



Proposition de sujet de Thèse

Titre de la thèse :

Etude des interactions plasma-liquide pour l'activation de solution aqueuse par plasma non thermique : application du procédé à la dégradation de résidus de pesticides.

Direction: Stéphane PELLERIN [30%]
Contact tel : 02 48 27 27 42
Courriel : stephane.pellerin@univ-orleans.fr

Co-Encadrants: Maxime WARTEL [40%] Sylvain ISENI [30%]
Contact tel : 02 48 27 27 40 02 38 49 45 31
Courriel : maxime.wartel@univ-orleans.fr sylvain.iseni@univ-orleans.fr

Laboratoires d'accueil: GREMI, UMR 7344 - Université d'Orléans/CNRS
(Lieu de travail principal : Site de Bourges)

Démarrage: Octobre 2022

Domaine : Sciences pour l'ingénieur : Physico-chimie des plasmas, Diagnostic, Traitement de l'eau

Ref. ADUM : *à venir*

Mots clés :

Plasma non thermique, Procédé d'oxydation avancée, traitement d'effluents liquides, eau activée par plasma, chimie analytique, spectroscopie, intrant phytosanitaire, physique des décharges.

1. Contexte et problématique :

Face une augmentation constante des demandes en eau douce au niveau mondial associée à une disponibilité d'eau potable de plus en plus contrainte de par la surexploitation, la pollution et le changement climatique, l'amélioration de la gestion des eaux usées s'impose comme un enjeu majeur de développement durable comme le souligne la conclusion du rapport mondial des nations unies de 2017 sur la mise en valeur des ressources en eau (<https://www.un-ilibrary.org/content/books/9789214030157>). Celui-ci montre que la gestion améliorée des eaux usées implique 4 actions de recherche et de développement :

- La réduction de la pollution à la source.
- **L'élimination efficace des contaminants des flux d'eaux usées.**
- La réutilisation des eaux récupérées.
- La valorisation de sous-produits créés.

L'amélioration de la gestion des eaux usées à l'échelle mondiale est donc une préoccupation de premier ordre mise en avant dans le programme de développement durable à l'horizon 2030 de l'Objectif de Développement Durable (ODD) n°6 portant sur l'eau et l'assainissement, et plus particulièrement la cible 6.3 portant sur la réduction de 50% de la proportion d'eaux usées non traitées, et l'augmentation sensible du recyclage et de la réutilisation sans danger de l'eau à l'échelle mondiale (<https://www.agenda-2030.fr/>).

La pollution de l'eau provient majoritairement des activités anthropiques émettant des micropolluants susceptibles de polluer les ressources naturelles notamment les eaux de surface continentales et littorales, les eaux souterraines et de fait les eaux destinées à la consommation. Selon les estimations de 2012, plus 800 000 décès à travers le monde ont été causés par une eau consommée contaminée, des installations de lavage de mains inadéquates ou des services d'assainissement inappropriés (<https://www.actu-environnement.com/media/pdf/news-28664-rapport-onu-eaux->

[usees.pdf](#)). Les micro-polluants constituent une vaste famille de substances chimiques indésirables liées en grande partie aux activités humaines (procédés industriels, agriculture ou encore activités quotidiennes) et qui même à faibles concentrations peuvent engendrer des effets néfastes sur l'environnement et la santé. A l'heure actuelle, plus de 110 000 substances ont été recensées par la réglementation européenne, qu'elles soient d'origines organiques ou minérales, biodégradables ou non (plastifiants, détergents, métaux, hydrocarbures, pesticides, cosmétiques ou encore les médicaments), et sont pour une partie d'entre-elles classées comme substance CMR (Cancérogènes, Mutagènes et toxiques pour la Reproduction). Le traitement curatif de ses micro-polluants dans les eaux usées reste encore à l'heure actuelle problématique et engendre des coûts de retraitement élevés de par la diversité de ses substances. De ce fait, celles-ci sont souvent disséminées dans les milieux aquatiques et se retrouvent *in fine* jusque dans les eaux de consommation.

