



**HAL**  
open science

## Traitement du paracétamol en milieux aqueux par plasma non thermique

Olivier Aubry, Yasmine Baloul, Hervé Rabat, Cyril Colas, Benoît Maunit,  
Hong Dulpin

► **To cite this version:**

Olivier Aubry, Yasmine Baloul, Hervé Rabat, Cyril Colas, Benoît Maunit, et al.. Traitement du paracétamol en milieux aqueux par plasma non thermique. Colloque "Polluants émergents, de nouveaux défis pour la gestion des eaux souterraines", May 2016, Orléans, France. hal-01340793

**HAL Id: hal-01340793**

**<https://hal.science/hal-01340793>**

Submitted on 4 Jul 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## Traitement du paracétamol en milieux aqueux par plasma non thermique

Olivier Aubry<sup>1</sup>, Yasmine Baloul<sup>1</sup>, Hervé Rabat<sup>1</sup>, Cyril Colas<sup>2,3</sup>, Benoît Maunit<sup>2</sup>, Dunpin Hong<sup>1</sup>

<sup>1</sup>GREMI, UMR 7344, CNRS / Université d'Orléans, 14 rue d'Issoudun, BP6744, 45067 Orléans cedex 2, France, olivier.aubry@univ-orleans.fr

<sup>2</sup>ICOA, UMR 7311, CNRS / Université d'Orléans, Pôle Chimie, rue de Chartres, BP6759, 45067 Orléans cedex 2, France, benoit.maunit@univ-orleans.fr

<sup>3</sup>CBM, UPR 4301, CNRS / Université d'Orléans, Rue Charles Sadron, CS 80054, 45071 Orléans cedex 2, France, cyril.colas@univ-orleans.fr

*Ce travail présente le traitement par plasma non thermique de type Décharges à Barrières Diélectriques de solutions aqueuses contenant du paracétamol. Ces procédés sont bien connus pour produire des espèces oxydantes utiles qui peuvent réagir efficacement pour dégrader des molécules qui sont faiblement traitées par des procédés conventionnels. Les effets des paramètres expérimentaux concernant les caractéristiques électriques du réacteur plasma (tension appliquée, fréquence, puissance électrique consommée) et la composition du mélange gazeux injecté sur la dégradation du paracétamol et sur les produits générés ont été étudiés. Des taux de conversion élevés supérieurs à 80% ont pu être obtenus avec des rendements énergétiques pouvant atteindre 42 g/kWh. L'efficacité du traitement dépend fortement de la morphologie des décharges plasmas produites et de la nature du mélange gazeux injecté. En absence d'oxygène dans le mélange gazeux, les espèces produites en phase gazeuse par dissociation de O<sub>2</sub> et/ou dans le liquide par dissociation de H<sub>2</sub>O par le plasma ne permettent pas de traiter le polluant. Lors des différents traitements plasmas, les produits formés en phase liquide ont été analysés par spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS). Nous avons pu montrer que les principaux produits issus de la dégradation du paracétamol étaient principalement des composés azotés (nitrites et nitrates), des acides carboxyliques et des composés aromatiques. La nature des principales espèces générées dépend faiblement de la composition du gaz injecté.*

*Mots-clefs : Procédés d'oxydation avancée, plasma non thermique, polluants émergents*

### *Non-thermal plasma applied to the treatment of paracetamol residues in water*

*This study is about the paracetamol degradation in water by using Dielectric Barrier Discharges Non Thermal Plasmas (NTP). NTP are well known to produce oxidizing species (like O, O<sub>3</sub> in gas phase and OH• radicals in liquid phase) whom react with persistent pollutants which are not efficiently degraded with conventional processes. Effects of the operating conditions such as electrical parameters to produce the plasma (frequency, applied high-voltage, consumed power) and inlet gas composition on the paracetamol conversion and produced species are studied. High conversion rates can be reached (higher than 80%) with energy costs up to 42 g/kWh. We show that the efficiency of the implemented process highly depends on the morphology of the discharges above the liquid and the gas composition injected in the discharges. Without oxygen in the inlet gas, the oxidizing species produced in the liquid by water dissociation under plasma effect are not efficient to remove the pollutant.*

