. Ainsi, pour la solution de 10 ppm d'AMPA mélangé avec le glyphosate (20 ppm), un taux d'abattement de l'AMPA de 89 % est obtenu pour un traitement d'une durée de 240 minutes alors que pour la solution d'AMPA monosolutée de 10 ppm, le taux d'abattement obtenu pour la même durée de traitement est de 76 %. Ce résultat est étonnant compte tenu du fait que l'AMPA est un sous-produit de dégradation du glyphosate, présent dans la solution à traiter.

Pour évaluer la minéralisation, la concentration du carbone organique total en fonction du temps lors du traitement par PNT/L27-Fe des solutions monosolutées glyphosate et AMPA et des solutions bisolutées est suivie. D'après la Figure IV-19, la concentration en COT diminue au cours du traitement pour toutes les solutions étudiées.

La concentration du COT a diminué jusqu'à $1,1 \text{ mg.L}^{-1}$ ($[\text{COT}]_0 = 2,9 \text{ mg.L}^{-1}$) et $1,7 \text{ mg.L}^{-1}$ ($[\text{COT}]_0 = 4,8 \text{ mg.L}^{-1}$) pour les solutions bisolutées glyphosate/AMPA 10 ppm/5 ppm et à 20 ppm/10 ppm, respectivement avec une durée de traitement de 240 minutes. Pour la solution d'AMPA (10 ppm), le COT a diminué jusqu'à $1,1 \text{ mg.L}^{-1}$ ($[\text{COT}]_0 = 2,3 \text{ mg.L}^{-1}$). Le COT de la solution du glyphosate (15 ppm), a diminué jusqu'à $1,3 \text{ mg.L}^{-1}$ ($[\text{COT}]_0 = 2,9 \text{ mg.L}^{-1}$). Ainsi, le taux de minéralisation des solutions bisolutées est de 62 % et 64 % après 240 minutes de traitement pour les mélanges à glyphosate/AMPA à 10 ppm/5 ppm et à 20 ppm/10 ppm, respectivement. En revanche, les taux de minéralisation des solutions monosolutées sont plus faibles respectivement de 55 % et 53 % pour la solution du glyphosate à 15 ppm et pour la solution d'AMPA de 10 ppm. Il y a donc une meilleure minéralisation avec les solutions de mélanges glyphosate/AMPA.

Le procédé PNT/L27-Fe est donc plus efficace dans la minéralisation des solutions bisolutées alors qu'elles ont des concentrations initiales en COT plus importantes que les solutions monosolutées. Lorsque le relargage de 1 mg.L^{-1} de COT par le réacteur est pris en compte, les taux de minéralisation des mélanges de glyphosate/AMPA à 10 ppm/5 ppm et 20 ppm/10 ppm sont de 96 % et 84 % après 240 minutes de traitement, respectivement.

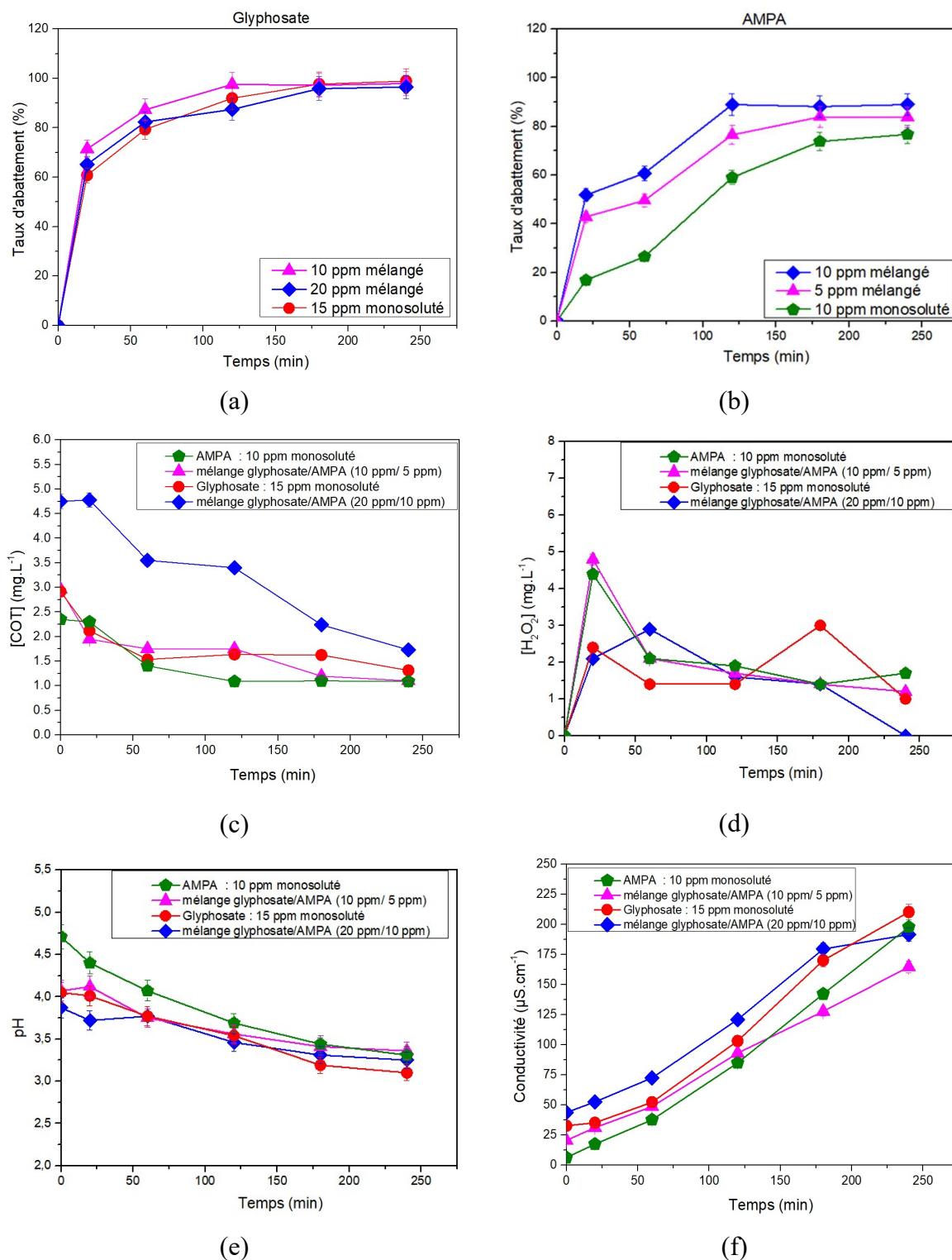


Figure IV-19: a) Taux d'abattement du glyphosate, b) taux d'abattement d'AMPA, c) carbone organique total, d) concentration du H_2O_2 , e) le pH et f) la conductivité en fonction du temps pour les différentes solutions mono- et bisolutées ($[glyphosate]_0/[AMPA]_0 = 10/5$ ppm et $20/10$ ppm, $[COT_{AMPA}]_0 = 2,3$ mg.L⁻¹, $[COT_{Glyphosate}]_0 = 2,9$ mg.L⁻¹, $[COT_{Glyphosate/AMPA}]_0 = 2,9$ et $4,8$ mg.L⁻¹, $P = 1$ W, $V = 40$ mL, $m_{CA}/V = 0,75$ mg.mL⁻¹, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 25$ sccm).

Afin de savoir si la réaction de Fenton a un impact lors de la dégradation des solutions bisolutées en comparaison avec les traitements des solutions monosolutées, les concentrations en H_2O_2 lors des traitements ont été mesurées (Figure IV-19 d). Pour toutes les solutions étudiées, les évolutions sur les concentrations de H_2O_2 sont similaires. Les concentrations augmentent jusqu'à des valeurs comprises entre 2 mg.L^{-1} et 5 mg.L^{-1} au bout de 20 min de traitement avec les deux mesures les plus élevées obtenues pour l'AMPA seul et le mélange glyphosate/AMPA de 10 ppm/5 ppm. De 20 min à 240 min, toutes les solutions semblent présenter un plateau compris entre $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$ et 3 mg.L^{-1} . Il y a donc un équilibre entre la production de H_2O_2 et sa consommation/utilisation. Il est donc difficile de lier la concentration de H_2O_2 avec les résultats obtenus en dégradation et en minéralisation. Ce résultat montre tout de même que HO° ne doit pas être l'espèce oxydante la plus prépondérante pour l'obtention des meilleures performances.

Comme cela a été indiqué précédemment, les paramètres physico-chimiques, pH et en particulier la conductivité, peuvent influencer l'efficacité du procédé plasma. Le pH et la conductivité en fonction du temps de traitement des solutions monosolutées et bisolutées sont suivies. La Figure IV-19 (e) montre que le pH au cours du traitement suit les mêmes tendances pour l'ensemble des solutions traitées : il y a acidification de l'ensemble des solutions traitées avec un pH final proche, pour une durée de traitement de 240 minutes, compris entre 3,1 et 3,3 malgré des pH initiaux différents, compris entre 3,3 et 4,7. Le pH dans notre étude ne semble pas être un paramètre notable pour différencier les résultats obtenus selon les différentes solutions testées, en particulier sur l'AMPA en mono- ou en bisolutée.

Concernant la conductivité des solutions, au cours du traitement des différentes solutions (mono- ou bisolutées) et comme cela a été déjà constaté précédemment, la conductivité des solutions traitées augmente pour atteindre des valeurs comparables à 240 minutes de traitement : $200 \text{ }\mu\text{S.cm}^{-1}$, $210 \text{ }\mu\text{S.cm}^{-1}$, $164 \text{ }\mu\text{S.cm}^{-1}$ et $191 \text{ }\mu\text{S.cm}^{-1}$ pour la solution d'AMPA de 10 ppm, la solution de glyphosate de 15 ppm, le mélange de 5 ppm/10 ppm et le mélange de 20 ppm /10 ppm, respectivement. Initialement, les conductivités des solutions sont différentes avec une conductivité de $6 \text{ }\mu\text{S.cm}^{-1}$, $32 \text{ }\mu\text{S.cm}^{-1}$, $20,5 \text{ }\mu\text{S.cm}^{-1}$ et $43 \text{ }\mu\text{S.cm}^{-1}$ pour la solution d'AMPA de 10 ppm, la solution du glyphosate de 15 ppm, le mélange de 5 ppm /10 ppm et le mélange de 20 ppm /10 ppm, respectivement. Il peut être toutefois noté que les variations de conductivités évoluent de façon monotone dans les mêmes proportions en fonction du mélange traité.

❖ Production du produit P_1 dans les solutions bisolutées

Pour aider à analyser ces résultats, en particulier, des performances accrues en dégradation d'AMPA en mélange, il peut être utile de s'attarder sur l'analyse des chromatogrammes obtenus pour ces différentes conditions.

Comme il a été observé dans les parties précédentes, au cours de la dégradation du glyphosate ou de l'AMPA dans des solutions monosolutées, un produit P_1 est formé. Dans cette partie, l'évolution de ce produit au cours du traitement des solutions bisolutées est suivie (Figure IV-20). Il est mis en comparaison des solutions monosolutées d'AMPA et de glyphosate traitées dans les mêmes conditions expérimentales.

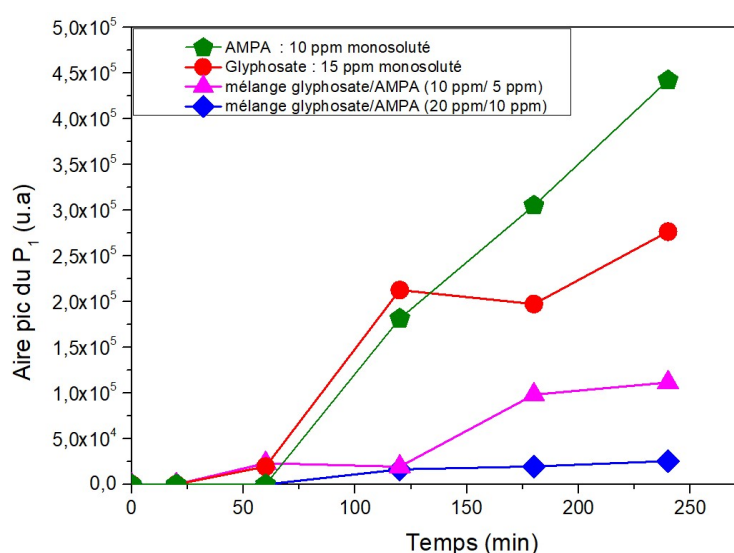


Figure IV-20 : Évolution de l'aire du pic de P_1 au cours du traitement des solutions bisolutées et monosolutées par PNT/L27-Fe ($[\text{glyphosate}]_0/[\text{AMPA}]_0 = 10/5$ et $20/10$ ppm, $[\text{glyphosate}]_0 = 15$ ppm, $[\text{AMPA}]_0 = 10$ ppm, $P = 1$ W, $V = 40$ mL, $m_{CA}/V = 0,75$ mg.mL⁻¹, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 25$ sccm).

L'évolution de l'aire du pic P_1 montre qu'il est produit également dans les solutions bisolutées lors du traitement par PNT/L27-Fe. La Figure IV-20 montre que la quantité de produit P_1 augmente avec les durées de traitement et qu'il est produit en plus grande quantité pour les solutions moins concentrées. Cette production en produit P_1 est d'autant plus grande que les solutions sont faibles en polluant que ce soit en monosolutées ou en bisolutées. En effet, après 240 min de traitement, l'aire de P_1 atteint une valeur de 5.10^5 u.a pour une solution d'AMPA à 10 ppm contre une valeur de seulement $2,5.10^4$ u.a pour le mélange de 20 ppm de glyphosate et de 10 ppm d'AMPA. Il peut également être noté que ce sont les deux solutions monosolutées qui présentent la plus grande production du

produit P_1 . Ce résultat sur la formation de P_1 , plus importante pour les solutions faibles en polluant et monosolutées, est à mettre au regard du résultat d'une meilleure minéralisation observée dans les solutions bisolutées. Les voies réactionnelles menant à de meilleurs résultats en termes de minéralisation, en particulier sur l'AMPA, n'utilisent pas le produit P_1 comme sous-produit de dégradation.

