

Université de Montréal

Dégradation en milieu liquide de polystyrène solide par décharges électriques dans l'air en  
contact avec l'eau

*Par*

ZAMO Aurélie

Université de Montréal, Faculté des Arts et des Sciences

Département de physique

Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade de Maîtrise

en Physique, option Plasma – Cheminement international

Août 2023

© ZAMO, 2023

Université de Montréal

Université de Montréal

Unité académique : Faculté des Arts et des Sciences, Département de Physique

---

*Ce mémoire intitulé*

Dégradation en milieu liquide de polystyrène solide par décharges électriques dans l'air en contact avec l'eau

*Présenté par*

**Aurélié ZAMO**

*A été évalué par un jury composé des personnes suivantes*

**Joëlle MARGOT**

Présidente-rapporteur

**Ahmad HAMDAN**

Directeur de recherche

**Catherine ROND**

Codirectrice

**Flavien VALENSI**

Membre du jury

## Résumé

Les plasmas de décharges électriques qui entrent en contact avec des liquides ont suscité beaucoup d'attention depuis une cinquantaine d'années. En effet, les décharges avec des liquides se caractérisent par une réactivité chimique importante. Afin d'optimiser cette réactivité, de nombreuses études ont été effectuées en fonction de différents paramètres, tels que la configuration géométrique d'électrode, la composition du gaz, l'alimentation électrique (polarité, amplitude et fréquence), etc. Les travaux de recherche sur le traitement de l'eau par plasma et les applications environnementales ont débuté il y a plusieurs années. Plus récemment, la pollution par le plastique dans l'environnement marin et terrestre a créé un nouveau domaine d'applications des plasmas, en particulier ceux qui sont couplés avec un milieu liquide.

Dans ce mémoire de maîtrise, les décharges en milieu liquide sont appliquées à la dégradation de polystyrène (PS) solide dans l'eau. Le point de départ de cette étude a été la réalisation d'un montage pointe - pointe : l'électrode de masse est immergée dans de l'eau déionisée et l'électrode de haute tension se trouve au-dessus de la phase liquide. Le PS se situe à l'interface air/eau. Une étude paramétrique est effectuée afin d'établir les paramètres optimaux pour la dégradation, en particulier la fréquence de répétition des décharges pour des valeurs entre 2 et 10 kHz. Pour ce faire, l'étude des caractéristiques électriques ainsi qu'optiques de chaque décharge permet de suivre ses propriétés au cours du traitement et de les coupler à la perte de masse de PS. À partir de ces données, il est possible de mettre en évidence un changement de régime de décharge à haute fréquence (10 kHz) : transition d'un streamer à un spark. De ce fait, il a été possible d'établir le rôle potentiel de chaque régime (streamer à spark) dans la dégradation du PS. Cette étude a permis de déterminer les mécanismes de dégradation du polystyrène. Ainsi, nous avons trouvé qu'à 10 kHz, la dégradation du PS était maximisée avec une réduction de la masse de 83%, tandis qu'elle est de 50% à 5 kHz après traitement par un nombre de décharges équivalent. La caractérisation par FTIR du PS a montré que sa composition chimique ne change pas pendant la dégradation. Cependant, l'analyse de l'eau par résonance magnétique nucléaire

a permis d'identifier la présence d'une faible quantité d'éthylbenzène comme sous-produit de dégradation.

Les résultats présentés dans ce mémoire représentent une contribution à la compréhension de la dégradation de plastique par décharges électriques en milieu liquide.

**Mots-clés :** Plasma en contact avec l'eau, Espèces réactives, Microplastiques, Polystyrène, Dégradation.

## Abstract

Electric discharge plasmas that come into contact with liquids have attracted a great deal of attention over the last fifty years. Indeed, discharges with liquids are characterized by significant chemical reactivity. In order to optimize this reactivity, numerous studies have been carried out in relation to various parameters, such as electrode geometry, gas composition, power supply (polarity, amplitude and frequency), and so on. Research into plasma water treatment and environmental applications began several years ago. More recently, plastic pollution in the marine and terrestrial environment has created a new field of applications for plasmas, particularly those coupled with a liquid.

In this master's thesis, liquid discharges are applied to the degradation of solid polystyrene (PS) in water. The starting point for this study was the realization of a tip-to-tip set-up. The ground electrode is immersed in deionized water, and the high-voltage electrode is above the liquid phase. The PS is located at the air/water interface. A parametric study is carried out to establish the optimum parameters for degradation, in particular the discharge repetition frequency for values between 2 and 10 kHz. The study of the electrical and optical characteristics of each discharge makes it possible to monitor its properties during processing, and to couple them to the mass loss of the PS. From these data, it is possible to highlight a change in discharge regime at high frequency (10 kHz): transition from streamer to spark. As a result, it was possible to establish the potential role of each regime (streamer to spark) in PS degradation. This study enabled us to determine the degradation mechanisms of polystyrene. We found that PS degradation was maximized at 10 kHz, with a mass reduction of 83%, while it was 50% at 5 kHz after treatment with an equivalent number of discharges. FTIR characterization of the PS showed that its chemical composition did not change during degradation. However, nuclear magnetic resonance analysis of the water identified the presence of a small amount of ethylbenzene as a degradation by-product.

The results presented in this thesis represent a contribution to the understanding of plastic degradation by electrical discharges in liquid systems.

**Keywords:** Plasma in a liquid, Plasma on the surface of a liquid, Reactive species, Microplastics, Degradation.

# Table des matières

Résumé .....	3
Abstract.....	5
Table des matières.....	7
Liste des tableaux .....	9
Liste des figures .....	10
Liste des sigles et abréviations.....	12
Remerciements.....	14
Introduction générale .....	15
Chapitre 1 – Procédés de dégradation appliqués à des composants polluants en milieu liquide	18
I. Procédés d’oxydation par plasma .....	18
1. Décharge directe en phase aqueuse.....	19
2. Décharge multiphasique .....	21
3. Décharge dans un gaz en contact avec un liquide .....	22
4. Exemples d’applications plasma-liquide pour la dégradation des polluants .....	24
4.1. Dégradation du Chrome (VI) par décharge électrique dans l’eau.....	24
4.2. Dégradation du bleu de méthylène par un jet plasma micro – onde en contact avec l’eau	26
II. Productions d’espèces réactives.....	29
1. Interactions chimiques aux interfaces plasma-liquide.....	30
2. Mécanismes réactionnels des RONS.....	31
2.1. Peroxyde d’hydrogène .....	31
2.2. Ozone .....	32

2.3.	Nitrates et nitrites .....	33
2.4.	Radicaux hydroxyles.....	34
3.	Paramètres influents.....	35
3.1.	Mode de propagation de la décharge .....	35
3.2.	Gaz vecteur initiant la décharge .....	37
3.3.	Environnement de propagation .....	39
III.	Dégradation du polystyrène par plasma.....	41
1.	Propriétés physico-chimiques du polystyrène .....	42
2.	Produit de dégradation du polystyrène [63].....	44
2.1.	Réactions d'oxydation.....	44
2.2.	Sous-produits de dégradation.....	45
3.	Dégradation de microplastiques par décharges à barrière diélectrique .....	48
Chapitre 2 – Application de décharges électriques immergées dans l'eau pour la dégradation de microplastiques de polystyrène.....		
		52
I.	Montage expérimental .....	52
II.	Caractérisation électrique de la décharge .....	53
III.	Étude chimique .....	56
IV.	Dégradation du polystyrène .....	57
Chapitre 3 – Dégradation de Polystyrène (PS) dans l'eau par décharge électrique nanoseconde dans l'air en contact avec l'eau et le PS.....		
		60
Conclusion générale.....		90
Références bibliographiques .....		92



## Liste des tableaux

<b>Tableau 1.</b> – Énergie de dissociation de liaisons carbonées [63].....	46
<b>Tableau 2.</b> – Comparaison des mesures chimiques pour deux configurations : immergée et dans l'air en contact avec l'eau (temps traitement : 30 min). .....	56
<b>Tableau 3.</b> – Mesures de concentration en $[H_2O_2]$ et $[NO_2^-]$ pour une tension appliquée de 9 kV et 30 min de traitement.....	58

## Liste des figures

<b>Figure 1.</b> – Réacteurs à plasma immergé, a) Configuration pointe - pointe, b) Configuration pointe - plan et c) Configuration multi pointes - plan [24] .....	20
<b>Figure 2.</b> – Interfaces formées lors de la formation d'un plasma immergé en milieu liquide [29]	21
<b>Figure 3.</b> – Réacteurs à plasma en présence d'un système de bulles, a) Configuration ascendante des bulles avec plaques métalliques – plan, b) Configuration ascendante des bulles avec aiguille – plan et c) Configuration descendante des bulles plan – plaques métalliques [24]	22
<b>Figure 4.</b> – Réacteurs à plasma en milieu gazeux, a) Pointe au – dessus de la phase liquide, b) Multi – pointes au – dessus de la phase liquide et c) Jet plasma au – dessus de la phase liquide [24]	23
<b>Figure 5.</b> – Évolution temporelle de la concentration en Chrome (VI) pour différentes longueurs d'électrodes (0, 100 et 400 $\mu\text{m}$ ) et diamètres a) 100 $\mu\text{m}$ et b) 200 $\mu\text{m}$ [38] .....	25
<b>Figure 6.</b> – Évolution temporelle de la concentration en Chrome (VI) pour différentes distances inter – électrodes [38]. .....	25
<b>Figure 7.</b> – Évolution temporelle de l'acidité, conductivité de l'eau et de la concentration en bleu de méthylène pour différents débits d'argon injecté avec une distance inter électrode (d) de 5 cm [35].	27
<b>Figure 8.</b> – Évolution temporelle de la concentration en bleu de méthylène pour différents pourcentages de $\text{N}_2$ injecté pour un débit de 1 L/min et une distance inter-électrode (d) de 5 cm [35]	28
<b>Figure 9.</b> – Évolution temporelle de l'acidité, la conductivité et la concentration en bleu de méthylène pour diverses puissances injectées dans le cas d'argon injecté dans la solution [35].	29
<b>Figure 10.</b> – Espèces chimiques formées lors d'une interaction plasma-liquide [40]. .....	30
<b>Figure 11.</b> – Concentration en espèces réactives pour un traitement plasma au-dessus de la phase liquide (décharge spark et luminescente) [39] .....	36

<b>Figure 12.</b> – Densités de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> générées dans l'eau déionisée dans les plasmas d'Ar et d'air [55]	38
<b>Figure 13.</b> – Spectroscopie d'émission d'un plasma d'air et d'argon pour une fréquence de 4 kHz [55]	39
<b>Figure 14.</b> – Influence de la vapeur sur la concentration en peroxyde d'hydrogène dans le cas d'une décharge luminescente et d'une décharge spark (« con » : sans traitement, « without » : sans vapeur d'eau, « with » : avec vapeur d'eau ) [39].....	40
<b>Figure 15.</b> – Évolution temporelle des concentrations calculées de O (trait pointillé) et O <sub>3</sub> (trait plein) résultant d'une décharge électrique dans l'oxygène humide à 300K et pour différentes hygrométries relatives [56].....	41
<b>Figure 16.</b> – Structures chimiques du a) Styrène et b) Polystyrène [58], [59] .....	43
<b>Figure 17.</b> – Dimère et trimère produit par la dégradation du polystyrène [63].....	47
<b>Figure 18.</b> – Schémas réactionnels de formation de dimère (a) et trimère (b) du polystyrène [63]	47
<b>Figure 19.</b> – Imagerie MEB de microplastiques avant et après traitement (a et b : PS; c et d : PVC) [69]	48
<b>Figure 20.</b> – Spectres EDS du polystyrène (e et f) et du PVC (g et h) avant et après traitement plasma [69]	49
<b>Figure 21.</b> – Spectres FTIR du PS (a) et du PVC (d) avant et après traitement [69] .....	50
<b>Figure 22.</b> – Schéma de la configuration des électrodes immergées et air/eau dans le réacteur	53
<b>Figure 23.</b> – Comparaison signaux électriques (U et I) pour configuration immergée (a et b) et configuration au-dessus de la phase liquide (c et d).....	55
<b>Figure 24.</b> – Caractérisation par microscopie optique de microplastiques de polystyrène après (Grossissement x4).....	58

## Liste des sigles et abréviations

DBD : Décharge à Barrière Diélectrique (Dielectric Barrier Discharge)

EDS : Energy Dispersive X – ray Spectroscopy

FTIR : Fourier Transformed Infra Red

MEB : Microscopie Électronique à Balayage

MP : Microplastique

PAW : Plasma Activated Water

POA (AOP en anglais) : Procédé d'Oxydation Avancé

PS : Polystyrène

PSE : Polystyrène Expansé / PSX : Polystyrène Extrudé

PVC : Poly Vinyl Chloride

ROS : Reactive Oxygen Species

RONs : Reactive Oxygen Nitrogen Species

UV : Ultra-Violet

XPS : X – ray Photoelectron Spectroscopy

*À mon frère Nicolas,*

## Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Catherine ROND et Ahmad HAMDAN pour leur patience, leur disponibilité et surtout les nombreux conseils qu'ils m'ont transmis, et qui ont contribué à alimenter ma réflexion sur ce projet.

Je remercie également les membres du jury, Joëlle MARGOT et Flavien VALENSI, pour l'attention qu'ils vont porter à ce mémoire, qui conclut deux années de travail.

Un grand merci à l'ensemble de l'équipe de recherche de Montréal : Audren, Antoine, Lyes, Fatima, Raphaël, Laura, Charles, Amaia et Hermès avec qui j'ai partagé de très bons moments tout au long de l'année.

Je remercie infiniment mes parents sans qui ce projet d'étude à Montréal n'aurait pas pu être possible et de m'avoir soutenu moralement et financièrement.

À mes amis de Toulouse, avec qui j'ai longuement évoqué ce voyage d'un an au Canada et qui m'ont encouragé tout du long. Un grand merci à toi, Chloé, pour ces moments de rires et nos longues discussions malgré le décalage horaire.

## Introduction générale

Le terme microplastique (MP) est devenu en quelques mois, un mot connu du monde entier avec la découverte récente de ce composé dans le corps humain (poumon et sang de donneur anonyme), dans des aliments, et dans des végétaux [1]–[3]. Ce terme est repris intensivement dans les médias pour alerter de la pollution marine en plastique. En effet, la production mondiale de plastique a connu une croissance exponentielle, passant de 2,3 millions de tonnes en 1950 à 162 millions en 1993, puis 448 millions en 2015. Depuis 2015, plus de 6,9 milliards de tonnes de déchets plastiques ont été produites. Parmi elles, 9 % ont été recyclées, 12 % ont été incinérées et 79 % ont été accumulées dans des décharges ou dans la nature. D'ici 2040, 29 millions de tonnes de plastiques [4] se retrouveront dans nos océans et mers du globe<sup>1</sup>.

Pour répondre à cette problématique environnementale majeure, des technologies de dégradation tendent à émerger ces dernières années, telles que la biodégradation, le processus d'oxydation, la catalyse et d'autres. Cependant, un grand nombre de ces procédés montre des dysfonctionnements notamment dus à la taille des microplastiques (< 5 mm) et surtout au fait que les technologies actuelles du traitement d'eau ne considèrent pas ce genre de polluants. Dans les meilleurs cas, on se trouve avec des décompositions partielles et des sous – produits souvent plus nocifs que les microplastiques. Il est donc essentiel de développer de nouveaux procédés fiables et non polluants qui garantissent une dégradation complète des microplastiques. Dans ce contexte, la technologie plasma est proposée comme un procédé prometteur. En effet, les plasmas sont des milieux ionisés riches en espèces réactives, telles que des électrons, photons, radicaux, etc., qui sont nécessaires pour induire la dégradation des microplastiques.

Le processus de dégradation des microplastiques se base sur la présence d'espèces réactives d'oxygène et d'azote (RONS pour Reactive Oxygen and Nitrogen Species) dans l'environnement de dégradation. En effet, ces espèces sont responsables des cassures inter-liaison aboutissant à une dégradation du polymère. Le processus exact de dégradation est propre

---

<sup>1</sup> Le lecteur est invité à considérer ces chiffres avec précaution. En effet, il est complexe de quantifier avec certitude les plastiques présents dans les océans et mers du globe.

à chaque polymère et dépend de nombreux paramètres tels que la température, les rayonnements UV, la structure carbonée, la morphologie du polymère, etc. Cependant, les espèces impliquées dans la dégradation des polymères sont identiques et engendrent souvent l'apparition des groupements suivants : -OH, C=O et C=C [5].

Dans le domaine des plasmas, il est important de distinguer un plasma chaud d'un plasma hors équilibre. Il est possible d'obtenir un plasma hors équilibre en appliquant une décharge électrique à un gaz isolant dont seule une faible proportion va s'ioniser. Les plasmas hors équilibre se caractérisent par une température de gaz proche de la température ambiante. Les plasmas chauds sont caractérisés par l'absence d'espèces neutres. Ce type de plasmas est souvent utilisé pour la fusion thermonucléaire (e.g. Tokamak), tandis que les plasmas hors équilibre ont des applications technologiques variées : dépôt ou gravure de couches minces, biomédical ou encore la dépollution des gaz et des eaux [6]. Les procédés plasmas sont connus pour être une source efficace d'espèces réactives, ce qui permet la dégradation de nombreux composés organiques dans l'eau (cycles aromatiques, aliphatiques ou les colorants organiques) [7]. De plus, il a été montré que les plasmas hors équilibre possèdent des propriétés permettant la modification de la surface des plastiques (hydrophilie, topographie, etc.) [8], [9]. Ainsi le procédé plasma-liquide semble particulièrement bien adapté pour permettre la dégradation des microplastiques en phase aqueuse.

Dans ce contexte, nous explorons le développement d'un procédé plasma permettant la dégradation de morceaux de polystyrène (PS) à l'interface air/liquide. Le mémoire se compose de trois chapitres.

Le premier chapitre est une revue bibliographique sur les décharges électriques dans l'eau et les processus de dégradation de microplastiques. Dans ce chapitre, nous introduisons tout d'abord les théories décrivant les décharges couplées avec un milieu liquide et les paramètres influençant ces décharges. La seconde partie est consacrée aux processus de dégradation de microplastiques et aux analyses effectuées afin de mettre en évidence la dégradation.

Le chapitre 2 est un résumé des travaux réalisés avec le Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (Villetaneuse, France), au début de ce projet, dans le cadre de la bi-



diplomation franco-québécoise entre l'Université Toulouse III – Paul Sabatier et l'Université de Montréal. La première étape de ce projet a permis de comprendre les interactions plasma-liquide via une analyse électrique. La seconde étape consistait à étudier le comportement du polystyrène immergé dans l'eau lors d'un traitement plasma via des caractérisations chimiques. Ce projet a permis d'établir la configuration d'électrode optimale pour la dégradation de plastique par décharges électriques en interaction avec un liquide.

Le chapitre 3 est un article soumis pour publication dans *Plasma Processes and Polymers* et porte le titre de « Polystyrene (PS) degradation in water by nanosecond electric discharge in air in contact with water and PS ». Dans cet article, nous présentons les résultats obtenus sur la dégradation de polystyrène par décharge électrique nanoseconde répétitive réalisée dans l'air en contact avec l'eau déionisée. Une étude de l'influence de la fréquence de répétition sur la dégradation du polystyrène est présentée ainsi que la caractérisation du polystyrène après traitement.

Ce mémoire se termine par une conclusion générale résumant les avancées des travaux effectués durant cette maîtrise et évoque les éventuelles perspectives autour de la dégradation de microplastiques.

# Chapitre 1 – Procédés de dégradation appliqués à des composants polluants en milieu liquide

Dans ce chapitre, une description des méthodes d'oxydation par plasma permettant de réduire et/ou dégrader des composants polluants en milieu liquide est présentée. De ce fait, les mécanismes réactionnels nécessaires à la dégradation de plastique ainsi que leurs applications sur des polymères et en particulier le polystyrène sont également présentés.

## I. Procédés d'oxydation par plasma

Les procédés d'oxydation avancée (POA) pour le traitement chimique des contaminants ont été largement étudiés depuis leur proposition dans les années 1980 [10]. Pour ce faire, diverses méthodes sont utilisées via la présence de lumière, de chaleur et de catalyseur. Des espèces réactives de l'oxygène (ROS), connues sous le nom de radicaux, sont produites pendant le processus de traitement. Les potentiels d'oxydoréduction de ces espèces pouvant être élevés, elles jouent un rôle majeur dans la décomposition de divers contaminants [11]. Par conséquent, les POA ont de nombreux avantages et applications [10], [12] :

- (i) Éliminer les matières réfractaires, traçables ou certaines matières organiques,
- (ii) Augmenter la biodégradation,
- (iii) Convertir complètement les polluants organiques dangereux en produits finaux inoffensifs.

Un plasma est un gaz partiellement ou totalement ionisé. Il est composé d'électrons, d'ions, de radicaux, d'atomes et de molécules ; le milieu est globalement neutre. Un plasma peut être créé dans un gaz, un liquide ou bien un solide.

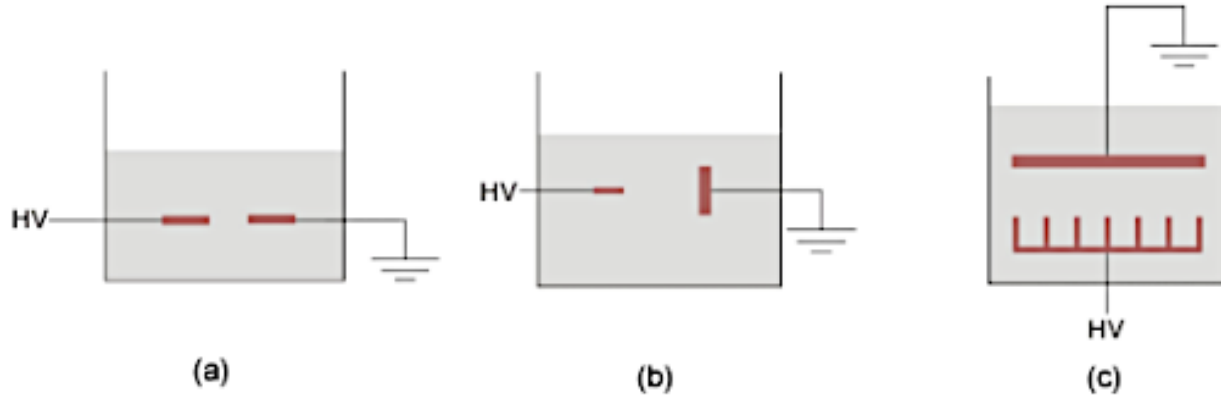
Les premières décharges électriques en milieu liquide sont connues depuis de nombreuses années, mais depuis deux décennies leur étude a suscité un plus grand intérêt. Celui-ci s'explique en partie par leur large domaine d'utilisation. En effet, l'exploitation des propriétés physico-

chimiques des plasmas dans les liquides est particulièrement adaptée aux domaines suivants : décontamination et traitement des eaux [7], [13], [14], stérilisation [15], application médicale [16], [17] et synthèse de nanoparticules [18], [19].

Les propriétés physico-chimiques des décharges électriques confèrent au plasma une réactivité importante. Ces décharges produisent des espèces radicalaires (par exemple,  $\bullet\text{OH}$ ), des molécules réactives telles que  $\text{H}_2\text{O}_2$  et émettent des rayons UV [20]–[22]. Trois catégories de décharge en milieu liquide sont établies à partir de la configuration des électrodes par rapport au liquide [23] : décharge directe en phase aqueuse, décharge multiphasique et décharge dans un gaz en contact avec un liquide.

## **1. Décharge directe en phase aqueuse**

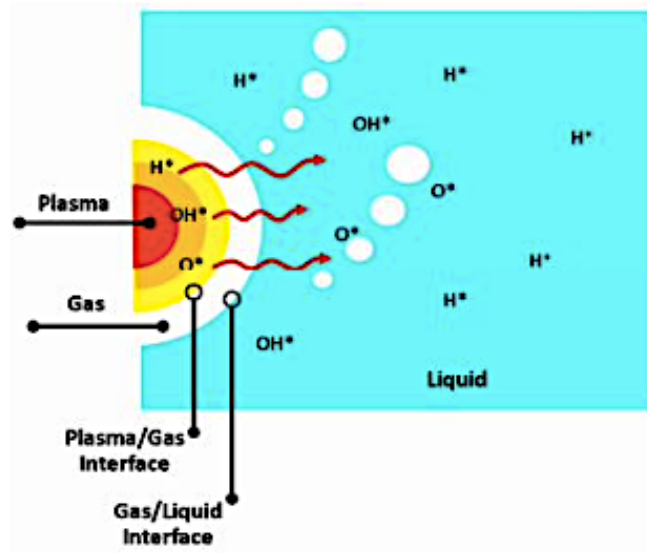
La décharge directe dans un liquide est un procédé dans lequel le plasma est généré directement à l'intérieur de la phase liquide. Dans cette configuration, les électrodes (y compris de haute tension) sont immergées dans la phase liquide. Les types de décharge les plus courants sont les décharges de type streamer, corona et spark. De nombreuses études ont été menées sur la génération de plasma dans un liquide et plusieurs géométries d'électrodes ont été développées. La figure 1 présente quelques-unes des configurations d'électrodes possibles. Dans le cas des streamers, les configurations pointe-pointe (figure 1.a) et pointe-plan (figure 1.b) sont les configurations les plus souvent utilisées. De même, la géométrie multi-pointes-plan est utilisée pour générer une décharge corona en volume dans l'eau (figure 1.c).



**Figure 1.** – Réacteurs à plasma immergé, a) Configuration pointe - pointe, b) Configuration pointe - plan et c) Configuration multi pointes - plan [24]

Afin de générer des décharges électriques dans un liquide, de nombreuses alimentations électriques peuvent être utilisées telles que des sources de courant DC pulsé ou continu, des sources RF ou micro-ondes. Pour permettre l'établissement de décharges à l'intérieur d'un liquide, un champ électrique plus élevé que dans un gaz ( $5 \text{ kV.cm}^{-1}$ ), est nécessaire en raison des collisions électroniques avec les molécules d'eau dont la densité est élevée. La formation et la propagation d'une décharge streamer dans l'eau nécessitent un champ électrique d'une intensité d'environ  $1000 \text{ kV.cm}^{-1}$  [25].