*In this work, the generated species in liquid phase have been determined by High-Resolution Mass Spectrometry (HRMS). The main produced species are nitrogen compounds (nitrites and nitrates), carboxylic acids and aromatic degradation of paracetamol. The generated species depend on with the composition of the injected gas in absence of nitrogen in the inlet gas.*

*Key words: Advanced Oxidation Processes (AOP), non-thermal plasma, emerging pollutants*

## I INTRODUCTION

La présence de substances pharmaceutiques dans les effluents industriels, entre autres, conduisent à leur présence dans les milieux naturels de par leur faible dégradabilité dans les usines de traitement des eaux usées conventionnelles [Ternes, 2002 ; Kümmerer, 2001]. Ces substances émergentes (hormones, composés pharmaceutiques...) présentent un risque élevé pour l'environnement et la santé. Certaines molécules, dites persistantes, se dégradent très lentement et les filières de traitement classiques ne sont pas conçues pour les détruire. Aujourd'hui, de nombreux sites industriels pharmaceutiques sont dotés de leur propre station d'épuration mais l'efficacité n'est pas optimale car ces filières de traitement ne sont pas spécifiques aux polluants émis comme les principes actifs des médicaments. Un certain nombre de résidus médicamenteux

viendront à courte échéance allonger la liste des substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau et contraindra probablement les sites de production à s'équiper de procédés de traitement plus spécifiques. De nombreuses études font état du traitement des molécules organiques présentes dans l'eau par les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) [Locke, 2006 ; Lutterbeck, 2015]. Les procédés plasmas non thermiques ont démontré leur efficacité pour la production des espèces oxydantes et ont été appliqués sur le traitement de composés pharmaceutiques en milieux aqueux dans des études récentes mais disparates par la nature des molécules traitées et des réacteurs utilisés [Locke, 2006 ; Jiang, 2014 ; Magureanu, 2011 ; Panorel, 2013]. Ces POA produisent des espèces oxydantes (O, OH, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>...) qui réagissent de façon non sélective avec un grand nombre de molécules dont les résidus médicamenteux. Pour avoir une meilleure compréhension des mécanismes de dégradation, il est important d'étudier les effets des paramètres électriques du réacteur et des conditions opératoires sur la conversion des polluants et des produits générés. L'étude présentée ici porte sur le traitement du paracétamol en milieu aqueux par plasma non thermique. Les effets de la nature du gaz plasmagène et des paramètres de fonctionnement du réacteur plasma (tension, puissance) sur le taux de conversion et les produits générés sont présentés. Dans le but d'optimiser le procédé, la caractérisation de la décharge plasma mise en œuvre et l'analyse du liquide traité sont réalisés. Le rendement énergétique du traitement (en g/kWh) en fonction des conditions opératoires est également évalué.

## II DISPOSITIF EXPERIMENTAL

La figure 1 présente un schéma du réacteur multi-pointes (jusqu'à 12) - plan mis en œuvre pour l'étude du traitement du paracétamol [Aubry, 2015 ; Baloul, 2015, 2016]. Le plasma de type Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) est généré entre la pointe des électrodes reliées à la Haute-Tension (HT) et la surface du liquide à traiter. La distance entre les pointes des électrodes et la surface du liquide peut varier entre 0 et 10 mm. L'électrode de masse est une électrode en cuivre sur une plaque en époxy (diélectrique). L'intérêt principal de ce type de décharge est de pouvoir générer, d'une part, un milieu réactif avec la formation de radicaux (OH•) et d'espèces actives (O, O<sub>3</sub>...) grâce à l'énergie élevée des électrons et de maintenir, d'autre part, la température proche de la température ambiante. La présence du diélectrique permet d'éviter le passage à l'arc électrique, phénomène consommant beaucoup d'énergie et destructif pour les électrodes, entre autres. Dans cette étude, le volume de la solution à traiter était de 40 mL d'eau contenant 0,8 mg de paracétamol (concentration initiale = 20 mg.L<sup>-1</sup>).

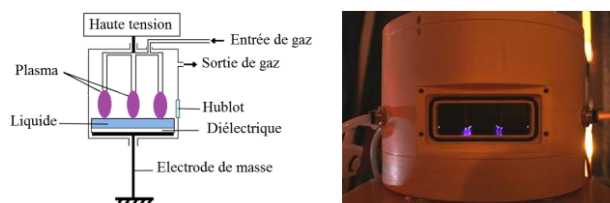


Figure 1. Schéma du réacteur multi-pointes et photographie du réacteur en fonctionnement.