Conclusion sur l'effet du traitement PNT/L27-Fe sur des mélanges glyphosate/AMPA

Les résultats de cette étude ont montré que les mélanges de polluants, glyphosate et AMPA, présentent de meilleurs résultats que des solutions à un seul polluant et moins dosées. La présence d'AMPA dans une solution contenant du glyphosate n'entrave pas l'évolution de la dégradation de ce dernier au cours du traitement, voire elle semble accélérer son taux abatement. Au contraire, cette présence du glyphosate permet d'obtenir une meilleure dégradation et une meilleure minéralisation de l'AMPA. En outre, si l'on se focalise sur les taux de dégradation et de minéralisation, les meilleurs résultats sont donc obtenus pour les solutions mélangées, les plus dosées en polluants, ayant les plus fortes conductivités et présentant une limitation dans la production du sous-produit P_1 . Il peut donc être avancé que la multiplicité d'éléments polluants dans la phase liquide, entraîne une multiplicité de production de sous-produits lors du traitement, conduisant à une meilleure réactivité de l'ensemble pour avoir une dégradation et une minéralisation accrues. Ces améliorations empruntent des chemins réactionnels dans lesquels la production en sous-produit P_1 est limitée. Les minéralisations n'étant toutefois pas totales, il faudrait compléter les analyses des solutions traitées pour identifier les autres sous-produits générés dans ces conditions expérimentales particulières.

IV.3- Traitement d'un mélange de glyphosate et d'AMPA par PNT et PNT/ L27-Fe dans des matrices naturelles

Dans les résultats présentés précédemment au cours de ce chapitre et dans le chapitre III, les traitements du glyphosate, de l'AMPA et du 2,4-D par PNT/CA ont été réalisés dans des matrices d'eau ultra pure. Cette eau est dépourvue d'ions et de toutes matières organiques ou inorganiques initialement. La composition et les propriétés physico-chimiques de l'eau ultra pure sont éloignées de celles des eaux naturelles mais

également de l'eau potable. Ainsi, pour évaluer l'efficacité du procédé PNT/CA-Fe dans la dégradation de mélanges en glyphosate et en AMPA dans les matrices naturelles, deux matrices à partir d'eaux de bouteille ont été utilisées pour la suite de ce manuscrit : une eau de source provenant de la source de montagne de Laqueuille dans la Région Auvergne-Rhône-Alpes (France) et une eau minérale (Cristaline) provenant de la source située à Orléans la Source (France). Ces deux matrices d'eaux ont été dopées avec 20 ppm de glyphosate mélangés à 10 ppm en AMPA. Ce mélange est équivalent à l'une des conditions étudiées avec de l'eau pure pour lesquelles les résultats en termes de minéralisation et de vitesse de dégradation sont les plus intéressants.

Les caractéristiques de ces eaux sont détaillées dans Tableau IV-8. Les valeurs de pH, de conductivité et de concentration en COT ont été mesurées au laboratoire. En revanche, les concentrations des ions sont issues des données étiquetées sur les bouteilles d'eau. Le pH indiqué pour ces deux eaux est de 7,5. Les résultats des traitements du glyphosate et de l'AMPA dans ces eaux ont été comparés à ceux de la dégradation du glyphosate et AMPA dans l'eau ultra pure.

Tableau IV-8 : Caractéristiques de l'eau ultra pure et des eaux naturelles utilisées.

	Eau ultra pure	Eau Laqueuille	Eau Cristaline
Calcium Ca^{2+} (mg.L ⁻¹)	...	4,7	68
Magnésium Mg^{2+} (mg.L ⁻¹)	...	1,80	7
Sodium Na^{+} (mg.L ⁻¹)	...	5,9	11
Potassium K^{+} (mg.L ⁻¹)	...	2,8	4
Silice SiO_2 (mg.L ⁻¹)	...	...	40
Bicarbonate HCO_3^{-} (mg.L ⁻¹)	...	40,3	234
Sulfate SO_4^{2-} (mg.L ⁻¹)	...	0,2	5
Chlorures Cl^{-} (mg.L ⁻¹)	...	1,2	19
Nitrates NO_3^{-} (mg.L ⁻¹)	...	0,5	<1
Fluore F^{-} (mg.L ⁻¹)	...	...	0,1
Extrait sec à 180 °C (mg.L ⁻¹)	...	74	274
pH (mesuré)	5,8	7,5	7,9
Conductivité ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	0,8	69,2	425,4
CT (mg.L ⁻¹)	0,1	7,3	46,7
CI (mg.L ⁻¹)	0,08	6,9	40,5
COT (mg.L ⁻¹)	0,0	0,4	6,1

À partir des données rassemblées dans le tableau précédent, on peut observer que l'eau de Laqueuille contient moins d'ions, moins de carbones organiques et inorganiques

en comparaison à l'eau Cristaline. Après dopage des solutions par le glyphosate et l'AMPA, les paramètres physico-chimiques (pH et conductivités) ainsi que le carbone total (CT), le carbone inorganique (CI) et le COT des solutions sont déterminés. Les différentes valeurs correspondantes sont rassemblées dans le Tableau IV-9.

Tableau IV-9 : Paramètres physico-chimiques après dopage de glyphosate /AMPA (20 ppm/10 ppm) des eaux étudiées.

	Eau ultra pure	Eau Laqueuille	Eau Cristaline
pH	3,8	6,4	7,2
Conductivité ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	43,8	67,7	422,8
CT (mg.L^{-1})	4,9	10,8	51,0
CI (mg.L^{-1})	0,07	5,4	40,0
COT (mg.L^{-1})	4,8	5,4	11,0

Les données comparées des Tableau IV-8 et Tableau IV-9 montrent que la conductivité des eaux naturelles reste similaire avant et après dopage alors que dans l'eau ultra pure elle augmente après dopage. L'augmentation de la conductivité de l'eau ultra pure après dopage de glyphosate et AMPA est due par la formation des ions et cela concorde avec le pH qui devient plus acide due à la formation des ions H_3O^+ .

IV.3.1- Traitement d'un mélange de glyphosate et d'AMPA par PNT dans des matrices naturelles

Avant de faire l'étude sur la dégradation du mélange glyphosate /l'AMPA (20 ppm/10ppm) dans les eaux naturelles par le procédé couplé PNT/L27-Fe, une étude de la dégradation de ces deux composés par PNT seul est réalisée dans l'eau de Cristaline et les résultats sont comparés à ceux obtenus dans l'eau ultra pure. L'eau de Cristaline est choisie pour cette étude car il s'agit de l'eau la plus chargée en ions, en carbone organique parmi les deux matrices d'eaux naturelles choisies. La Figure IV-21 présente les taux d'abattement et les concentrations en H_2O_2 après un traitement de 60 minutes. Le carbone organique après traitement et la minéralisation sont présentés dans le Tableau IV-10.

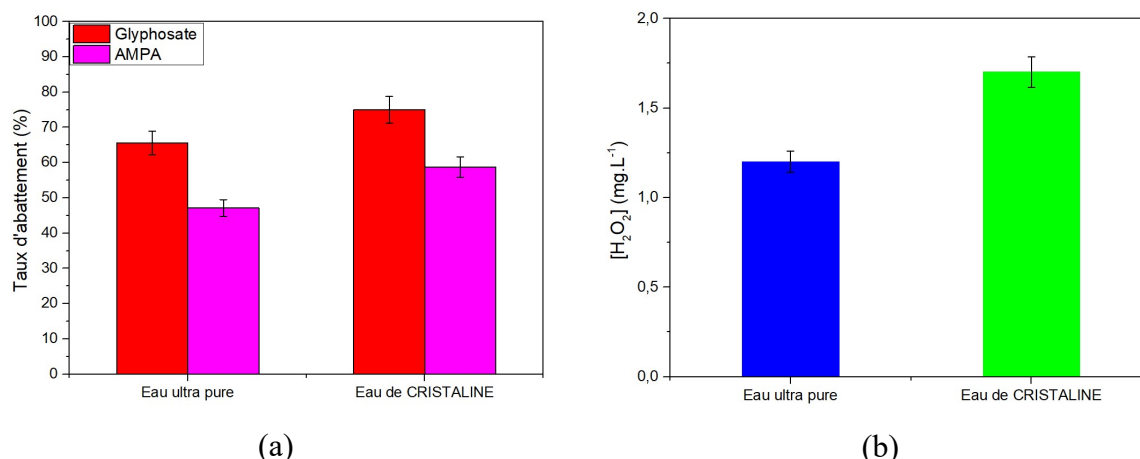


Figure IV-21 : Taux d'abattement lors de la dégradation du glyphosate et de l'AMPA par PNT seul dans l'eau de Cristaline et dans de l'eau ultra pure ($[glyphosate]_0/[AMPA]_0 = 20/10$ ppm, $P=1$ W, $V=40$ mL, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 25$ sccm, $t=60$ min).

Tableau IV-10: COT et minéralisation lors de la dégradation du glyphosate et de l'AMPA par PNT seul dans l'eau de CRISTALINE et dans de l'eau ultra pure ($[glyphosate]_0/[AMPA]_0 = 20/10$ ppm, $[COT_{\text{mélange Eau Up}}]_0 = 4,8$ mg.L⁻¹, $[COT_{\text{mélange Cristaline}}]_0 = 11$ mg.L⁻¹, $[COT_{\text{Eau Up}}]_0 = 0,0$ mg.L⁻¹, $[COT_{\text{Eau Cristaline}}]_0 = 6,1$ mg.L⁻¹, $P=1$ W, $V=40$ mL, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5$ mm, $Q_{\text{air}} = 25$ sccm, $t=60$ min).

Après 60 de traitement	Eau ultra pure	Eau de Cristaline
[COT] (mg.L ⁻¹)	3,9	6,9
Taux de minéralisation (%)	18,7	37,3

* $[COT_{\text{Eau Up}}]_0 = 0,0$ mg.L⁻¹, $[COT_{\text{Eau Cristaline}}]_0 = 6,1$ mg.L⁻¹ sont les concentrations en COT sans polluant (glyphosate et AMPA)

D'après la Figure IV-21, les taux d'abattement du glyphosate et de l'AMPA lors du traitement par plasma non thermique seul dans la matrice d'eau Cristaline sont meilleures que ceux obtenus dans l'eau ultra pure pour une durée de traitement de 60 minutes. Dans la matrice d'eau naturelle de Cristaline, le taux d'abattement pour le glyphosate est de 75 % contre 65 % dans l'eau ultra pure. Pour l'AMPA, son taux d'abattement est de 58 % quand il est présent dans l'eau de Cristaline contre 47 % dans l'eau ultra pure.

Concernant la minéralisation, le glyphosate et l'AMPA sont plus minéralisés lors des traitements réalisés dans l'eau de Cristaline que dans l'eau ultra pure. Après 60 minutes de traitement par PNT, des taux de minéralisation de 37,3 % et 18,7 % sont obtenus à partir des solutions préparées dans l'eau de Cristaline et dans l'eau ultra pure,

respectivement. [COT] (concentration en carbone organique total) diminue après 60 minutes de traitement jusqu'à $6,9 \text{ mg.L}^{-1}$ (avec $[\text{COT}]_0 = 11 \text{ mg.L}^{-1}$) et $3,9 \text{ mg.L}^{-1}$ ($[\text{COT}]_0 = 4,8 \text{ mg.L}^{-1}$), pour les solutions bisolutées dans l'eau de Cristaline et dans l'eau ultra pure, respectivement.

Ces résultats montrent que le procédé PNT seul est plus efficace en termes de taux d'abattement et de minéralisation pour le traitement du glyphosate et de l'AMPA dans l'eau de Cristaline alors qu'initialement, sans polluant, cette eau contient déjà une charge organique relativement élevée ($6,1 \text{ mg.L}^{-1}$ de COT). A ce stade, il ne peut pas être avancé que ce sont bien les carbones organiques provenant des polluants qui ont été minéralisés.

L'évolution de la concentration en H_2O_2 montre que le peroxyde d'hydrogène est en concentration légèrement plus faible dans l'eau ultra pure que dans l'eau de Cristaline lors du traitement par PNT seul. Il est à noter toutefois que les concentrations sont très faibles et elles ne nous permettent pas de conclure et de trouver un lien entre la réaction de Fenton et l'efficacité du procédé dans l'eau de Cristaline.

Les meilleurs résultats observés sur la dégradation et la minéralisation dans la matrice naturelle (eau de Cristaline) peuvent s'expliquer d'une part, par la conductivité fortement plus élevée de l'eau de Cristaline ($425 \text{ }\mu\text{S.cm}^{-1}$ contre $43,8 \text{ }\mu\text{S.cm}^{-1}$) et d'autre part, par la présence de carbonates qui peuvent conduire à la formations des radicaux ($\text{CO}_3^{\circ-}$) qui sont plus réactifs avec les composés organiques possédant des fonctions donneurs d'électrons comme cela a été montré par Zang *et al.*, (Zhang *et al.*, 2015a).

IV.3.2- Traitement d'un mélange de glyphosate et d'AMPA par PNT/ L27-Fe dans des matrices naturelles

Pour évaluer la performance du procédé PNT/L27-Fe à dégrader un mélange de glyphosate et d'AMPA (20 ppm/10 ppm) dans les matrices naturelles, les deux solutions préparées dans l'eau Laqueuille et Cristaline sont traitées. Les résultats sont comparés à ceux obtenus dans une matrice d'eau ultra pure. La Figure IV-22 présente a) les taux d'abattement du glyphosate, b) les taux d'abattement de l'AMPA, c) les concentrations en carbone organique total, d) les concentrations en H_2O_2 , e) les pH et f) les conductivités lors du traitement par PNT/L27-Fe des solutions bisolutées et comparés au traitement de ces deux polluants dans l'eau ultra-pure.