Il existe un large éventail de méthodes de traitement des eaux usées, classées en deux catégories principales : les procédés de traitement biologique (digestion anaérobie, bioréacteurs, étang de stabilisation,...) et les procédés de traitement physico-chimique (P.R. Gogate, A.B. Pandit / *Advances in Environmental Research*, 8, 2004, 501–551) parmi lesquels figurent les Procédés d'Oxydation Avancée (POA). Ceux-ci regroupent l'ensemble des procédés d'oxydation impliquant l'utilisation du radical hydroxyle (cf. figure 1) comme principal agent oxydant de composé organiques et inorganiques de par son fort potentiel standard d'oxydation ($E^\circ \text{HO}^\bullet/\text{H}_2\text{O} = 2,81 \text{ V/ENH}$). Une des voies en développement de ses POA est le traitement par voie plasma non thermique car l'utilisation d'une phase plasma couple simultanément plusieurs effets par rapport aux procédés plus conventionnels (oxydo-réduction, ozonation, traitement UV ou encore catalytique), celle-ci étant de nature un milieu très énergétique, source notamment de rayonnement (UV-visible), de champs électriques intenses, de chaleur (IR) et d'espèces fortement réactives de type ioniques et radicalaires (Reactive Oxygen Species : ROS, Reactive Nitrogen Species : RNS par exemple).

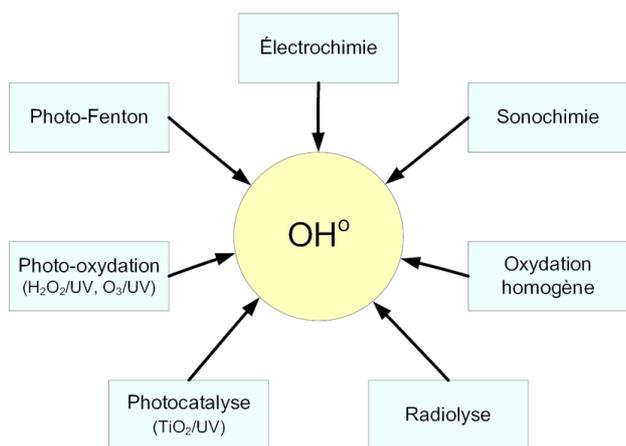


Figure 1 : Différents procédés d'oxydation avancée (POA)

(Érudit Revues : *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science* Volume 22, numéro 4, 2009, p. 461-573).

Les réacteurs plasmas ont déjà démontré leurs potentiels élevés pour générer des espèces oxydantes (O , OH , O_3 ...), et leur applicabilité pour le traitement des polluants gazeux et liquides ainsi que dans les traitements de surface fait l'objet d'études de plus en plus poussées. Bien que l'utilisation des plasmas comme POA fait l'objet d'un nombre toujours plus croissant de publications sur ses effets, la maîtrise de ce type de ce procédé reste pour le moins versatile, selon le type d'application visée ou encore selon les conditions expérimentales. En effet, il ne subsiste en comparaison que relativement peu de publications traitant plus particulièrement de l'analyse fine de l'interaction plasma/matière dans ces procédés et la compréhension des phénomènes reste un enjeu d'actualité pour la maîtrise de ces procédés.

2. Description du projet de thèse :

Dans ce cadre où le laboratoire GREMI procède à des activités de recherche de plus en plus avancées sur cette thématique, le sujet de thèse proposé porte plus particulièrement sur le procédé de production d'eau activée par plasma (Plasma Activated Water : PAW), procédé consistant à exposer un milieu aqueux à une phase plasma afin de lui conférer par mécanismes d'échange à l'interface plasma/liquide des propriétés chimiques spécifiques (formation d'espèces acides azotées, de peroxyde d'hydrogène,...) selon des mécanismes d'interactions plasma/eau dont le mécanisme général est présenté sur la figure 2.