La tension appliquée aux électrodes pointe est délivrée par un amplificateur Haute-Tension (Trek<sup>®</sup> 20/20C) piloté en basse tension par un générateur de signal (TTI<sup>®</sup> TG4001). Les décharges, dans notre étude, sont générées avec des signaux carrés ou sinusoïdaux à la fréquence de quelques Hz à plusieurs kHz. Les signaux courant-tension sont mesurés par des sondes Magnelab<sup>®</sup> CT-C5 et Lecroy<sup>®</sup> PE20KV, respectivement. La figure 2 présente des mesures typiques de courant et de tension. Les pics de courant mesurés sont de l'ordre de quelques dizaines de mA.

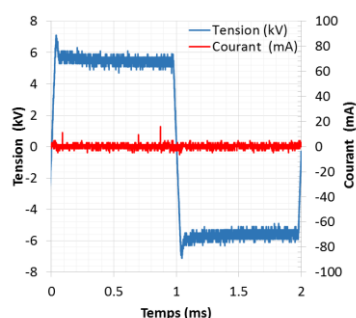


Figure 2. Signaux carrés typiques de courant et de tension (décharges dans flux d'air,  $U = \pm 5,4$  kV,  $f = 500$  Hz).

A partir des mesures de courant et de tension en fonction du temps,  $u(t)$  et  $i(t)$ , il est possible d'évaluer la puissance électrique consommée (en W) comme le montre l'équation (1) avec T, la période :

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T u(t).i(t).dt \quad (1)$$

La mesure de la concentration de paracétamol dans la solution à traiter a été effectuée par spectroscopie d'absorption UV-visible (Agilent® Technologies Cary 60 UV-Vis). Conformément à la loi de Beer-Lambert, l'absorbance A (également appelée densité optique, sans unité), à la longueur d'onde  $\lambda$ , est donnée par l'équation (2) :

$$A = -\text{Log}\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon.l.c \quad (2)$$

avec  $I_0$ , I les intensités des rayonnements incidents et transmis après passage dans l'échantillon à analyser, respectivement;  $\varepsilon$ , le coefficient d'extinction molaire (en  $\text{L.mg}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ), qui dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'espèce analysée et de la température; l, la longueur du trajet optique dans la solution à analyser (cm) et c, la concentration massique du paracétamol dans la solution ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

L'évaluation des gammes de concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  dans les liquides traités a été effectuée au cours des différents traitements avec des bandelletes semi-quantitatives Quantofix®.

Les produits de dégradation dans le liquide ont été analysés par spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS). La source d'ionisation est une source ESI (ElectroSpray Ionization). La tension appliquée au capillaire a été fixée à 4,5 kV pour le mode positif et 3,4 kV pour le mode négatif. Les gaz de nébulisation et de séchage ont été fixés à 0,6 bar et 7 L/min, chauffé à 180 °C. Le détecteur quant à lui est un Q-TOF maXis™ (Bruker) couplé à une chaîne Ultimate 3000 RSLC (Dionex). Le solvant utilisé est un mélange acétonitrile/eau + 0,1% d'acide formique (65/35) en mode positif, et un mélange acétonitrile/eau (65/35) en mode négatif, tous les deux circulant avec un débit à 200  $\mu\text{L}/\text{min}$ . Le volume d'injection de la solution à analyser a été fixé à 1  $\mu\text{L}$ . Les spectres de masse ont été enregistrés à une fréquence de 1 Hz dans une gamme de 20 à 650  $m/z$ . Les formules chimiques ont été générées en utilisant l'algorithme SmartFormula du logiciel DataAnalysis 4.0 (Bruker®).