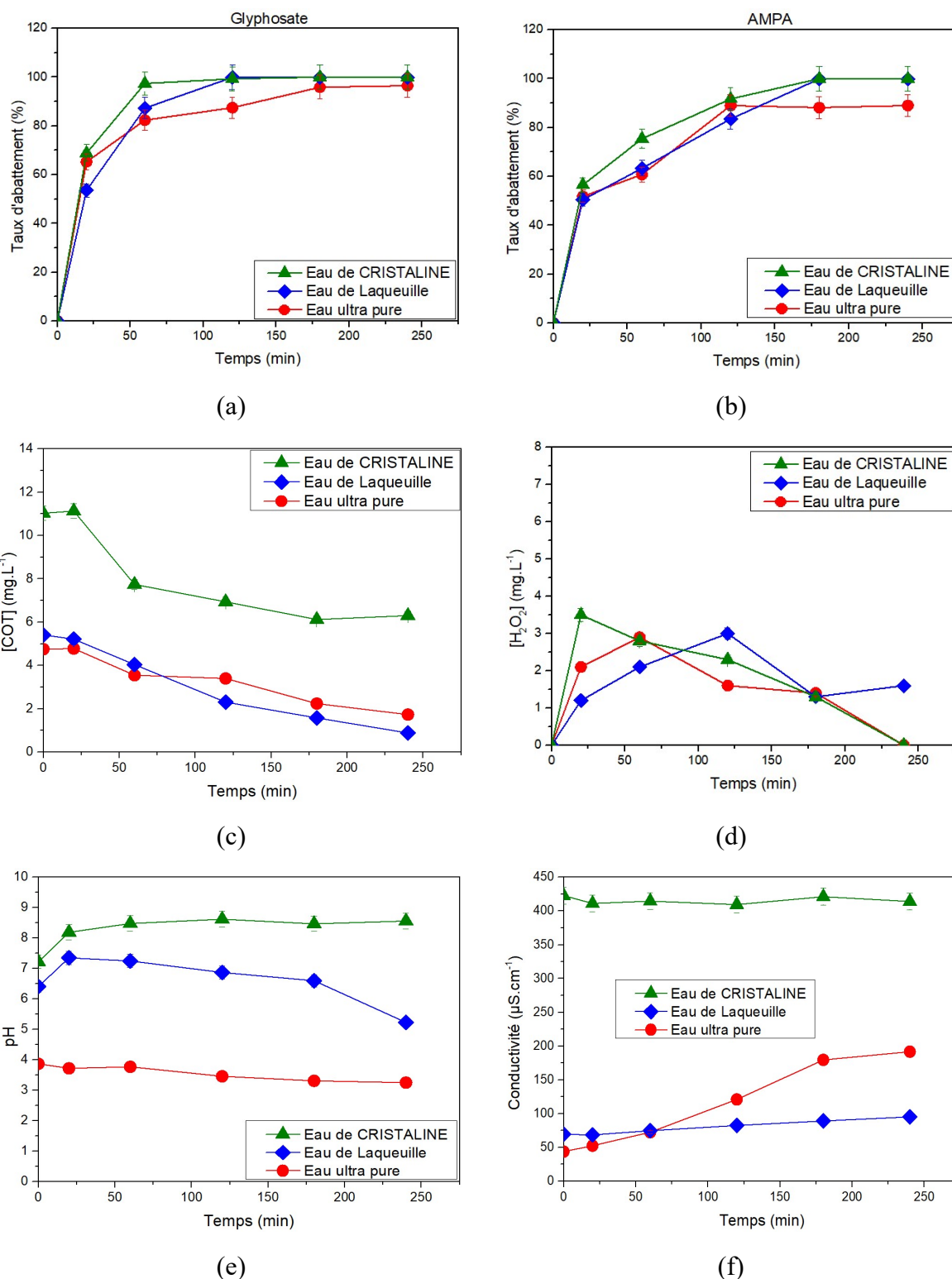


Figure IV-22 : a) Taux d'abattement du glyphosate, b) taux d'abattement d'AMPA et c) rendement énergétique de matrices bisolutées ($[\text{glyphosate}]_0 / [\text{AMPA}]_0 = 20/10 \text{ ppm}$, $[\text{COT}_{\text{mélange Eau Up}}]_0 = 4,8 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{COT}_{\text{mélange Laqueuille}}]_0 = 5,4 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{COT}_{\text{mélange Cristaline}}]_0 = 11 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{COT}_{\text{Eau Up}}]_0 = 0,0 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{COT}_{\text{Laqueuille}}]_0 = 0,4 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{COT}_{\text{Cristaline}}]_0 = 6,1 \text{ mg.L}^{-1}$, $P = 1 \text{ W}$, $V = 40 \text{ mL}$, $m_{\text{CA}}/V = 0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 25 \text{ sccm}$).

Les courbes (a) et (b) de la Figure IV-22 montrent que le taux d'abattement du glyphosate atteint 100 % dans les trois matrices. Plus en détail, ce taux de 100 % est atteint dès 60 minutes de traitement dans l'eau Cristalline, et dès 120 minutes de traitement pour l'eau de Laqueuille contre 180 minutes pour l'eau ultra pure. Pour l'AMPA, le taux d'abattement est complet dès 180 minutes de traitement quand il est présent dans les eaux Cristalline et Laqueuille, alors que ce taux reste inférieur à 90 % dans l'eau ultra pure après 120 minutes de traitement. Les efficacités de la dégradation du glyphosate et de l'AMPA dans les différentes matrices peuvent être classées dans l'ordre suivant :

eau de Cristaline > eau de Laqueuille > eau ultra pure.

La minéralisation du glyphosate et de l'AMPA dans les solutions bisolutées préparées dans les matrices naturelles étudiées est suivie en suivant la concentration en carbone organique total au cours du traitement (Figure IV-22 c).

A partir des mesures de concentration du COT en solution en fonction de la durée du traitement, il est possible d'observer que la diminution la plus importante de cette concentration est obtenue pour la solution réalisée avec l'eau Cristaline, possédant la plus forte concentration initiale. La concentration finale en COT ($6,3 \text{ mg.L}^{-1}$) obtenue pour une durée de traitement de 240 minutes reste légèrement supérieure à la valeur de cette concentration dans l'eau Cristaline sans dopage ($6,1 \text{ mg.L}^{-1}$). Pour les deux autres traitements, réalisés à partir d'une matrice d'eau ultra-pure et de l'eau Laqueuille, les évolutions sur le COT sont similaires : concentrations initiales proches et évolutions équivalentes. Ainsi, après 240 minutes de traitement, des minéralisations globales de 64 %, 83 % et 42 % sont obtenues pour les solutions dans l'eau ultra pure, eau de Laqueuille et l'eau de Cristaline, respectivement. Ces pourcentages viennent du fait que la concentration du COT a diminué après 240 minutes jusqu'à $1,7 \text{ mg.L}^{-1}$ ($[\text{COT}]_0 = 4,8 \text{ mg.L}^{-1}$), $0,9 \text{ mg.L}^{-1}$ ($[\text{COT}]_0 = 5,4 \text{ mg.L}^{-1}$) et $6,3 \text{ mg.L}^{-1}$ ($[\text{COT}]_0 = 11 \text{ mg.L}^{-1}$) pour les solutions bisolutées dans l'eau ultra pure, l'eau de Laqueuille et l'eau de Cristaline, respectivement.

Comme indiqué au Tableau IV-8, l'eau ultra pure, l'eau de Laqueuille et l'eau de Cristaline contiennent $0,0 \text{ mg.L}^{-1}$, $0,4 \text{ mg.L}^{-1}$ et $6,1 \text{ mg.L}^{-1}$ de COT avant dopage avec le glyphosate et l'AMPA, respectivement. Si le COT avant dopage est pris en compte (soustraction des concentrations initiales sans polluants), la minéralisation de nos polluants (glyphosate et AMPA) est de 64 %, 90 % et 96 % pour les solutions dans l'eau ultra pure, eau de Laqueuille et l'eau de Cristaline, respectivement.

Lorsque le relargage du COT par le réacteur et le COT initial sans polluant sont pris en compte, les taux de minéralisation du glyphosate et de l'AMPA dans les matrices d'eau ultra pure, de Laqueuille et de Cristaline peuvent atteindre de 85 %, 100 % et 100 % respectivement.

Afin de vérifier que le COT éliminé lors du traitement du glyphosate et de l'AMPA dans l'eau de Cristaline correspond à celui provenant du glyphosate, de l'AMPA et de leurs sous-produits, l'eau de Cristaline sans polluant a été traitée par adsorption sur CA seul, par PNT seul et par couplage PNT/L27-Fe. La concentration en COT pour chacun des traitements avec une durée de traitement de 60 minutes est indiquée sur la Figure IV-23 .

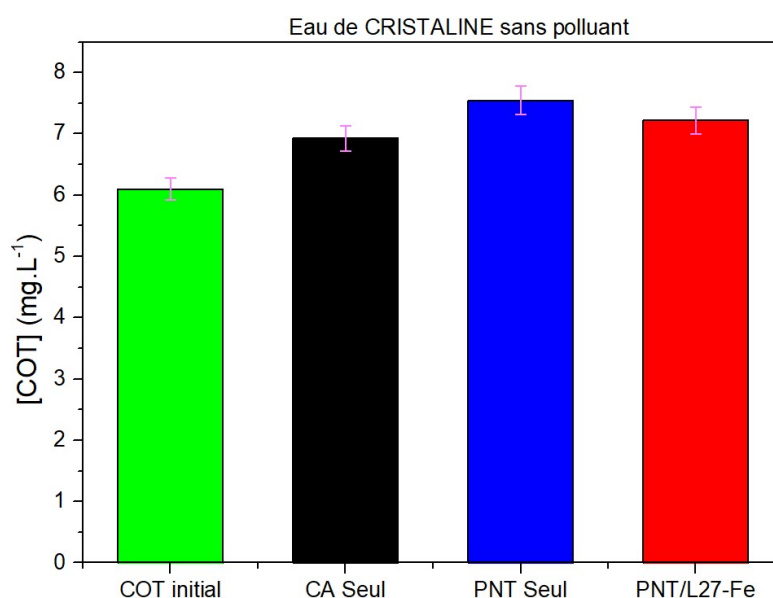


Figure IV-23 : COT dans l'eau Cristaline sans polluant après traitement par CA seul, PNT seul et PNT/L27-Fe ($[COT]_0 = 6,1 \text{ mg.L}^{-1}$, $P = 1 \text{ W}$, $V = 40 \text{ mL}$, $m_{CA}/V = 0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 25 \text{ sccm}$, durée = 60 minutes).

Après 60 minutes de traitement de l'eau de Cristalline, le COT n'a pas diminué mais au contraire légèrement augmenté comme le montre la Figure IV-23. Cette augmentation est comprise entre $0,9 \text{ mg.L}^{-1}$ et $1,3 \text{ mg.L}^{-1}$. Compte tenu de ces valeurs, elle peut être attribuée au relargage de carbone organique par le réacteur lors de son fonctionnement comme indiqué précédemment. Ces résultats prouvent que le carbone organique dans les matrices naturelles utilisées n'est pas minéralisé par le procédé et que la diminution du COT observée lors des traitements des mélanges glyphosate/AMPA par

PNT/L27-Fe dans les eaux naturelles peut être attribuée à une minéralisation de ces composés et de leurs sous-produits.

La minéralisation obtenue dans cette étude montre que l'objectif de minéraliser le glyphosate et son principal métabolite dans les matrices naturelles peut être atteint. Le procédé mis en place dans l'étude de Fouodjouo *et al.* sur la dégradation du glyphosate (Fouodjouo *et al.*, 2015) par le couplage PNT/Fe³⁺ leur a permis de minéraliser 89,9 % du glyphosate après 90 minutes de traitement. Comparé à leurs résultats, notre procédé paraît plus efficace pour la minéralisation du glyphosate et de son métabolite l'AMPA en solution. En outre, leur procédé est très énergivore (puissance appliquée de 1600 W contre 1 W pour cette étude) pour le traitement d'une concentration initiale de glyphosate très faible (5,7 mg.L⁻¹ contre le mélange 20 mg.L⁻¹ de glyphosate et 10 mg.L⁻¹ d'AMPA pour cette étude).

Ces résultats en termes de minéralisation et de taux de dégradation d'un mélange de polluant en matrices naturelles montrent que notre procédé PNT/L27-Fe présente un réel intérêt pour le traitement des herbicides.

La Figure IV-22 (d) montre que les concentrations de H₂O₂ sont équivalentes en termes de concentration et d'évolution pour les trois matrices d'eaux dopées. Les concentrations de H₂O₂ sont faibles et tendent à diminuer jusqu'à atteindre des valeurs pratiquement nulles après 240 minutes de traitement. Ces résultats sur des évolutions en H₂O₂ difficilement différenciables ne nous permettent pas d'approfondir notre raisonnement pour comprendre les différences de résultats en termes de dégradation et de minéralisation.

Comme précédemment, les valeurs de pH et de la conductivité sont mesurées en fonction du temps lors de la dégradation des solutions bisolutées (glyphosate et AMPA) par le procédé PNT/L27-Fe pour cette série d'expériences (Figure IV-22 e) et f)). Le pH dans l'eau de Cristaline augmente de 7,2 à 8,5 après 60 minutes de traitement et se stabilise à cette valeur pour le reste du traitement. Dans cette eau Cristaline, le pH devient légèrement basique. Pour les traitements réalisés dans la solution élaborée avec l'eau Laqueuille, une augmentation du pH est également observée en début de traitement avant de diminuer (pH initial est de 6,4 et pH final est de 5,2 pour une durée de traitement de 240 minutes). Malgré une légère basification en début de traitement, l'eau de Laqueuille s'acidifie à partir de 120 minutes. Ces évolutions de pH avec les matrices naturelles diffèrent globalement de celles observées pour les traitements réalisés sur les matrices

d'eau pure dopées dans lesquelles une diminution continue, une acidification, est observée. Le point différenciant entre ces solutions est la plus forte acidité initiale de la solution élaborée avec l'eau ultra-pure. Mais cette différence n'influence pas les taux de dégradation et les minéralisations obtenus.