Ces décharges en milieu aqueux présentent un grand nombre de caractéristiques qui dépendent de la nature de la décharge (spark, corona ou streamer) : un temps de génération du plasma entre quelques nanosecondes et des microsecondes selon l'alimentation électrique, une densité électronique très élevée comprise entre  $10^{24}$  et  $10^{26} \text{ m}^{-3}$  ; une température électronique d'environ 1000 à 7000 K ; un courant de décharge de l'ordre de quelques milliampères (corona) à des dizaines d'ampères (spark) et une production importante d'espèces réactives [26]–[28]. La génération de plasma en immersion complète dans un liquide crée un système d'interfaces complexes : électrode/plasma, électrode/liquide, plasma/gaz et gaz/liquide, comme le montre la figure 2. Cela conduit donc à des températures et des pressions variées dans les différentes régions, ce qui implique notamment la diffusion des espèces après leur formation.

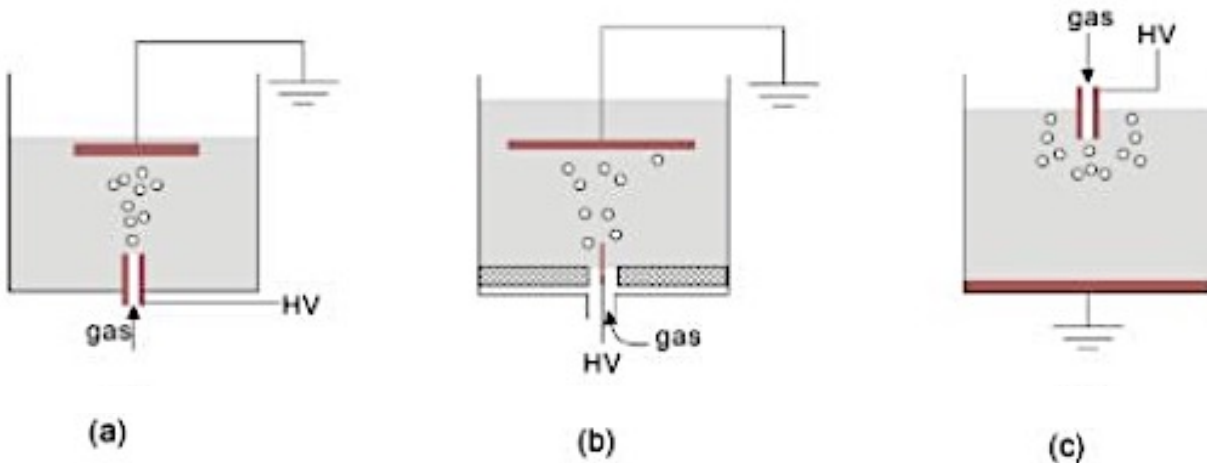


**Figure 2.** – Interfaces formées lors de la formation d'un plasma immergé en milieu liquide  
[29]

Les réactions chimiques étant plus nombreuses lors de l'immersion complète du plasma dans la phase liquide, la décharge directe dans un liquide peut donc devenir une méthode intéressante pour le traitement d'eaux contaminées.

## 2. Décharge multiphasique

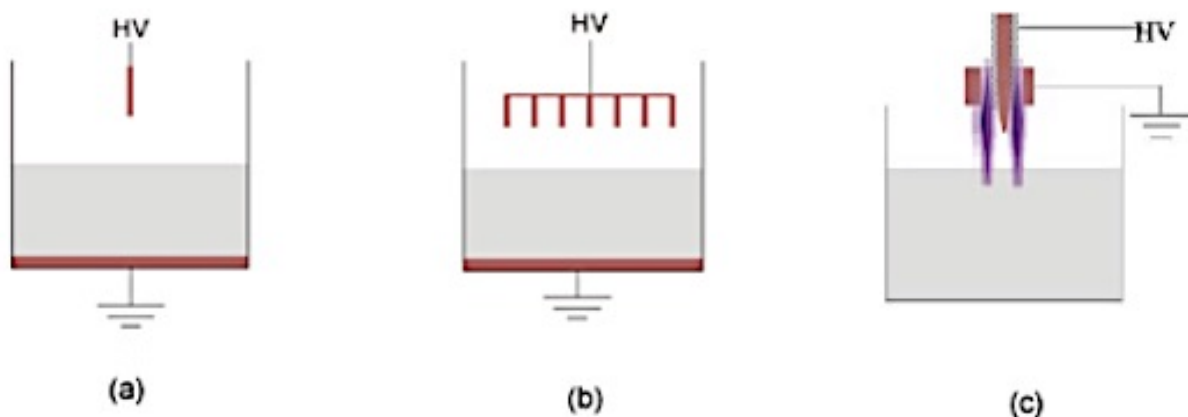
Comme indiqué précédemment, l'initiation d'une décharge totalement immergée dans un liquide nécessite un champ électrique élevé et présente donc un faible rendement énergétique en raison de la difficulté d'initier la décharge. Pour faciliter le claquage, il est possible d'utiliser un bulleur permettant d'établir un flux constant de bulles dans le liquide [23]. Ce système présente plusieurs avantages tels que l'agitation de la solution, une faible tension pour produire une décharge à travers les bulles et une réduction de l'érosion de l'électrode. La figure 3 présente quelques configurations pouvant être sélectionnées pour la décharge multiphasique. Toutefois, la turbulence engendrée par la présence de bulles peut perturber le déplacement de polluants solides tels que des plastiques. Ainsi, l'effet de la décharge sur le polluant pourrait être réduit.



**Figure 3.** – Réacteurs à plasma en présence d'un système de bulles, a) Configuration ascendante des bulles avec plaques métalliques – plan, b) Configuration ascendante des bulles avec aiguille – plan et c) Configuration descendante des bulles plan – plaques métalliques [24]

### 3. Décharge dans un gaz en contact avec un liquide

La configuration des électrodes correspond à une décharge électrique qui est générée au-dessus d'une surface liquide et fonctionne généralement à la pression atmosphérique. La décharge au-dessus du liquide peut être générée via diverses géométries d'électrodes et alimentée en courant alternatif ou continu. Parmi les décharges en phase gazeuse, il en existe des sous-catégories, telles que les décharges corona et lumineuse, les décharges à barrière diélectrique, les jets de plasma et les sparks/arcs électriques. La figure 4 présente des configurations d'électrodes possibles afin d'obtenir une décharge corona, lumineuse et un jet plasma au-dessus de la phase liquide.



**Figure 4.** – Réacteurs à plasma en milieu gazeux, a) Pointe au – dessus de la phase liquide, b) Multi – pointes au – dessus de la phase liquide et c) Jet plasma au – dessus de la phase liquide [24]

Pour ce type de décharge, le plasma ainsi formé présente une température de gaz proche de l'environnement ambiant (300 K) et jusqu'à quelques milliers de Kelvin. Les densités d'espèces produites par ces décharges sont élevées avec des ordres de grandeur compris entre  $10^{19}$  à  $10^{21} \text{ m}^{-3}$  pour les radicaux hydroxyles et atomes d'oxygène [30]. Pour l'intensité du champ électrique produit lors des décharges au-dessus de la phase liquide, les valeurs peuvent atteindre jusqu'à des centaines de  $\text{kV.cm}^{-1}$  [25].

De part une réactivité chimique intense et des températures de gaz faible, les décharges produites en milieu gazeux au-dessus d'une phase liquide peuvent être utilisées pour diverses applications telles que le biomédical [31] ou la production de nanoparticules [32]. Toutefois, le plasma étant généré au-dessus de la surface du liquide, seule une fraction des espèces réactives générées par le plasma est transférée au liquide ; l'autre fraction est perdue dans l'atmosphère. Il est donc primordial de contrôler chaque paramètre expérimental afin d'optimiser les procédés de traitement.

## 4. Exemples d'applications plasma-liquide pour la dégradation des polluants

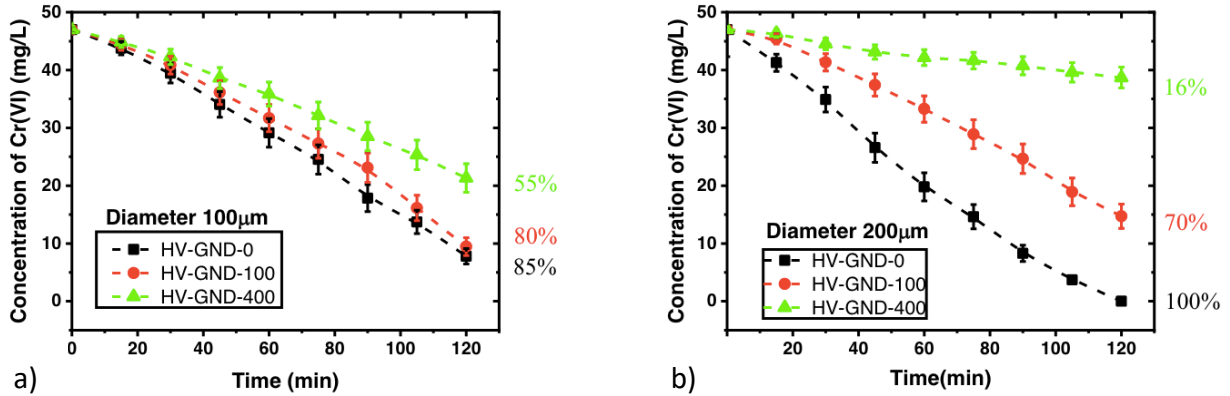
L'un des enjeux actuels de protection de la ressource en eau est de limiter la présence de polluants dans le milieu aquatique (plastiques, colorants, métaux lourds, etc). En effet, à cause d'une activité industrielle mondialisée, de nombreux polluants se retrouvent dans les eaux et présentent un danger pour l'Homme. De ce fait, il devient primordial de développer des technologies performantes et écologiques pour éliminer ces contaminants. Plusieurs technologies utilisant les interactions plasma-liquide sont utilisées dans le traitement des eaux usées [33]. Ces systèmes génèrent des espèces réactives qui impliquent des mécanismes de réduction ou d'oxydation avec les polluants de la solution [6], [34]–[36].

### 4.1. Dégradation du Chrome (VI) par décharge électrique dans l'eau

Nguyen *et al.* ont étudié la dégradation d'un métal lourd, le Chrome (VI) (6<sup>ème</sup> état d'oxydation du chrome) par décharges électriques pulsées microsecondes avec des électrodes en configuration pointe-pointe immergées dans la solution de Chrome (VI) [38]. Pour ce faire, l'étude s'est portée sur divers paramètres expérimentaux, tels que la géométrie de l'électrode, la tension appliquée, la distance inter-électrode, etc., afin de comprendre leur influence sur le processus de réduction du Chrome (VI) [38]. En effet, d'un point de vue énergétique, l'efficacité d'une décharge lumineuse (dans un liquide) sur la réduction de Chrome (VI) est supérieure à celle de la photocatalyse des semi-conducteurs et comparable à celle de la réduction électrolytique [37].

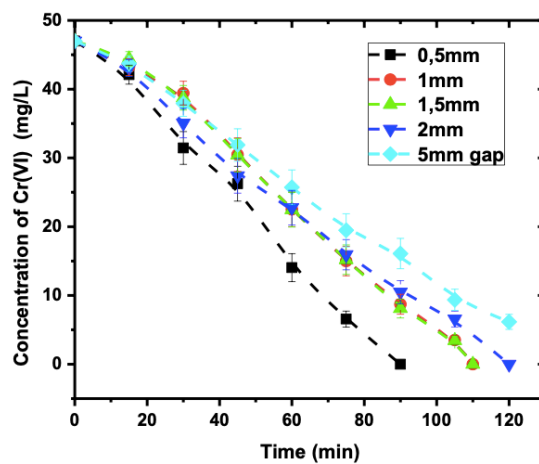
L'étude de la géométrie des électrodes permet d'établir la meilleure configuration permettant de réduire au maximum un polluant en solution. La figure 5 montre l'effet de la longueur et du diamètre des électrodes sur la réduction du Chrome (VI). On observe que plus l'électrode est courte, plus les concentrations finales en Chrome (VI) sont faibles. La surface des électrodes en contact avec la solution exerce une influence sur le processus de réduction. En effet, la surface des électrodes présente un rôle important dans l'initiation de la décharge. Le passage du courant crée un échauffement, ce qui engendre la formation d'une couche d'oxyde sur la surface de l'électrode et mène à une modification des conditions de décharge.





**Figure 5.** – Évolution temporelle de la concentration en Chrome (VI) pour différentes longueurs d'électrodes (0, 100 et 400 µm) et diamètres a) 100 µm et b) 200 µm [38]

La figure 6 présente l'évolution temporelle de la concentration du Chrome (VI) selon différentes distances inter-électrodes  $d$ . On observe une hausse de la réduction lorsque la distance inter-électrode diminue. En diminuant cette distance, le temps de traitement est également réduit. Par exemple, le Chrome (VI) est complètement réduit après 90 minutes avec un espace de 0.5 mm, et après 110 minutes lorsque l'espace inter-électrode est de 1 et 1.5 mm. En comparaison, lorsque la décharge s'effectue dans un espace de 5 mm, seulement 87 % du Chrome (VI) est réduit après 120 minutes.



**Figure 6.** – Évolution temporelle de la concentration en Chrome (VI) pour différentes distances inter – électrodes [38].

Dans le cas d'un changement de distances inter-électrodes, des variations du champ électrique initial peuvent être observées et impliquent des changements d'efficacité pour la réduction du Chrome (VI). En effet, la diminution de la distance  $d$  augmente le champ électrique. Cependant, cette hausse du champ électrique implique une érosion rapide des électrodes, de sorte que l'écart initial augmente (par rapport à la petite valeur initiale). Ainsi, une variation du champ électrique apparaît et permet une augmentation de l'énergie injectée. L'efficacité de la réduction du Chrome (VI) augmente lorsque la distance inter-électrode est faible.

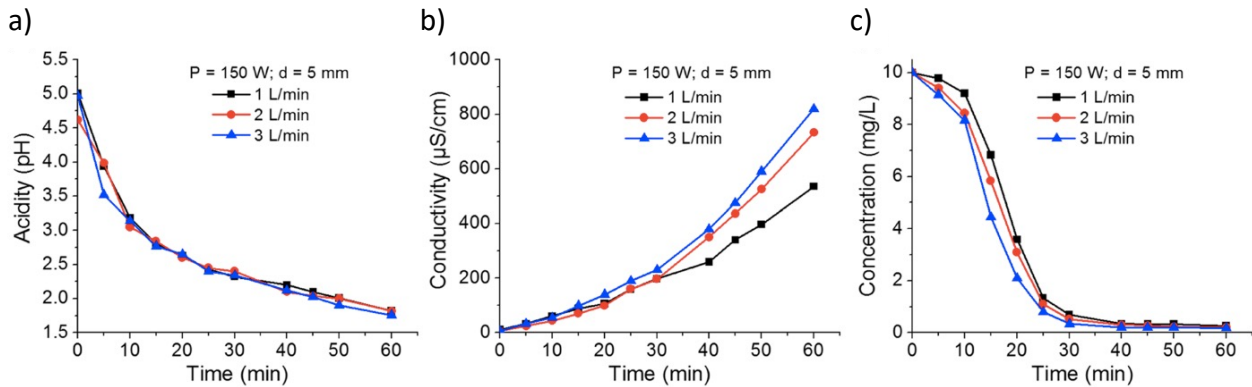
#### 4.2. Dégradation du bleu de méthylène par un jet plasma micro – onde en contact avec l'eau

Précédemment, il a été montré que les interactions plasma-liquide en configuration immergée permettent une réduction complète de polluant en milieu liquide. Il est donc intéressant d'étudier le traitement de polluant en milieu liquide par traitement plasma dans l'air en contact avec la surface liquide (limite l'érosion des électrodes). En effet, selon la source électrique et la géométrie du système, le plasma peut avoir des caractéristiques différentes, ce qui entraîne des variations dans les interactions plasma-liquide à l'interface et influence finalement la physico-chimie induite dans le liquide.

Hamdan *et al.* ont étudié l'efficacité d'un jet de plasma micro-ondes, en configuration TIAGO (Torche à Injection Axiale sur Guide d'Ondes), en utilisant le bleu de méthylène comme contaminant [35]. Pour ce faire, les auteurs ont étudié l'influence de plusieurs paramètres tels que le gaz injecté, le débit de gaz ou encore la puissance injectée dans la décharge.

Le débit de gaz peut agir sur la chimie du liquide cible, avec par exemple une modification de la conductivité, de l'acidité de la solution, et la dégradation du contaminant. La figure 7 présente l'évolution temporelle de l'acidité, de la conductivité et de la concentration du bleu de méthylène pour différents débits d'argon injecté. Les valeurs de pH chutent progressivement au cours du traitement plasma. Toutefois, le débit de gaz injecté ne présente pas d'impact sur

l'acidité de la solution. Dans le cas de la conductivité, on observe une dépendance au débit de gaz injecté au cours du temps. En effet, en augmentant le débit de gaz de 1 à 3 L/min, la conductivité finale progresse de 500 à 900  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Enfin, la concentration en bleu de méthylène ne semble pas être influencée par le débit de gaz. Cependant, pour le débit le plus élevé, la dégradation du bleu de méthylène semble facilitée.

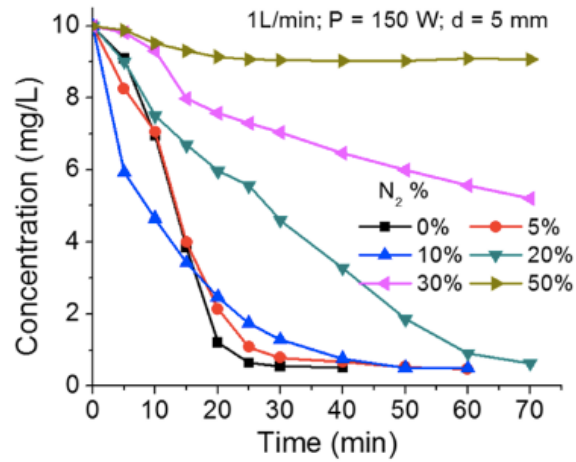


**Figure 7.** – Évolution temporelle de l'acidité, conductivité de l'eau et de la concentration en bleu de méthylène pour différents débits d'argon injecté avec une distance inter électrode (d) de 5 cm [35].

La dépendance minimale de la concentration en bleu de méthylène peut être expliquée par la turbulence engendrée par le flux de gaz. Effectivement, l'augmentation du débit crée de plus grandes turbulences dans le liquide et à la surface de celui-ci. Cette turbulence peut induire une injection de gouttelettes d'eau dans le plasma qui modifie sa cinétique et, par conséquent, le traitement de l'eau qui en résulte. De même, l'augmentation du débit peut affecter la concentration des espèces réactives et leur transport vers la phase aqueuse.

La composition du gaz est un facteur clé dans les applications de traitement de l'eau par plasma. Cela influence la concentration d'espèces réactives dans le milieu et donc la dégradation de contaminants. La figure 8 présente l'évolution temporelle de la concentration en bleu de méthylène pour différents pourcentages de  $\text{N}_2$  injecté avec l'argon. Cette concentration dépend fortement du taux de  $\text{N}_2$  injecté. Effectivement, pour un taux supérieur à 10%, la dégradation du

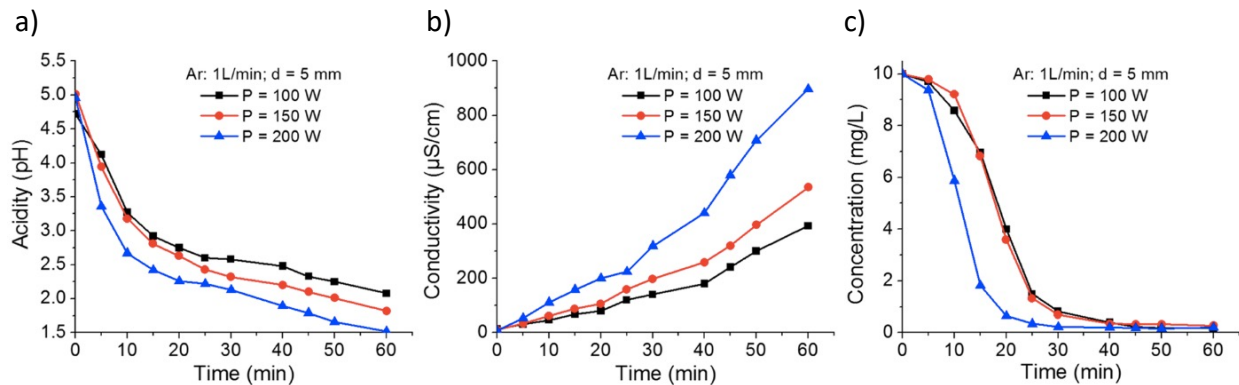
bleu de méthylène perd en efficacité et cesse presque totalement lorsque le taux atteint 100% de N<sub>2</sub>.



**Figure 8.** – Évolution temporelle de la concentration en bleu de méthylène pour différents pourcentages de N<sub>2</sub> injecté pour un débit de 1 L/min et une distance inter-électrode (d) de 5 cm [35]

Les effets importants de la teneur en N<sub>2</sub> sur la dégradation du bleu de méthylène impliquent des changements dans les voies cinétiques. La composition du gaz injecté influence directement celle du plasma formé et donc la densité et la nature des espèces à l'interface plasma-eau.

Le paramètre de puissance injectée permet également d'optimiser la dégradation du bleu de méthylène et comprendre la cinétique se déroulant dans la solution. La puissance injectée impacte fortement l'acidité et la conductivité de la solution, comme montrée sur la figure 9. On constate que pour une puissance de 200 W, la solution devient très acide (pH = 1.5) avec une conductivité élevée à 900  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , ce qui conduit à une dégradation du bleu de méthylène plus rapide.



**Figure 9.** – Évolution temporelle de l’acidité, la conductivité et la concentration en bleu de méthylène pour diverses puissances injectées dans le cas d’argon injecté dans la solution [35].

L’ensemble des paramètres étudiés semble suggérer que la concentration du bleu de méthylène est liée à l’acidité/conductivité de la solution. Ainsi une forte puissance injectée, un taux d’argon pur élevé à un débit moyen favorisent la dégradation du bleu de méthylène. Toutefois, la relation entre tous ces paramètres est très complexe et dépend de la nature des espèces réactives produites dans l’eau.

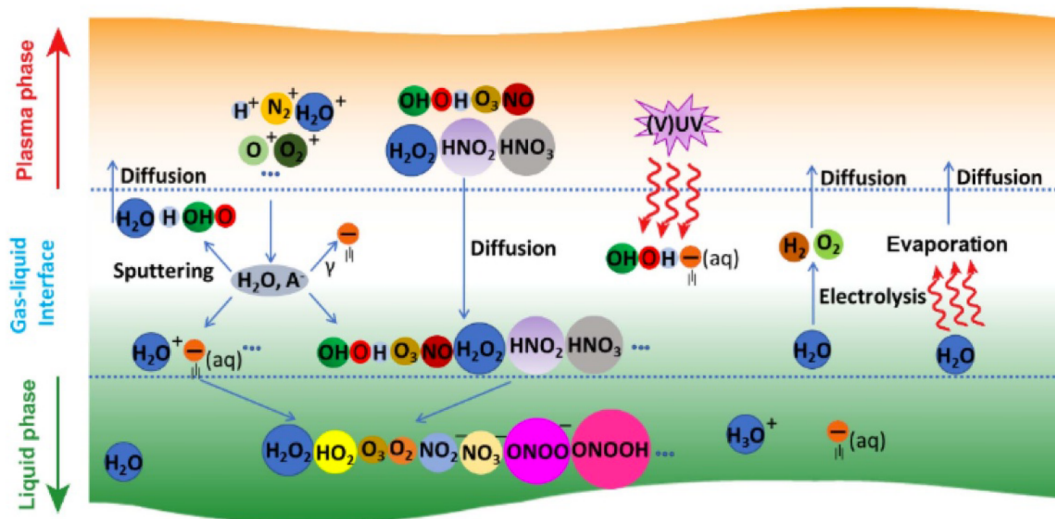
## II. Productions d’espèces réactives

L’intérêt des interactions plasma-liquide pour les applications de dépollution réside dans l’aspect chimique de ces décharges avec la génération d’espèces réactives d’oxygène et d’azote. La production efficace d’espèces chimiques actives, telles que  $O_3$ ,  $\bullet OH$ ,  $O$ ,  $H_2O_2$ ,  $NO_3^-$  ou  $NO_2^-$  dépend fortement du type de décharge électrique, de l’apport énergétique et de l’interaction plasma/gaz-liquide [39]. Ainsi, il est essentiel de comprendre et maîtriser les processus réactionnels afin d’optimiser l’effet oxydant de ces espèces réactives en vue d’une décontamination ou dégradation de polluants tels que du polystyrène.

## 1. Interactions chimiques aux interfaces plasma-liquide

La formation d'espèces réactives est fortement liée au mode de décharge, qui peut avoir lieu directement dans le liquide ou en contact avec le liquide.

Le transfert d'espèces chimiques réactives du plasma vers le liquide se produit principalement à l'interface plasma/gaz-liquide, accompagné de nombreux processus physiques et chimiques. Parmi ces derniers, on note les collisions entre particules gazeuses, la pulvérisation et la photolyse induite par les photons, et rayonnement UV comme le montre la figure 10 [40]. En général, les espèces réactives sont d'abord produites dans la phase gazeuse. Certaines des espèces générées sont ensuite transmises à l'interface gaz-liquide, se diffusant à la surface de l'eau et y pénétrant [23]. Les radicaux produits par le plasma gazeux exercent une influence considérable sur la production d'un certain nombre d'espèces réactives secondaires dans les solutions aqueuses [41].