### III RESULTATS ET DISCUSSION

#### III.1 EFFETS DES CONDITIONS OPERATOIRES

Dans de précédentes études [Aubry, 2015 ; Baloul, 2015, 2016], nous avons montré les effets des paramètres électriques (fréquence, tension appliquée) des décharges générées sur la dégradation du paracétamol. Nous avons montré que ces paramètres jouent un rôle important sur la conversion du paracétamol et sur les produits générés. La figure 3 présente le taux de conversion du paracétamol en fonction du temps dans l'air pour différentes tensions appliquées où le taux de conversion est calculé à partir de l'équation (3).

$$\%conversion = \frac{[\text{paracétamol}]_{\text{initial}} - [\text{paracétamol}]_{\text{final}}}{[\text{paracétamol}]_{\text{initial}}} \times 100 \quad (3)$$

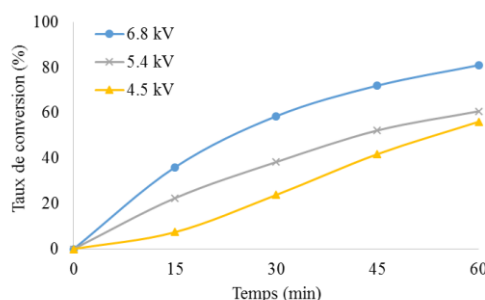


Figure 3. Taux de conversion en fonction de la tension appliquée (fréquence 500 Hz) dans l'air.

Un meilleur taux de conversion est obtenu lorsque la tension appliquée augmente quelles que soient les durées de traitement étudiées. La morphologie des décharges générées dépend fortement de la tension

appliquée. Une augmentation de la tension appliquée permet d'obtenir des décharges plus volumineuses sous formes de filaments comme le montre la figure 4. Lorsque la tension appliquée est faible, les décharges obtenues demeurent au voisinage de la pointe des aiguilles reliées à la haute tension ce qui conduit à un plus faible traitement du liquide dû à des quantités plus faibles d'espèces oxydantes produites ( $\text{OH}^\bullet$ ) et à leur moins bonne diffusion dans le liquide [Baloul, 2016].

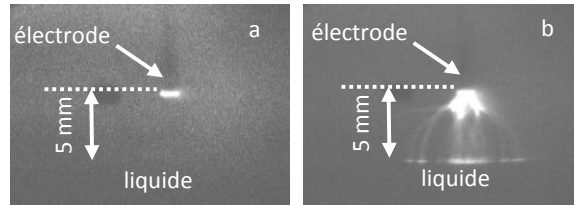


Figure 4: photographies de la décharge générée à la pointe des électrodes (temps d'exposition = 200  $\mu\text{s}$ ) en fonction de la tension appliquée [Aubry, 2015] a)  $\pm 4,5$  kV décharges couronnées, b)  $\pm 6,8$  kV décharges filamenteuses.

La nature du gaz injecté joue un rôle important sur la décomposition du paracétamol dans le liquide. La figure 5 présente l'évolution du taux de conversion en fonction de la durée de traitement plasma pour différents mélanges de gaz injectés.

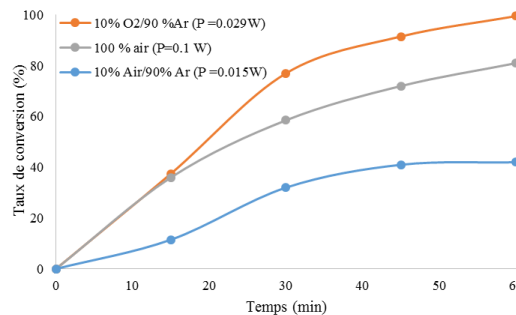


Figure 5. Taux de conversion du paracétamol en fonction de la durée de traitement pour différentes compositions du mélange gazeux injecté.

Dans les mélanges de gaz injectés contenant le plus d'oxygène, de plus forts taux de conversion du paracétamol sont obtenus. Dans tous ces mélanges étudiés, la morphologie des décharges générées est identique ; à savoir des décharges filamenteuses qui s'étendent de la pointe des électrodes à la surface du liquide. L'intérêt de générer les décharges dans l'argon est de permettre de diminuer la tension appliquée aux bornes des électrodes. Dans les mélanges gazeux contenant de l'argon, la tension appliquée aux bornes des électrodes est plus faible que dans l'air, *i.e.*  $\pm 5$  kV pour le mélange 90% Ar + 10% O<sub>2</sub>, et  $\pm 3,6$  kV pour le mélange 90% Ar + 10% air. En absence d'oxygène dans le gaz injecté, aucune dégradation du paracétamol n'est observée (figure 6). Dans ces conditions, les espèces produites dans la décharge comme  $\text{N}_2^*$ ,  $\text{Ar}^*$  ne permettent pas, à elles seules, de produire au sein du liquide des espèces capables de dégrader le paracétamol par la décomposition de l'eau. Il semble donc important de générer des espèces oxydantes telles que O ou O<sub>3</sub> à partir de la dissociation de O<sub>2</sub> pour produire dans le liquide des espèces telles que  $\text{OH}^\bullet$ , H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>... pour dégrader le polluant. L'efficacité du procédé semble donc dépendant de la dissociation de O<sub>2</sub> et de la diffusion dans le liquide des espèces produites.