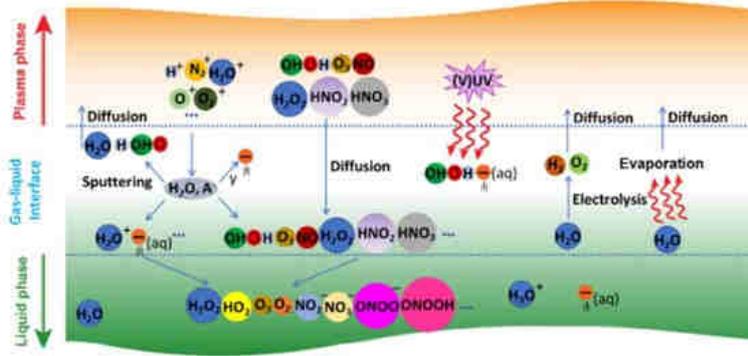


Figure 2 : Mécanisme général de la production d'eau activée par plasma

(Zhou et al, J. Phys. D: Appl. Phys. 53, 2020, 303001).

Bien que le mécanisme général soit relativement bien connu, il existe encore à l'heure actuelle des zones d'ombre à éclaircir afin d'avoir une compréhension fine des mécanismes élémentaires réactionnels mis en jeu. L'objectif est donc d'obtenir des avancées sur la compréhension des mécanismes régissant l'activation de l'eau et de mieux cerner les mécanismes réactionnels prépondérants sur la dégradation de micropolluants selon les conditions expérimentales. Il s'agira dans ce travail de thèse de réaliser une analyse comparative de l'interaction plasma/liquide sur différents types de réacteur plasma (décharge d'arc glissant, jet plasma et DBD) à pression atmosphérique par une analyse couplée de la phase plasma / phase aqueuse afin de mieux déterminer les mécanismes élémentaires (voies réactionnels) prépondérants dans le phénomène d'activation de l'eau. Le déroulement prévu de ce sujet de thèse est donc le suivant :

- La première phase consistera à réaliser une analyse comparative des performances en terme d'activation des différents réacteurs utilisant une alimentation électrique commune par une analyse chimique globale (pH, conductivité, température) et détaillée (production d'espèce réactive par spectrophotométrie/colorimétrie UV visible et/ou GC/MS) afin de cibler le type de réacteur et les conditions expérimentales optimales permettant de générer les meilleurs rendements en termes d'activation par rapport aux coûts énergétiques (mol d'espèces activées / kWh). L'objectif de cette première phase sera de disposer d'un réacteur plasma efficace notamment en termes de production d'espèces réactives telles le peroxyde d'hydrogène ou encore d'acides/bases dérivée de l'azote.
- La seconde phase consistera en l'étude plus poussée des performances de ce réacteur par une analyse chimique de la phase liquide couplée simultanément à une caractérisation fine et spatio-temporelle de la phase plasma. Il s'agira ici d'implémenter et d'appliquer des méthodes de diagnostic par spectroscopie optique d'émission (OES) et spectroscopie d'absorption simple et multi-passage afin d'accéder à une mesure de températures et de densités d'espèces réactives clés (OH, H, O, O₃, NO, ...). L'objectif de cette seconde phase est donc d'accéder à des avancées sur les mécanismes d'interactions plasma/liquide par analyses croisées entre les paramètres de la phase liquide et celle de la phase plasma. En d'autres termes, il s'agit d'avoir une bonne maîtrise des caractéristiques de l'eau activée selon les paramètres plasma utilisés afin de disposer d'une bonne maîtrise du procédé à des fins applicatives.
- La troisième et dernière phase de ce projet sera d'appliquer ce procédé, dont les mécanismes seront mieux maîtrisés, à la dégradation d'un voire plusieurs polluants organiques persistants présents dans les eaux usées et dont les méthodes de traitement conventionnelles demeurent problématiques. Il n'est pas défini de polluant spécifique à ce stade de la procédure de demande de thèse, mais cela concernera de manière générale la dégradation d'intrants phytosanitaires de type herbicide/pesticide et de leurs produits de dégradation car accessibles à la mesure chimique par GC/MS. L'objectif est donc de tester ici les capacités de traitement du réacteur plasma à la dégradation d'une molécule organique d'intérêt afin de mettre en évidence les mécanismes prépondérants de dégradation.