**Figure 10.** – Espèces chimiques formées lors d'une interaction plasma-liquide [40].

Les interactions plasma-liquide peuvent entraîner de nombreuses réactions directes à l'interface gaz-liquide et des réactions indirectes en cascade dans le volume d'eau. Cela produit des milieux contenant un mélange d'espèces hautement réactives en l'absence de tout autre produit chimique. Ces espèces réactives d'oxygène et d'azote (RONS) peuvent être divisées en

groupes à durée de vie longue ( $\sim min$ ) et courte ( $\sim \mu s$ ). En ce qui concerne les espèces à courte durée de vie, on retrouve les suivantes :  $\bullet OH$ , O, N, NO, et des ions. Les espèces à longue durée de vie, comprennent principalement  $H_2O_2$  et  $O_3$ , ainsi que d'autres espèces formées dans le liquide comme NOx,  $HNO_2$ ,  $HNO_3$ ,  $ONOOH$ , et des ions métastables. La durée de vie de chaque espèce va influencer l'enchaînement des mécanismes réactionnels mais également des réactions d'oxydation ou de réduction sur l'espèce polluante. En effet, certaines espèces chimiques telles que le peroxyde d'hydrogène possèdent un double effet oxydant/réducteur, ce qui peut modifier les effets de traitement sur une espèce polluante.

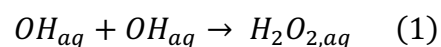
## 2. Mécanismes réactionnels des RONS

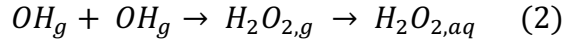
Afin d'améliorer la compréhension des interactions plasma-liquide, il est important d'établir les différents mécanismes réactionnels conduisant à la formation des espèces radicalaires aux propriétés oxydantes.

### 2.1. Peroxyde d'hydrogène

L'une des principales espèces formées dans le cas d'un traitement plasma en interaction avec un liquide est le peroxyde d'hydrogène,  $H_2O_2$ . En tant qu'espèce réactive d'oxygène (ROS) non radicalaire, le  $H_2O_2$  a trouvé de nombreuses applications dans l'industrie, notamment en tant que puissant oxydant, agent de blanchiment ou plus généralement connu comme désinfectant, en raison de la nature particulière de sa liaison simple oxygène-oxygène [42]. En effet, le peroxyde d'hydrogène est considéré comme une espèce fondamentale dans le traitement plasma du fait de sa grande stabilité, sa durée de vie (une dizaine de minutes à plusieurs jours) et sa facilité de détection en comparaison aux autres espèces formées [40].

De manière générale, dans le cas de liquide activé par plasma, le peroxyde d'hydrogène aqueux provient principalement de deux sources et se forme via les réactions suivantes [40]:



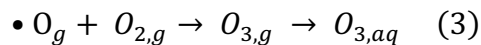


- Le transfert de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à partir du plasma en phase gazeuse;
- La production directe dans le liquide en raison de la recombinaison des radicaux
  - OH dissous à partir de la phase gazeuse et/ou des réactions entre autres espèces réactives dans la phase liquide [23].

## 2.2. Ozone

L'ozone (O<sub>3</sub>) est une seconde espèce majeure dans le processus d'oxydation. Ce gaz dissous dans des solutions aqueuses est considéré comme un agent oxydant antimicrobien puissant. Parmi un grand nombre d'oxydants tels que le chlore, le peroxyde d'hydrogène ou le permanganate, l'ozone est l'espèce possédant le potentiel d'oxydation le plus élevé (E° = 2.07) [40]. En tant qu'espèce à longue durée de vie (plusieurs dizaines de minutes), après avoir été produit en phase gazeuse, il peut être transporté à travers l'interface vers le liquide. Il est également possible de générer de l'ozone directement en solution, comme dans le cas d'une décharge de plasma produite dans des bulles contenant de l'O<sub>2</sub> [43].

Une première équation de réaction peut être donnée de la manière suivante [40]:



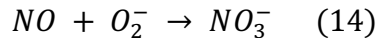
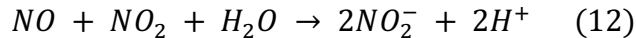
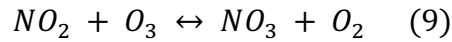
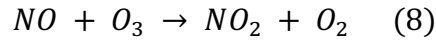
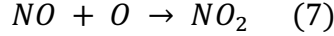
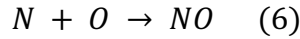
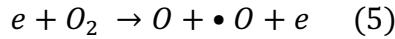
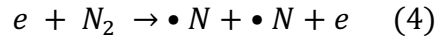
Des réactions avec des espèces azotées comme NO<sub>2</sub><sup>-</sup> ou NO<sub>2</sub> dans le liquide après la décharge, engendrent la destruction de l'ozone. L'ozone ne contribue donc pas aux réactions chimiques en phase liquide qui ont lieu lors d'un traitement par plasma d'air et ne peut donc pas réagir avec le polluant [44]. De plus, l'ozone est instable en solution et volatile ce qui le rend difficile à mesurer.



### 2.3. Nitrates et nitrites

La présence d'espèces azotées telles que les ions nitrites ( $\text{NO}_2^-$ ) et nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) dans les systèmes plasma démontre directement la génération d'espèces azotées réactives. Ces espèces ont suscité récemment un intérêt considérable de la part des chercheurs, notamment pour ses propriétés antibactériennes et comme alternative aux engrais organiques pour favoriser la croissance des plantes [45].

Les nitrites sont générés dans l'eau activée par plasma par la dissolution des NOx générés par les réactions de  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$  en phase gazeuse pendant la décharge [46]. De ce fait,  $\text{NO}_2^-$  coexiste avec des agents oxydants tels que  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{O}_3$ , il sera donc facilement converti en nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) avec les réactions associées possibles montrées dans les équations (4)-(14) [40].

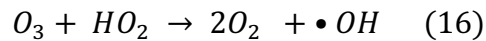
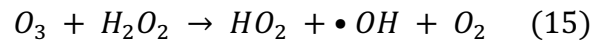


Accompagnée par la génération de  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NO}_2^-$  dans l'eau activée par plasma, la dissolution de NOx dans l'eau contribue également à un faible pH de la solution, ce qui peut être expliqué par les réactions (11) et (14) [47].

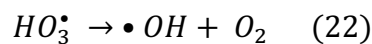
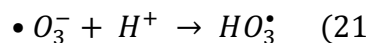
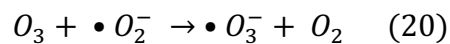
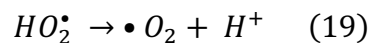
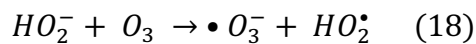
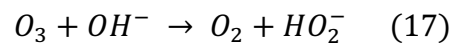
#### 2.4. Radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle  $\bullet\text{OH}$  est un précurseur du peroxyde d'hydrogène dans les interactions plasma-liquide. Il est également un ROS important avec un fort pouvoir oxydant ( $E^\circ = 2.85 \text{ V}$ ) dans un environnement aqueux et à l'interface entre les phases gazeuses et liquides [48]. De part une réactivité élevée, la durée de vie de  $\bullet\text{OH}$  est d'environ 200  $\mu\text{s}$  en phase gazeuse, et de l'ordre de plusieurs nanosecondes en phase liquide [49]. Afin que  $\bullet\text{OH}$  réagisse directement avec les cibles, ces espèces doivent être générées à proximité immédiate de la cible. La cible à traiter influence grandement les interactions plasma-liquide.

Dans le cas d'un traitement PAW, le  $\bullet\text{OH}$  résulte principalement des réactions secondaires suivantes [40]:



D'autres méthodes de production de radicaux  $\bullet\text{OH}$  en liquide existent, comme l'ozonation. Ce processus repose sur la décomposition des molécules d'eau par l'ozone. Lorsque ce dernier rentre en contact avec l'eau, il devient instable et permet l'enchaînement des réactions suivantes [50]:



Les radicaux hydroxyles ont un rôle important à jouer dans la formation et le transfert d'autres espèces réactives, en particulier dans le plasma gazeux. En effet, la concentration de radicaux  $\bullet\text{OH}$  est liée à la nature et à la quantité des espèces chimiques produites dans le liquide à la suite du traitement par plasma [41]. Par sa durée de vie très courte, il est généralement difficile pour le  $\bullet\text{OH}$  du plasma de pénétrer dans le liquide.

### **3. Paramètres influents**

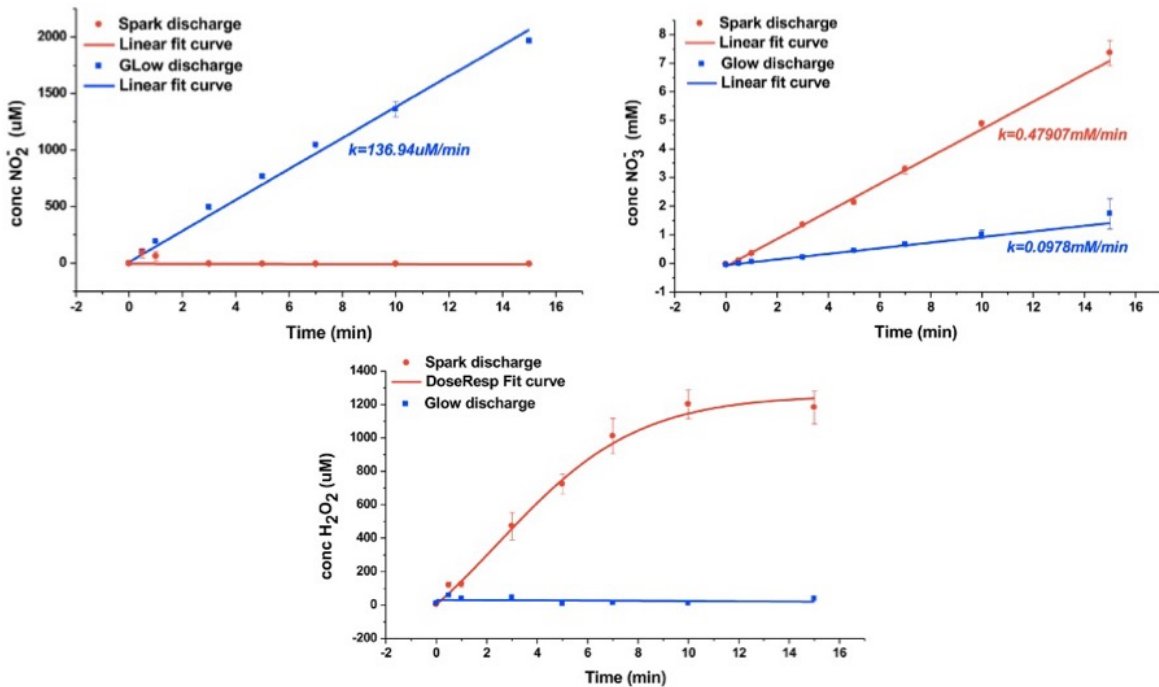
Les mécanismes réactionnels induisant la formation des espèces réactives lors d'un traitement plasma-liquide sont complexes. Il semble donc essentiel d'étudier et comprendre l'influence des paramètres expérimentaux sur la formation des espèces chimiques. Ceux-ci correspondent à la tension appliquée pour permettre la propagation de la décharge, ou encore la distance inter-électrode, la configuration d'électrode choisie : immergée ou en contact avec le liquide. D'un point de vue chimique de la solution, la conductivité, le pH, la température, etc., peuvent favoriser ou non la production de certaines espèces réactives.

De manière générale, l'augmentation de la tension appliquée et du temps de traitement montre une augmentation de la concentration de l'ensemble des espèces réactives formées par un traitement plasma [51]. De plus, la configuration du traitement appliqué, configuration immergée ou en contact avec un liquide modifie la concentration des espèces chimiques [52]. De ce fait, il est intéressant d'étudier l'influence de paramètres plus complexes tels que le régime de décharge ou bien l'environnement de propagation (ex : présence d'humidité) sur la formation d'espèces réactives.

#### **3.1. Mode de propagation de la décharge**

La formation d'espèces réactives peut être influencée par le mode de décharge : luminescente ou spark (figure 11). En effet, il a été démontré [39] qu'une décharge dite luminescente (en configuration plasma au-dessus d'un liquide) produira en majorité des espèces réactives azotées comme  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NO}_2^-$ , alors qu'une décharge dite spark formera principalement

les espèces  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{NO}_3^-$ . Pour réaliser deux modes de décharge différents, la connexion de l'électrode de masse a été modifiée dans les deux configurations. Pour obtenir une décharge spark, la boîte de Petri en plastique a été placée sur une plaque en acier inoxydable reliée à la terre. Dans le cas de la décharge lumineuse, une fine tige d'électrode de masse a été immergée dans l'eau déionisée contenue dans la boîte de Petri. Les deux types de décharge ont été effectués à l'air libre.



**Figure 11.** – Concentration en espèces réactives pour un traitement plasma au-dessus de la phase liquide (décharge spark et lumineuse) [39]

La présence favorisée de certaines espèces dépend de plusieurs facteurs tels que les mécanismes de formation qui varient selon le mode de décharge [39], ainsi que de la température du plasma [53], [54].

$\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$  sont les radicaux précurseurs pour la formation de  $\text{NO}_2^-$  et  $\text{NO}_3^-$  dans l'eau activée par plasma. La décharge dans l'air a été largement employée comme générateur de  $\text{NO}_x$  en raison de

la température relativement élevée du plasma d'air. Le NO formé peut être facilement oxydé en  $\text{NO}_2$  et peut ensuite se dissoudre dans l'eau, conduisant à la formation de  $\text{NO}_2^-$  et  $\text{NO}_3^-$ . Cependant, la température plus élevée dans la décharge spark favorise la formation de  $\text{NO}_2$  dans la phase gazeuse. Cela se traduit par une concentration plus élevée de  $\text{NO}_3^-$ . Une raison possible pour laquelle le  $\text{NO}_2^-$  n'est pas mesuré dans le cas d'une décharge spark est que le mélange de  $\text{NO}_2^-$  avec du  $\text{H}_2\text{O}_2$  à l'état acide génère de l'acide peroxyrique ( $\text{O}=\text{NOOH}$ ) qui est instable et se décompose facilement en  $\text{NO}_3^-$  [39].

Une décharge plasma en contact avec l'eau produit également le radical  $\bullet\text{OH}$  qui est le précurseur de la formation du peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  en phase liquide. La présence de molécules d'eau dans l'environnement de la décharge influence la chimie du plasma en phase gazeuse, en particulier les concentrations de  $\bullet\text{OH}$  et de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Pendant la décharge, l'amas de molécules d'eau dans l'air peut être soit pulvérisé par bombardement ionique, soit évaporé par le chauffage thermique produit par la décharge. Par conséquent, la température de l'eau pendant le traitement de décharge influence la formation d'espèces oxygénées. Différentes expérimentations ont montré que la température de l'eau traitée par une décharge spark est plus élevée que dans le cas d'une décharge lumineuse. De ce fait, dans une décharge spark, les ions qui frappent la surface de l'eau entraînent la pulvérisation des molécules d'eau. La dissociation des molécules d'eau conduit à la formation de  $\bullet\text{OH}$  qui forme ensuite  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans l'air et dans l'eau. Dans la décharge lumineuse, les électrons atteignant la surface de l'eau se dissolvent. Seules de petites quantités de  $\bullet\text{OH}$  peuvent être générées près de la surface de l'eau, qui réagissent avec les oxydes d'azote, formant  $\text{NO}_2^-$  et  $\text{NO}_3^-$  [39].

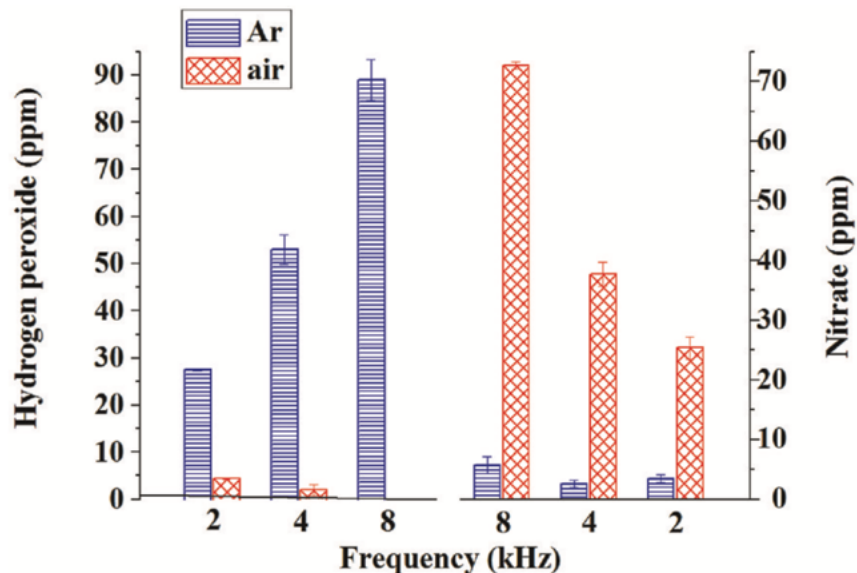
Ainsi, la spécificité des espèces réactives est due aux différents régimes de décharge en phase gazeuse et aux processus chimiques en phase liquide.

### 3.2. Gaz vecteur initiant la décharge

Dai *et al.* ont montré que la production d'espèces réactives à l'aide d'une décharge pulsée nanoseconde peut être améliorée en couplant le procédé avec des bulles de différents types de gaz (Ar, et Air) [55]. En effet, la présence de bulles permet d'engendrer un plus grand nombre de

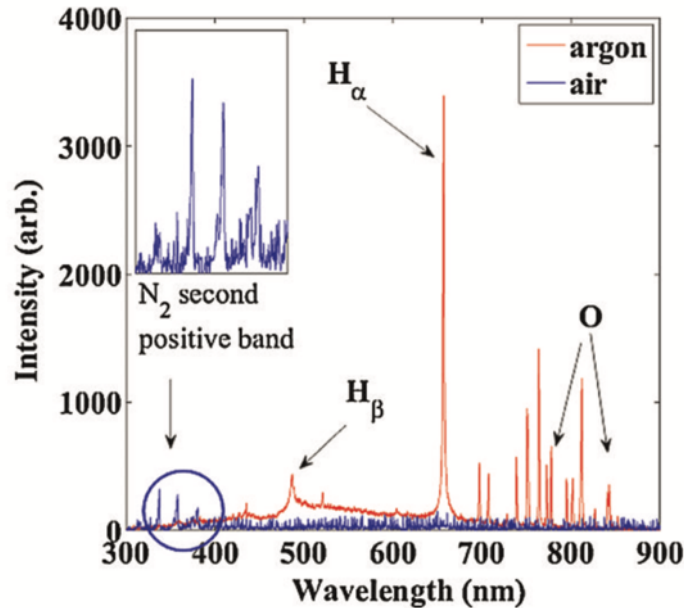
réactions d'interface entre le gaz-plasma et l'eau, permettant une production plus élevée d'espèces réactives.

Dai *et al.* ont démontré que l'utilisation de l'argon, a permis de mesurer une densité élevée de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , tandis que pour l'air, le plasma produisait une densité élevée de dioxyde d'azote et d'ions nitrate (figure 12). En utilisant l'argon, une interaction directe se produit entre l'eau et les espèces réactives du plasma (électrons énergétiques, atomes et ions Ar excités, rayonnement UV), ce qui entraîne la décomposition de l'eau et la génération de radicaux  $\bullet\text{OH}$ . Comme présenté dans la section 1.2.1., le peroxyde d'hydrogène est formé par la recombinaison des radicaux  $\bullet\text{OH}$  soit en phase gazeuse, soit dans l'eau. Le mouvement des bulles permet un transfert rapide des molécules de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans l'eau. Toujours en raison du mouvement des bulles et dans le cas de l'air, le  $\text{NO}_2^-$  diffuse rapidement dans l'eau, ce qui permet d'obtenir une forte densité de  $\text{NO}_3^-$  et une solution acide quantifiée par la mesure du pH. De plus, la formation d'ozone est favorisée dans un plasma d'air plutôt que dans un plasma d'argon, ce qui engendre une densité plus importante de  $\text{NO}_3^-$  dans le plasma d'air. La figure 12, montre également qu'un fonctionnement à plus haute fréquence du générateur pulsé entraîne des densités plus élevées de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans le plasma d'argon et des densités plus élevées de  $\text{NO}_3^-$  dans le plasma d'air.



**Figure 12.** – Densités de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{NO}_3^-$  générées dans l'eau déionisée dans les plasmas d'Ar et d'air [55]

La figure 13 montre que le plasma d'argon génère une forte intensité d'espèces d'hydrogène et d'oxygène, alors que le spectre du plasma d'air est dominé par la deuxième bande positive de l'azote entre 300 et 400 nm.

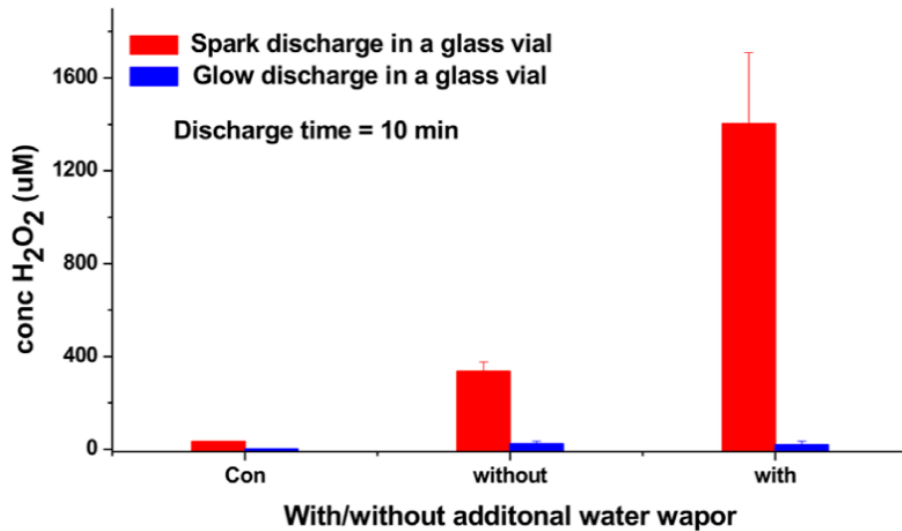


**Figure 13.** – Spectroscopie d'émission d'un plasma d'air et d'argon pour une fréquence de 4 kHz [55]

### 3.3. Environnement de propagation

L'environnement dans lequel le plasma se propage influence fortement ses propriétés. Dans le cadre de ce mémoire, on s'intéresse à l'interaction plasma-eau, il est donc primordial d'étudier l'influence de l'humidité présente dans l'atmosphère de propagation de la décharge sur la réactivité chimique dans le liquide. Lu *et al.* [39], présentent l'influence de la vapeur d'eau sur la formation de peroxyde d'hydrogène dans de l'eau déionisée traité par une décharge électrique (spark et lumineuse). Pour ce faire les deux types de décharge ont été réalisés dans un flacon en verre fermé qui a été préchauffé pour générer de la vapeur d'eau supplémentaire. Dans le cas d'une décharge lumineuse, la vapeur d'eau n'influence aucunement la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

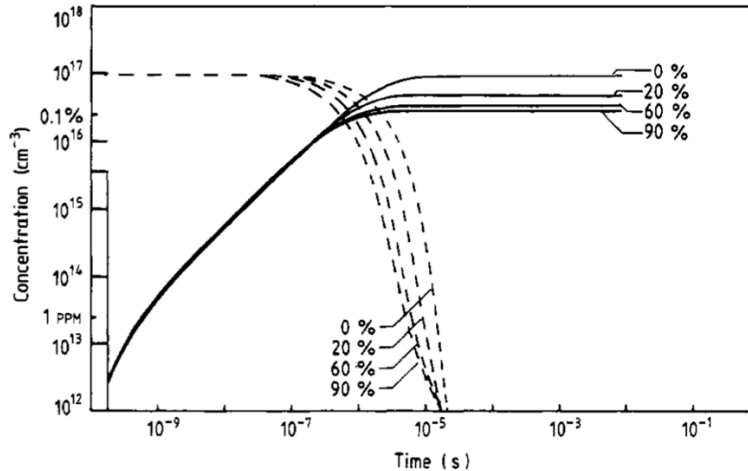
Cependant dans le cas d'une décharge spark, la présence de vapeur d'eau favorise grandement la concentration en  $H_2O_2$ .



**Figure 14.** – Influence de la vapeur sur la concentration en peroxyde d'hydrogène dans le cas d'une décharge lumineuse et d'une décharge spark (« con » : sans traitement, « without » : sans vapeur d'eau, « with » : avec vapeur d'eau ) [39]

La différence de concentration en présence de vapeur d'eau provient de l'apparition de nouveaux mécanismes réactionnels qui favorisent la formation de  $H_2O_2$  dans le liquide. En effet, l'ajout de molécules d'eau au sein du gaz vecteur facilite la production des radicaux  $\bullet OH$ . Il a également été démontré par simulation que la présence de vapeur d'eau réduit la formation d'ozone dans le plasma en phase gazeuse [56] (figure 15). Par conséquent, la diminution de la formation d'ozone par la vapeur d'eau doit être compensée par une augmentation de la formation d'une autre espèce (c'est-à-dire  $\bullet OH$ ) afin d'améliorer les réactions de dégradation.





**Figure 15.** – Évolution temporelle des concentrations calculées de O (trait pointillé) et O<sub>3</sub> (trait plein) résultant d'une décharge électrique dans l'oxygène humide à 300K et pour différentes hygrométries relatives [56]

L'analyse des paramètres influençant la formation des espèces réactives en utilisant l'eau et l'air permet d'améliorer la compréhension des mécanismes liés aux interactions entre les espèces réactives et des molécules cibles.

La génération sélective d'espèces à l'aide de l'eau et de l'air facilitera également les applications ciblées des traitements des liquides dans divers domaines, notamment le traitement de l'eau et la dégradation de microplastiques où le rôle de différentes espèces réactives clés commence à être étudié.