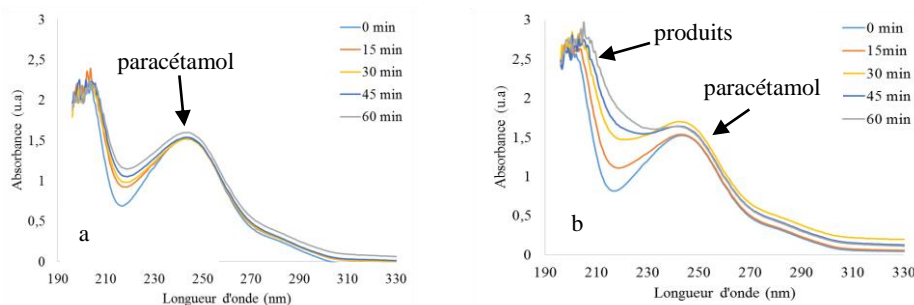


Figure 6. Spectres d'absorption en fonction de la durée du traitement plasma avec a) 100% Ar; b) 100% N<sub>2</sub>.

A partir des mesures des concentrations et de la puissance électrique consommée, il est possible d'évaluer le rendement énergétique, RE, en g de polluant traité dans le liquide par kWh à partir de l'équation suivante :

$$RE = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{(t_t - t_0) \cdot P} \quad (4)$$

avec  $C_t$  et  $C_0$  les concentrations (en  $\text{g.L}^{-1}$ ) en paracétamol dans la solution à l'instant  $t_t$  et  $t_0$ , respectivement,  $V$  le volume de la solution à traiter (en L) et  $P$ , la puissance consommée (en W).

La figure 7 présente les rendements énergétiques pour différentes compositions du mélange de gaz injecté en fonction du temps de traitement. Les meilleurs résultats sont obtenus à partir du mélange Ar + 10%  $\text{O}_2$  où les meilleurs taux de conversion sont obtenus avec des RE élevés. Dans l'air, des taux de conversion comparables au mélange Ar +  $\text{O}_2$  sont obtenus en fonction du temps mais la puissance électrique consommée dans l'air est plus importante. Le procédé plasma, non encore optimisé, mis en oeuvre dans ce travail permet d'obtenir une bonne dégradation du paracétamol en solution avec un rendement énergétique compris entre 8 et 42  $\text{g/kWh}$ . Ces valeurs sont comparables à d'autres procédés plasmas appliqués au traitement du paracétamol, 21  $\text{g/kWh}$  dans l'air pour un taux de conversion de 45% [Panorel, 2013].

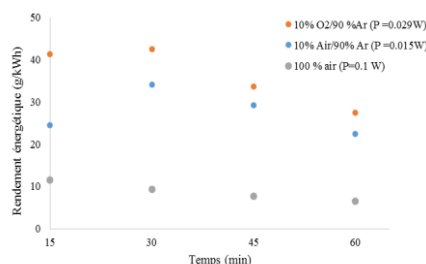


Figure 7. Rendements énergétiques en fonction du temps de traitement pour différentes compositions du gaz injecté.

### III.2 PRODUITS FORMES

La figure 8 présente les spectres d'absorption dans les mélanges oxygénés en fonction de la durée du traitement. On observe des bandes d'absorption vers 210 nm qui correspondrait à la présence de  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NO}_2^-$  dans les liquides traités [Oh, 2015]. Ces composés ne sont pas produits en absence de  $\text{N}_2$  dans le gaz injecté comme le montrent les figures 6 et 8.