Les résultats de cette étude montrent que les solutions préparées dans les matrices naturelles ont des pH très élevées et que les taux d'abattement et de minéralisation du glyphosate et de l'AMPA sont meilleurs. Pourtant, il est connu que la réaction de Fenton est plus efficace dans les valeurs de pH plus acides (2,8). Cela démontre que le mécanisme Fenton impliqué dans le procédé PNT/L27-Fe n'est pas la seule réaction qui explique l'efficacité du procédé dans les matrices naturelles testées en procédés couplés.

Le dernier paramètre étudié au cours des traitements est la conductivité des solutions (voir Figure IV-22 f)). La conductivité du mélange glyphosate/AMPA dans l'eau de Cristaline reste constante et élevée (supérieure à $400 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) durant tout le traitement. En ce qui concerne le traitement réalisé à partir de l'eau Laqueuille dopée, la conductivité varie également peu avec toutefois une augmentation de celle-ci durant le traitement. Partant d'une conductivité initiale de $69 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, la solution basée sur l'eau de Laqueuille termine le traitement avec une conductivité finale de $95 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Les variations de conductivité dans le cas des eaux naturelles sont différentes de celles observées pour le traitement dans de l'eau ultra-pure dopée avec le glyphosate et l'AMPA dans laquelle une augmentation forte de la conductivité est obtenue (de $43 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ initialement à $191 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour une durée de traitement de 240 minutes). A forte ou faible conductivité, la présence d'éléments de type minéral, d'ions et de carbonates dans les eaux naturelles maintiennent les valeurs de conductivité aux niveaux initiaux contrairement à l'eau pure qui voit sa conductivité augmenter dans toutes les conditions de traitement rencontrées.

Évolution du produit P₁ au cours du traitement des solutions bisolutées dans les matrices naturelles

Comme cela a été observé lors de la dégradation des solutions bisolutées et monosolutées dans les matrices d'eau ultra pure, le produit P₁ est également formé lors du traitement de glyphosate et de l'AMPA dans les matrices naturelles. La Figure IV-24 présente l'évolution de l'aire du pic de P₁ au cours du traitement des solutions bisolutées pour les trois matrices étudiées.

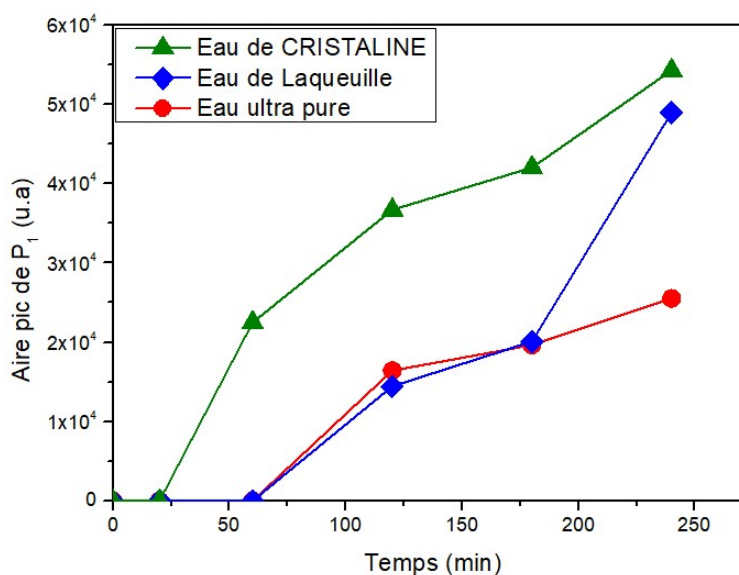


Figure IV-24: Évolution de l'aire du produit P_1 au cours du traitement par PNT/L27-Fe ($[\text{glyphosate}]_0 / [\text{AMPA}]_0 = 20 \text{ ppm} / 10 \text{ ppm}$, $P = 1 \text{ W}$, $V = 40 \text{ mL}$, $m_{\text{CA}}/V = 0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 25 \text{ sccm}$).

L'évolution de l'aire du P_1 montre que la quantité de ce produit augmente avec la durée de traitement. La matrice à base de Cristaline présente les quantités de production de P_1 les plus importantes pour atteindre une valeur de $5,5 \cdot 10^4 \text{ u.a.}$. Dans l'eau de Laqueuille et dans l'eau ultra pure, le produit P_1 est produit dans des quantités similaires avant 180 minutes de traitement. Après 180 minutes, la quantité en P_1 est bien supérieure dans l'eau de Laqueuille que dans l'eau ultra pure : les aires sont de $4,8 \cdot 10^4 \text{ u.a.}$ contre $2,3 \cdot 10^4 \text{ u.a.}$. Donc, pour les eaux naturelles, l'évolution du P_1 concorde avec la dégradation de l'AMPA : plus l'AMPA est dégradé, plus la quantité de P_1 est importante.

L'une des hypothèses permettant d'expliquer la bonne efficacité du traitement du glyphosate et de l'AMPA dans les eaux de Cristalline et Laqueuille peut être la présence des carbonates dans ces eaux. En effet, les ions carbonates peuvent impacter les mécanismes mis en jeu dans les procédés d'oxydation avancée. L'effet de la présence des carbonates dans les eaux dépend fortement des fonctions chimiques et de la structure chimique du polluant (Zhou *et al.*, 2020). Zhou *et al.* ont montré qu'en présence de carbonates, les radicaux HO° réagissent avec les CO_3^{2-} et HCO_3^- pour former des radicaux $\text{CO}_3^{\circ-}$, qui deviennent alors l'espèce principale réactive comme cela est montré dans les équations (Eq IV.1, Eq IV.2, Eq IV.3 et Eq IV.4) (Zhang *et al.*, 2015b).





En comparaison avec le radical $\text{HO}^\bullet$, le $\text{CO}_3^{\bullet-}$ possède un potentiel redox très faible (1,78 V) mais il peut avoir une sélectivité très élevée vis à vis de certains polluants organiques (Neta *et al.*, 1988). Ces radicaux sont hautement sélectifs pour les fonctions riches en électrons tels que les groupements $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ et les noyaux aromatiques (Zhang *et al.*, 2015a) ce qui est notre cas pour le glyphosate et l'AMPA.

Une étude réalisée par Zhou *et al.* sur la dégradation des produits pharmaceutiques par photolyse ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) a montré que le radical $\text{CO}_3^{\bullet-}$ est plus réactif dans la dégradation de molécules sulfaméthoxazole, sulfaméthazine et salbutamol par rapport au radical hydroxyle $\text{HO}^\bullet$ (Zhou *et al.* 2020). La Figure IV-25 montre les constantes de vitesse de dégradation obtenues pour 20 produits pharmaceutiques selon le modèle pseudo premier ordre en présence de HCO_3^- , de H_2O_2 ou d'UV. Les valeurs plus élevées des constantes de vitesse de dégradation avec $\text{CO}_3^{\bullet-}$ sur les molécules sulfaméthoxazole, sulfaméthazine et le salbutamol (groupe II, histogrammes bleus) par rapport à celles du radical $\text{HO}^\bullet$ (histogrammes rouges) sont expliquées par la présence de groupes donneurs d'électrons sur ces molécules comme le montre le Tableau IV-11 ($-\text{NH}_2$, $>\text{NH}$, HO , noyaux aromatiques). Ces résultats vont dans le même sens que ceux présentés par Zhang *et al.*

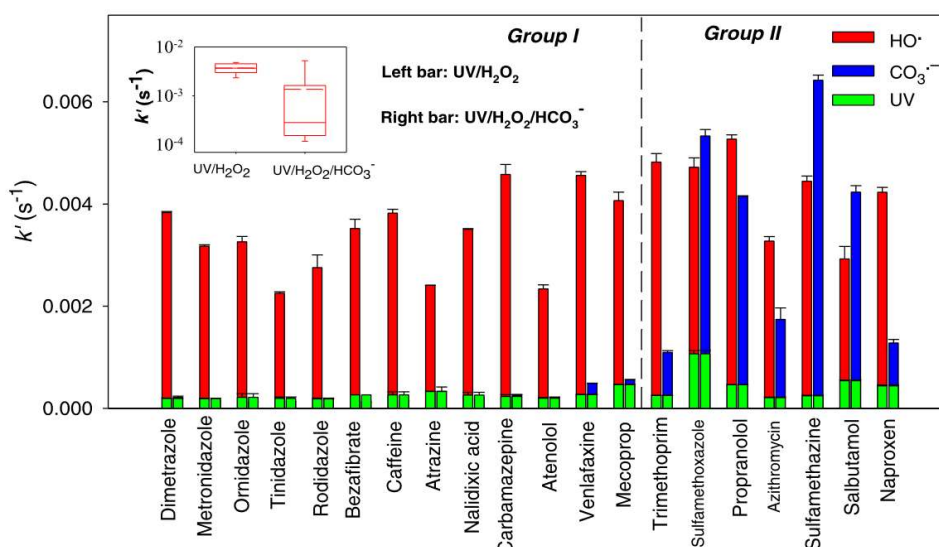
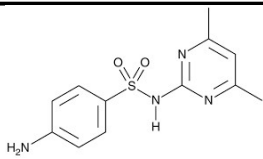
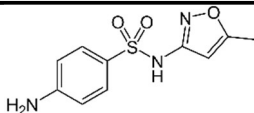
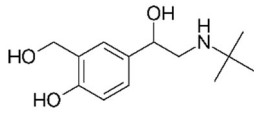


Figure IV-25 : Constantes de vitesse de 20 produits pharmaceutiques en présence de $\text{CO}_3^{\bullet-}$, $\text{HO}^\bullet$ et UV ($\text{pH} = 8,6$, $[\text{produit pharmaceutique}]_0 = 1 \mu\text{g/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 50 \mu\text{M}$, $[\text{HCO}_3^-]_0 = 50 \text{ mM}$) (Zhou *et al.*, 2020).

Tableau IV-11 : Structures chimiques du sulfaméthoxasole ,sulfaméthazine et le salbutamol.

Nom de la molécule	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Structure chimique
Sulfaméthazine	278	
Sulfaméthoxasole	253	
Salbutamol	239	

Les matrices neutres et alcalines, comme c'est le cas pour nos matrices d'eaux naturelles dopées, favorisent également la production de ces radicaux. Dans notre cas, le glyphosate et son métabolite AMPA possèdent des fonctions -OH et amine (>NH) qui sont donc très réactives avec les radicaux CO₃^{•-}.

Ainsi, pour résumer, les pH neutres des matrices naturelles, la présence de carbonates et le fait que le glyphosate et l'AMPA possèdent des groupes donneurs d'électrons favorisant la formation de CO₃^{•-} conduisent à une meilleure dégradation du glyphosate et l'AMPA.

❖ Rôle du matériau au sein du procédé de couplage

Au sein du couplage PNT/CA-Fe, le carbone activé est à priori utilisé comme pseudo-catalyseur et non comme un adsorbant. Il permet sous l'effet du plasma de générer des radicaux hydroxyles. Pour confirmer qu'avec le couplage, le matériau carboné n'agit pas comme adsorbant, des analyses ATG sont réalisées (Figure IV-26). Ces analyses permettent de vérifier l'éventuelle présence du glyphosate et/ou de l'AMPA au sein de la matrice poreuse du CA à la fin du traitement (240 minutes), Ces résultats sont comparés aux analyses ATG obtenues du L27 brut, du L27-Fe après adsorption de glyphosate et du L27-Fe après adsorption de l'AMPA et sans traitement plasma.

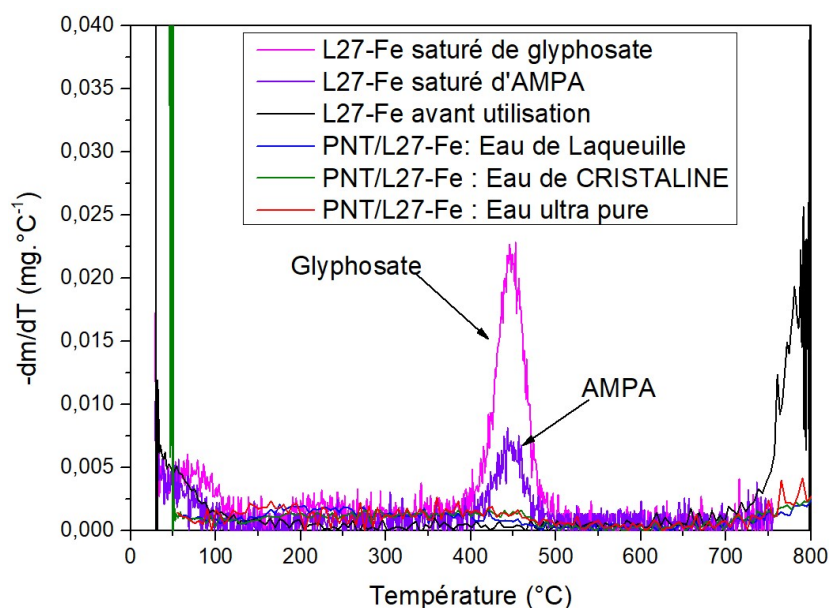


Figure IV-26 : Analyses thermogravimétriques du L27-Fe après 240 minutes de traitement du glyphosate et de l'AMPA dans les trois matrices bisolutées étudiées.

Les analyses ATG du L27-Fe après adsorption de glyphosate et de l'AMPA montrent que les deux composés se désorbent à une température d'environ 430°C. En revanche, les analyses du L27-Fe témoin (non mis en présence de polluant) et des matériaux qui ont participé au couplage PNT/L27-Fe pour le traitement des matrices naturelles bisolutées, montrent qu'il n'y a aucune désorption du glyphosate et de l'AMPA à 430°C (absence du pic). Ces résultats prouvent qu'à la fin du traitement le matériau adsorbant ne contient plus de polluant dans sa porosité et démontre que le couplage PNT/L27-Fe peut réellement dégrader les molécules au sein des matrices des CA. Le CA a bien un rôle de pseudo-catalyseur de radicaux hydroxyles et il ne joue pas le rôle d'adsorbant lorsqu'il est couplé au plasma non thermique comme dans le cas du couplage ozone/CA (T. Ferreira de Oliveira, 2011).