Selon l'avancement du programme de thèse et l'obtention de financement européen, il est en parallèle envisagé de faire un travail prospectif sur la valorisation énergétique du procédé de dégradation de polluants organiques. En effet, certaines études récentes (F. Ustolin, & al., Loss of integrity of hydrogen technologies: A critical review, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 45, Issue 43, pp. 23809-23840, ISSN 0360-3199, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.021>) montrent que cette technologie de dégradation de produits chimiques permet également lors de la reformation de composés organiques aqueux de produire de l'hydrogène avec une plus grande efficacité que les technologie usuelles (électrolyse, pyrolyse) en termes de rendement énergétique (gH₂/kWh). Dans ce cadre, et dans le but d'une analyse prospective tout en profitant de l'expérience acquise, une étude préliminaire pourra être menée sur la capacité des réacteurs mis en œuvre pour la génération d'hydrogène.

3. Profil :

Compétences techniques : Le ou la candidat(e) diplômé(e) d'un Master II ou d'un diplôme d'ingénieur devra justifier de solides connaissances/compétences dans plusieurs des thématiques suivantes :

- Chimie physique,
- Chimie des solutions,
- Physico-chimie des plasmas,
- Chimie analytique.
- Expérience antérieure d'activités de travaux expérimentaux.

Des compétences/expériences en imagerie, en spectroscopie ou en diagnostic électrique seraient fortement appréciées.

Compétences générales :

- Niveau de français : basique (\geq B1)
- Niveau d'anglais : avancée (\geq B2)
- Bonne capacité de développement d'activités expérimentales notamment dans le domaine des interactions plasma/liquide.
- Niveau de communication écrite et orale professionnelle.
- Méthodes de travail rigoureuses et créativité.

4. Informations sur les laboratoires d'accueil :

Le GREMI est une Unité Mixte de Recherche de l'Université d'Orléans et du CNRS. Le site principal du laboratoire est situé sur le campus orléanais, mais il dispose d'une 'antenne' sur le site de Bourges.

Les recherches, à très fort caractère expérimental, concernent les procédés plasmas et laser ainsi que leurs applications dans des domaines très variés : énergétique, matériaux, micro-électronique, nanotechnologies, métrologie, sources de rayonnement, biomédical, propulsion, transports et environnement.

Les études à vocation technologique sont privilégiées mais les aspects fondamentaux de la recherche sont très présents et généralement abordés en liaison avec les applications.

Site WEB du laboratoire : <http://www.univ-orleans.fr/gremi/>

Le Doctorant sera en poste sur le site de Bourges du GREMI, sur le Campus Turly (site de l'IUT18) du site universitaire de Bourges, mais pourra être amené à se déplacer sur Orléans pour des campagnes d'expérimentation.

5. Informations :

Financement : Bourse de thèse institutionnelle

Prise de fonction : 03/10/2022

Mention particulière : L'environnement de travail au GREMI s'effectue dans le cadre d'une Zone à Régime Restrictif (ZRR) où l'accès au laboratoire est réglementé et soumis à autorisation. Prévoir un délai moyen de deux mois entre l'acceptation du doctorant par l'équipe de recherche et l'autorisation de travailler au laboratoire.

6. Candidature :

Contacts :

Impérativement : contact préalable par mail avant le 3 avril 2022

Envoyer CV, Lettre de motivation, Programme du master suivi et thème du stage de fin d'étude, éventuellement ajouter lettre de recommandation, à :

< Candidature-Bgs@univ-orleans.fr >

Dépôt de candidature sur ADUM, au plus tard le 26 avril 2022 à midi

Après la phase de préselection sur dossier, le choix du candidat se fera après audition par l'ED EMSTU d'Orléans (prévue le 10 ou 11 mai 2022), et sous réserve d'accord de la procédure ZRR ;