### III. Dégradation du polystyrène par plasma

Le plastique a pénétré chaque aspect de notre vie : des vêtements aux peintures, en passant par les véhicules et les produits d'hygiène. Vu ses propriétés (durable, léger, malléable, peu coûteux, etc.), ses usages sont quasi illimités. Les inconvénients du plastique deviennent cependant de plus en plus évidents : il se retrouve massivement dans les rivières et les océans,

avec des effets dévastateurs sur les écosystèmes marins et les activités économiques qui en dépendent.

Pendant de nombreuses années, le terme microplastique était utilisé pour décrire différentes tailles de morceaux de plastique inférieures à 5 mm de diamètre. Depuis 2015, le GESAMP<sup>2</sup> a défini les conditions pour nommer un objet « microplastique » : objet plastique de taille comprise entre 1 et 1000  $\mu\text{m}$ , constitué de polymères (Polyéthylène, Polypropylène, Polyester, etc). La nature du polymère qui compose les microplastiques (ainsi que les additifs) joue un rôle clé dans leur devenir environnemental et leurs impacts potentiels sur l'écosystème [57]. Dans le cadre de ce travail, on a choisi d'étudier le polystyrène, parce qu'il est l'un des plastiques les plus utilisés à l'heure actuelle, grâce à ses nombreuses propriétés qui lui confèrent une grande résistance à l'épreuve du temps et des contraintes environnementales.

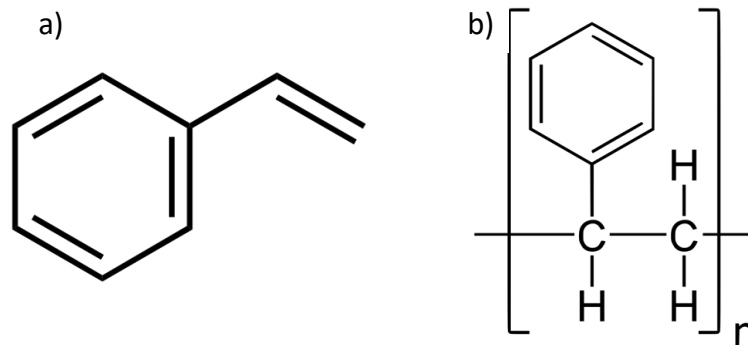
## **1. Propriétés physico-chimiques du polystyrène**

Le polystyrène est utilisé comme matière de base dans la fabrication de glacières, la construction des routes, la fabrication de produits cosmétiques et surtout pour l'emballage de quasiment tous les articles en passant de l'ordinateur aux aliments. Le polystyrène se trouve sous deux formes principales : mousse ou solide. Sous forme de mousse, il peut être expansé (PSE) ou extrudé (PSX). On se sert souvent du polystyrène expansé dans les emballages. Le polystyrène extrudé est quant à lui beaucoup utilisé pour les modèles architecturaux.

Le polystyrène est un polymère (figure 16) issu de la polymérisation du monomère styrène. Le styrène (figure 17) est un petit composé organique dont la formule chimique est «  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$  ». Il est formé d'un groupement fonctionnel vinyle ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) lié à un cycle benzénique ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Le styrène est un liquide incolore et inodore. Lorsqu'on le chauffe, ses molécules individuelles (monomères) se lient pour former de longues chaînes (polymères).

---

<sup>2</sup> GESAMP : Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection



**Figure 16.** – Structures chimiques du a) Styrène et b) Polystyrène [58], [59]

La composition chimique du polystyrène lui confère plusieurs propriétés intéressantes telles qu'un faible poids et une forte résistance. Il est facile de fabriquer de nombreux objets avec le polystyrène parce qu'il s'agit d'un matériau thermoplastique, c'est-à-dire qu'il devient complètement liquide à son point de fusion (240 à 270°C). Et lorsqu'il est refroidi, il redevient solide (20 °C) [60]. Il s'agit là d'une propriété très recherchée et intéressante, puisque l'opération peut être effectuée plusieurs fois.

Le polystyrène est aussi connu pour une autre propriété particulièrement utile. En effet, comme de nombreux autres plastiques, il est très stable chimiquement. Autrement dit, il est complexe de le faire réagir avec d'autres produits chimiques. Toutefois cette stabilité devient problématique en matière d'environnement. En effet, il faut un millénaire au polystyrène pour se dégrader dans la nature. Pourtant, celui-ci n'est pas classé comme déchet dangereux. Cependant, lorsque des animaux l'ingèrent, celui-ci obstrue leur système digestif, ce qui mène très souvent à leur mort. Concernant la santé humaine, le polystyrène, en tant que matériau stable et inerte, ne semble pas présenter de risque majeur. Toutefois, celui-ci est inflammable et lorsqu'il est chauffé, un dégagement de styrène apparaît. Cette réaction pourrait s'avérer cancérigène [61], [62].

## 2. Produit de dégradation du polystyrène [63]

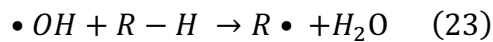
Il devient essentiel de développer des systèmes innovants et fiables pour dégrader complètement le polystyrène. De nombreuses études sont menées afin de comprendre l'impact potentiel d'espèces réactives oxydantes, telles que les molécules d'hydroxyle ( $\bullet\text{OH}$ ), sur la dégradation du PS. Il est également important de connaître les mécanismes de formation de sous-produits de dégradation afin de les traiter et éviter une seconde contamination.

### 2.1. Réactions d'oxydation

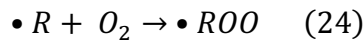
Dans le cadre d'une oxydation, celle-ci peut être assurée par différentes espèces telles que les radicaux  $\bullet\text{OH}$ , l'ozone ( $\text{O}_3$ ),  $\text{HO}_2$ , et le peroxyde d'hydrogène. Les radicaux  $\bullet\text{OH}$  sont en particulier très importants dans un procédé d'oxydation avancé, puisqu'ils ont le meilleur potentiel d'oxydation (2,85 V) et sont peu sélectifs sur le type de molécules attaquées [64]. Il peut réagir avec la plupart des composés organiques et inorganiques. La manière dont ces radicaux attaquent les polluants dépend de la nature de la molécule, et cela peut se produire de trois manières différentes :

- Abstraction d'hydrogène [27], [65]

L'abstraction d'atomes d'hydrogène se produit principalement lorsque le  $\bullet\text{OH}$  réagit avec des hydrocarbures aliphatiques saturés ou des alcools (réaction (23)).



Cette réaction produit  $\text{H}_2\text{O}$  et un radical organique ( $\bullet\text{R}$ ), puis  $\bullet\text{R}$  réagit avec l'oxygène dissous pour générer le radical peroxy  $\bullet\text{ROO}$  (réaction (24)),

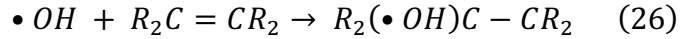


Le radical peroxy est une espèce oxydante forte, et peut réagir avec des composés organiques via le processus d'abstraction d'hydrogène (réaction (25)).



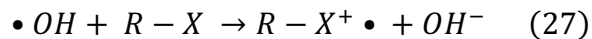
- Addition électrophile aux liaisons multiples de la molécule polluante [65]

Les réactions de  $\bullet\text{OH}$  avec les hydrocarbures insaturés sont principalement attribuées à ce mécanisme. Celui-ci permet au radical  $\bullet\text{OH}$  d'attaquer les positions C=C des hydrocarbures insaturés, puis un radical centré sur C ( $-\text{R}_2(\text{OH})\text{C}-\text{CR}_2$ ) peut être produit par la réaction (26).



- Transfert d'un électron non apparié vers la structure de la molécule polluante [65]

La migration des électrons se produit principalement lorsque  $\bullet\text{OH}$  réagit avec des composés halogénés tel que le chlore, le brome ou le fluor (voir la réaction (27)). Dans ce cas, les deux autres mécanismes de réaction de  $\bullet\text{OH}$  peuvent ne pas être favorisés.



L'attaque par le radical  $\bullet\text{OH}$ , en présence d'oxygène, initie une cascade complexe de réactions oxydantes conduisant à la minéralisation du composé organique. Par exemple, les composés organiques chlorés sont d'abord oxydés en intermédiaires, tels que des aldéhydes et des acides carboxyliques, et finalement en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et l'ion chlorure. L'azote des composés organiques est généralement oxydé en nitrate ou en  $\text{N}_2$  libre, le soufre est oxydé en sulfate. Le cyanure est oxydé en cyanate, qui est ensuite oxydé en  $\text{CO}_2$  et  $\text{NO}_3^-$  (ou, éventuellement, en  $\text{N}_2$ ).

## 2.2. Sous-produits de dégradation

Comme mentionné tout au long de ce mémoire, la dégradation de polymères est complexe et de nombreux facteurs sont à prendre en considération tels que le processus de fabrication, les traitements subis au cours de leur transformation ou encore leur utilisation. Il est également important de prendre en considération la production de matériaux issus de la dégradation du polymère.

Quels que soient le processus de dégradation et l'évolution du polymère au cours du traitement, la dégradation du polystyrène commence toujours par une rupture de liaison (appelée scission primaire). Celle-ci s'effectue en fin de chaîne et au fur et à mesure du processus

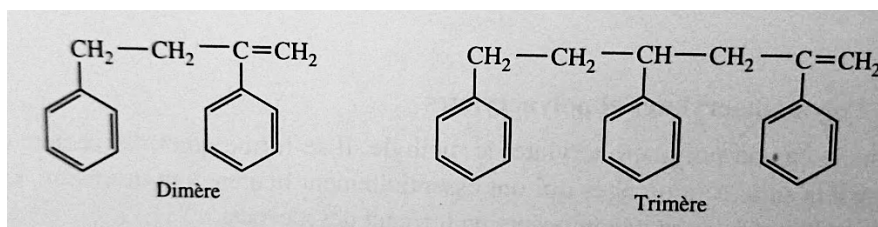
de dégradation (secondaire, tertiaire, etc.). L'énergie nécessaire à cette rupture peut être d'origine thermique, lumineuse, chimique, mécanique, etc. Toutefois, la rupture d'une liaison se fait de manière sélective. En effet, la coupure d'une liaison n'est réalisable que si l'énergie apportée au système correspond à celle nécessaire à la dissociation de la liaison (Tableau 1).

**Tableau 1.** – Énergie de dissociation de liaisons carbonées [63]

Liaisons	Énergie (eV)	Liaisons	Énergie (eV)
CH – H	4.68	CH <sub>3</sub> – CH <sub>3</sub>	3.81
CH <sub>2</sub> – H	4.51	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> – H	4.25
CH <sub>3</sub> – H	4.51	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> – H	3.69
CH <sub>2</sub> = CH – H	4.51	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C – H	3.95
CH <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub>	7.24	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH – CH <sub>3</sub>	3.60

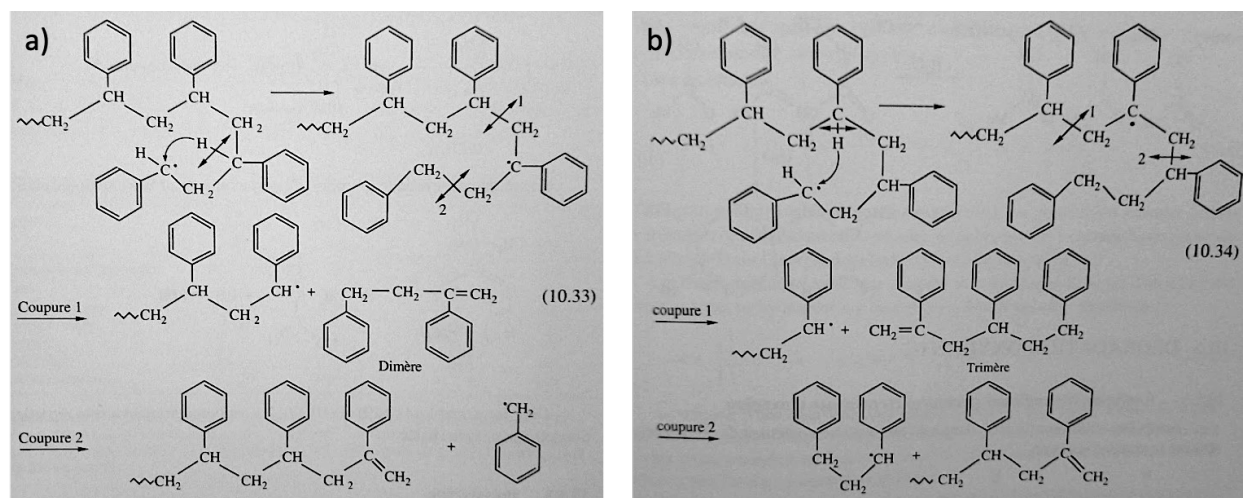
La cassure de liaison peut créer des espèces radicalaires et ainsi former de nouvelles chaînes à partir de réactions avec des liaisons d'hydrogène. De ce fait, la température de réaction ou la présence de groupement oxygéné influence le mécanisme de dégradation d'un polymère. Il est possible de parler de dégradation thermique lorsque la vitesse de décomposition d'un polymère est de 1%.min<sup>-1</sup> [63]. À cette température il apparaît des groupements radicalaires, en bout de chaîne, établis grâce aux scissions successives. En présence d'oxygène, les groupements vont réagir avec les espèces radicalaires présentes dans le milieu et s'additionner entre eux pour former de nouvelles molécules (aldéhydes, alcools, cétones et hydrocarbures aromatiques).

Dans le contexte actuel de protection environnementale, il est important de connaître le schéma réactionnel de dégradation, la structure ainsi que la toxicité des sous-produits de dégradation du polystyrène afin de pouvoir étudier sa dégradation. Dans le cas d'une dégradation incomplète et à partir du monomère de styrène, on peut retrouver comme produit de dégradation les dimère et trimère suivants, figure 17.



**Figure 17.** – Dimère et trimère produit par la dégradation du polystyrène [63]

Un mécanisme de dégradation de polystyrène et la formation du dimère et trimère est proposé ci-après (figure 18). Pour ce faire, un premier transfert d'hydrogène a lieu au sein de la molécule. À la suite de ce transfert, une première coupure apparaît et permet la formation d'un premier radical. Les coupures pouvant survenir à divers endroits de la chaîne carbonée, divers radicaux peuvent apparaître. Il est important de noter que de nombreux schémas réactionnels sont possibles selon une multitude de facteurs : méthode de dégradation (photocatalyse, décharge électrique, biodégradation, etc.), structure et état du polymère, environnement de dégradation (température, pression) et bien d'autres [66]–[68].

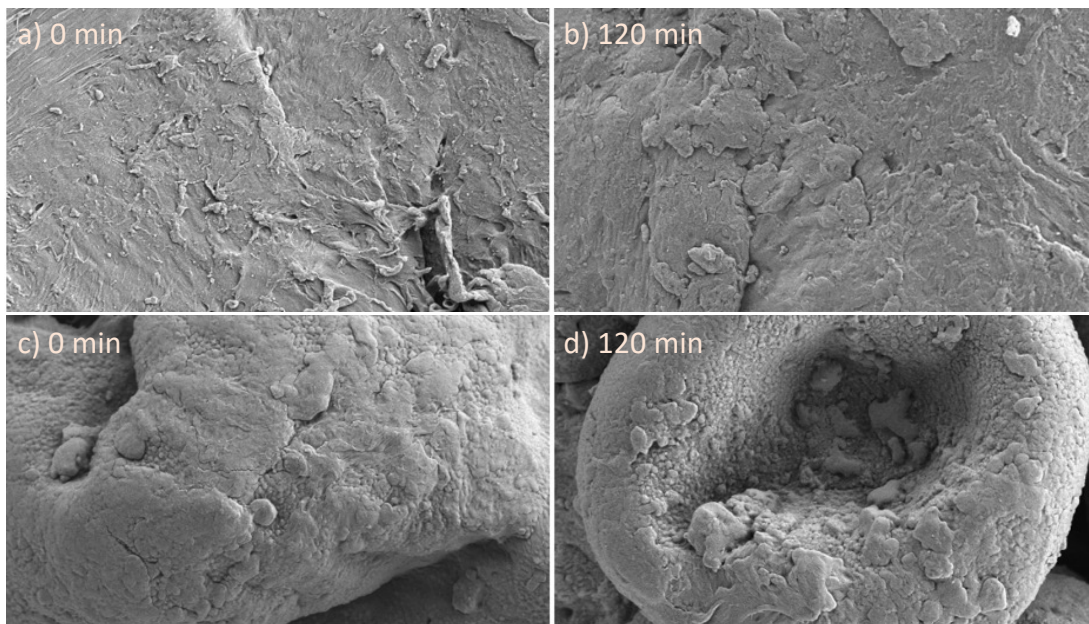


**Figure 18.** – Schémas réactionnels de formation de dimère (a) et trimère (b) du polystyrène [63]

### 3. Dégradation de microplastiques par décharges à barrière diélectrique

Les microplastiques sont sensibles aux actions externes telles que la biotransformation, l'oxydation chimique, l'effet thermique et le rayonnement ultraviolet (UV). Ces conditions externes peuvent modifier la taille des particules, la morphologie et les compositions de la surface, ainsi que les propriétés physico-chimiques des microplastiques. L. Zhou *et al.* [69] ont étudié l'impact des phénomènes créés par une décharge à barrière diélectrique sur divers microplastiques. Une tension de 10 kV est appliquée au système afin de traiter une solution de 200 mL de microplastiques en suspension ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ).

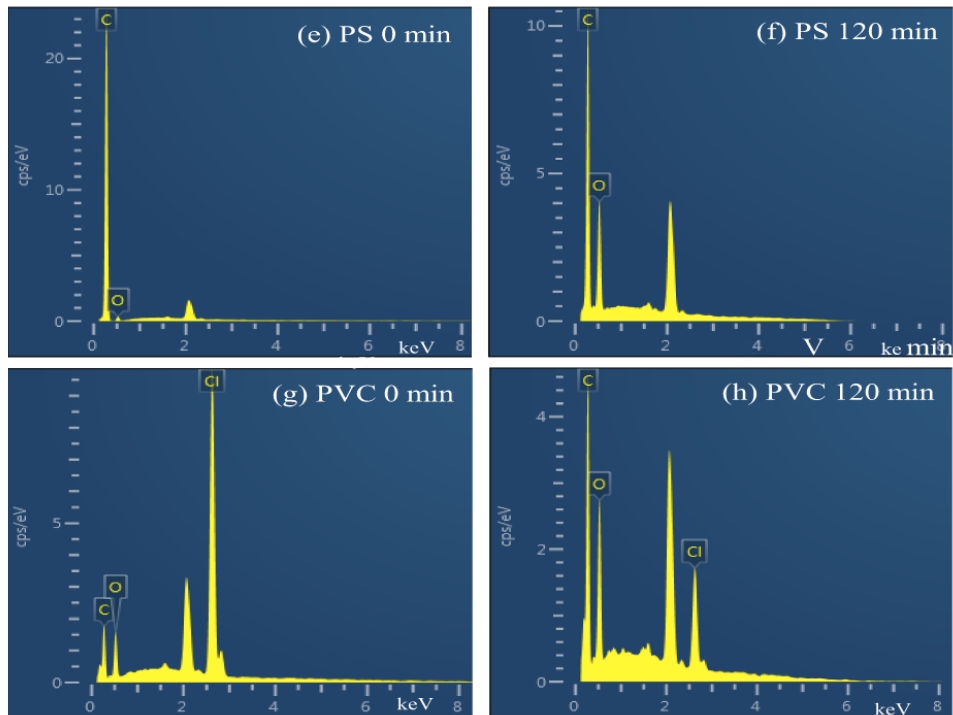
Les premières analyses de dégradation consistent à analyser la surface externe du plastique traité. L'imagerie par microscopie électronique à balayage, présentée en figure 19, permet de mettre en évidence la présence de fissures et de trous sur la surface du polystyrène après un traitement plasma de deux heures. De plus, il est possible d'observer l'attachement de certaines particules plus petites après le traitement plasma.



**Figure 19.** – Imagerie MEB de microplastiques avant et après traitement (a et b : PS; c et d : PVC) [69]



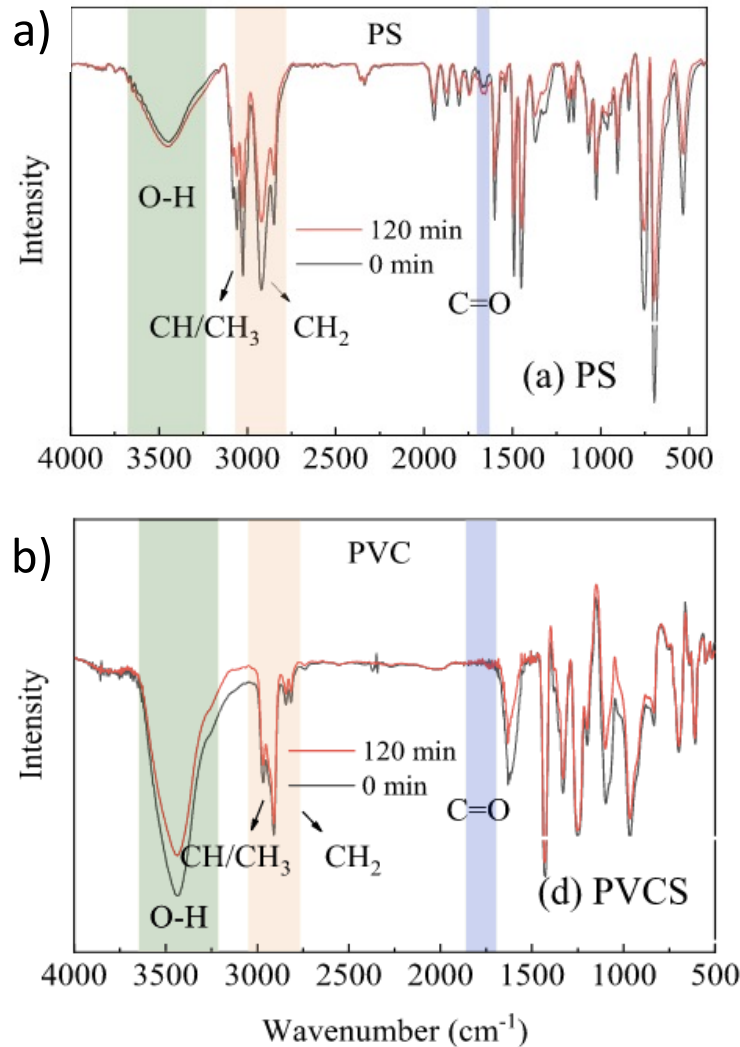
Le traitement plasma a affecté de manière significative la composition chimique des microplastiques, présentée en figure 20. La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) permet de mettre en évidence la modification des teneurs en éléments carbones et oxygènes. Pour le polystyrène, la teneur en carbone a eu tendance à diminuer considérablement, alors que la teneur en oxygène a augmenté. Dans le cas du PVC, la teneur de l'élément Cl dans le PVC a également diminué après le traitement au plasma.



**Figure 20.** – Spectres EDS du polystyrène (e et f) et du PVC (g et h) avant et après traitement plasma [69]

Les résultats indiquent que les surfaces du PS et PVC ont subi des attaques du plasma et que le degré de dégradation augmente avec l'allongement de la durée du traitement. De nombreuses espèces réactives d'oxygène (ROS), telles que les radicaux  $\bullet\text{OH}$  ou l'ozone ( $\text{O}_3$ ), ainsi que l'irradiation UV sont générées au cours du processus par plasma, ce qui entraîne la dissociation des liaisons C – C et C – H dans la chaîne principale des polymères. De ce fait, la formation de petits morceaux et de particules à la surface du PS et PVC est facilitée.

Afin de comprendre le rôle des espèces oxydantes émises lors d'un traitement plasma, l'analyse FTIR, permet d'établir la formation de groupements après traitement ou non. Ainsi en figure 21, les spectres FTIR du PS et PVC permettent de mettre en évidence la dégradation des polymères.



**Figure 21.** – Spectres FTIR du PS (a) et du PVC (d) avant et après traitement [69]

Ces résultats suggèrent que l'oxydation par plasma réduit le nombre de liaisons chimiques dans les structures du PVC et du PS, entraînant une fragmentation des grandes particules en plus petites. De ce fait, l'irradiation UV et l'émission d'espèces oxydantes influencent la dégradation

des polymères. Lors de ce processus de dégradation, des sous-produits sont émis et il est donc important d'anticiper ces sous-produits afin d'éviter une surcontamination de l'environnement traité.

Pour conclure ce chapitre, l'étude de la physico-chimie des décharges en milieu liquide permet une meilleure compréhension des processus de dégradation de polluants. L'influence de divers paramètres permet d'optimiser la formation d'espèces réactives oxydantes, notamment la configuration d'électrodes qui modifie les espèces réactives présentes dans le liquide et également le régime de décharge. La complexité des décharges en milieu liquide provient aussi de l'environnement de propagation (gaz à ioniser, humidité, etc.) qui joue un rôle important dans les mécanismes chimiques. La caractérisation des espèces émises (OES, mesures de concentrations, UV – Visibles) par une décharge en milieu liquide permet d'optimiser la création d'espèces réactives nécessaires à la dégradation de polluants. L'analyse des mécanismes de dégradation de polymères et plus particulièrement du polystyrène a permis de mettre en évidence la complexité d'un tel mécanisme. Il est donc essentiel de mettre en place un procédé permettant l'émission d'espèces réactives suffisamment énergétiques. Celles-ci permettront d'engendrer une succession de cassures de liaisons, d'abstraction d'hydrogène, d'oxygène et réduire la chaîne carbonée jusqu'aux molécules de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O gazeuses.

## **Chapitre 2 – Application de décharges électriques immergées dans l’eau pour la dégradation de microplastiques de polystyrène**

La première partie de ce projet de recherche a eu lieu au Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (Villetaneuse). Ce premier travail s’est centré autour d’une étude préliminaire des paramètres électriques applicables à deux configurations d’électrodes : configuration immergée et configuration air/eau. Après détermination des paramètres électriques, une caractérisation chimique dans une eau traitée par plasma a été effectuée afin de déterminer l’impact du traitement sur les microplastiques. Les résultats obtenus ont permis d’établir des éléments d’amélioration en vue de la seconde partie de ce projet.