Conclusion sur le traitement dans les matrices naturelles

Cette étude sur la dégradation des solutions bisolutées de glyphosate et de l'AMPA montre que le procédé PNT/L27-Fe est plus efficace dans les matrices naturelles étudiées (eau de Laqueuille et eau Cristalline) que dans l'eau ultra pure. Elle montre également que même dans les matrices naturelles, le procédé PNT/L27-Fe est plus efficace que le procédé PNT seul. Les meilleurs résultats en termes de dégradation et de minéralisation sont obtenus lors de la dégradation du glyphosate et de l'AMPA par PNT/L27-Fe dans l'eau de Cristalline. L'efficacité du procédé dans ce type d'eau est liée à la présence des

bicarbonates et à une valeur de pH supérieur à 7 qui favorisent la formation des ions CO_3^{2-} qui sont des radicaux très réactifs avec les groupes donneurs d'électrons comme -OH, -NH, -NH₂ et les noyaux aromatiques (certaines de ces fonctions sont présentes sur les molécules de glyphosate et de l'AMPA). Malgré les pH plus élevés dans les matrices naturelles, au sein du procédé PNT/L27-Fe, la consommation en H₂O₂ (présence d'un plateau d'équilibre pour les conditions étudiées dans ce chapitre) montre que la réaction de Fenton semble toutefois bien avoir lieu. En effet, la concentration en peroxyde d'hydrogène diminue au cours du traitement avec celle des polluants et des autres composés organiques (mesurées avec le COT). Les résultats obtenus dans cette étude montrent que l'un des principaux objectifs de cette thèse est atteint (c'est-à-dire de complètement dégrader et de fortement minéraliser les herbicides et leurs sous-produits dans les matrices naturelles). Mais la présence du produit P₁ et son évolution montrent que dans ces eaux, des traces de produits de dégradation des herbicides sont toutefois présents. Ils pourraient être potentiellement nocifs/toxiques malgré une faible charge organique résiduelle (concentration en COT inférieure à l'erreur expérimentale). Pour compléter cette étude, l'identification des produits de dégradation et leur quantification est nécessaire. De même, il serait primordial de compléter ces résultats par une étude de la toxicité de l'eau après traitement.

IV.4- Traitement en discontinu du glyphosate et de l'AMPA dans une matrice naturelle

Une des voies d'amélioration de notre procédé est la réduction du temps de traitement avec une augmentation de la minéralisation. Pour cela, une des voies possibles est le traitement des matrices naturelles dopées par un procédé PNT/L27-Fe en plusieurs étages (mode discontinu) avec à chaque étage un nouveau CA-Fe « propre ». Afin de réaliser cette étude, une solution bisolutive glyphosate/AMPA (20 ppm/10 ppm) préparée dans l'eau de Cristaline a été traitée trois fois pendant une durée de 40 minutes dans le même réacteur en changeant à chaque fois le CA-Fe (ici le CA L27-Fe). La solution traitée par le premier traitement est filtrée puis réintroduite à nouveau dans le réacteur avec un carbone activé greffé de fer n'ayant pas été utilisé mais possédant les mêmes caractéristiques (même support, même fonctionnalisation, même masse). Cette opération est répétée deux fois. Après le troisième traitement, la solution séparée du CA est analysée par LC-MS et COT-mètre afin de déterminer les taux d'abattement et les taux de minéralisation des deux molécules (glyphosate et AMPA). Les résultats obtenus pour ce

traitement de 3 fois 40 minutes sont comparés à ceux obtenus pour un traitement en un étage d'une durée 120 minutes.

La Figure IV-27 présente a) les taux d'abattement du glyphosate, b) ceux de l'AMPA ainsi que c) les concentrations en carbone organique total lors d'un traitement d'une solution bisolutées de glyphosate /AMPA dans l'eau Cristalline en mode discontinu à trois étages (3x40 minutes) comparées au taux de dégradation et au taux de minéralisation pour un traitement avec un seul étage mais d'une durée de 120 minutes.

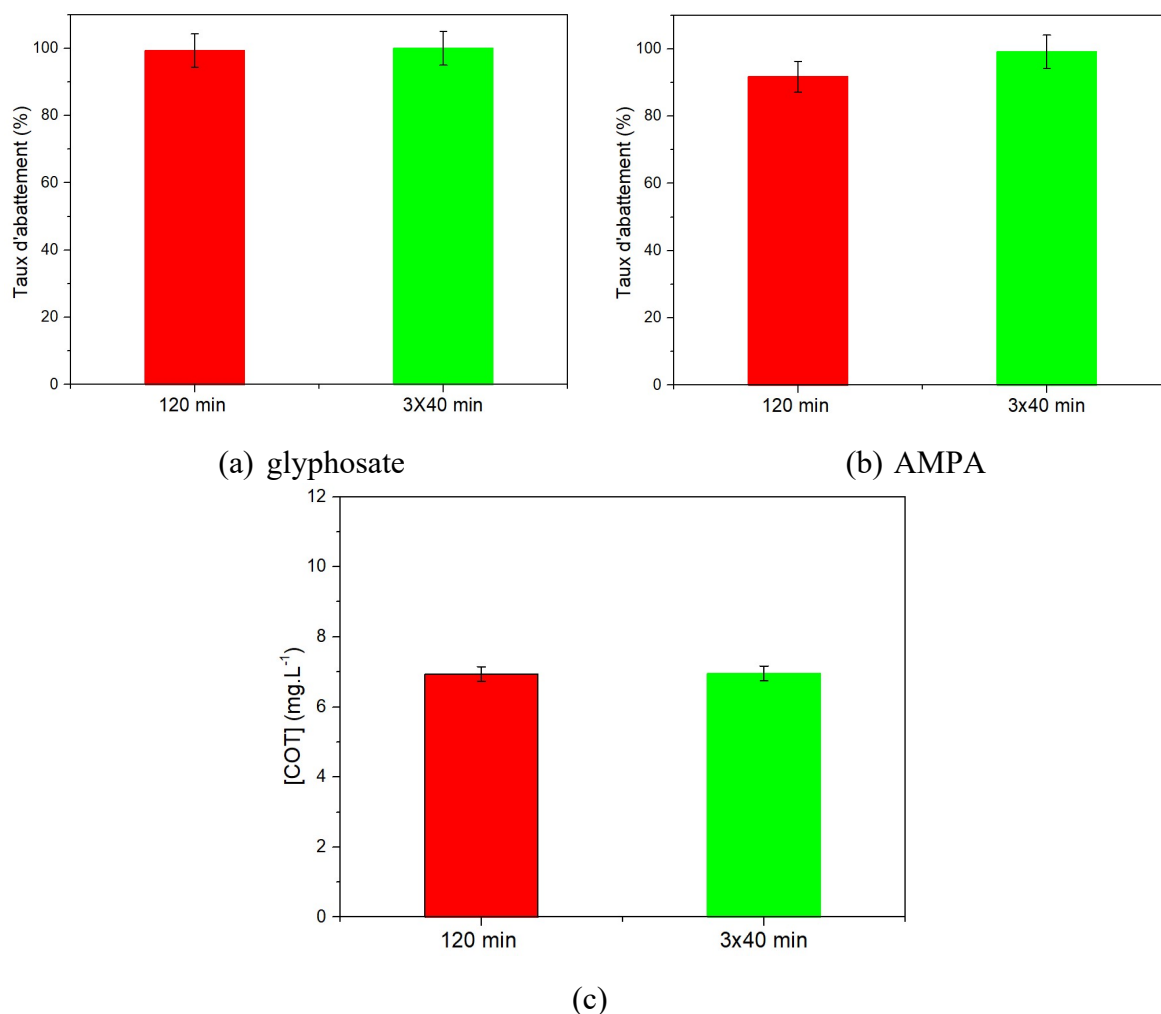


Figure IV-27 : Taux d'abattement a) du glyphosate, b) de l'AMPA et c) concentration en carbone organique total après un traitement PNT/L27-Fe d'une solution bisolutée glyphosate/AMPA en mode discontinu en 3 étages dans de l'eau de Cristalline ($[\text{glyphosate}]_0/[\text{AMPA}]_0 = 20/10 \text{ ppm}$, $[\text{COT}]_0 = 11 \text{ mg.L}^{-1}$, $P=1W$, $V= 40 \text{ mL}$, $m_{CA}/V= 0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 25 \text{ sccm}$).

D'après les résultats présentés, le glyphosate est complètement dégradé dans les deux types de traitement (3 étages, 3x40 minutes ou 1 étage de 120 minutes). Concernant

l'AMPA, le mode discontinu en 3 étages de 40 minutes permet d'améliorer le taux d'abattement avec une dégradation complète obtenue dans ce cas contre seulement une dégradation de 91 % pour le traitement de 120 minutes en un seul étage. En ce qui concerne la concentration en carbone organique total, un traitement continu de 120 minutes conduit à une diminution similaire du COT de 11 mg.L⁻¹ à 6,9 mg.L⁻¹ pour les deux traitements, ou à une réduction de 5,9 mg.L⁻¹ si l'on ôte le carbone relargué par le réacteur (1 mg.L⁻¹). Il n'y a donc pas de gain sur la minéralisation avec le procédé discontinu pour les durées de traitement testées. A noter que la valeur finale de COT correspond à la valeur contenue dans la matrice d'eau utilisée (eau Cristaline) avant mise en solution des polluants (glyphosate et AMPA). Comme précédemment, il n'a pas été possible au cours de ce travail d'atteindre une valeur de COT plus faible que celle présente dans l'eau Cristaline.

Les résultats sur la dégradation du mélange glyphosate/AMPA par le traitement discontinu en 3 étages montrent que ce traitement a permis d'améliorer la dégradation d'AMPA mais aucun gain n'est observé pour la dégradation du glyphosate et la minéralisation. Nous n'avons pas observé d'amélioration pour le glyphosate car cette molécule se dégrade déjà rapidement comme nous l'avons vu précédemment (100 % de dégradation dans l'eau de Cristaline au bout de 60 minutes).

Ces résultats sont différents de ceux obtenus lors de la dégradation du 2,4-D (50 ppm) dans le chapitre III en discontinu à trois étages. Ce traitement a permis d'augmenter le taux d'abattement de 87 % à 100 % accompagné d'une augmentation du taux de la minéralisation de 50 % à 83 % pour une durée de traitement totale de 120 minutes (3x40 min). Cette étude sur le 2,4-D a été réalisée dans de l'eau ultra pure ou la concentration de COT était nulle avant dopage. Il semble donc que l'efficacité du traitement en mode discontinu est donc dépendant de la nature des polluants mais également de la matrice d'eau.

IV.5- Etude de l'utilisation cyclique d'un même CA pour le traitement de 4 solutions bisolutées glyphosate/AMPA renouvelées

Dans les traitements mettant en jeu des catalyseurs ou des matériaux tels que ceux utilisés dans notre étude (CA-Fe), une des limites est l'empoisonnement des matériaux ou la limitation du nombre de traitements successifs qu'ils peuvent réaliser. Ainsi, l'étude présentée dans cette section consiste à tester la performance du L27-Fe couplé au PNT pour traiter 4 solutions bisolutées glyphosate /AMPA nouvelles. La réutilisation des CA

permet d'évaluer l'évolution de leurs performances en fonction de leurs utilisations. Les durées de traitement sont de 60 minutes pour chaque cycle et un ratio de CA tel que $m_{CA}/V = 0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$ est utilisé. Le mélange est préparé dans l'eau de Cristaline. Après chaque traitement de 60 minutes, le CA est séparé de la solution à l'aide d'un filtre à seringue puis réutilisé directement, sans manipulation particulière, pour le traitement d'une autre solution. À la fin de chaque traitement, la solution séparée du CA est analysée par LC-MS et COT-mètre.

La Figure IV-28 présente a) les taux d'abattement du glyphosate, b) les taux d'abattement de l'AMPA et c) les concentrations en COT pour chaque solution traitée (de 1 à 4) avec le même carbone activé (L27-Fe).

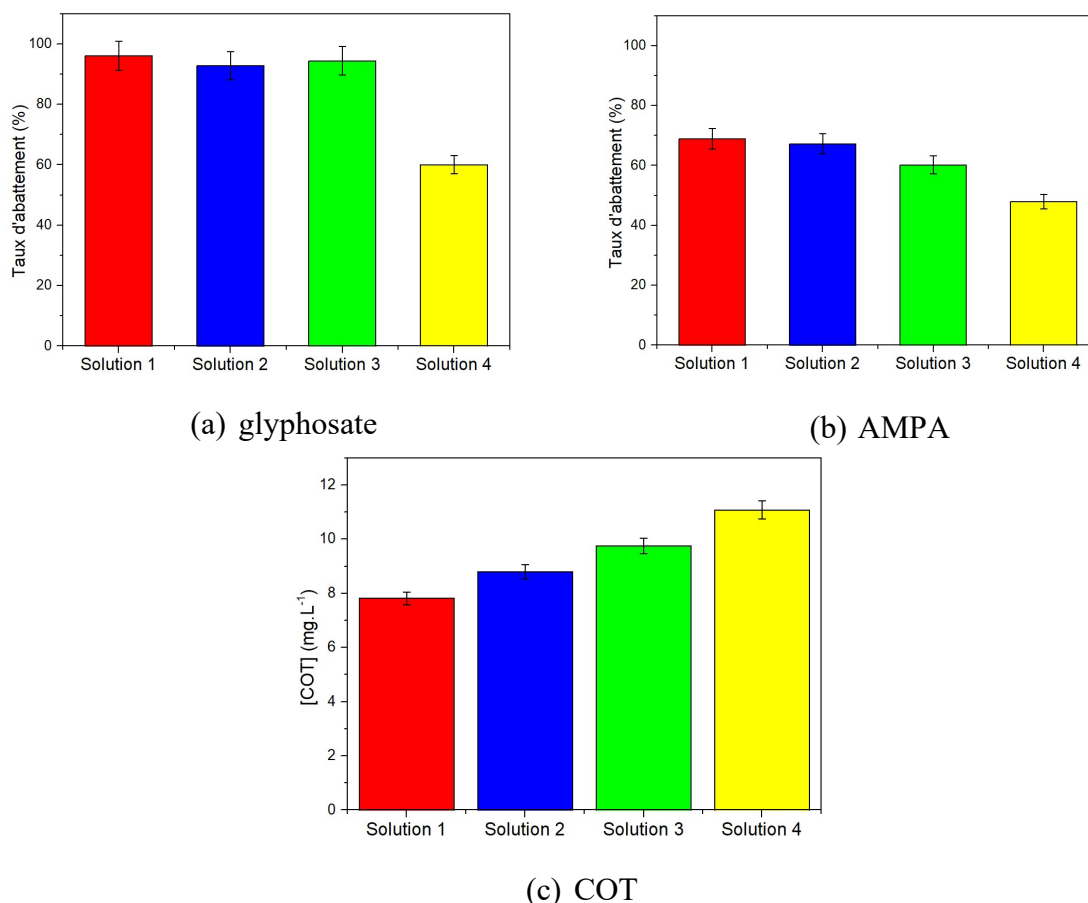


Figure IV-28 : Taux d'abattement a) du glyphosate, b) de l'AMPA et c) concentration en carbone organique total des quatre solutions bisolutées traitées par le même CA-Fe ($[\text{glyphosate}]_0/[\text{AMPA}]_0 = 20/10 \text{ ppm}$, $[\text{COT}]_0 = 11 \text{ mg.L}^{-1}$, $P=1W$, $V=40 \text{ mL}$, $m_{CA}/V = 0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$, $d_{\text{électrode-liquide}} = 5 \text{ mm}$, $Q_{\text{air}} = 25 \text{ sccm}$, $\text{Durée} = 60 \text{ min}$).