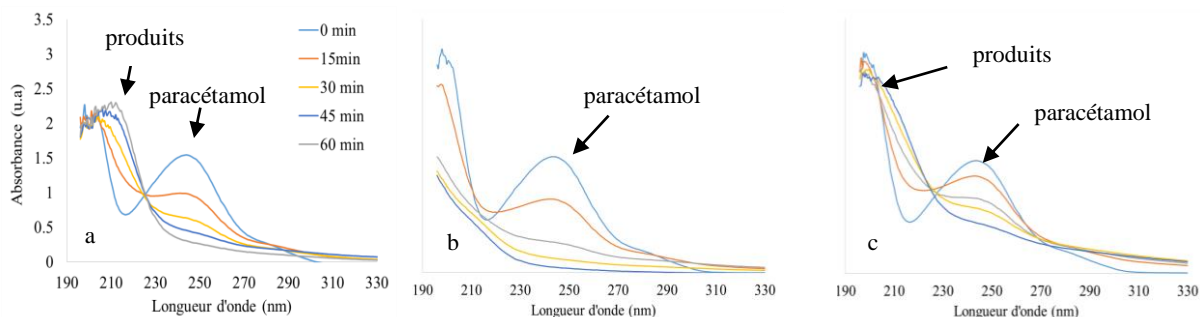


Figure 8. Spectres d'absorption en fonction de la durée du traitement plasma et de la composition du gaz injecté a) air  $U = \pm 6,8$  kV ; b) 90% Ar + 10%  $\text{O}_2$   $U = \pm 5$  kV ; c) 90% Ar + 10% air  $U = \pm 3,6$  kV).

Le tableau 1 regroupe les mesures des concentrations en  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  et le pH. La génération de  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NO}_2^-$  ne semble pas liée à la dégradation du paracétamol. Dans les mélanges Ar +  $\text{O}_2$ , ces espèces ne sont pas produites alors que le taux de conversion du paracétamol est du même ordre de grandeur que celui obtenu à partir des décharges générées dans l'air.

Durée (mn)	90% Ar + 10% $\text{O}_2$				90% Ar + 10% air				100 % Air			
	$[\text{NO}_3^-]$ $\text{mg.L}^{-1}$	$[\text{NO}_2^-]$ $\text{mg.L}^{-1}$	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ $\text{mg.L}^{-1}$	pH	$[\text{NO}_3^-]$ $\text{mg.L}^{-1}$	$[\text{NO}_2^-]$ $\text{mg.L}^{-1}$	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ $\text{mg.L}^{-1}$	pH	$[\text{NO}_3^-]$ $\text{mg.L}^{-1}$	$[\text{NO}_2^-]$ $\text{mg.L}^{-1}$	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ $\text{mg.L}^{-1}$	pH
15	0	0	0,5-2	6,9-7,2	0-10	0-1	2-5	6,6-6,9	10-25	0-1	0,5-2	6,9-7,2
30	0	0	2-5	6,9-7,2	10-25	5-10	5-10	6,6-6,9	25-50	0-1	5-10	6,6-6,9
45	0	0	5-10	6,9-7,2	10-25	5-10	5-10	6,6	25-50	0-1	5-10	6,3-6,6
60	0	0	10-25	6,9	25-50	5-10	10-25	5,7-6	50-100	0-1	10-25	6-6,3

Tableau 1. Gammes de concentrations de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de pH mesurées dans le liquide en fonction de la durée du traitement et de la composition du mélange gazeux injecté (pH initial de la solution = 7,2).

Lors du traitement, une acidification du liquide est observée comme cela est décrit dans la littérature [Huang, 2010; Linan, 2013; Liu, 2012]. Cette acidification ne semble pas liée à une plus grande conversion de paracétamol puisque dans les mélanges Ar + O<sub>2</sub> des taux de conversion comparables à ceux obtenus dans l'air sont obtenus pour un pH final de la solution qui est moins acide. D'après la littérature, une des principales espèces oxydantes qui peut réagir de manière non sélective est H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [Magureau, 2007]. D'après nos analyses, on observe que la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans les liquides traités est semblable dans l'ensemble des conditions étudiées malgré des taux de conversion très variables. Une augmentation de la durée du traitement conduit à des concentrations mesurées de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> plus élevées.