### **I. Montage expérimental**

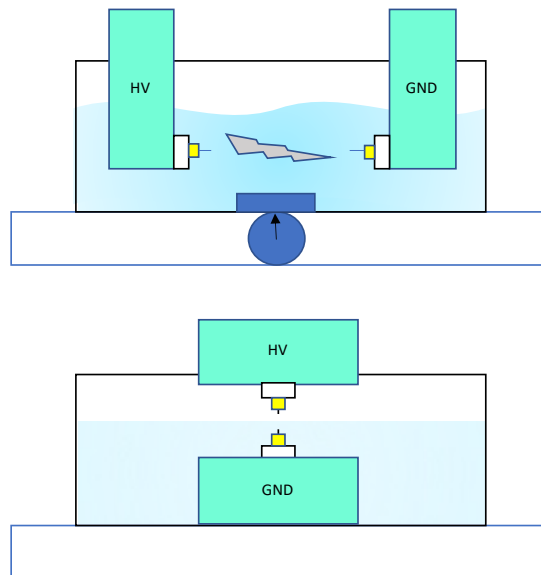
L’alimentation DC haute tension de 30 kV, Ultravolt 30A24-P30, permet de charger le condensateur via la résistance de 30 k $\Omega$ . Le condensateur se décharge via un commutateur à semi-conducteur haute tension rapide (Behlke HTS 301-03-GSM). Le Behlke Haute Tension Switch (HTS) est alimenté par une source +/- 5 V DC (ALR3003, ELC) et le signal d’entrée est généré à l’aide d’un générateur de pulse (FARNELL PG101). Celui-ci permet de régler la fréquence et la durée du pulse.

Le réacteur utilisé sur l’ensemble du projet est un réacteur en quartz de 100 mm de long et 45 mm de large sur une hauteur de 50 mm. Les électrodes utilisées sont en tungstène de 100  $\mu$ m de diamètre, entourées de capillaires isolants. Les deux électrodes sont vissées à un support métallique permettant de régler leur position selon les axes XYZ, et notamment la distance inter-électrode, à l’aide de vis micrométriques. La distance inter-électrode a été ajustée entre 2 et 4 mm selon l’expérience.

Dans le cadre de ce projet, la disposition des électrodes a été modifiée selon deux configurations (figure 22) présentées ci-après :

- Immersion totale des électrodes en pointe-pointe
- Immersion d'une seule électrode avec la seconde au-dessus du liquide (air/eau)

Le liquide utilisé est de l'eau déionisée (conductivité initiale  $4 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) et sa conductivité est ajustée à  $200 \mu\text{S}/\text{cm}$  en ajoutant du chlorure de sodium (NaCl). Le volume d'eau varie de 100 à 150 mL selon les expériences menées. Pour homogénéiser la solution, un agitateur magnétique avec un barreau aimanté de 2,2 cm de long est utilisé (en bleu sur la figure 22), mais uniquement pour la configuration immergée.



**Figure 22.** – Schéma de la configuration des électrodes immergées et air/eau dans le réacteur

## II. Caractérisation électrique de la décharge

Pour générer des pulses microsecondes de haute tension, une capacité et une résistance sont utilisées (circuit RC). La capacité a une valeur de 1 nF et la résistance est de 30 k $\Omega$ . Concernant les électrodes, une des électrodes est branchée à l'alimentation Haute Tension alors que la

seconde est connectée à la masse. Dans cette configuration, l'électrode de HT sera nommée l'anode et celle connectée à la masse sera nommée la cathode.

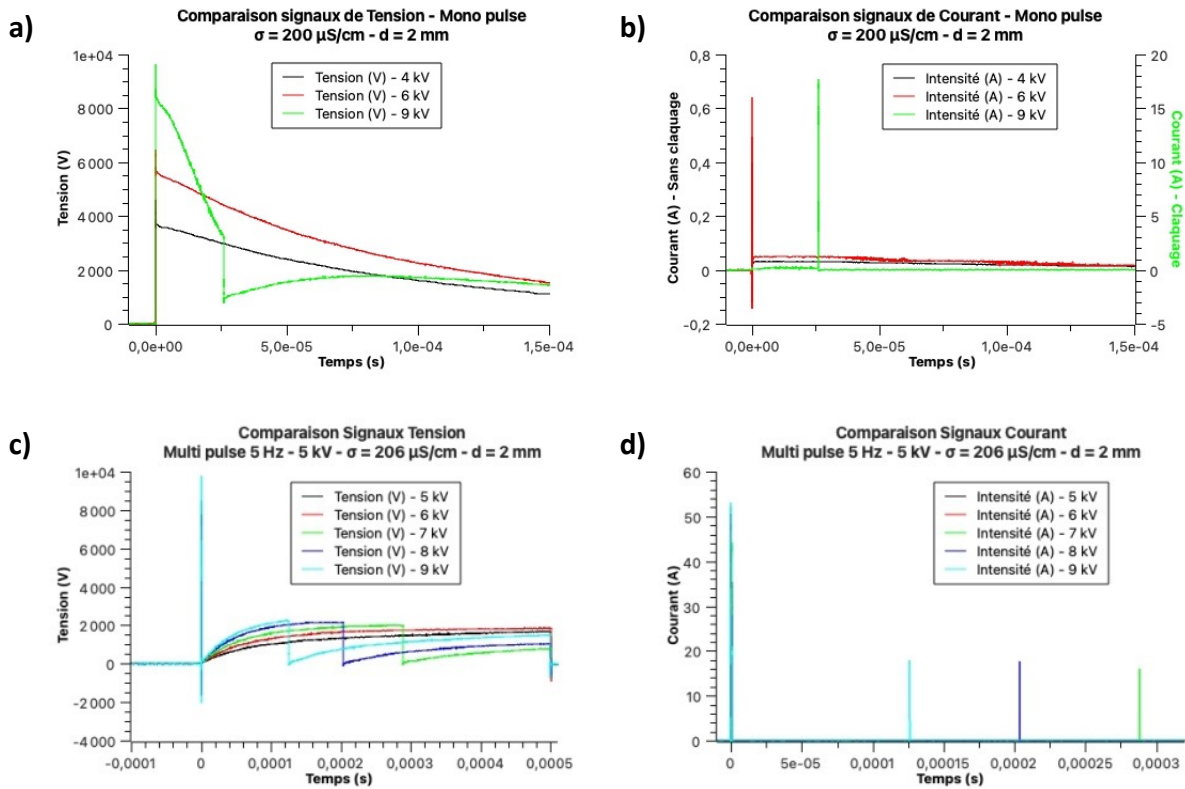
- Tension appliquée entre 4 kV et 9 kV
- Capacités :  $C = 1 \text{ nF}$
- Résistances :  $R = 30 \text{ k}\Omega$
- Fréquence appliquée :  $f = 5 \text{ Hz}$ .
- La durée du pulse est fixée sur l'ensemble de l'étude à  $\Delta t = 500 \text{ }\mu\text{s}$

Pour chaque configuration d'électrodes, l'influence de la tension appliquée a été analysée (figure 23). Dans cette partie, deux régimes ont été étudiés : avec claquage (formation d'un canal plasma entre les deux électrodes) et sans claquage (le plasma est connecté sur une seule électrode) pour des tensions allant de 4 à 9 kV. Dans les deux configurations, il a été montré qu'à faible tension (4 et 5 kV) aucun claquage n'apparaît alors qu'à plus haute tension (7 à 9 kV) des claquages se forment. Pour une tension de 6 kV, le caractère aléatoire des décharges électriques est mis en évidence avec l'apparition de claquage ou non.

Dans le cas de la configuration immergée, on constate que les claquages apparaissent quelques microsecondes après le début du pulse, à environ  $26 \text{ }\mu\text{s}$ . L'augmentation de la tension influence l'intensité des pics de courant. En effet, l'apparition rapide des claquages, ainsi que l'augmentation de la tension appliquée engendrent un pic de courant plus important. Dans le cas où il n'y a pas de claquage, on observe généralement la formation de canaux conducteurs lumineux (sous forme de buisson) autour des électrodes. La luminosité au niveau des électrodes augmente avec la tension. Il en est de même avec les canaux conducteurs qui se déplacent plus rapidement avec l'augmentation de la tension (temps de claquage plus court). La tension appliquée engendre donc des modifications dans l'ionisation du milieu au niveau des électrodes.

Le changement de configuration (au-dessus de la phase liquide) a considérablement modifié les mécanismes de décharge et donc les signaux électriques. En effet, seuls des claquages se forment à partir de l'électrode HT non immergée et se propagent jusqu'à la surface de l'eau sont observés. La rapidité d'apparition des claquages a été mise en évidence. Ceux-ci apparaissent

très rapidement après l'initiation de la décharge (entre 2 et 7  $\mu\text{s}$ ). Malgré une tension appliquée différente, la durée des claquages (0,45  $\mu\text{s}$ ) et la montée en tension (34 ns) sont identiques pour chaque claquage. On remarque que l'augmentation de la tension appliquée entraîne une augmentation du courant mesuré. Cependant, les valeurs d'énergie sont relativement faibles (5 mJ en moyenne) et il est fort probable que l'énergie électrique soit dissipée dans l'air au moment de la formation du claquage.



**Figure 23.** – Comparaison signaux électriques (U et I) pour configuration immergée (a et b) et configuration au-dessus de la phase liquide (c et d)

L'étude comparative des configurations d'électrodes a permis de mettre en évidence la difficulté d'établir un claquage en configuration immergée. En effet, le champ électrique nécessaire à l'initiation d'une décharge en milieu liquide ( $100 \text{ kV.cm}^{-1}$ ) est plus important que dans l'air ( $10 \text{ kV.cm}^{-1}$ ). Afin de limiter le coût énergétique dans le cas d'un traitement de l'eau, il semble judicieux d'appliquer un procédé plasma en configuration air/eau. Pour confirmer cette

hypothèse, une analyse chimique des espèces formées dans les deux configurations a été effectuée.

### III. Étude chimique

Le milieu d'initiation des décharges étant différent (air et eau), il est intéressant d'analyser les espèces chimiques produites par les décharges dans l'eau dans chaque configuration. Aucune analyse par spectroscopie d'émission optique n'a pu être effectuée, il a donc été complexe d'établir une comparaison des espèces émises par les décharges. Toutefois, les observations visuelles semblent mettre en évidence des différences pour chaque configuration. En effet, lorsque le plasma se forme dans l'eau celui-ci est de couleur rose/magenta, caractéristique des bandes d'émission de l'hydrogène. Pour une formation et propagation dans l'air, le plasma est initialement magenta puis devient orange, couleur caractéristique des bandes d'émission (doublet) du sodium.

Pour une tension appliquée de 6 kV, les mesures de  $[H_2O_2]$  et  $[NO_2^-]$  sont reportées dans le tableau 2. On observe une concentration plus importante de  $[NO_2^-]$  pour une configuration air/eau (simple), alors que la concentration de  $[H_2O_2]$  est plus importante lorsque les électrodes sont immergées.

**Tableau 2.** – Comparaison des mesures chimiques pour deux configurations : immergée et dans l'air en contact avec l'eau (temps traitement : 30 min).

Configuration	$\sigma$ ( $\mu S/cm$ )	pH	$[H_2O_2]$	$[NO_2^-]$
Immergée	200	5,4	5,1 mg/L	<0,01 mg/L
Air/eau (simple)	200	5,2	0,24 mg/L	0,13 mg/L

Ce tableau comparatif met en évidence le rôle du milieu d'initiation et de propagation du plasma sur la formation d'espèces réactives dans l'eau. En effet, selon les applications choisies il



sera préférable de travailler en configuration immergée (traitement des eaux) ou bien en configuration air/eau pour des traitements de décontamination en surface.

Dans le cadre d'un traitement de polluant, tel que le polystyrène il est intéressant d'effectuer la même analyse chimique et observer l'impact d'espèces réactives sur sa dégradation.

#### **IV. Dégradation du polystyrène**

Lors de cette étude, on a utilisé des billes en polystyrène dont la densité est de 1,06 g/mL, ce qui initialement devait permettre une suspension de celles-ci dans le liquide. Afin de caractériser une éventuelle dégradation des microplastiques, une quantification des espèces chimiques avant et après a été effectuée ainsi qu'une analyse au microscope optique des microplastiques.

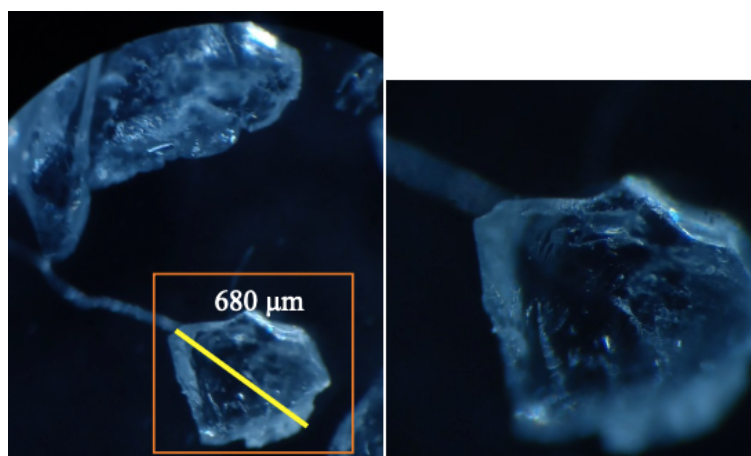
Seuls les tests de caractérisation des décharges dans l'eau ont révélé la formation de peroxyde d'hydrogène. Dans le cas de la dégradation des microplastiques, il a été montré que les radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ) sont les initiateurs du processus de la dégradation. De plus, des nitrites et nitrates peuvent être formés dans le cas de décharge dans l'air en contact avec le liquide. Ces espèces ont une énergie d'oxydation importante, ce qui favorise l'oxydation de polluants. Dans le cas d'une éventuelle dégradation, une diminution de la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$  semble envisageable. Toutefois, les tests réalisés en configuration immergée en présence de microplastiques montrent une augmentation en  $\text{H}_2\text{O}_2$  au cours du traitement (tableau 3). Dans le cas de la configuration air/eau, une diminution en  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{NO}_2^-$  est observée en présence de microplastiques. Cependant, les microplastiques se trouvant à l'interface air/eau, les interactions plasma-liquide sont réduites et diminuent la formation d'espèces chimiques.

**Tableau 3.** – Mesures de concentration en  $[H_2O_2]$  et  $[NO_2^-]$  pour une tension appliquée de 9 kV et 30 min de traitement.

Configuration immergée	$[H_2O_2]$	Configuration air / eau	$[H_2O_2]$	$[NO_2^-]$
Sans MP	12 mg/L	Sans MP	0.27 mg/L	0.12 mg/L
Avec MP	27 mg/L	Avec MP	0.17 mg/L	0.09 mg/L

Il est difficile d'établir un lien entre les évolutions de la concentration des espèces chimiques et la dégradation éventuelle des microplastiques. Dans le cas de la configuration immergée, il est possible que des électrons de haute énergie soient émis par la décharge. Ceux-ci combinés aux espèces réactives peuvent oxyder les microplastiques et ainsi créer des cassures de liaisons C–H. De cette manière, des radicaux d'hydrogène apparaissent et peuvent réagir avec d'autres molécules afin de former  $H_2O_2$ .

L'étude par microscopie optique des microplastiques a tenté de mettre en évidence l'éventuelle dégradation et a dévoilé la présence de filaments après traitement plasma (observés pour les deux configurations). Ces filaments mesurent une centaine de micromètres de long et semblent se détacher des microplastiques. Cela confirme la présence d'un processus d'oxydation des microplastiques de polystyrène.



**Figure 24.** – Caractérisation par microscopie optique de microplastiques de polystyrène après (Grossissement x4)

Ces résultats permettent d'envisager de nouvelles perspectives pour une prochaine étude de dégradation. La configuration au-dessus d'un liquide semble la plus performante pour analyser le procédé de dégradation et améliorer la compréhension des interactions plasma-liquide.

## **Chapitre 3 – Dégradation de Polystyrène (PS) dans l'eau par décharge électrique nanoseconde dans l'air en contact avec l'eau et le PS**

Dans ce chapitre, qui est un article soumis pour publication dans le journal *Plasma Processes and Polymers*, des décharges électriques ont été réalisées dans l'air en contact avec de l'eau déionisée avec du polystyrène. L'influence des conditions expérimentales, telles que la fréquence de répétition des décharges, a été analysée. Pour chaque expérience, les électrodes ont été placées à une distance fixe (haute tension dans l'air et masse immergée), et les décharges étaient déclenchées avec une tension appliquée de -12 kV. Le polystyrène solide était placé à l'interface air/eau (semi-immersé) afin d'être en contact avec la décharge. Au cours d'une expérience à 10 kHz, nous avons observé un changement du mode de décharge, soit une transition d'un mode streamer à spark. Cette transition a pu être confirmée via des mesures électriques (courant et tension) et par spectroscopie d'émission optique.

Pour caractériser le processus de dégradation du PS, les propriétés des échantillons de PS sont analysées en pesant les échantillons avant et après traitement ainsi qu'à l'aide de la spectroscopie FTIR. Le traitement à 10 kHz pendant 5 min a conduit à une diminution de 83% de la masse de l'échantillon. La caractérisation par FTIR a montré que le polystyrène ne subit pas un changement dans sa structure moléculaire. Cependant une diminution globale d'intensité a été mesurée. Cette diminution a été attribuée à une structure poreuse induite par le traitement plasma. L'impact du processus de décharge sur les propriétés de l'eau est également étudié en évaluant les changements dans la conductivité électrique et l'acidité de l'eau. Cela fournit des informations essentielles sur l'interaction entre la décharge et l'environnement aquatique. Enfin, la spectroscopie RMN est utilisée pour examiner la composition de l'eau après traitement afin de détecter d'éventuels sous-produits de dégradation. En effet, le seul composé détecté est l'éthylbenzène. En se basant sur ce dernier et la composition du plasma, un mécanisme de dégradation du polystyrène est proposé.

Les expériences, le traitement de données et l'analyse des résultats ont été réalisés par Aurélie ZAMO. Les co-auteurs ont participé à l'analyse des résultats, à la rédaction et à la révision de l'article.

# **Polystyrene (PS) degradation in water by nanosecond electric discharge in air in contact with water and PS**

Aurélie Zamo<sup>1</sup>, Catherine Rond<sup>2</sup>, and Ahmad Hamdan<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Groupe de physique des plasmas, Département de Physique, Université de Montréal, 1375  
Avenue Thérèse-Lavoie-Roux, Montréal, H2V0B3, Québec, Canada

<sup>2</sup> Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM) CNRS UPR3407, Université  
Sorbonne Paris Nord, 93430 Villetaneuse, France

\*Corresponding author's email: [ahmad.hamdan@umontreal.ca](mailto:ahmad.hamdan@umontreal.ca)

**Keywords:** nanosecond discharge, plasma in contact with water, degradation of polystyrene.

## **Abstract**

Water pollution with microplastics has become a significant concern. The conventional treatment methods have proven ineffective, and alternatives are explored. Herein, we assess the degradation efficiency of polystyrene by nanosecond discharge in-air in-contact with water. The discharge is characterized during processing, and a transition from streamer-like to spark-like is occurred due to the increased electrical conductivity of water. Experiments are conducted at different frequencies, and the highest degradation is achieved at 10 kHz; 83% polystyrene weight loss is recorded after 5 min of processing. The optical spectra of the discharge show no evidence of C-species, and FTIR analysis of the processed polystyrene reveals no structural modifications. NMR analysis shows the presence of ethylbenzene in water. Finally, a mechanism of PS degradation is proposed.

## **I. Introduction**

Plastic has emerged as an attractive material due to its affordability, versatility, light weight, and excellent resistance, among other properties.<sup>1</sup> Consequently, plastic materials have found their way into numerous everyday applications, making human activities increasingly dependent on plastic usage. Unfortunately, this has led to the release of millions of tons of plastic waste into the environment, particularly into the ocean.<sup>2</sup> Such heavy plastic pollution poses significant threats to both, land-based and marine ecosystems, endangering their delicate balance.<sup>3</sup> Due to its high resistivity, plastic debris with sizes ranging from several millimeters (microplastics, MP) to few nanometers (nanoplastics, NP) often evades conventional processing plants and finds its way into water bodies.<sup>4</sup> These small, persistent plastic particles have the potential to infiltrate ready-to-consume water,<sup>5</sup> and recent analyses have highlighted the concerning presence of these materials in human blood,<sup>6</sup> animal stomach,<sup>7</sup> and even plants.<sup>8</sup>

Numerous technologies, including physical,<sup>9</sup> chemical,<sup>10</sup> and biological-based techniques,<sup>11</sup> are currently being employed to address the removal of plastic materials from aquatic environments. However, when it comes to wastewater treatment plants, filtration methods exhibit limited efficacy in removing plastics smaller than 5 mm, specifically microplastics (MP), due to the size constraints of the technologies employed.<sup>12,13</sup> Given that most conventional MP removal processes primarily rely on physical separation from the environment, additional treatment is necessary to achieve complete decomposition of MP.<sup>14</sup> To tackle this pressing environmental issue, various degradation technologies have emerged in recent years, offering promising solutions. These include biodegradation,<sup>15</sup> oxidation processes,<sup>16</sup> catalysis,<sup>17</sup> and other innovative approaches.<sup>18</sup>

Among the array of degradation technologies, advanced oxidation processes (AOPs) have garnered great research interest since their introduction in the 1980s.<sup>14</sup> AOPs involve the utilization of single or multiple methods, such as UV-light, heat, plasma, and catalysts, to generate reactive



species during the treatment process. These reactive species play a crucial role in decomposing various contaminants present in water,<sup>19</sup> making AOPs highly versatile and applicable in numerous fields. The wide-ranging applications of AOPs include: i) the elimination of refractory, traceable, or specific organic materials, ii) the enhancement of biodegradation processes, and iii) the complete conversion of hazardous organic pollutants into harmless end products.<sup>14,19</sup> With their ability to address diverse water pollution challenges, AOPs have emerged as a promising technology in the quest for effective and sustainable solutions to water treatment and environmental protection.

Kiendrebeogo et al. conducted a thorough evaluation of the electro-oxidation process's feasibility for degrading microplastics (MP).<sup>20</sup> By optimizing the electrode nature, electrolyte composition, and electrical current intensity, the authors achieved an impressive degradation efficiency of approximately 90% after 6 hours of processing. Interestingly, the study revealed that the MP does not break down into smaller particles; instead, it is directly transformed into gaseous products, including CO<sub>2</sub>. This transformation process represents a significant advancement in the field of MP degradation. In a more recent study, García-Muñoz et al. established a comprehensive protocol for analyzing the oxidation of PS beads using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysis.<sup>21</sup> By measuring the Total Organic Carbon (TOC), they showed that 80% of the organic carbon present in the polymeric nanomaterials is successfully converted to CO<sub>2</sub>. However, the conversion process takes a long time and requires 96 hours of UV radiation. The extended degradation period of PS highlights the relatively lower efficiency of the AOPs.

In the current scenario, it has become evident that a rapid and eco-friendly process for degrading microplastics (MP) is urgently needed. This process must generate reactive species that effectively break the molecular bonds within the MP structure, leading to its degradation.<sup>22</sup> Plasmas can potentially be used to develop such a process, especially considering their high efficiency in degrading various pollutants.<sup>23, 24</sup> Indeed, plasmas offer a unique advantage, as they can

simultaneously produce a plethora of reactive species, including photons, electrons, and radicals, fostering a synergistic effect. This feature allows multiple reactions to occur, thereby increasing the efficiency of plasma treatment in breaking down a wide range of organic compounds (e.g. aromatic, aliphatic rings, and organic dyes) present in water.<sup>25, 26, 27</sup> Notably, the reactivity of plasmas is enhanced in the presence of water due to the production of additional species such as OH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and O.<sup>23, 28, 29</sup>

In the realm of microplastic (MP) degradation, the utilization of plasma technology remains relatively limited, with only a handful of studies exploring its potential. One such study conducted by Zhou et al. investigates the aging of various microplastics using a dielectric barrier discharge.<sup>18</sup> The authors show that after two hours of processing, the alkyl group is disrupted and O-containing functional groups are identified in the structure. As a result of the plasma treatment, the MP samples exhibit significant changes, including the emergence of cracks, holes, and porous surfaces, along with a noticeable reduction in the C/O ratio. While this transformation signifies progress in MP degradation, it is important to note that the plasma-based process also leads to the formation of degradation by-products, some of which are identified as toxic compounds.

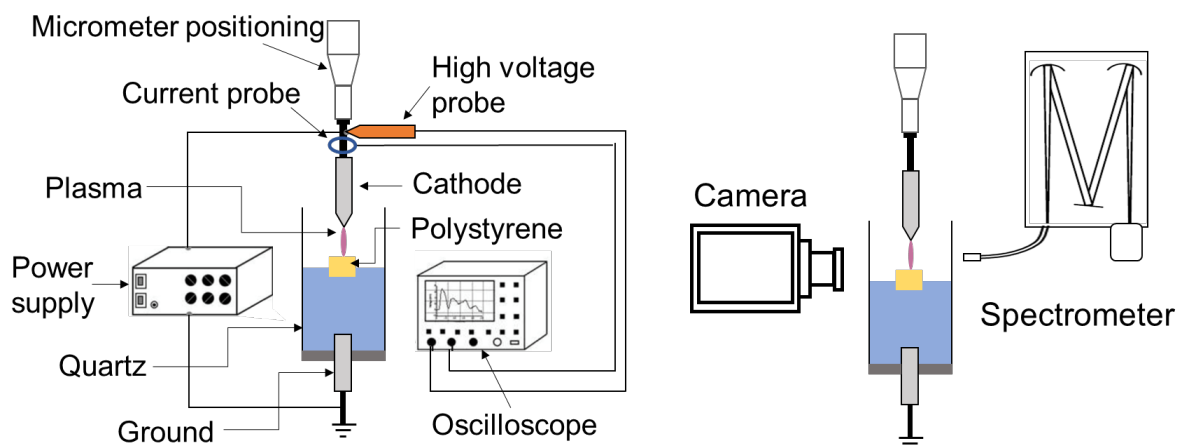
In this study, we evaluate the degradation efficiency of polystyrene (PS), a compound typically used in packaging applications and a major ocean pollutant, by treatment with a repetitive nanosecond discharge generated in air in contact with water. The evolution of the electrical and optical properties of the discharge is meticulously documented using adapted probes and optical emission spectroscopy, respectively. Meanwhile, the properties of the PS samples are analyzed using FTIR spectroscopy, before and after plasma processing, to determine the plasma-induced changes in plastic molecular structure. The impact of the discharge process on water properties is also investigated by evaluating changes in the electrical conductivity and acidity of water. This provides vital information regarding the interaction between the discharge and the water

environment. Finally, NMR spectroscopy is used to examine the composition of water after processing.