Les résultats montrent que le taux d'abattement du glyphosate reste identique pour les trois premiers traitements ($\approx 95 \%$) mais que le taux d'abattement diminue pour la

quatrième solution traitée (60 %). En ce qui concerne le taux d'abattement de l'AMPA, celui-ci diminue après chaque traitement, de 70 % au premier traitement à 47 % au quatrième traitement.

La réutilisation des CA pour les traitements entraîne une augmentation de la concentration en COT après chaque nouvelle utilisation du CA-Fe jusqu'à atteindre une concentration en COT identique à celle de la solution initiale après la quatrième solution traitée (11 mg.L⁻¹). Cette augmentation de la concentration en COT indique une forte dégradation du taux de minéralisation à chaque réutilisation des CA dans le couplage.

La diminution de l'efficacité du procédé PNT/L27-Fe après chaque nouvelle utilisation peut s'expliquer par le fait qu'à chaque filtration (prélèvement) à la fin des traitements une quantité de CA est piégée dans les filtres à seringue. Les filtres ont été cassés afin de récupérer le maximum de CA mais la perte de masse de matériau apparaît inévitable. Après les deux premiers traitements, la perte de CA semble importante pour réaliser par la suite les traitements 3 et 4. Malgré ce point critique au niveau de la précision expérimentale, il peut tout de même être indiqué qu'après chaque traitement, le CA perd de son efficacité catalytique dans le procédé.

Conclusion du chapitre IV

L'objectif de ce chapitre était d'étudier la dégradation du glyphosate et de son principal métabolite l'AMPA par le procédé PNT/L27-Fe développé dans le chapitre 3, dans des solutions monosolutées et bisolutées dans de l'eau ultra pure et dans des matrices d'eau naturelles (eau Laqueuille et eau Cristaline).

Avant d'étudier le couplage PNT/L27-Fe, les performances des CA L27 non-greffé et L27-Fe ont été étudiées dans le procédé d'adsorption en mode statique dans de l'eau ultra pure. Il ressort de cette étude que les L27 greffés avec du fer (L27-Fe) adsorbe plus le glyphosate et l'AMPA que le L27 brut. Il a été montré que l'augmentation de la capacité d'adsorption du L27 après greffage du fer est due à la diminution des répulsions entre les solutés et le CA grâce à l'effet magnétique du fer.

Après l'étude de l'adsorption seule du polluant, l'étude sur le glyphosate traité par PNT/L27-Fe a permis de démontrer, comme pour le 2,4-D, que le procédé permet d'améliorer sa dégradation et la minéralisation par rapport à un traitement par plasma non thermique seul. L'étude du ratio m_{CA}/V a montré que les meilleures performances étaient

dépendantes de ce paramètre mais qu'elles étaient différentes en fonction des polluants à traiter. Ainsi, le traitement de glyphosate présente les meilleurs résultats avec un ratio de $0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$ contre un ratio de $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$ pour le 2,4-D dans le chapitre III. Le procédé couplé a permis d'améliorer la dégradation du glyphosate de plus 22 %, d'augmenter le taux de minéralisation de 50 % (après 240 minutes de traitement) et d'avoir un rendement énergétique de 45 % (à 50 % de dégradation) par rapport au procédé plasma non thermique seul.

Plusieurs conditions opératoires ont été testées afin d'évaluer leurs effets sur l'efficacité du procédé. Parmi les paramètres étudiés, il a été montré l'effet de la concentration initiale (50 ppm ou 15 ppm) et la puissance électrique appliquée (0,6 W ou 1,0 W). Ainsi, il a été démontré que la concentration initiale de polluant et la puissance appliquée peuvent influencer l'efficacité du procédé. Les concentrations faibles conduisent à une diminution du rendement énergétique due à une faible quantité de polluant dégradé. Certes la dégradation en % était similaire (97 % pour la solution de 50 ppm et 98 % pour la solution de 15 ppm après 240 minutes de traitement) pour les deux concentrations mais en termes de masse de polluant éliminé, le traitement d'une solution de 50 ppm est plus rentable que celle à 15 ppm. La minéralisation montre qu'en pourcentage, le COT initiale est éliminé de 89 % et 69 % pour la solution de 15 ppm et de 50 ppm, respectivement, mais en termes de charge organique, le procédé PNT/L27-Fe a dégradé plus du COT dans la solution la plus concentrée ($7,6 \text{ mg.L}^{-1}$ de COT dégradé pour la solution de 50 ppm contre $2,6 \text{ mg.L}^{-1}$ pour la solution de 15 ppm). Concernant la puissance appliquée, les puissances plus faibles sont plus rentables énergétiquement mais elles ne permettent pas de produire suffisamment d'espèces oxydantes pour bien minéraliser les polluants et leurs produits de dégradation. La puissance de 1,0 W est donc la puissance qui a permis d'avoir les meilleures dégradation et minéralisation mais avec un rendement énergétique plus faible.

Une étude spécifique a été faite sur le métabolite du glyphosate, AMPA, avant de traiter ces deux polluants dans une même solution. Les résultats de cette étude ont montré que l'AMPA est difficile à dégrader et à minéraliser par PNT seul et PNT/L27-Fe par rapport au glyphosate. La difficulté pour dégrader l'AMPA est due à sa structure chimique qui lui confère moins de sites susceptibles d'être attaqués par les espèces oxydantes. L'étude de la dégradation des solutions bisolutées (mélange glyphosate et AMPA) ont montré que la présence de l'AMPA n'influence pas la dégradation du glyphosate, mais que, en revanche, la dégradation de l'AMPA est nettement améliorée. L'amélioration de

cette dégradation d'AMPA est due à la multiplicité des espèces en présence du glyphosate traduisant une augmentation de la conductivité et ainsi une meilleure réactivité.

L'étude de la dégradation des solutions bisolutées glyphosate/AMPA dans les matrices naturelles par le procédé PNT/L27-Fe a montré que les taux d'abattement et de minéralisation du glyphosate et de l'AMPA sont nettement augmentés par rapport aux traitements réalisés dans l'eau ultra pure. Une dégradation complète de l'AMPA est même atteinte après 180 minutes dans les deux matrices naturelles étudiées alors que dans l'eau ultra pure seulement 87 % ont été dégradés après 240 minutes. Une minéralisation quasi-complète (présence du sous-produit P_1 résiduel) est obtenue dans les matrices naturelles (eau Laqueuille et Cristaline) contre 84 % dans l'eau ultra pure. Cette amélioration peut être expliquée par la présence des ions carbonates qui ont réagi avec le radical HO° pour former un radical ($CO_3^{\circ-}$) très réactif avec les groupes $-NH$ et $-OH$ des molécules. En outre, les pH neutres et basiques des eaux naturelles favorisent la formation de ces radicaux $CO_3^{\circ-}$. Afin de comprendre le rôle joué par le CA dans le procédé couplé PNT/CA, des analyses ATG des CA après leurs utilisations dans le couplage ont été réalisées. Les résultats ont montré que les CA ne contiennent plus de polluant dans leurs matrices poreuses après traitement couplé. Il est donc montré que le CA joue un rôle de pseudo-catalyseur dans le couplage PNT/L27-Fe et non celui d'un adsorbant.

Des voies d'optimisation du procédé ont été testées. Entre autres, la mise en place du procédé PNT/L27-Fe en mode discontinu en 3 étages a permis d'améliorer légèrement la dégradation de l'AMPA dans des solutions bisolutées, tout en réduisant le temps de traitement.

Des limites ont cependant été observées dans le couplage, parmi lesquelles, la réutilisation des CA pour le traitement de différentes solutions. Il a été montré que le CA perd de ses performances de pseudo-catalyseur au fur à mesure de son utilisation dans le couplage, également due aux pertes en masse de CA entre chaque traitement.

Il est noté ici, qu'une étude prospective a été réalisée sur le couplage PNT avec un CA greffée de manganèse préparée avec le même protocole que le L27-Fe (voir Annexes chapitre IV). Les résultats de cette étude montrent que le couplage PNT/L27-Mn peut dégrader également le glyphosate et l'AMPA. Après 120 minutes de traitement, 92 % et 61 % de dégradation de glyphosate et de l'AMPA sont obtenues, respectivement. Certes ces résultats sont inférieurs à ceux obtenus lors du couplage PNT/L27-Fe (100 % et 83 % de dégradation pour le glyphosate et AMPA, respectivement) pour la même durée et dans

les mêmes conditions mais le procédé PNT/L27-Mn présente des résultats intéressants pour un procédé qui n'a pas été optimisé.

En conclusion le procédé PNT /CA-Fe s'est avéré très performant en termes de dégradation, de minéralisation et de rendement énergétique dans les conditions étudiées pour dégrader le glyphosate et l'AMPA dans différentes matrices d'eau.

Références bibliographiques du chapitre IV

- Barrett, K. A., & McBride, M. B. (2005). Oxidative Degradation of Glyphosate and Aminomethylphosphonate by Manganese Oxide. *Environmental Science & Technology*, 39(23), 9223-9228. <https://doi.org/10.1021/es051342d>
- Chen, Q., Zheng, J., Yang, Q., Dang, Z., & Zhang, L. (2019). Insights into the Glyphosate Adsorption Behavior and Mechanism by a MnFe_2O_4 @Cellulose-Activated Carbon Magnetic Hybrid. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(17), 15478-15488. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b22386>
- Echavia, G. R. M., Matzusawa, F., & Negishi, N. (2009). Photocatalytic degradation of organophosphate and phosphonoglycine pesticides using TiO_2 immobilized on silica gel. *Chemosphere*, 76(5), 595-600.
- Edelahi, M. C. (2004). *Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées* [Phdthesis, Université de Marne la Vallée]. <https://theses.hal.science/tel-00008352>
- Ferreira de Oliveira Penalver, T. (2011). *Etude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone/charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse* [These de doctorat, Orléans]. <http://www.theses.fr/2011ORLE2029>
- Fouodjouo, M., Laminsi, S., Kamgang, G. Y., Mengue, M. T., & Debacher, N. A. (2015). Non-thermal plasma induced total mineralization of glyphosate in water in the presence of iron II ions. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 26, 411-419.
- Jinzhang, G., Aixiang, W., Yan, F., Jianlin, W., Dongping, M., Xiao, G., Yan, L., & Wu, Y. (2008). Analysis of Energetic Species Caused by Contact Glow Discharge Electrolysis in Aqueous Solution. *Plasma Science and Technology*, 10(1), 30. <https://doi.org/10.1088/1009-0630/10/1/07>
- Ndjeri, M., Pensel, A., Peulon, S., Haldys, V., Desmazières, B., & Chaussé, A. (2013). Degradation of glyphosate and AMPA (amino methylphosphonic acid) solutions by thin films of birnessite electrodeposited: A new design of material for remediation processes? *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 435, 154-169. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.01.022>
- Neta, P., Huie, R. E., & Ross, A. B. (1988). Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17(3), 1027-1284.
- Piel, S., Grandcoin, A., & Baurès, E. (2019). L'acide aminométhylphosphonique (AMPA) dans les eaux naturelles et les filières de traitement : Origines, comportement et devenir. *Techniques Sciences Méthodes*, 4, 45-58.
- Rubí-Juárez, H., Cotillas, S., Sáez, C., Cañizares, P., Barrera-Díaz, C., & Rodrigo, M. A. (2016). Removal of herbicide glyphosate by conductive-diamond electrochemical oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 188, 305-312. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.02.006>

- Sato, M., Ohgiyama, T., & Clements, J. S. (1996). Formation of chemical species and their effects on microorganisms using a pulsed high-voltage discharge in water. *IEEE Transactions on Industry applications*, 32(1), 106-112.
- Sen, K., & Mondal, N. K. (2022). Glyphosate adsorptive behaviour using magnetic activated carbon : Kinetics, isotherms, and DFT study. *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-02193-3>
- Singh, S., Kumar, V., Gill, J. P. K., Datta, S., Singh, S., Dhaka, V., Kapoor, D., Wani, A. B., Dhanjal, D. S., & Kumar, M. (2020). Herbicide glyphosate : Toxicity and microbial degradation. *International journal of environmental research and public health*, 17(20), 7519.
- Yu, P., Li, X., Zhang, X., Zhou, H., Xu, Y., Sun, Y., & Zheng, H. (2021). Insights into the glyphosate removal efficiency by using magnetic powder activated carbon composite. *Separation and Purification Technology*, 254, 117662. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117662>
- Zhang, G., He, X., Nadagouda, M. N., E. O'Shea, K., & Dionysiou, D. D. (2015b). The effect of basic pH and carbonate ion on the mechanism of photocatalytic destruction of cylindrospermopsin. *Water Research*, 73, 353-361. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.01.011>
- Zhou, Y., Chen, C., Guo, K., Wu, Z., Wang, L., Hua, Z., & Fang, J. (2020). Kinetics and pathways of the degradation of PPCPs by carbonate radicals in advanced oxidation processes. *Water Research*, 185, 116231. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116231>
- Zocher, K., Gros, P., Werneburg, M., Brüser, V., Kolb, J. F., & Leinweber, P. (2021). Degradation of glyphosate in water by the application of surface corona discharges. *Water Science and Technology*, 84(5), 1293-1301. <https://doi.org/10.2166/wst.2021.320>

Annexes du chapitre IV : Effet d'un CA greffé de manganèse (L27-Mn) sur l'efficacité du procédé couplé PNT/CA

Comme cela a été montré dans les chapitres III et IV, le couplage PNT avec du L27 greffé avec du fer a permis d'améliorer la dégradation du glyphosate et son principal métabolite l'AMPA. La dégradation oxydative du glyphosate et de l'AMPA par le manganèse a déjà été étudiée dans la littérature (Barrett & McBride, 2005). Les résultats de cette étude ont montré que le manganèse peut dégrader le glyphosate et l'AMPA à une température de 50°C. Nous avons donc couplé le PNT à des CA (L27) greffés avec du manganèse afin de comparer l'efficacité de ce couplage avec PNT/L27-Fe utilisé précédemment. Nous avons donc introduit 30 mg du L27-Mn avec 40 mL de la solution à traiter dans le réacteur PNT. La Figure Annexes IV-1 présente une comparaison des taux d'abattelements du glyphosate, de l'AMPA et des concentrations en COT pour les solutions traitées par les couplages PNT/L27-Mn (30 mg) et PNT/L27-Fe (30 mg) pour des mélanges glyphosate/AMPA dans une matrice d'eau naturelle (l'eau de Laqueuille).