Une analyse plus complète des produits générés (environ 70) a été effectuée par HRMS. Le tableau 2 présente une liste non exhaustive des principaux produits de dégradation détectés.

mode	m/z expérimental	Tentative d'identification	Formule brute	Formule développée	Air	10% Air + 90% Ar	10% O <sub>2</sub> + 90%Ar
négatif	45,993	Nitrite [Torun, 2014]	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		+	+	-
négatif	59,014	Acide acétique [Zhang, 2015 ; Moctezuma, 2012]	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>		+	+	+
négatif	61,988	Nitrate [Torun, 2014]	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		+	+	-
négatif	103,004	Acide malonique [Zhang, 2015 ; Andreozzi, 2003]	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>		+	+	+
négatif	109,030	Hydroquinone [Andreozzi, 2003]	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>		+	+	+
positif	110,061	Aminophénol [Zhang, 2015]	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> NO <sup>+</sup>		+	+	+
Négatif	115,004	Acide maléique [Zhang, 2015]	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>		+	+	+
Négatif	117,019	Acide succinique [Andreozzi, 2003]	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>		+	+	+
positif	140,035	Nitrophénol [Moctezuma, 2012; Zhang, 2015]	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>3</sub> <sup>+</sup>		+	+	+
négatif	141,020	Acide muconique [Torun, 2014]	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>		+	+	+
négatif	145,014	Acide acétonedicarboxylique	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>-</sup>		+	+	+
négatif	166,051	hydroxy-4-(Nacetyl)-aminophenol [Andreozzi, 2003]	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		+	+	+
positif	200,055	[Andreozzi, 2003; Moctezuma, 2012]	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>5</sub> <sup>+</sup>		+	+	+
négatif	214,035	[Andreozzi, 2003]	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>6</sub> <sup>-</sup>		+	+	+

Tableau 2. Liste des composés identifiés par HRMS et similaires à la littérature (+ présence de la molécule, - absence de la molécule).



La plupart des composés identifiés sont communs aux trois types de traitements. Différentes familles de produits issus de la dégradation du paracétamol ont été identifiées. On retrouve des composés de dégradation similaires à ceux issus de la dégradation du paracétamol observés dans d'autres POAs [Andreozzi, 2003; Moctezuma, 2012; Torun, 2014; Zhang, 2015] mais également dans des procédés plasma non thermique [Panorel, 2013]. On retrouve principalement les nitrites et nitrates, les acides carboxyliques et des composés aromatiques. Le paracétamol peut se décomposer par rupture des liaisons aliphatiques ou par décomposition du cycle aromatique [Moctezuma, 2012; Vogna, 2002] en donnant, par exemple, l'aminophénol ( $m/z$  110,061) et l'acide acétique ( $m/z$  59,014). Le cycle aromatique quant à lui peut subir une ou plusieurs oxydations. Les nitrates sont retrouvés en phase liquide dans les conditions opératoires où de l'air est injecté (100% air et 10% air + 90% Ar), ce qui confirme les analyses réalisées par spectroscopie UV (bandes d'absorption à 210 nm). L'injection d'argon dans une atmosphère oxydante favorise, entre autres, la production de radicaux  $\text{OH}^\bullet$  à l'interface gaz-liquide [Lukes, 2005; Zhang, 2009].

#### IV CONCLUSION

L'étude présentée ici portait sur le traitement du paracétamol en milieu aqueux par plasma non thermique. Les effets de la nature du gaz plasmagène et des paramètres de fonctionnement du réacteur plasma sur le taux de conversion et les produits formés ont été présentés. Une meilleure dégradation du paracétamol est obtenue lorsque le plasma produit à la pointe des électrodes est en contact avec le liquide à traiter, permettant une meilleure diffusion des espèces actives tel que  $\text{OH}^\bullet$  et une meilleure dégradation du polluant. La présence d'oxygène dans le gaz injecté est primordiale pour dégrader le paracétamol. Sans présence de  $\text{O}_2$ , aucune conversion du paracétamol n'a été observée. La dissociation de  $\text{O}_2$  dans le plasma et la diffusion des espèces produites dans le liquide à traiter sont donc deux étapes nécessaires dans le procédé mis en œuvre. Le coût énergétique du procédé présenté dans ce travail, compris entre 8 et 42 g/kWh est un paramètre dépendant fortement des conditions expérimentales et principalement de la nature du gaz injecté. En phase liquide, de nombreux produits générés ont pu être détectés. Les nitrites, nitrates, acides carboxyliques, et composés aromatiques sont les principaux produits de dégradation observés. La poursuite de ce travail consistera à optimiser le procédé avec l'étude de l'influence de la distance électrode-liquide afin de réduire la puissance électrique consommée et réduire le coût énergétique du traitement. L'étude de l'analyse des liquides en fonction de la durée de traitement sera également mise en œuvre afin d'élaborer des schémas cinétiques concernant la formation des produits de dégradation.