## II. Experimental setup

The experimental setup, illustrated in Figure 1, comprises two tungsten electrodes (2 mm diameter) firmly secured on a vertical micrometric positioning system. These electrodes are carefully polished to achieve the desired configuration and geometry, be it pin or plate. The cathode's tip is refined to an apex angle of approximately  $50^\circ$  (curvature radius of 20–30  $\mu\text{m}$ ) using an electrode sharpener grinder angle controller, and it is positioned at 24.5 mm above the grounded electrode, which has a flat tip. The grounded electrode is immersed in 10 mL deionized water (initial electrical conductivity of  $\sim 2 \mu\text{S}/\text{cm}$  and pH of 5.6), and the distance between the cathode and the water surface is maintained at 4.5 mm.

During an experiment, a cubic piece of polystyrene (PS) MP ( $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ ,  $1.8 \pm 0.1 \text{ mg}$ ) is placed in the cell, then 10 mL of deionized water are added. At equilibrium, the MP sample floats on the water surface (i.e. it is semi-submerged in water), and the cathode pin is positioned 2 mm above the MP surface.



**Figure 1.** Scheme of the experimental setup.

Negative high voltage pulses are applied to the cathode using a pulser (NSP 120-20-N-500-TG-H; Eagle Harbor Technologies). The high voltage amplitude and pulse width are  $-12$  kV and 500 ns, respectively, whereas the repetition rate is adjusted to 2, 5, or 10 kHz. The voltage and current waveforms are measured using a high voltage probe (P6015A,  $\times 1000$ ; Tektronix) and a current monitor (6585, 0.5 V/A; Pearson), respectively, and they are recorded on an oscilloscope (MSO54, 2 GHz, 6.25 GS/s; Tektronix) every one minute of processing.

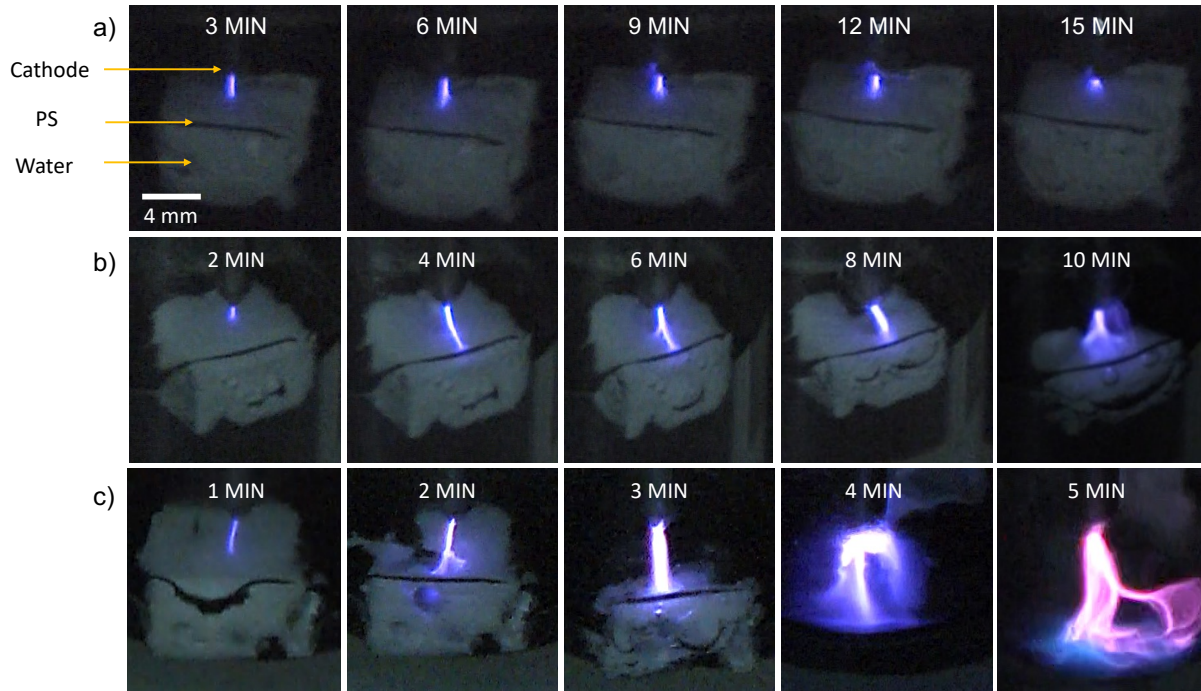
Another probe (pH/conductivity/DO; MU 6100 H) is used to measure the conductivity and acidity of water before and after plasma processing, and nuclear magnetic resonance (NMR - Bruker AV700 spectrometer) spectrometry is used to identify the chemical species present in the water after treatment. To determine the structure of the PS and the possible modifications induced by the discharge process, Fourier transform infra-red (FTIR) spectrometry (Vertex 70; Bruker) analyses are performed in attenuated total reflectance (ATR) mode (spectral resolution of  $2\text{ cm}^{-1}$ ). Plasma-induced losses in the weights of PS samples are established by weighing the samples before and after processing using a precision balance (XPR404S; Mettler Toledo). Before weighing, the processed samples are dried over two days in a closed tray containing Drierite.

Finally, the optical properties of the plasma are recorded using an optical emission spectrophotometer (IsoPlane SCT-320; Princeton Instruments) equipped with a 600 lines/mm grating and an ICCD camera detector (Princeton Instruments PI-MAX4 1024x256). The optical fiber was positioned perpendicularly to the plasma channel outside the quartz tube, and the acquired spectra are averaged spatially (probed zone of  $\sim 2 \times 2\text{ mm}^2$ ) and temporally (i.e. integrated during the 500 ns pulse). Plasma dynamics is also investigated using a video camera operated at the repetition rate of 30 Hz (Panasonic, AG HMC70).

### III. Optical and electrical characteristics of the discharge

The discharge is first characterized by the video camera to show its dynamics during processing. Images of interest are extracted from videos at different times, and they are shown in Figures 2a, 2b, and 2c for discharges at 2, 5, and 10 kHz, respectively.

At 2 kHz, the discharge emission consists of a purple plasma filament that is in contact with the surface of PS. This color is derived from the emission of nitrogen species (confirmed by OES). The discharge morphology does not change significantly with time; however, at 15 min, it becomes more diffuse and shorter in length. At 5 kHz, a short plasma filament that is in contact with the PS surface is identified at the beginning. Later (e.g. at 4 min), the length of the filament increases, but it remains in contact with the PS surface. Beyond 4 min, the filament becomes wider, with a diffused head at the PS surface. At 10 kHz, the intensity of the discharge filament increases significantly with processing time. As in the previous case (5 kHz), the plasma filament is initially short, but its length increases rapidly. At 2 min, the filament head at the PS surface splits into two, and at 3 min, it becomes wider with a diffuse head at the water surface (the PS sample size is reduced at this point). Further processing (4 min) leads to filaments with highly diffused heads propagating towards the water surface, and towards the end of processing (5 min), a significant color change from violet to pink/blue is observed. This indicates that the plasma composition has changed due to a transition in the discharge mode (more details are provided below).



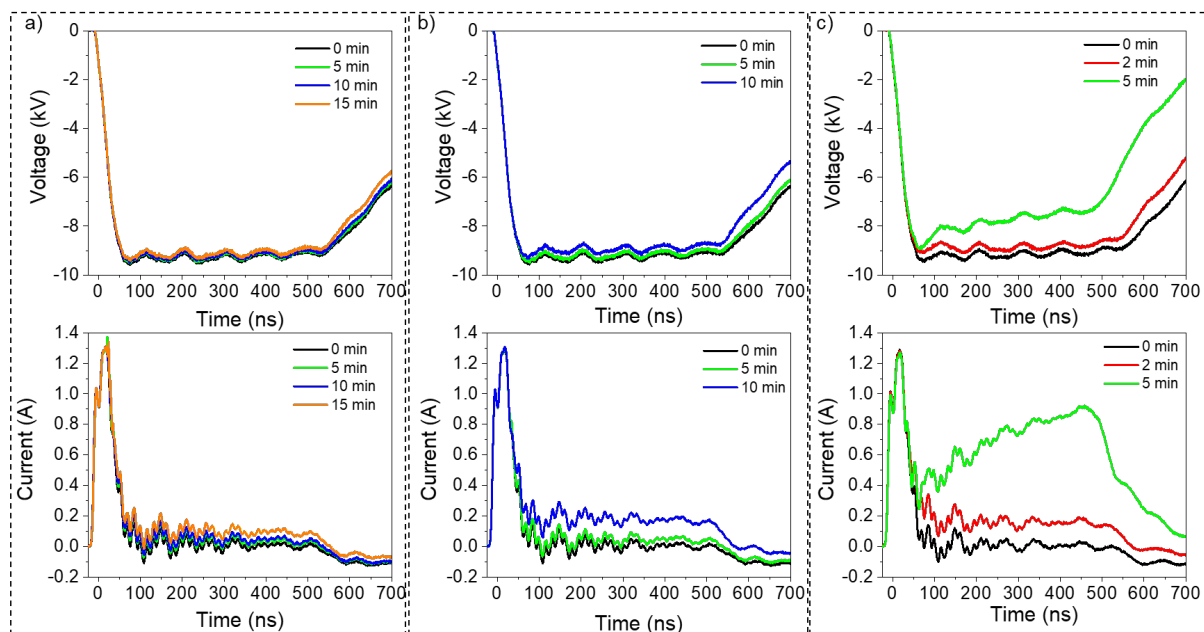
**Figure 2.** Temporal evolution of the discharge phases at  $-12$  kV voltage amplitude and a) 2, b) 5, or c) 10 kHz pulse frequency.

Figure 3a shows the voltage and current waveforms recorded after 0, 5, 10, and 15 min of discharge processing at 2 kHz. The figure indicates that the voltage waveforms do not present significant variation as a function of time. However, at 5 kHz (Figure 3b) and 10 kHz (Figure 3c), we notice a decrease (absolute value) in voltage amplitude (plateau zone) at longer times. For instance, at 5 kHz, the voltage drops by  $\sim 300$  V after 10 minutes of processing, while at 10 kHz, the voltage drops by  $\sim 300$  and  $\sim 1500$  V after 2 and 5 minutes of processing, respectively. We also notice an increase in the current that is correlated with the decrease in voltage. Note that the initial peak (at  $\sim 20$  ns) corresponds to the displacement current induced by the voltage rise. At the end of processing, the current values (plateau zone) recorded at 2, 5, and 10 kHz increase by  $\sim 0.1$ , 0.3, and 0.9 A, respectively. Overall, greater temporal variations in the electrical waveforms are observed at higher frequencies. During the first two minutes of processing, the effect of frequency

is negligible, and similar waveforms are recorded at 2, 5, and 10 kHz. Within this time period, the voltage plateau decreases by a few hundred volts, and the current increases by  $\sim 0.2$  A, irrespective of the discharge pulse frequency. At longer processing times ( $> 3$  min), the current increases significantly to reach  $\sim 1$  A at 5 min, and the voltage drops by  $\sim 2$  kV. The transition from non-significant to significant variation in electrical discharge characteristics as a function of processing time signifies a transition in discharge mode from streamer-like to spark-like (in the following only the term ‘spark’ is utilized). The plasma dynamics exhibit a similar transition at around 2–3 min (see Figure 2), as confirmed by the optical emission spectroscopy data discussed below. The change in discharge mode can be correlated with the increase in water electrical conductivity, which in turn is attributed to the enrichment of water with ionic species (e.g. nitrate, nitrites, etc.). The increase of water electrical conductivity can be also inferred from the rapid falling time of the pulse ( $\sim 500$ - $700$  ns period).

As shown in Table 1, the conductivity increases from 2 to 333  $\mu\text{S}/\text{cm}$  after 5 min of processing at 10 kHz. At 5 and 2 kHz, the conductivity increases to 215 and  $\sim 40$   $\mu\text{S}/\text{cm}$  after 10 and 15 min, respectively. The ionic species produced by discharge processing also increase the acidity of water. As reported in Table 1, the pH decreases from 5.6 to 4.2, 3.7, and 3.2 after processing at 2, 5, and 10 kHz, respectively.

It is worth noting that identifying the exact discharge mode requires the development of an equivalent electrical circuit mode. This development requires a specific study in which the components of the circuit as well as their values should be known, including their temporal evolutions; this task is beyond the scope of the study.



**Figure 3.** Temporal evolution of the voltage and current waveforms discharges generated in air in contact with water under negative polarity ( $V = -12$  kV) and at different frequencies: a) 2 kHz; b) 5 kHz and c) 10 kHz.

**Table 1.** Evolution of the conductivity and acidity of the solution after discharge processing at different frequencies.

Frequency	Initial values	2 kHz	5 kHz	10 kHz
Processing time		15 min	10 min	5 min
Conductivity ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	2	40	215	333
Acidity (pH)	5.6	4.2	3.7	3.2

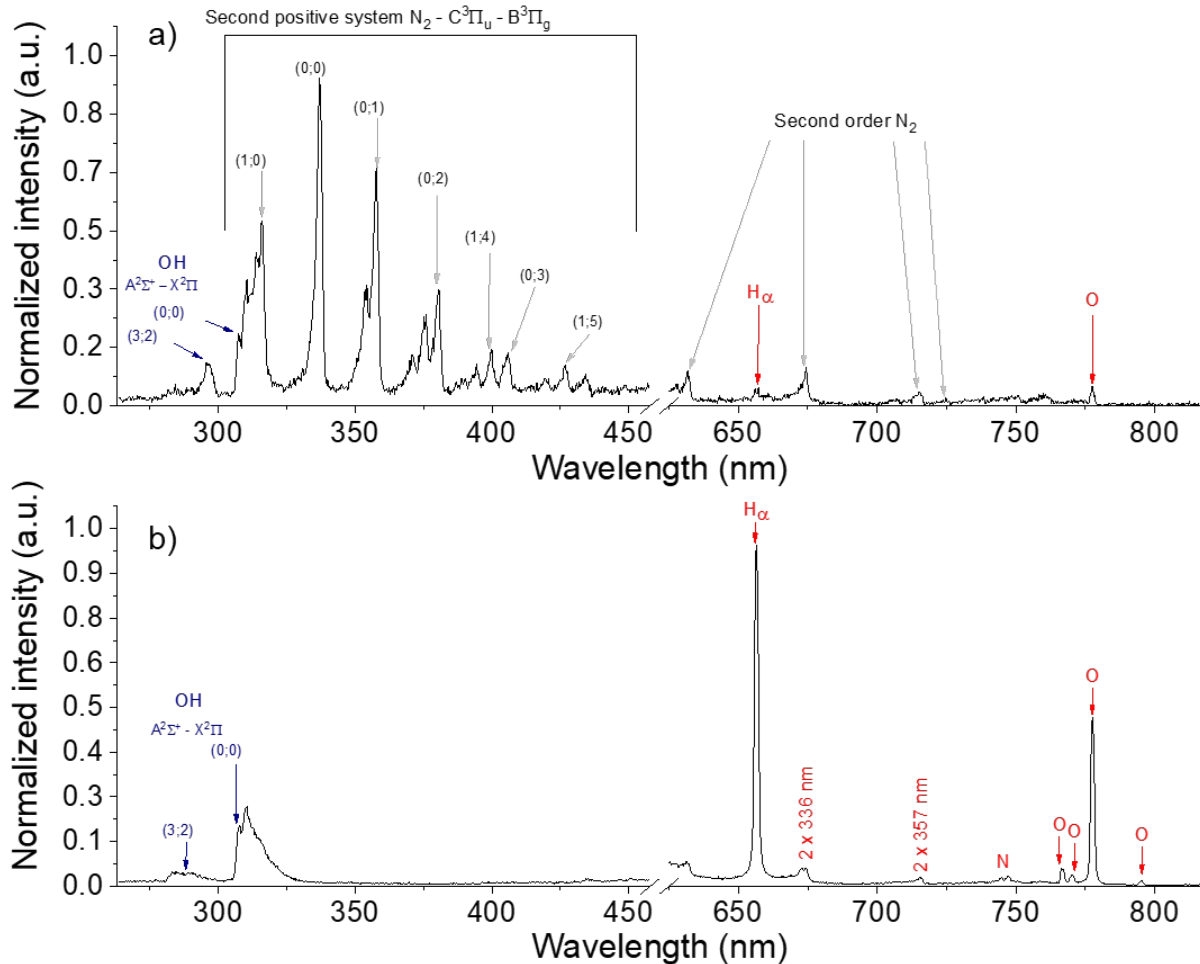
The emitting species in the discharge were identified using optical emission spectroscopy. Considering that the spectra acquired at 2 and 5 kHz are similar to that recorded at 10 kHz ( $t < 3$  min), only the latter is discussed here. Figures 4a and 4b show the emission spectra measured



at  $t < 3$  min (i.e. in streamer mode) and at  $t > 3$  min (i.e. in spark mode), respectively. In streamer mode, the spectrum is dominated by the emission signals of the plasma-excited molecular nitrogen ( $N_2$  - 2<sup>nd</sup> positive system) present in air. Low intensity  $H_\alpha$ , O, and OH bands are also detected. In spark mode,  $N_2$  emission almost disappeared, and  $H_\alpha$ , O, and OH bands dominate the spectrum. These species originate from the dissociation of water vapor, and their emission signals are dominant in the spark discharge spectrum. Therefore, it may be concluded that the streamer discharge is mainly composed of air, while the spark discharge primarily consists of water vapor; further discussion on plasma kinetics in different modes is provided below. The change in discharge composition at 2–3 min agrees well with the video images and discharge electrical characteristics supporting a transition from streamer to spark mode. Note that no carbonaceous species (e.g.  $C_2$ , CH, C, etc.) are not detected by emission spectroscopy, regardless of the discharge mode.

At this stage, it is important to compare the results with those obtained without PS. Indeed, in a recent study,<sup>30</sup> we investigated the evolution of the plasma properties of a discharge in contact with water, without PS, and reported a rise in gas temperature, as well as an increase in water conductivity and acidity. The water volume was higher than the one here (50 vs. 10 mL) and, therefore, a complete transition to a spark was not reached, but only a partial transition. Furthermore, with the processing time, the authors observed an increase of the discharge current, an increase of the  $N_2$  emission signals in streamer mode before the transition to spark (the data were not reported for spark regime), and an increase of the rotational temperature of  $N_2$  molecule. Such a similarity suggests that the PS plays a non-significant role in the discharge kinetics and is rather sensitive to the water characteristics. In another study that addressed the interaction of a similar discharge with a suspension of crystalline nanocellulose (CNC),<sup>31</sup> a similar behavior was also observed, despite the fact that after processing the CNC was gelled. This is an interesting

finding as it suggests that the streamer-to-spark transition can be controlled by adjusting the solution properties, and this feature can be further explored in a future process to keep a ‘constant’ action of the plasma that exhibit different properties (streamer or spark)<sup>31–33</sup> on the PS sample.

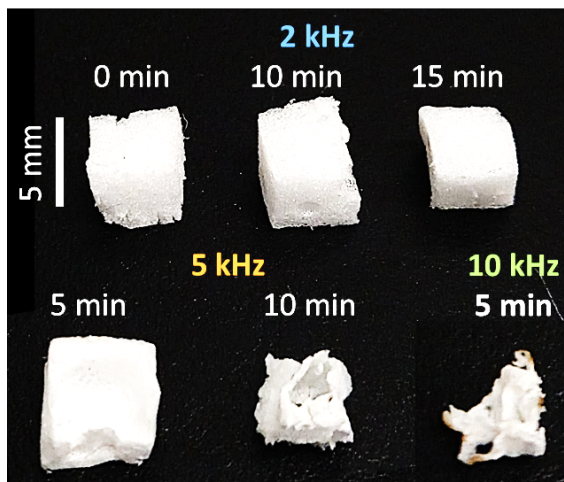


**Figure 4.** Optical emission spectra of the negative polarity ( $V = -12$  kV), high frequency (10 kHz) discharge recorded after a) 3 min (streamer mode) and b) 5 min (spark mode) of processing.

#### IV. Discharge-induced degradation of PS

The degradation of PS was assessed visually, as well as by measuring the weights and recording the FTIR spectra of the PS samples before and after processing. Visual assessment of the images recorded using a standard camera shows that the sample exposed to a 2 kHz discharge exhibits no

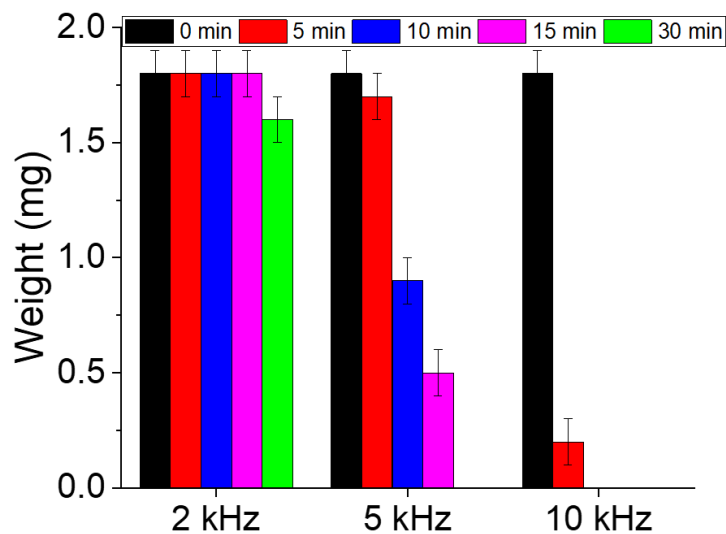
significant change in structure, even after 15 min (Figure 5). Meanwhile, a part of the sample processed at 5 kHz disappears after 5 min of processing, and its shape changes completely to a crumbled film after 10 min. A similar film-like structure is also observed for the PS sample processed at 10 kHz, after only 5 min. Complete degradation of the PS is not detected, as the samples move away from the discharge area after their shape changes.



**Figure 5.** Standard camera images showing the degradation of PS at different processing frequencies and times.

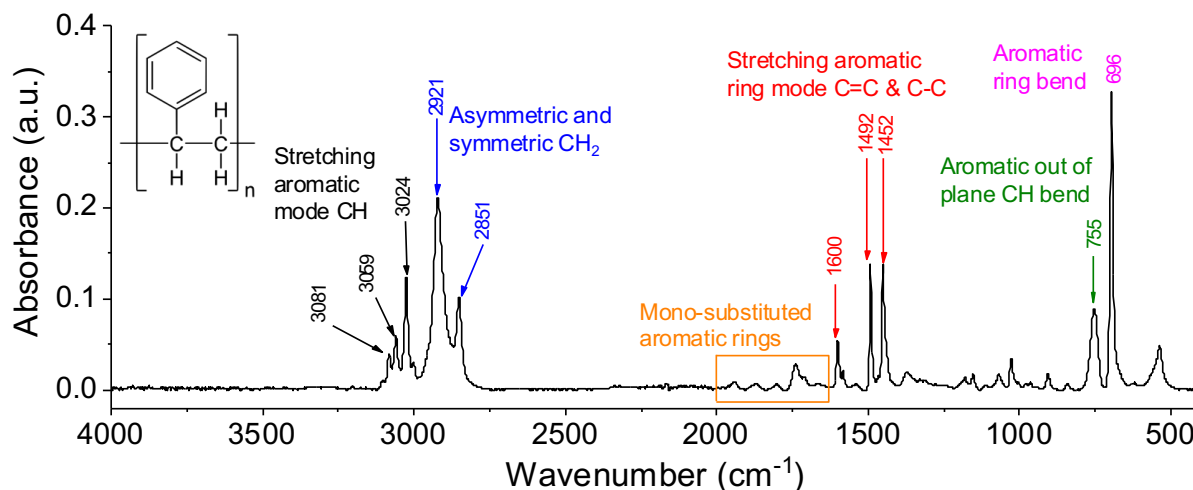
The weights of the PS samples were measured before and after processing using a precision balance. Prior to weighing, the processed samples were dried to ensure complete removal of water. As shown in Figure 6, the weight of the sample processed at 2 kHz does not significantly change after 15 min of processing, and weight loss is observed only after 30 min. In contrast, the weight of the 5 kHz sample decreases from  $1.8 \pm 0.1$  mg before processing to  $\sim 1.7 \pm 0.1$  and  $\sim 0.9 \pm 0.1$  mg after 5 and 10 min of discharge exposure, respectively. At 10 kHz, the decrease in PS sample weight becomes more significant, and  $\sim 83\%$  weight loss is achieved within 5 min only (i.e. sample weight reached  $\sim 0.3 \pm 0.1$  mg). Based on these results, it may be concluded that the degradation efficiency of PS increases with increasing discharge frequency in the range of 2–10 kHz. At this stage it is important to compare the efficiency with some other techniques. For instance, García-

Muñoz et al. applied TiO<sub>2</sub>-based photocatalysis technique and showed that 80% of the organic carbon present in the polymeric nanomaterials is converted to CO<sub>2</sub> after 96 hours of UV radiation.<sup>21</sup> Kiendrebeogo et al. applied the electro-oxidation technique and reached a degradation efficiency of 90% after 6 hours of processing.<sup>20</sup> The study presented here is more advantageous in terms of degradation (at least mass reduction), but the identification of final products remains one the key elements to adopt a process.