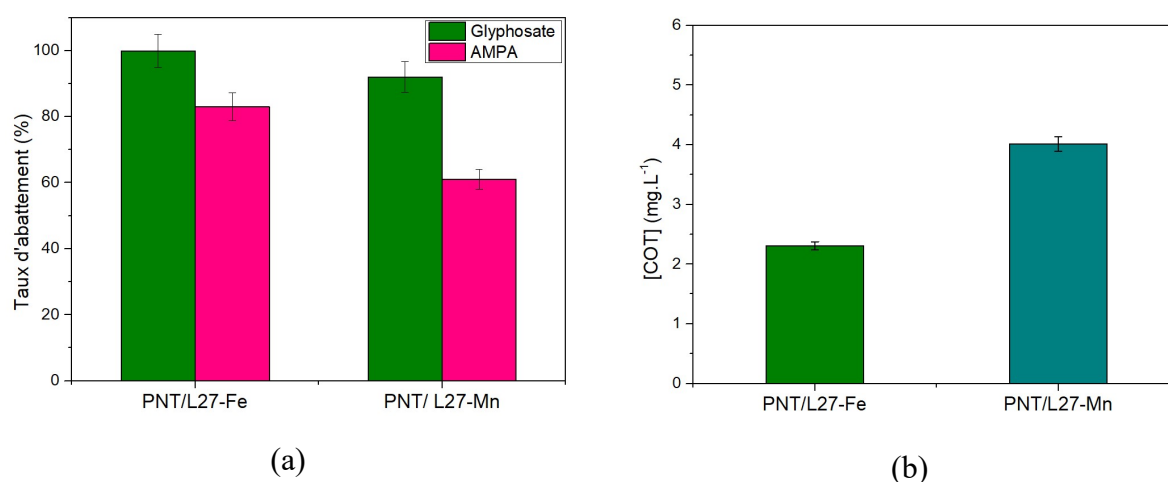


Figure Annexes IV-1 : Comparaison du a) taux d'abattement et b) du COT des traitements du glyphosate et AMPA par couplage plasma/L27-Fe et plasma/L27-Mn dans l'eau de Laqueuille pour une durée de 120 minutes ($[glyphosate]_0/[AMPA]_0 = 20/10$ ppm, $[COT]_0 = 11$ mg.L⁻¹, $P=1W$, $V=40$ mL, $m_{CA}/V=0,75$ mg.mL⁻¹, $d_{\text{électrode-liquide}}=5$ mm, $Q_{\text{air}}=25$ sccm, durée = 120 min).

Nous observons que pour le couplage PNT/L27-Mn les taux d'abattement du glyphosate sont légèrement inférieurs à ceux obtenus avec le PNT/L27-Fe pour un traitement de 120 minutes. Le glyphosate est dégradé complètement avec le procédé

PNT/L27-Fe au bout de 120 minutes alors que le procédé PNT/L27-Mn a permis d'obtenir un taux abattement de 92 % du glyphosate. En revanche avec le PNT/L27-Mn, le taux d'abattement de l'AMPA est plus faible qu'avec le PNT/L27-Fe. L'AMPA est dégradé à 83 % avec PNT/L27-Fe et à 61 % avec un traitement PNT/L27-Mn.

La concentration en carbone organique total diminue de façon plus conséquente lors du traitement du mélange glyphosate/AMPA par PNT/L27-Fe que lors du procédé PNT/L27-Mn. La concentration en COT a diminué de 5,4 mg.L⁻¹ à 2,3 mg.L⁻¹ lors du traitement du mélange glyphosate/AMPA par PNT/L27-Fe soit 57 % de minéralisation alors qu'avec le procédé PNT/L27-Mn la concentration en COT a diminué de 5,4 mg.L⁻¹ à 4 mg.L⁻¹ soit une minéralisation de seulement 26 %.

En complément à cette étude, un couplage PNT / (L27-Fe + L27-Mn) a été effectué (Figure Annexes IV-2). Les CA (L27-Fe et L27-Mn) sont mélangés avec une proportion 50/50 (comprendre que les masses de chacun sont divisées par deux pour avoir une masse totale comparable au CA à greffage unique, soit 15 mg et 15 mg) et ce mélange est couplé avec le PNT pour la dégradation d'une solution de glyphosate/AMPA préparée dans l'eau de CRISTALINE.

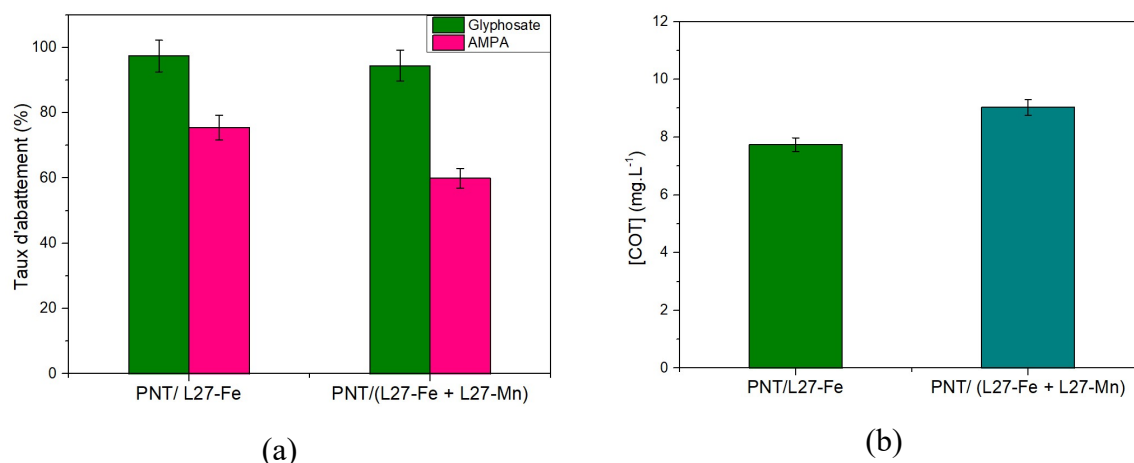


Figure Annexes IV-2: a) Taux d'abattement du glyphosate et AMPA et b) carbone organique total lors du traitement du glyphosate et AMPA par couplage PNT/L27-Fe et PNT/(L27-Mn+L27-Fe) dans l'eau de CRISTALINE ([glyphosate]₀/[AMPA]₀= 20/10 ppm, [COT]₀= 11 mg.L⁻¹, P=1W, V= 40 mL, m_{CA}/V= 0,75 mg.mL⁻¹, d_{électrode-liquide} = 5 mm, Q_{air} = 25 sccm, durée = 60 min).

D'après les résultats (Figure Annexes IV-2), une meilleure efficacité du traitement est obtenue avec un couplage L27-Fe seul. Ceci peut être dû à la diminution de la quantité fer (de 30 mg à 15 mg) dans le mélange L27-Fe/L27-Mn alors qu'une meilleure

dégradation du glyphosate et AMPA est observée avec le couplage PNT/L27-Fe qu'avec un couplage PNT/L27-Mn.

Malgré le fait que le procédé PNT/L27-Mn n'est pas optimisé, cette étude montre des résultats encourageants. En effet, ils montrent qu'il est également possible d'améliorer la dégradation du glyphosate et de l'AMPA par ce procédé si on le compare au procédé PNT seul. Pour optimiser le procédé couplant PNT/CA-Mn, il est nécessaire de réaliser une étude complète en testant plusieurs CA différents. Il faut également étudier l'effet du ratio m_{CA}/V ainsi que les paramètres électriques liés au PNT, notamment la puissance appliquée.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Conclusion générale

L'optimisation d'un couplage de procédé d'oxydation avancée pour le traitement de l'eau nécessite la compréhension la plus fine possible des mécanismes se déroulant dans chacun des procédés couplés et la caractérisation la plus approfondie de l'interface solide/liquide. Dans le cas du couplage plasmas non thermiques/carbone activé imprégné de fer, quelle que soit la molécule à éliminer ou le mélange à traiter, il est primordial d'adapter et d'optimiser la configuration du réacteur plasma ainsi que les paramètres physico-chimiques de l'ensemble. En effet, le plasma doit agir, c'est à dire, avoir une activité telle que la réactivité chimique engendrée entraîne une modification des molécules cibles. Mais cette action doit être à moindre coût énergétique et sans modification des états de la matière. Pour le matériau, au sein de ce type de procédé, le carbone activé ne doit pas jouer le rôle d'adsorbant mais doit être actif dans la génération de radicaux hydroxyles au contact du plasma. Ainsi, un carbone activé qui peut être très efficace dans le procédé d'adsorption peut s'avérer moins efficace au sein du couplage PNT/CA. Cette particularité avait été notamment mise en avant lors des travaux de l'ICMN sur le procédé d'oxydation avancée ozone/CA. Ainsi, il faut adapter le carbone activé en termes de porosité et de chimie de surface pour un procédé et une molécule donnés. Peu d'articles traitent dans la littérature du procédé plasmas non thermiques / CA imprégné de fer en prenant en compte le taux d'abattement de la molécule, le taux de minéralisation, le rendement énergétique, l'effet du traitement sur les caractéristiques et la durée de vie des matériaux carbonés imprégnés de fer. En outre, toutes ces études présentent des réacteurs plasma de configurations différentes, des conditions opératoires très différentes, des systèmes à traiter différents ce qui engendre inévitablement des changements dans les mécanismes de dégradation et dans les objectifs à atteindre.

Ainsi, dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes particulièrement intéressés à développer un procédé de couplage plasmas non thermiques (PNT) avec des carbones activés (CA) imprégnés avec du fer pour le traitement de deux herbicides (le 2,4-D et le glyphosate) et le principal métabolite du glyphosate (AMPA) dans de l'eau synthétique et des eaux naturelles. Ce travail a nécessité l'association de compétences pluridisciplinaires dans les procédés d'oxydation avancée et plus particulièrement dans le domaine du plasma, dans la fonctionnalisation et la caractérisation des carbones activés et le procédé d'adsorption dans le domaine de la science des matériaux mais également dans le domaine analytique pour le suivi des solutions traitées. Dans ce contexte, la démarche a consisté à réaliser une étude bibliographique sur les procédés plasmas utilisés dans le traitement de l'eau en essayant de focaliser sur les paramètres clés de ce type de montage (forme et

Conclusion générale

amplitude de la haute tension appliquée, paramètres physiques-géométriques de l'interaction plasma/liquide), sur les carbones activés et le procédé d'adsorption et sur les techniques analytiques sur les trois molécules étudiées.