**Figure 6.** Time-dependent changes in the weights of PS samples processed at different frequencies.

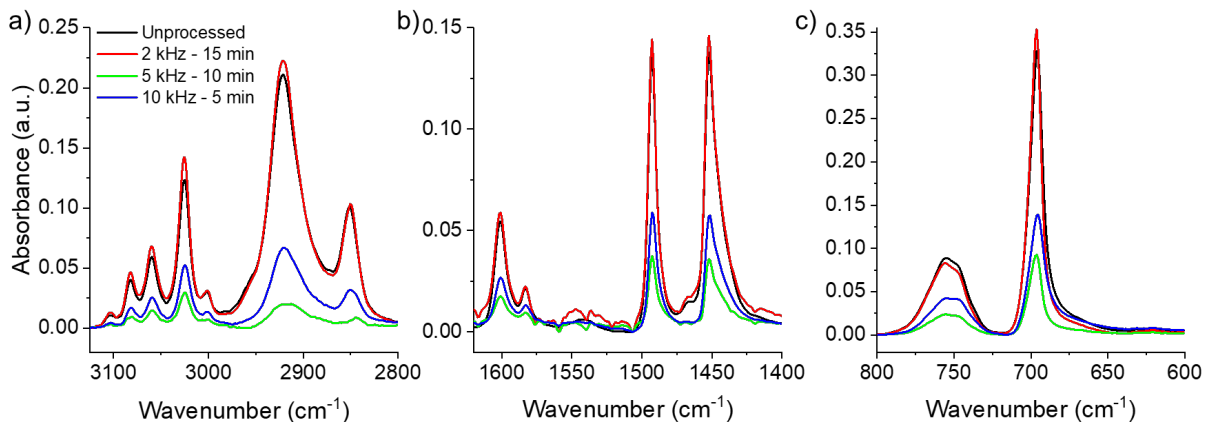
Plasma-induced changes in the composition of the PS were analyzed by recording the FTIR spectra of the samples processed at different frequencies before and after discharge exposure. Figure 7 depicts the spectrum of the unprocessed sample, which is dominated by aromatic ring signals, including the vibrations of aromatic -CH, C=C, and C-C bonds.<sup>37</sup> Herein, the spectrum is decomposed into three regions, and comparison with the processed samples' spectra is performed in each region.



**Figure 7.** FTIR spectrum of untreated PS.

Figure 8 compares the FTIR spectra of PS samples processed under different conditions to that of an unprocessed sample. In general, the same absorption peaks are observed in all spectra; however, the intensities of these peaks decrease after processing, except in the case of 2 kHz-15 min processing. This indicates that the chemical structure of PS is not altered by the discharge (no bonds are broken or formed) prior to degradation. After processing at 2 kHz, the peak intensities do not change, and thus, the PS does not degrade, which agrees well with the weight results discussed above. Meanwhile, processing at 5 or 10 kHz induces a significant decrease in the intensities of all vibrational signals. At this point, it should be noted that ATR-FTIR spectroscopy probes the surface of the PS sample, with a penetration depth of  $\sim 1 \mu\text{m}$  (more or less).<sup>38</sup> In fact, despite the loss in weight and volume, the analyzed samples completely covered the FTIR window, which means that the decrease in intensity cannot be attributed to mass variation. Instead, it is related to a change in the morphology of the sample, i.e. porosity and irregularities on the surface, as shown in Figure 5. Finally, comparison of the 5 and 10 kHz processed sample spectra reveals

that the intensities detected in the latter are slightly higher than those observed in the former. Such variation may also be related to the morphology and roughness of the treated sample.



**Figure 8.** FTIR spectra of PS surfaces processed at different frequencies, for different times: a) Aromatic -CH stretching mode and asymmetric/symmetric -CH<sub>2</sub> stretching; b) Aromatic C=C and C-C stretching and c) Aromatic out of plane and ring bending.

Overall, the results presented in this study demonstrate that PS can be effectively degraded by discharge processing at high frequency (10 kHz). Therefore, the following discussion will focus solely on the 10 kHz processing case. The major difference between this case and the lower frequency cases is the streamer-to-spark transition correlated with the increase in water electrical conductivity (from  $\sim 2$  to  $333 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) due to water enrichment with  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{NO}_3^-$ , among other species.

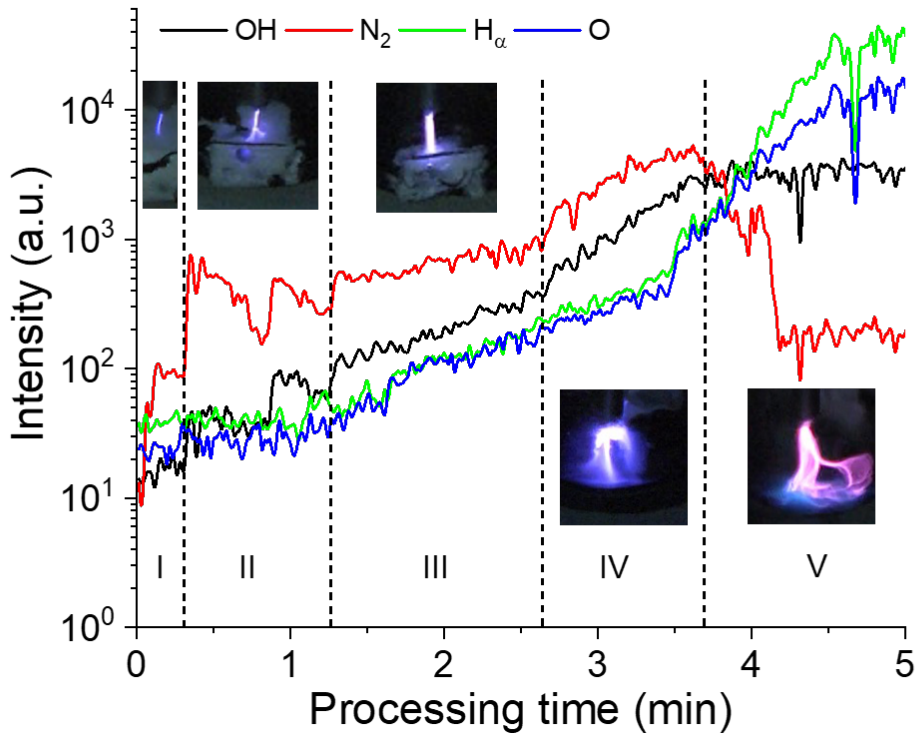
Temporal correspondence is established between the visual aspect of the discharge (based on video recordings), the PS degradation process, and the emitting species. The evolution of these species is derived from time-resolved optical emission spectra, and the evolution profiles of specific line intensities (atomic and molecular), namely OH (at 309 nm), N<sub>2</sub> (from 315 to 350 nm), H <sub>$\alpha$</sub>  (at 656.3 nm), and O (at 777 nm) intensities are presented in Figure 9.

As mentioned earlier (Figure 2), the discharge is initially ignited in streamer mode, and the filaments propagate at the surface of the PS. During this first phase (Phase I;  $\sim 20$  s), emission

signals of different atomic and molecular species are detected (OH, O, H, and N<sub>2</sub>), and the N<sub>2</sub> lines exhibit the highest intensity. The second phase (Phase II; ~20–70 s) also corresponds to the streamer mode, and it is similar to phase I, but with more filaments propagating at the PS surface. In this phase, the intensity of N<sub>2</sub> emission line is almost one order of magnitude higher than that of other emission signals. In phase III (~70–160 s), the discharge remains as streamer, and the first signs of PS degradation are observed (i.e. modification of the PS surface). During this phase, the number of plasma filaments increases further and so does the water temperature (almost boiling). Compared to Phases I and II, higher emission intensities are detected in Phase III, and N<sub>2</sub> continues to be the dominant species. Phase IV (160–220 s) is similar to Phase III, i.e. further increase in emission line intensities with a significant decrease in PS size, and in Phase V (220–300 s), the plasma touches the water surface, and the discharge transits to spark., resulting in a significantly increased evaporation rate and altered gas composition. This is evidenced by the dominance of O, H, and OH lines in the Phase V emission spectrum. During this final phase, the PS sample can move freely on the water surface due to its appreciably reduced size, and thus interaction with the plasma is minimized, leading to a lower degradation rate.

At this stage, it is important to explain the evolution of the plasma composition with the processing time, in particular the difference between streamer and spark discharges. Indeed, the major difference between streamer and spark discharge modes is that sparks have a higher temperature. Therefore, when the discharge transits from a streamer to a spark, the temperature increases, thereby, promoting the evaporation of water. As the acquired spectra showed, the emission of the discharge is closely related to the discharge mode. It is well accepted that during the establishment of a streamer, the gas temperature increases due to the quenching of electronically excited species (N<sub>2</sub><sup>\*</sup>) by other molecules, such as O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, which induces their dissociation. Also, it is reported that in streamer phase, an important portion of the energy is loaded

into the vibrational mode of  $N_2$  molecules,<sup>39-41</sup> which explains the high intensity of  $N_2$  bands in streamer mode. The high vibrational excitation of  $N_2$  may increase the electron energy through de-excitation by collision with electrons.<sup>42</sup> These effects in the streamer phase initiate gas-dynamic processes that decrease the gas density and enhance thermal-ionization.<sup>43</sup> Therefore, the discharge transits to a spark, resulting in decreased emission of  $N_2$  and increased emission of atomic species, such as H and O, which agrees well with the experimental observation.

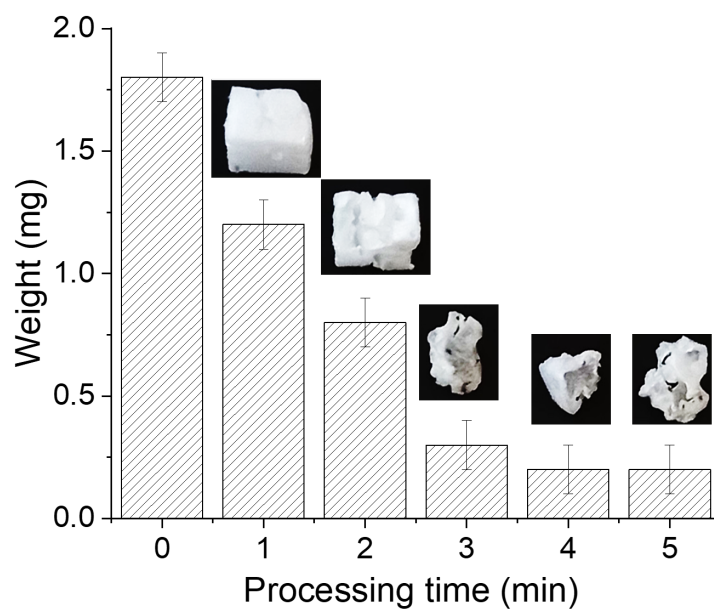


**Figure 9.** Temporal evolution of the emission band intensities recorded under negative polarity voltage ( $V = -12$  kV) at high frequency (10 kHz).

At this stage, it is important to establish the role of  $N_2$ , OH, O, and H species in the degradation of PS. Based on the results, PS degradation seemingly takes place when the discharge is in streamer mode (i.e. Phases I, II, and III -  $N_2$  dominant). To confirm this statement, samples were processed for 1, 2, 3, 4, and 5 min, and variations in their weights were recorded. Figure 10 presents the evolution of PS sample weight as a function of processing time, and it clearly shows that the weight



decreases significantly during the first 3 min then remains almost constant. Indeed, beyond 3 min, the sample is no longer in direct contact with the discharge, which partially interrupts the degradation process. At this stage, it can be deduced that the increase of water conductivity, thus, the transition to spark, locally melts/burns the PS sample. Just after transition, the PS sample moves away from the discharge zone. Such a displacement can be attributed to the smaller size of the sample, electrostatic charge, gas heating, water recirculation, etc. On the other hand, refreshing the solution after every minute of processing did not influence the degradation, but the PS sample has moved away after being reduced significantly. This suggests that its small size together with the possibility to be charged are responsible for the movement.



**Figure 10.** Variations in the weights of PS samples processed at  $V = -12$  kV and  $f = 10$  kHz for different times.

PS degradation is primarily attributed to the short-lived highly reactive species, including electrons, ions, radicals, and photons, produced by the discharge in streamer mode and interacting with the PS surface. For instance, the production of high mean electron energy is achieved by the

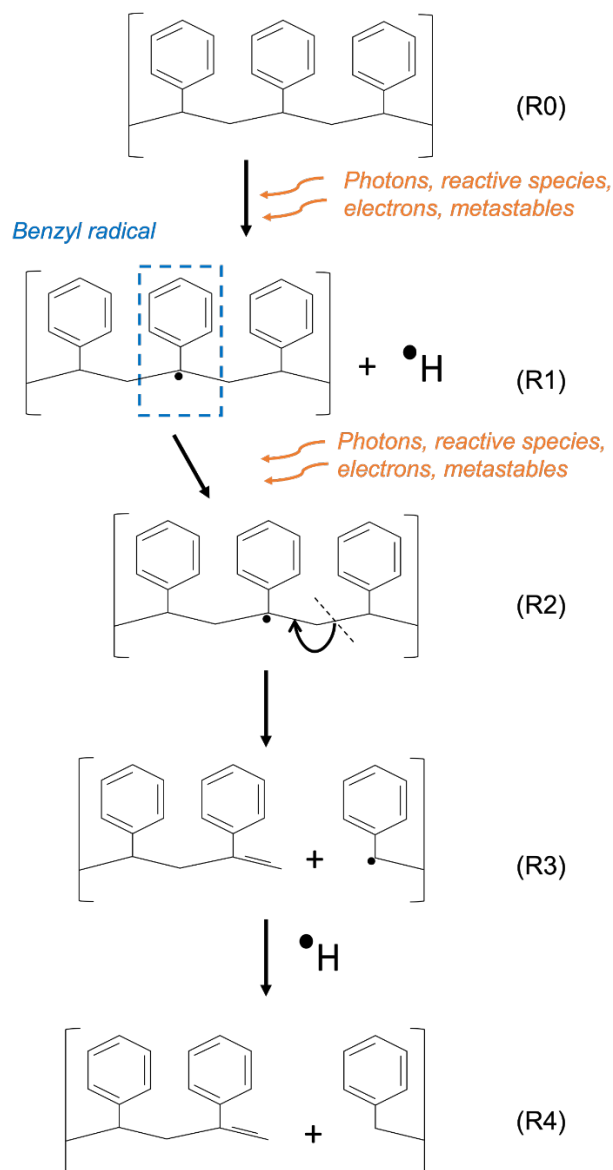
nanosecond discharge,<sup>43</sup> as well as by collision of the low-energy electrons with excited N<sub>2</sub> species in the streamer.<sup>44</sup> Therefore, the bombardment of PS surface with energetic and reactive species may lead to the sublimation of PS. When the discharge switches to spark mode, the electron density increases, but the electron energy decreases due to the diminished amount of excited N<sub>2</sub> species, as evidenced by the reduced molecular nitrogen emissions.<sup>30</sup> Consequently, the degradation of PS is significantly reduced in spark mode. The black points on the PS surface are observed at the end of the processing, i.e. in spark mode. This is expected, as this mode is characterized by a temperature relatively high.

In addition to the degradation induced by the short-lived species in the plasma, it is important to assess the role of long-lasting species in the solution. Therefore, an experiment was performed wherein the PS sample was introduced into plasma-activated water under the same conditions applied previously. Weight analysis reveals that the sample does not degrade, even after several days of immersion in the plasma-activated water. This is consistent with previous results showing degradation of the plasma-exposed PS surface only, and it further confirms the insignificant role of aqueous solution species in PS degradation.

Based on OES results and NMR (nuclear magnetic resonance) analysis of the solution (analyses are performed four days after the end of plasma treatment), a tentative mechanism of discharge-induced PS degradation is proposed. The OES data clearly show that no lines can be attributed to carbon (e.g. C<sub>2</sub> Swan band or CH that are easily detectable by emission) during degradation. Moreover, solid particles are not observed in the water. This was confirmed by filtering the water after processing, and by analyzing the solution by UV-Vis and dynamic light scattering. Meanwhile, the NMR spectra (not shown here) indicated that ethylbenzene (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>) is present in the aqueous solution in trace amounts. This molecule is seemingly produced via a sublimation process, and its properties (highly volatile, flammable, density lower than that of water) are

consistent with the low concentration detected in water.<sup>45</sup> It is therefore expected that the byproducts will be emitted in the gas phase; however, gas phase analysis is beyond the scope of this study.

Numerous reaction mechanisms leading to C<sub>8</sub>H<sub>10</sub> formation, particularly in the gas phase,<sup>22</sup> have been reported in the literature. Based on these mechanisms and the emitting species in the discharge, a pathway of plasma-induced C<sub>8</sub>H<sub>10</sub> production is proposed in Figure 11. Briefly, the energetic species released by the discharge (e.g. electrons (several eV of energy<sup>43</sup>), UV photons, and metastable species (e.g. N<sub>2</sub>(A) at ~6.2 eV)) trigger the dissociation of C–H and C–C bonds (dissociation energies of a 4.25 and 3.6–3.7 eV, respectively), resulting the formation of a polymer with an alkene group (R–C=CH<sub>2</sub>) and a benzyl radical (R3). This latter can react with the H radical to produce ethylbenzene (R4). This proposed mechanism is a first approximation, and further analyses, such as mass spectrometry/chromatography analyses of the gas phase as well as the liquid phase, are needed to confirm it. Furthermore, in the present study, almost all the parameters change with the processing time: increase of water temperature (it influences water evaporation rate and gas composition), water electrical conductivity (it influences the discharge mode), PS volume (it influences the plasma-PS/liquid interactions), movement of PS on water surface, etc. In a future study, it is important to keep these parameters ‘fixed’ and simultaneously analyze the gas phase, plasma emission, and water composition in order to propose a more detailed and validated degradation mechanism.



**Figure 11.** Mechanism of ethylbenzene formation from polystyrene by-products

## V. Conclusion

In conclusion, this study examines the degradation of PS induced by repetitive nanosecond discharges in air in direct contact with water. PS sample placed on the surface of water are directly exposed to the plasma discharges generated at 2, 5, or 10 kHz. The obtained results reveal that the degradation efficiency increases with increasing discharge frequency. Indeed, 83% of the PS sample's weight is lost after 5 min of processing at 10 kHz. Electrical and optical diagnostic

analyses of the 10 kHz discharge unveil an interesting transition from streamer-like to spark-like behavior after a few minutes of processing. This transition is primarily attributed to the increase in water electrical conductivity, which in turn is related to the accumulation of nitrates, nitrites, and other species. Optical emission spectroscopy analysis shows that the spectra acquired in streamer mode are dominated by N<sub>2</sub> emission, whereas those acquired in spark mode are dominated by OH, H, and O lines. Based on FTIR characterization, no structural modification of the PS sample is induced by the plasma; however, a decrease in the global intensity suggests that a porous structure eventually develops. NMR spectroscopy analysis reveals that only ethylbenzene is present in the processed water. A tentative mechanism of ethylbenzene formation from polystyrene degradation is proposed; however, future analysis of the gas phase by mass spectrometry and chromatography techniques is needed to support this mechanism. Overall, our findings provide valuable insight into the efficacy of repetitive nanosecond discharge for PS degradation, and they present a foundation for further investigations addressing the critical issue of plastic pollution.

## VI. References

- [1] A. Blaga, « Propriétés et comportement des matières plastiques », p. 6 p., 1974, doi: 10.4224/40000939.
- [2] « Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment (Part 1) », *GESAMP*. <http://www.gesamp.org/publications/reports-and-studies-no-90> (consulté le 27 avril 2023).
- [3] « POLSOL.pdf ». Consulté le: 13 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://wedocs.unep.org/xmlui/bitstream/handle/20.500.11822/36963/POLSOL.pdf>
- [4] C. Wayman et H. Niemann, « The fate of plastic in the ocean environment – a minireview », *Environmental Science: Processes & Impacts*, vol. 23, n° 2, p. 198-212, 2021, doi: 10.1039/D0EM00446D.
- [5] « Le plastique en 10 chiffres », *National Geographic*. <https://www.nationalgeographic.fr/le-plastique-en-10-chiffres>
- [6] H. A. Leslie, M. J. M. van Velzen, S. H. Brandsma, A. D. Vethaak, J. J. Garcia-Vallejo, et M. H. Lamoree, « Discovery and quantification of plastic particle pollution in human blood », *Environment International*, vol. 163, p. 107199, mai 2022, doi: 10.1016/j.envint.2022.107199.
- [7] D. de A. Miranda et G. F. de Carvalho-Souza, « Are we eating plastic-ingesting fish? », *Marine Pollution Bulletin*, vol. 103, n° 1, p. 109-114, févr. 2016, doi: 10.1016/j.marpolbul.2015.12.035.
- [8] K. Fogašová, P. Manko, et J. Oboňa, « The first evidence of microplastics in plant-formed fresh-water micro-ecosystems: Dipsacus teasel phytotelmata in Slovakia contaminated with MPs », *BioRisk*, vol. 18, p. 133-143, août 2022, doi: 10.3897/biorisk.18.87433.
- [9] L. Li, G. Xu, H. Yu, et J. Xing, « Dynamic membrane for micro-particle removal in wastewater treatment: Performance and influencing factors », *Science of The Total Environment*, vol. 627, p. 332-340, juin 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.01.239.
- [10] M. C. Ariza-Tarazona, J. F. Villarreal-Chiu, V. Barbieri, C. Siligardi, et E. I. Cedillo-González, « New strategy for microplastic degradation: Green photocatalysis using a protein-based porous N-TiO<sub>2</sub> semiconductor », *Ceramics International*, vol. 45, n° 7, Part B, p. 9618-9624, mai 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.10.208.
- [11] A. L. Dawson *et al.*, « Turning microplastics into nanoplastics through digestive fragmentation by Antarctic krill », *Nat Commun*, vol. 9, n° 1, Art. n° 1, mars 2018, doi: 10.1038/s41467-018-03465-9.
- [12] J. Sun, X. Dai, Q. Wang, M. C. M. van Loosdrecht, et B.-J. Ni, « Microplastics in wastewater treatment plants: Detection, occurrence and removal », *Water Research*, vol. 152, p. 21-37, avr. 2019, doi: 10.1016/j.watres.2018.12.050.
- [13] S. Kim, A. Sin, H. Nam, Y. Park, H. Lee, et C. Han, « Advanced oxidation processes for microplastics degradation: A recent trend », *Chemical Engineering Journal Advances*, vol. 9, p. 100213, mars 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.100213.
- [14] Y. Deng et R. Zhao, « Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment », *Curr Pollution Rep*, vol. 1, n° 3, p. 167-176, sept. 2015, doi: 10.1007/s40726-015-0015-z.
- [15] M. Shimao, « Biodegradation of plastics », *Current Opinion in Biotechnology*, vol. 12, n° 3, p. 242-247, juin 2001, doi: 10.1016/S0958-1669(00)00206-8.
- [16] P. Liu *et al.*, « New Insights into the Aging Behavior of Microplastics Accelerated by Advanced Oxidation Processes », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 53, n° 7, p. 3579-3588, avr. 2019, doi: 10.1021/acs.est.9b00493.
- [17] J. Kang, L. Zhou, X. Duan, H. Sun, Z. Ao, et S. Wang, « Degradation of Cosmetic

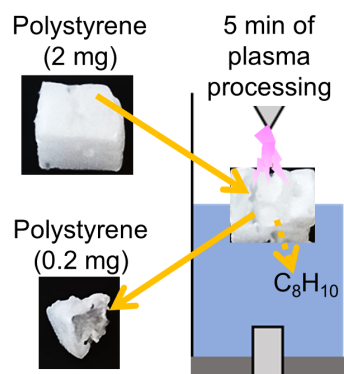
- Microplastics via Functionalized Carbon Nanosprings », *Matter*, vol. 1, n° 3, p. 745-758, sept. 2019, doi: 10.1016/j.matt.2019.06.004.
- [18] L. Zhou, T. Wang, G. Qu, H. Jia, et L. Zhu, « Probing the aging processes and mechanisms of microplastic under simulated multiple actions generated by discharge plasma », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 398, p. 122956, nov. 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122956.
- [19] S. Khan, X. He, H. M. Khan, D. Boccelli, et D. D. Dionysiou, « Efficient degradation of lindane in aqueous solution by iron (II) and/or UV activated peroxydisulfate », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 316, p. 37-43, févr. 2016, doi: 10.1016/j.jphotochem.2015.10.004.
- [20] M. Kiendrebeogo, M. R. K. Estahbanati, A. K. Mostafazadeh, P. Drogui, et R. D. Tyagi, « Treatment of microplastics in water by anodic oxidation: A case study for polystyrene », *Environmental Pollution*, vol. 269, p. 116168, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116168>.
- [21] P. García-Muñoz *et al.*, « Photocatalytic degradation of polystyrene nanoplastics in water. A methodological study », *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 10, n° 4, p. 108195, août 2022, doi: 10.1016/j.jece.2022.108195.
- [22] E. Andreassen, « Infrared and Raman spectroscopy of polypropylene », in *Polypropylene*, J. Karger-Kocsis, Éd., in Polymer Science and Technology Series, vol. 2. Dordrecht: Springer Netherlands, 1999, p. 320-328. doi: 10.1007/978-94-011-4421-6\_46.
- [23] R. Zhou *et al.*, « Plasma-activated water: generation, origin of reactive species and biological applications », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 53, n° 30, p. 303001, mai 2020, doi: 10.1088/1361-6463/ab81cf.
- [24] B. R. Locke, « Environmental Applications of Electrical Discharge Plasma with Liquid Water -- A Mini Review -- », 2012.
- [25] R. Joshi et S. Thagard, « Streamer-Like Electrical Discharges in Water: Part II. Environmental Applications », *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 33, févr. 2013, doi: 10.1007/s11090-013-9436-x.
- [26] A. Bartnik, H. Fiedorowicz, R. Jarocki, J. Kostecki, A. Szczurek, et M. Szczurek, « Ablation and surface modifications of PMMA using a laser-plasma EUV source », *Appl. Phys. B*, vol. 96, n° 4, p. 727-730, sept. 2009, doi: 10.1007/s00340-009-3692-8.
- [27] M. Gilliam, S. Farhat, A. Zand, B. Stubbs, M. Magyar, et G. Garner, « Atmospheric Plasma Surface Modification of PMMA and PP Micro-Particles: Plasma Modification Particles », *Plasma Process. Polym.*, vol. 11, n° 11, p. 1037-1043, nov. 2014, doi: 10.1002/ppap.201300087.
- [28] R. Zhou *et al.*, « Cold atmospheric plasma activated water as a prospective disinfectant: the crucial role of peroxydinitrite », *Green Chemistry*, vol. 20, n° 23, p. 5276-5284, 2018, doi: 10.1039/C8GC02800A.
- [29] D. X. Liu *et al.*, « Aqueous reactive species induced by a surface air discharge: Heterogeneous mass transfer and liquid chemistry pathways », *Sci Rep*, vol. 6, n° 1, Art. n° 1, avr. 2016, doi: 10.1038/srep23737.
- [30] A. Hamdan, D. A. Ridani, J. Diamond, et R. Daghrir, « Pulsed nanosecond air discharge in contact with water: influence of voltage polarity, amplitude, pulse width, and gap distance », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 53, n° 35, p. 355202, juin 2020, doi: 10.1088/1361-6463/ab8fde.
- [31] A. Hamdan, T. C. Liu, J. Profili, M. El Rachidi, and L. Stafford, "Interaction of a Pulsed Nanosecond Discharge in Air in Contact with a Suspension of Crystalline Nanocellulose (CNC)", *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 43(4), 849-865, 2023.
- [32] A. Lo *et al.*, « Streamer-to-spark transition initiated by a nanosecond overvoltage pulsed