Dans le troisième chapitre de ce manuscrit, nous avons étudié l'adsorption du 2,4-D (facilement analysable) sur cinq carbones activés commerciaux (L27, AS5000, AM80, S35-S5, BCC) fournis par l'entreprise JACOBI Carbons localisée à Vierzon en France. Ces matériaux ont été préalablement caractérisés pour déterminer leurs propriétés texturales, leurs groupements chimiques de surface et leur composition chimique dans le but d'avoir une meilleure compréhension de leur affinité vis-à-vis de la molécule à adsorber. La caractérisation des propriétés poreuses à partir des isothermes d'azote à 77 K a permis de montrer que nous avons cinq CA bien différents avec deux CA (L27 et AS5000) présentant des domaines microporeux et mésoporeux développés et trois CA (AM80, S35-S5 et BCC) à la porosité uniquement microporeuse. Les analyses XPS ont permis de montrer que les CA L27 et AS5000 ne contenaient pas de métaux, contrairement aux CA BCC, AM80 et S35-S5 qui possédaient du cuivre et de l'argent, respectivement. L'étude préliminaire, comparant les capacités d'adsorption des cinq carbones activés, a permis de montrer l'importance des propriétés texturales des matériaux adsorbants, notamment la nécessité d'avoir un système microporeux développé avec des mésopores permettant l'accès aux pores les plus étroits pour l'adsorption de la molécule 2,4-D. Les 3 CA les plus efficaces en termes d'adsorption sont l'AS5000, le S35-S5 et le L27. Afin d'optimiser cette capacité d'adsorption, les deux CA ne contenant pas de métaux, L27 et AS5000, ont été imprégnés avec du fer afin de créer des interactions entre le fer et la molécule. En outre, cette fonctionnalisation avec le fer a été réalisée dans le but, par la suite, d'intégrer ces matériaux au sein du procédé plasma non thermique afin de générer de manière plus importante des radicaux hydroxyles. De cette fonctionnalisation, il résulte qu'après le greffage la surface totale du L27 a ainsi diminué de 8,6 %, son volume microporeux spécifique de 27,8 %, et sa surface externe spécifique de 16,9 %. Il est important de noter qu'après le traitement thermique, la valeur de la largeur moyenne de micropores a diminué de 31,4 % ce qui fait augmenter la surface microporeuse malgré une diminution du volume microporeux. Les deux types de porosité (micro- et mésoporosité) du L27 sont impactées après le greffage du fer. Quant au matériau AS5000, il subit une légère diminution (2,8 %) de sa surface totale spécifique, de son volume microporeux spécifique (4,5 %) et de sa surface microporeuse (8 %) après greffage mais la porosité de l'AS5000 est moins impactée par le greffage que celle du CA L27. L'étude de l'adsorption

Conclusion générale

de la 2,4-D a été réalisée sur ces deux CA greffés avec du fer et nous a permis de montrer que le greffage de fer sur le L27 permet d'augmenter la capacité d'adsorption du L27 de 23,5 % contrairement au AS5000 dont la capacité d'adsorption diminue de 5,7 %. L'augmentation de la capacité d'adsorption du L27 greffé avec du fer est due à une adsorption dans la porosité couplée avec des interactions entre le fer et la molécule à adsorber ce qui compense la perte de porosité due au greffage. La compensation des interactions Fe/molécule 2,4-D sont moins importantes dans le cas de l'AS5000.

Dans la dernière partie du chapitre 3, le 2,4-D a été traité par plasma non thermique seul et par le couplage PNT/CA. Les résultats de la dégradation du 2,4-D par PNT seul ont montré que ce procédé permettait de dégrader la molécule de 2,4-D mais qu'il ne permettait pas une dégradation des sous-produits pour atteindre une minéralisation complète. Afin d'améliorer le taux d'abattement du 2,4-D et la minéralisation, le PNT a été couplé aux CA bruts et greffés avec du fer. Cette étude a permis de mettre en évidence que le couplage PNT/CA présente un effet synergique quel que soit le CA étudié (les cinq carbones activés L27, AS5000, AM80, S35-S5, BCC avec en plus les deux CA L27-Fe et AS5000-Fe). L'ensemble de ces expériences a permis de mettre en évidence l'importance des propriétés texturales et chimiques que doit posséder le CA au sein du couplage. Ainsi, il a été montré que le L27-Fe est le CA le plus performant en termes de dégradation et de minéralisation au sein du couplage. Son efficacité est liée au fait que sa surface développée permet d'avoir plus de fer à sa surface et il présente plus de groupements oxygénés de surface que les autres CA ce qui permet de générer plus de radicaux hydroxyles avec lorsqu'il est en contact avec le plasma. Ainsi, pour un couplage PNT/CA performant, le CA doit avoir un domaine mésoporeux important et des groupements oxygénés de surface. Cette étude a également permis d'évaluer les quantités de CA nécessaires par rapport au volume de solutions de 2,4-D à traiter. Pour permettre une meilleure efficacité de traitement en termes de taux d'abattement et minéralisation, il a été montré que le ratio m_{CA}/V a une valeur optimale. Dans les conditions opératoires étudiées et dans la configuration de notre réacteur, ce ratio m_{CA}/V optimum est de $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$. Nous avons pu également démontrer que le couplage PNT/L27-Fe ne conduit pas à une adsorption des composés organiques par le CA et que la réduction de la concentration en carbone organique total est bien attribuée à une minéralisation. En outre, ce travail a permis de mettre en évidence un résultat important : le fer présent à la surface du CA permet par le biais de la réaction de Fenton (par la production d'une quantité de H_2O_2 produite par le

Conclusion générale

couplage) de rendre disponible des radicaux HO° et de permettre une réactivité de ces radicaux en solution avec les molécules organiques polluantes.

Les résultats obtenus par traitement du 2,4-D par PNT/CA ont donc permis de montrer les effets synergiques du couplage PNT/CA et de mettre en évidence que la présence du CA améliore considérablement l'efficacité du PNT en termes de taux d'abattement et de minéralisation du 2,4-D en éliminant complètement le 2,4-D et en minéralisant plus de 65 % du composé initial au bout de 120 minutes.

Ces résultats importants ont permis d'orienter plus rapidement l'étude sur la dégradation du glyphosate et de son métabolite AMPA par le couplage PNT/L27-Fe dans le chapitre 4.

Ainsi, dans le dernier chapitre de ce manuscrit, nous nous sommes également intéressés à traiter des solutions monosolutées et bisolutées de glyphosate et d'AMPA dans de l'eau ultra pure et dans des matrices d'eau naturelles (eau Laqueuille et eau Cristaline). Dans le même état d'esprit que le chapitre 3, avant d'étudier le couplage PNT/L27-Fe, les performances d'adsorption des CA L27 non-greffé et L27-Fe ont été étudiées dans le procédé d'adsorption en mode statique dans de l'eau ultra pure. Il ressort de cette étude que le L27 greffé avec du fer (L27-Fe) adsorbe plus le glyphosate et l'AMPA que le L27 brut. Il a été montré que l'augmentation de la capacité d'adsorption du L27 après greffage du fer est due à la diminution des répulsions entre les solutés et le CA grâce à l'effet magnétique du fer.

Après l'étude de l'adsorption seule du polluant, l'étude sur le glyphosate traité par PNT/L27-Fe a permis de démontrer, comme pour le 2,4-D, que le procédé permet d'améliorer sa dégradation et la minéralisation par rapport à un traitement par plasma non thermique seul. Plusieurs conditions opératoires ont été testées afin d'évaluer leurs effets sur l'efficacité du procédé. Parmi les paramètres étudiés, il a été montré l'effet de la concentration initiale (50 ppm ou 15 ppm) et la puissance électrique appliquée (0,6 W ou 1,0 W). Ainsi, il a été prouvé que la concentration initiale de polluant et la puissance appliquée peuvent impacter l'efficacité du procédé. A titre d'exemple, concernant la puissance appliquée, les puissances plus faibles sont plus rentables énergétiquement mais elles ne permettent pas de produire suffisamment d'espèces oxydantes pour bien minéraliser les polluants et leurs produits de dégradation. La puissance de 1,0 W est donc la puissance qui a permis d'avoir les meilleures dégradation et minéralisation mais avec

Conclusion générale

un rendement énergétique plus faible. Une étude spécifique a été faite sur le métabolite du glyphosate, AMPA, avant de traiter ces deux polluants dans une même solution. Ces résultats importants ont montré que l'AMPA est difficile à dégrader et à minéraliser par PNT seul et PNT/L27-Fe par rapport au glyphosate. La difficulté pour dégrader l'AMPA est due à sa structure chimique qui lui confère moins de sites susceptibles d'être attaqués par les espèces oxydantes. Cela a permis de mettre en évidence que pour le traitement de solutions bisolutées glyphosate/AMPA dans les matrices naturelles, le procédé PNT/L27-Fe permet d'augmenter nettement les taux d'abattement et de minéralisation du glyphosate et de l'AMPA par rapport aux traitements réalisés dans l'eau ultra pure. Une dégradation complète de l'AMPA est même atteinte après 180 minutes dans les deux matrices naturelles étudiées alors que dans l'eau ultra pure seulement 87 % ont été dégradés après 240 minutes.

L'ensemble des résultats résumé dans ce manuscrit montre qu'il est possible de dégrader et de minéraliser des herbicides et leur métabolite par couplage d'un procédé plasmas non thermiques avec un carbone activé imprégné de fer dans des eaux synthétiques et des eaux naturelles. Ces résultats peuvent également concerner de nombreuses autres molécules organiques toxiques et de nombreux autres effluents notamment les rejets pharmaceutiques, de l'agroalimentaire et d'autres activités industrielles. Quant aux perspectives envisagées pour compléter cette étude, elles sont de plusieurs ordres.

Dans le cadre de la fonctionnalisation des carbones activés par des métaux, cette méthode pourrait être optimisée de sorte à pouvoir contrôler l'homogénéité du greffage du métal à la surface du matériau tout en essayant de maîtriser le pourcentage de masse greffée de métal et en maintenant les propriétés poreuses nécessaires au CA afin de maintenir son rôle de générateur de radicaux hydroxyles tel que cela a été décrit dans ce manuscrit.

Dans le cadre de la partie analytique, après le traitement d'une solution par le couplage PNT/CA-Fe, il serait important de suivre l'état de surface du matériau en vérifiant qu'il n'y ait pas eu de transfert du métal du matériau vers la solution. Des analyses de type ICP (Inductively Coupled Plasma) pourraient par exemple mesurer la concentration en métal dans la solution en fin de traitement. En outre, une étude sur la toxicité de la solution traitée devrait être menée de sorte à complètement valider la minéralisation obtenue. Des

Conclusion générale

essais biologiques servant à déterminer la toxicité des solutions à l'aide d'une bactérie luminescente de type *Vibrio Fischeri* pourraient être également testés.

Enfin, il serait important d'élargir l'utilisation de ce couplage PNT/CA-Fe en régime continu en adaptant le réacteur utilisé dans ce travail de sorte à pouvoir traiter des volumes plus importants et pourquoi pas extrapoler ce type de procédé à l'échelle pilote voire industrielle.

Étude d'un procédé d'oxydation avancée couplé plasma non thermique/carbone activé fonctionnalisé pour le traitement d'herbicides dans l'eau

Les herbicides figurent parmi les contaminants les plus courants et les plus dangereux trouvés dans les milieux aquatiques. Ces polluants peuvent avoir des effets cancérogènes et mutagènes sur l'homme. Ils présentent également des dangers potentiels pour l'environnement. Il est donc nécessaire de développer des procédés de traitement innovants. Parmi ceux-ci, les Plasmas Non Thermiques (PNT) peuvent être utilisés efficacement. Les PNT sont capables de générer des espèces oxydantes (HO° , O_3 , O° , H_2O_2 , etc.), avec des potentiels d'oxydation élevés, et qui peuvent réagir avec les molécules dans l'eau. Toutefois, ces traitements ne sont pas toujours suffisants. Une des solutions étudiée est le couplage du plasma avec les carbones activés (CA). Ce travail présente l'étude du traitement d'herbicides cibles (l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique et le glyphosate) et le principal métabolite du glyphosate l'acide aminométhylphosphonique AMPA par plasma non thermique (PNT) couplé à des CA.

Dans un premier temps, l'étude a porté sur le traitement du 2,4-D afin de mettre en œuvre les procédés sur un polluant déjà étudié avec d'autres procédés de traitement. Les résultats obtenus ont montré un fort effet synergique du couplage PNT/CA. Le meilleur couplage a été obtenu en associant le PNT au CA L27-Fe en permettant une dégradation complète et une minéralisation élevée de 65 % pour une solution de 2,4-D (avec une concentration de 50 ppm) pour une durée de traitement de 120 minutes. Lors des traitements par PNT seul, pour la même durée de traitement le taux de dégradation était de 79 % sans aucune minéralisation. Les différentes analyses effectuées ont permis de confirmer que la dégradation et la minéralisation observées étaient réellement liées à un effet catalytique des CA et non à de l'adsorption. Après validation des effets synergiques du procédé couplé, le travail de thèse s'est poursuivi par l'étude du couplage PNT/CA-Fe pour le traitement du glyphosate et de l'AMPA afin d'évaluer la capacité du procédé pour être généralisé au traitement d'autres herbicides dans des matrices naturelles plus complexes. Il a ainsi été obtenu une dégradation complète après 120 minutes de traitement pour le glyphosate et 180 minutes de traitement pour l'AMPA et une minéralisation complète de la solution traitée après 240 minutes pour le traitement d'un mélange glyphosate/AMPA (20 ppm/10 ppm).

Mots clés : procédés d'oxydation avancée, herbicides, plasmas, carbones activés

Study of an Advanced Oxidation Process coupled non-thermal plasma / functionalized activated carbon for the treatment of herbicides in water

Herbicides are among the most common and dangerous contaminants found in aquatic environments. These pollutants can have carcinogenic and mutagenic effects on humans. They also pose potential dangers to the environment. It is therefore necessary to develop innovative treatment processes. Among these, Non-Thermal Plasmas (NTP) can be used effectively. NTP are capable to generate oxidizing species (HO° , O_3 , O° , H_2O_2 , etc.), with high oxidation potentials, which can react with organic molecules in water. However, these treatments are not always sufficient. One of the solutions being studied is to couple plasma with activated carbons (AC). This work presents the study of targeted herbicide treatment (2,4-dichlorophenoxyacetic acid and glyphosate) and the main glyphosate metabolite aminomethylphosphonic acid (AMPA) by non-thermal plasma (NTP) coupled with AC.

Initially, the study focused on the treatment of 2,4-D in order to implement the processes on a pollutant that has already been studied with other treatment processes. The obtained results show a strong synergistic effect of the NTP/AC coupling. The best coupling was obtained by associating NTP with Fe-L27 AC, allowing a complete degradation and a high mineralization of 65% for a 2,4-D solution (with a concentration of 50 ppm) for a treatment time of 120 minutes. During alone NTP treatments, for the same treatment time, the degradation rate was 79% with no mineralization. The various analyses carried out confirmed that the observed degradation and mineralization were actually linked to a catalytic effect of the AC and not due to adsorption. After validating of the synergistic effects of the coupled process, the thesis work continued by studying the NTP/Fe-AC coupling for the treatment of glyphosate and AMPA to assess the process's ability to be generalized to treat other herbicides in natural matrices. Complete degradation was achieved after 120 minutes of treatment for glyphosate and 180 minutes of treatment for AMPA and a complete mineralization of the treated solution after 240 minutes for the treatment of a glyphosate/AMPA mixture (20 ppm/10 ppm).

Keywords: advanced oxidation processes, herbicides, plasmas, activated carbon