- discharge in air », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 26, janv. 2017, doi: 10.1088/1361-6595/aa5c78.
- [33] M. Janda, Z. Machala, A. Niklová, et V. Martišovits, « The streamer-to-spark transition in a transient spark: A dc-driven nanosecond-pulsed discharge in atmospheric air », *Plasma Sources Science & Technology - PLASMA SOURCES SCI TECHNOL*, vol. 21, août 2012, doi: 10.1088/0963-0252/21/4/045006.
- [34] A. Lo, A. Cessou, P. Boubert, et P. Vervisch, « Space and time analysis of the nanosecond scale discharges in atmospheric pressure air: I. Gas temperature and vibrational distribution function of N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 47, n° 11, p. 115201, mars 2014, doi: 10.1088/0022-3727/47/11/115201.
- [35] A. Lo, A. Cessou, et P. Vervisch, « Space and time analysis of the nanosecond scale discharges in atmospheric pressure air: II. Energy transfers during the post-discharge », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 47, n° 11, p. 115202, févr. 2014, doi: 10.1088/0022-3727/47/11/115202.
- [36] A. Lo, G. Cléon, P. Vervisch, et A. Cessou, « Spontaneous Raman scattering: a useful tool for investigating the afterglow of nanosecond scale discharges in air », *Appl. Phys. B*, vol. 107, n° 1, p. 229-242, avr. 2012, doi: 10.1007/s00340-012-4874-3.
- [37] B. Smith, « The Infrared Spectra of Polymers III: Hydrocarbon Polymers », *Spectroscopy*, vol. 36, n° 11, p. 22-25, nov. 2021.
- [38] R. Minnes, M. Nissinmann, Y. Maizels, G. Gerlitz, A. Katzir, et Y. Raichlin, « Using Attenuated Total Reflection–Fourier Transform Infra-Red (ATR-FTIR) spectroscopy to distinguish between melanoma cells with a different metastatic potential », *Sci Rep*, vol. 7, n° 1, Art. n° 1, juin 2017, doi: 10.1038/s41598-017-04678-6.
- [39] A. Lo, A. Cessou, P. Boubert, P. Vervisch, "Space and time analysis of the nanosecond scale discharges in atmospheric pressure air: I. Gas temperature and vibrational distribution function of N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>". *J Phys D* 47(11):115201 49, 2014.
- [40] A. Lo, A. Cessou, P. Vervisch, Space and time analysis of the nanosecond scale discharges in atmospheric pressure air: II. Energy transfers during the post-discharge. *J Phys D* 47(11):115202 50, 2014.
- [41] A. Lo, G. Cléon, P. Vervisch, A. Cessou, Spontaneous Raman scattering: a useful tool for investigating the afterglow of nanosecond scale discharges in air. *Appl Phys B* 107:229–242 51, 2012.
- [42] J. J. Lowke. Plasma predictions: past, present and future. *Plasma Sources Sci Technol* 22(2):023002, 2013.
- [43] N. A. Popov, Formation and development of a leader channel in air. *Plasma Phys Rep* 29:695–708, 2003.
- [44] F. Iza, J. L. Walsh, et M. G. Kong, « From Submicrosecond- to Nanosecond-Pulsed Atmospheric-Pressure Plasmas », *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 37, n° 7, p. 1289-1296, juill. 2009, doi: 10.1109/TPS.2009.2014766.
- [45] « Ethylbenzene chemical book ». [https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_EN\\_CB4672779.htm#:~:text=Ethylbenzene%20is%20a%20colorless%2C%20volatile,Vapors%20are%20heavier%20than%20air.](https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB4672779.htm#:~:text=Ethylbenzene%20is%20a%20colorless%2C%20volatile,Vapors%20are%20heavier%20than%20air.)



## Graphical abstract

Nanosecond discharge in air in contact with water degrades 83% of solid polystyrene and produces ethylbenzene in water at very low concentration.



## AUTHOR DECLARATIONS

The authors have no conflicts to disclose.

## Conclusion générale

Ce projet, qui est le fruit d'une collaboration internationale entre l'Université Toulouse III – Paul Sabatier, le Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (Villetaneuse) et l'Université de Montréal, a permis d'étudier la physico-chimie des décharges électriques en milieu liquide avec pour objectif une application à la dégradation de microplastiques.

Dans un premier temps, une synthèse bibliographique sur les différents procédés plasma-liquide est présentée au cours du Chapitre 1. Cette synthèse a permis de révéler la réactivité chimique élevée des interactions plasma-liquide avec la formation d'espèces oxydantes. L'étude s'est ensuite centrée sur l'influence des conditions expérimentales appliquées à un procédé plasma-liquide pour le traitement de polluant. Cette étude a apporté une meilleure compréhension des paramètres nécessaires à la dégradation des plastiques.

Au cours du Chapitre 2, un résumé des travaux effectués en France est présenté. Celui-ci s'est centré sur les spécificités électriques des décharges microsecondes dans le cas de deux configurations (air/eau et immergée). Ainsi il a été mis en évidence l'influence de la tension appliquée sur les propriétés des décharges (présence de claquage ou non). Dans un second temps, la comparaison chimique des configurations air/eau et immergée a mis en avant la formation de certaines espèces de façon préférentielle pour l'une ou l'autre configuration.

Enfin, le Chapitre 3, un article soumis pour publication dans le journal *Plasma Processes and Polymers*, présentait la dégradation d'échantillons de polystyrène solide induite par des décharges nanosecondes répétitives dans l'air en contact direct avec l'eau. Les résultats obtenus ont révélé que l'efficacité de la dégradation augmentait avec la fréquence des décharges. Les diagnostics électriques et optiques de la décharge à 10 kHz ont démontré une transition intéressante d'un comportement de type streamer à un comportement de type spark après quelques minutes de traitement. L'analyse par spectroscopie RMN a établi que seul l'éthylbenzène était présent dans l'eau après traitement. Un mécanisme provisoire de formation d'éthylbenzène à partir de la dégradation du polystyrène est proposé. Cependant, une analyse

future de la phase gazeuse par spectrométrie de masse et techniques de chromatographie est nécessaire pour étayer ce mécanisme.

L'ensemble de ces études a conduit à des résultats fournissant des informations précieuses sur l'efficacité des décharges nanosecondes répétitives pour la dégradation du PS. Ces résultats constituent une base pour d'autres recherches sur le problème critique de la pollution plastique.

Dans le futur, il sera intéressant d'élaborer un procédé plasma-liquide qui permette de dégrader entièrement un plastique immergé sans formation de sous-produits, notamment parce que ceux-ci sont souvent toxiques et difficiles à détecter dans l'environnement aquatique. Pour ce faire, il sera primordial d'établir les processus intermédiaires de formation des sous-produits pour mettre en place un traitement efficace en milieu liquide.

## Références bibliographiques

- [1] H. A. Leslie, M. J. M. van Velzen, S. H. Brandsma, A. D. Vethaak, J. J. Garcia-Vallejo, et M. H. Lamoree, « Discovery and quantification of plastic particle pollution in human blood », *Environ. Int.*, vol. 163, p. 107199, mai 2022, doi: 10.1016/j.envint.2022.107199.
- [2] K. Fogašová, P. Manko, et J. Oboňa, « The first evidence of microplastics in plant-formed fresh-water micro-ecosystems: Dipsacus teasel phytotelmata in Slovakia contaminated with MPs », *BioRisk*, vol. 18, p. 133-143, août 2022, doi: 10.3897/biorisk.18.87433.
- [3] « Final-Report-pilot-study-plastic-particles-in-livestock-feed-milk-meat-and-blood-SIGNED-1.pdf ». Consulté le: 21 avril 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.plasticsoupfoundation.org/wp-content/uploads/2022/07/Final-Report-pilot-study-plastic-particles-in-livestock-feed-milk-meat-and-blood-SIGNED-1.pdf>
- [4] « Snapshot ». Consulté le: 28 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.nationalgeographic.fr/environnement/2020/08/la-quantite-de-plastique-dans-les-oceans-devrait-tripler-dici-2040>
- [5] E. Andreassen, « Infrared and Raman spectroscopy of polypropylene », in *Polypropylene*, J. Karger-Kocsis, Éd., in Polymer Science and Technology Series, vol. 2. Dordrecht: Springer Netherlands, 1999, p. 320-328. doi: 10.1007/978-94-011-4421-6\_46.
- [6] B. R. Locke, « Environmental Applications of Electrical Discharge Plasma with Liquid Water -- A Mini Review -- », 2012.
- [7] R. Joshi et S. Thagard, « Streamer-Like Electrical Discharges in Water: Part II. Environmental Applications », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 33, févr. 2013, doi: 10.1007/s11090-013-9436-x.
- [8] A. Bartnik, H. Fiedorowicz, R. Jarocki, J. Kostecki, A. Szczurek, et M. Szczurek, « Ablation and surface modifications of PMMA using a laser-plasma EUV source », *Appl. Phys. B*, vol. 96, n° 4, p. 727-730, sept. 2009, doi: 10.1007/s00340-009-3692-8.
- [9] M. Gilliam, S. Farhat, A. Zand, B. Stubbs, M. Magyar, et G. Garner, « Atmospheric Plasma

Surface Modification of PMMA and PP Micro-Particles: Plasma Modification Particles », *Plasma Process. Polym.*, vol. 11, n° 11, p. 1037-1043, nov. 2014, doi: 10.1002/ppap.201300087.

[10] S. Khan, X. He, H. M. Khan, D. Boccelli, et D. D. Dionysiou, « Efficient degradation of lindane in aqueous solution by iron (II) and/or UV activated peroxymonosulfate », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 316, p. 37-43, févr. 2016, doi: 10.1016/j.jphotochem.2015.10.004.

[11] N. Fessi, « Intensification de la dégradation de polluants organiques par photocatalyse dans des émulsions de Pickering ».

[12] Y. Deng et R. Zhao, « Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment », *Curr. Pollut. Rep.*, vol. 1, n° 3, p. 167-176, sept. 2015, doi: 10.1007/s40726-015-0015-z.

[13] J. E. Foster, « Plasma-based water purification: Challenges and prospects for the future », *Phys. Plasmas*, vol. 24, n° 5, p. 055501, mars 2017, doi: 10.1063/1.4977921.

[14] B. Jiang *et al.*, « Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation », *Chem. Eng. J.*, vol. 236, p. 348-368, janv. 2014, doi: 10.1016/j.cej.2013.09.090.

[15] A. Dubuc *et al.*, « Use of cold-atmospheric plasma in oncology: a concise systematic review », *Ther. Adv. Med. Oncol.*, vol. 10, p. 1758835918786475, janv. 2018, doi: 10.1177/1758835918786475.

[16] F. Judée, G. Wattieaux, N. Merbahi, M. Mansour, et M. P. Castanié-Cornet, « The antibacterial activity of a microwave argon plasma jet at atmospheric pressure relies mainly on UV-C radiations », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 47, n° 40, p. 405201, sept. 2014, doi: 10.1088/0022-3727/47/40/405201.

[17] E. Grisetti, N. Merbahi, et M. Golzio, « Anti-Cancer Potential of Two Plasma-Activated Liquids: Implication of Long-Lived Reactive Oxygen and Nitrogen Species », *Cancers*, vol. 12, n° 3, Art. n° 3, mars 2020, doi: 10.3390/cancers12030721.

[18] D. Mariotti, J. Patel, V. Švrček, et P. Maguire, « Plasma–Liquid Interactions at Atmospheric Pressure for Nanomaterials Synthesis and Surface Engineering », *Plasma Process. Polym.*, vol. 9, n° 11-12, p. 1074-1085, 2012, doi: 10.1002/ppap.201200007.

[19] Q. Chen, J. Li, et Y. Li, « A review of plasma–liquid interactions for nanomaterial

synthesis », *J. Phys. Appl. Phys. Accept.*, avr. 2014, doi: 10.1088/0022-3727/48/42/424005.

[20] J. Diamond, J. Profili, et A. Hamdan, « Characterization of Various Air Plasma Discharge Modes in Contact with Water and Their Effect on the Degradation of Reactive Dyes », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 39, n° 6, p. 1483-1498, nov. 2019, doi: 10.1007/s11090-019-10014-9.

[21] T. Tian, H. Rabat, M. Magureanu, O. Aubry, et D. Hong, « Electrical investigation of a pin-to-plane dielectric barrier discharge in contact with water », *J. Appl. Phys.*, vol. 130, n° 11, p. 113301, sept. 2021, doi: 10.1063/5.0056654.

[22] J. Foster, B. S. Sommers, S. N. Gucker, I. M. Blankson, et G. Adamovsky, « Perspectives on the Interaction of Plasmas With Liquid Water for Water Purification », *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 40, n° 5, p. 1311-1323, mai 2012, doi: 10.1109/TPS.2011.2180028.

[23] P. J. Bruggeman *et al.*, « Plasma–liquid interactions: a review and roadmap », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 25, n° 5, p. 053002, sept. 2016, doi: 10.1088/0963-0252/25/5/053002.

[24] P. Vanraes, A. Y. Nikiforov, et C. Leys, « Electrical Discharge in Water Treatment Technology for Micropollutant Decomposition », in *Plasma Science and Technology - Progress in Physical States and Chemical Reactions*, T. Mieno, Éd., InTech, 2016. doi: 10.5772/61830.

[25] I. V. Lisitsyn, H. Nomlyama, S. Katsuki, et H. Akiyama, « Thermal processes in a streamer discharge in water », *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 6, n° 3, p. 351-356, juin 1999, doi: 10.1109/94.775622.

[26] P. Bruggeman et C. Leys, « Non-thermal plasmas in and in contact with liquids », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 42, n° 5, p. 053001, févr. 2009, doi: 10.1088/0022-3727/42/5/053001.

[27] Y. CAO, G. QU, T. LI, N. JIANG, et T. WANG, « Review on reactive species in water treatment using electrical discharge plasma: formation, measurement, mechanisms and mass transfer », *Plasma Sci. Technol.*, vol. 20, n° 10, p. 103001, août 2018, doi: 10.1088/2058-6272/aacff4.

[28] W. An, K. Baumung, et H. Bluhm, « Underwater streamer propagation analyzed from detailed measurements of pressure release », *J. Appl. Phys.*, vol. 101, p. 053302-053302, mars 2007, doi: 10.1063/1.2437675.

- [29] T. S. Nguyen, « Detection and elimination of Chromium(VI) Application to the removal of industrial liquid effluents ».
- [30] P. Bruggeman *et al.*, « Characteristics of atmospheric pressure air discharges with a liquid cathode and a metal anode », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 17, n° 2, p. 025012, avr. 2008, doi: 10.1088/0963-0252/17/2/025012.
- [31] J. Florian, N. Merbahi, G. Wattieaux, J.-M. Plewa, et M. Yousfi, « Comparative Studies of Double Dielectric Barrier Discharge and Microwave Argon Plasma Jets at Atmospheric Pressure for Biomedical Applications », *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 43, n° 9, p. 3332-3338, sept. 2015, doi: 10.1109/TPS.2015.2404879.
- [32] T. Merciris, F. Valensi, et A. Hamdan, « Synthesis of nickel and cobalt oxide nanoparticles by pulsed underwater spark discharges », *J. Appl. Phys.*, vol. 129, n° 6, p. 063303, févr. 2021, doi: 10.1063/5.0040171.
- [33] S. Horikoshi et N. Serpone, « In-liquid plasma: a novel tool in the fabrication of nanomaterials and in the treatment of wastewaters », *RSC Adv.*, vol. 7, n° 75, p. 47196-47218, oct. 2017, doi: 10.1039/C7RA09600C.
- [34] S. Ognier, D. Iya-sou, C. Fourmond, et S. Cavadias, « Analysis of Mechanisms at the Plasma–Liquid Interface in a Gas–Liquid Discharge Reactor Used for Treatment of Polluted Water », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 29, n° 4, p. 261-273, août 2009, doi: 10.1007/s11090-009-9179-x.
- [35] A. Hamdan, C. Gagnon, M. Aykul, et J. Profili, « Characterization of a microwave plasma jet (TIAGO) in-contact with water: Application in degradation of methylene blue dye », *Plasma Process. Polym.*, vol. 17, n° 3, p. 1900157, 2020, doi: 10.1002/ppap.201900157.
- [36] B. Locke, M. Sato, P. Sunka, M. Hoffmann, et J.-S. Chang, « Electrohydraulic Discharge and Nonthermal Plasma for Water Treatment », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, p. 882-905, févr. 2006, doi: 10.1021/ie050981u.
- [37] L. Wang et X. Jiang, « Plasma-induced reduction of chromium(VI) in an aqueous solution », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, n° 22, p. 8492-8497, nov. 2008, doi: 10.1021/es8017286.

- [38] S. T. Nguyen *et al.*, « Microsecond Discharge Produced in Aqueous Solution for Pollutant Cr(VI) Reduction », *Plasma*, vol. 5, n° 4, p. 408-422, sept. 2022, doi: 10.3390/plasma5040030.
- [39] P. Lu, D. Boehm, P. Bourke, et P. J. Cullen, « Achieving reactive species specificity within plasma-activated water through selective generation using air spark and glow discharges », *Plasma Process. Polym.*, vol. 14, n° 8, p. 1600207, 2017, doi: 10.1002/ppap.201600207.
- [40] R. Zhou *et al.*, « Plasma-activated water: generation, origin of reactive species and biological applications », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 53, n° 30, p. 303001, mai 2020, doi: 10.1088/1361-6463/ab81cf.
- [41] X. Zhang *et al.*, « Quantification of plasma produced OH radical density for water sterilization », *Plasma Process. Polym.*, vol. 15, n° 6, p. 1700241, 2018, doi: 10.1002/ppap.201700241.
- [42] J. Liu *et al.*, « Direct synthesis of hydrogen peroxide from plasma-water interactions », *Sci. Rep.*, vol. 6, n° 1, p. 38454, déc. 2016, doi: 10.1038/srep38454.
- [43] *Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids*, 1<sup>re</sup> éd. John Wiley & Sons, Ltd, 2012. doi: 10.1002/9783527649525.
- [44] P. Lukes, E. Dolezalova, I. Sisrova, et M. Clupek, « Aqueous-phase chemistry and bactericidal effects from an air discharge plasma in contact with water: evidence for the formation of peroxyxynitrite through a pseudo-second-order post-discharge reaction of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and HNO<sub>2</sub> », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 23, n° 1, p. 015019, févr. 2014, doi: 10.1088/0963-0252/23/1/015019.
- [45] S. Zhang, A. Rousseau, et T. Dufour, « Promoting lentil germination and stem growth by plasma activated tap water, demineralized water and liquid fertilizer », *RSC Adv.*, vol. 7, n° 50, p. 31244-31251, 2017, doi: 10.1039/C7RA04663D.
- [46] R. Zhou *et al.*, « Inactivation of Escherichia coli Cells in Aqueous Solution by Atmospheric-Pressure N<sub>2</sub>, He, Air, and O<sub>2</sub> Microplasmas », *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 81, n° 15, p. 5257-5265, août 2015, doi: 10.1128/AEM.01287-15.
- [47] R. Zhou *et al.*, « Cold atmospheric plasma activated water as a prospective disinfectant: the crucial role of peroxyxynitrite », *Green Chem.*, vol. 20, n° 23, p. 5276-5284, 2018, doi:



10.1039/C8GC02800A.

[48] S. Gligorovski, R. Strekowski, S. Barbati, et D. Vione, « Environmental Implications of Hydroxyl Radicals ( $\bullet\text{OH}$ ) », *Chem. Rev.*, vol. 115, n° 24, p. 13051-13092, déc. 2015, doi: 10.1021/cr500310b.

[49] D. X. Liu *et al.*, « Aqueous reactive species induced by a surface air discharge: Heterogeneous mass transfer and liquid chemistry pathways », *Sci. Rep.*, vol. 6, n° 1, Art. n° 1, avr. 2016, doi: 10.1038/srep23737.

[50] P. Bajpai, « Chapter 7 - Emerging Technologies for Wastewater Treatment », in *Pulp and Paper Industry*, P. Bajpai, Éd., Elsevier, 2017, p. 93-179. doi: 10.1016/B978-0-12-811099-7.00007-1.

[51] J. Shen *et al.*, « Bactericidal Effects against *S. aureus* and Physicochemical Properties of Plasma Activated Water stored at different temperatures », *Sci. Rep.*, vol. 6, n° 1, Art. n° 1, juin 2016, doi: 10.1038/srep28505.

[52] Y. Tian *et al.*, « Assessment of the Physicochemical Properties and Biological Effects of Water Activated by Non-thermal Plasma Above and Beneath the Water Surface », *Plasma Process. Polym.*, vol. 12, n° 5, p. 439-449, 2015, doi: 10.1002/ppap.201400082.

[53] G. Faure et S. M. Shkol'nik, « Determination of rotational and vibrational temperatures in a discharge with liquid non-metallic electrodes in air at atmospheric pressure », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 31, n° 10, p. 1212, mai 1998, doi: 10.1088/0022-3727/31/10/013.

[54] P. Mezei, T. Cserfalvi, et L. Csillag, « The spatial distribution of the temperatures and the emitted spectrum in the electrolyte cathode atmospheric glow discharge », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 38, n° 16, p. 2804, août 2005, doi: 10.1088/0022-3727/38/16/010.

[55] X. J. Dai *et al.*, « Cover Picture: Plasma Process. Polym. 3/2016 », *Plasma Process. Polym.*, vol. 13, n° 3, p. 301-301, 2016, doi: 10.1002/ppap.201670009.

[56] R. Peyrou, P. Pignolet, et B. Held, « Kinetic simulation of gaseous species created by an electrical discharge in dry or humid oxygen », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 22, n° 11, p. 1658, nov. 1989, doi: 10.1088/0022-3727/22/11/015.

- [57] « Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment (Part 1) », *GESAMP*. <http://www.gesamp.org/publications/reports-and-studies-no-90> (consulté le 27 avril 2023).
- [58] « Styène », *Wikipédia*. 14 juin 2023. Consulté le: 9 août 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Styr%C3%A8ne&oldid=205183361>
- [59] « Polystyrène », *Wikipédia*. 2 juin 2023. Consulté le: 9 août 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Polystyr%C3%A8ne&oldid=204824253>
- [60] « POLYMERES\_PS.pdf ».
- [61] « Polystyrène : Les avantages, les inconvénients, la chimie », *Parlons sciences*. <https://parlonssciences.ca/ressources-pedagogiques/les-stim-expliquees/polystyrene-les-avantages-les-inconvenients-la-chimie> (consulté le 9 août 2023).
- [62] « Les microplastiques, un risque pour l'environnement et la santé », *Anses - Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail*, 23 octobre 2020. <https://www.anses.fr/fr/content/les-microplastiques-un-risque-pour-1%E2%80%99environnement-et-la-sant%C3%A9> (consulté le 9 août 2023).
- [63] J. P. Mercier et E. Maréchal, *Chimie des polymères - Synthèses, réactions, dégradations*, vol. 13. in *Traité des matériaux*, vol. 13. 1998.
- [64] R. Munter, « ADVANCED OXIDATION PROCESSES – CURRENT STATUS AND PROSPECTS », *Proc. Est. Acad. Sci. Chem.*, vol. 50, n° 2, p. 59, 2001, doi: 10.3176/chem.2001.2.01.
- [65] X. He *et al.*, « The formation pathways of aqueous hydrogen peroxide in a plasma-liquid system with liquid as the cathode », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 27, n° 8, p. 085010, août 2018, doi: 10.1088/1361-6595/aad66d.
- [66] M. Swistek, G. Nguyen, et D. Nicole, « Contribution to the modelling of pre-depolymerisation of polystyrene », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 37, n° 1, p. 15-26, août 1996, doi: 10.1016/0165-2370(96)00934-5.
- [67] T. Faravelli, M. Pincioli, F. Pisano, G. Bozzano, M. Dente, et E. Ranzi, « Thermal degradation of polystyrene », *J Anal Appl Pyrolysis*, 2001.

[68] H. C. Beachell et L. H. Smiley, « Oxidative degradation of polystyrene », *J. Polym. Sci. [A1]*, vol. 5, n° 7, p. 1635-1643, juill. 1967, doi: 10.1002/pol.1967.150050713.

[69] L. Zhou *et al.*, « Plasma-mediated aging process of different microplastics: Release of dissolved organic matter and formation of disinfection by-products », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 303, p. 122143, déc. 2022, doi: 10.1016/j.seppur.2022.122143.