#### V REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient la Région Centre-Val de Loire pour son soutien financier dans le cadre de l'APR TREMEMAP. Le projet TREMEMAP est labellisé par le pôle DREAM Eaux & Milieux.

#### VI REFERENCES

- Andreozzi R, Caprioa V, Marotta R, Vognab D, (2003), - Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  system, *Water. Res.*, **37**:993–1004,
- Aubry O, Rabat H, Baloul Y, Hong D, (2015), - Preliminary study of needles-to-plate plasma dedicated to the drug residues treatment, *Actes, Int. Sym., Plasm. Chem 22 (ISPC 22)*, <http://www.ispc-conference.org/ispcproc/ispc22/P-III-9-3.pdf>, Antwerp, Belgique,
- Baloul Y, Rabat H, Chuon S, Hong D, Aubry O, (2015), - Preliminary study of a non-thermal plasma for drug pollution control, *Actes, 3<sup>rd</sup> ISNPEDADM, (New Electrical Technologies for Environment)*, Saint Gilles Les Bain, La Réunion, France
- Baloul Y, Rabat H, Hong D, Chuon S, Aubry, O, (2016), - Preliminary study of a non-thermal plasma for the degradation of the paracetamol residue in water, article accepté pour publication dans *Int. J. Plasma Env. Sci. Tech.*,
- Banaschik R, Lukes P, Jablonowski H, Hammer M, U., Weltmann K, D., Kolb J, F., (2015), - Potential of pulsed corona discharges generated in water for the degradation of persistent pharmaceutical residues, *Water. Res.*, **84** :127–135



- Huang F, Chen L, Wang H, Yan Z, (2010), - Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma, *Chem. Eng. J*, **162**:250–256,
- Jiang B, Zheng J, Qiu Q, Wu M, Zhang Q, Yan Z, Xue Q, (2014), - Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation, *Chem. Eng. J*, **236**:348–368,
- Kümmerer K, (2001), - Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources—a review, *Chemosphere*, **45**:957–969,
- Linan Z, Yongjun W, Zhijun R, Guifang L, Kai K, (2013), - The Degradation of Organic Pollutants by Bubble Discharge in Water, *Plasma. Source. Sci. T*, **15**:1054–1058,
- Liu Y, Mei S, Iya-Sou D, Cavadias S, Ognier S, (2012), - Carbamazepine removal from water by dielectric barrier discharge: Comparison of ex situ and in situ discharge on water, *Chem. Eng. Process*, **56**:10–18,
- Locke B, R, Sato M, Sunka P, Hoffmann M, R., Chang J, S, (2006), - Electrohydraulic Discharge and Nonthermal Plasma for Water Treatment, *Ind. Eng. Chem. Res*, **45**:882–905,
- Lukes P, Locke B, R, (2005), - Plasmachemical oxidation processes in a hybrid gas–liquid electrical discharge reactor, *J. Phys. D. Appl. Phys*, **38**:4074–4081,
- Lutterbeck C, A., Wilde M, L., Baginska E, Leder C, Machado E, L, Kümmerer K, (2015), - Degradation of 5-FU by means of advanced (photo)oxidation processes: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/TiO<sub>2</sub> — Comparison of transformation products, ready biodegradability and toxicity, *Sci. Total. Environ*, **527–528**:232–245,
- Magureanu M, Mandache B, N, Parvulescu V, (2007), - Degradation of organic dyes in water by electrical discharges, *Plasma. Chem. Plasma. Process*, **27**:589–598,
- Magureanu M, Mandache N, B, Parvulescu V, I, (2011), - Degradation of antibiotics in water by non-thermal plasma treatment, *Water. Res*, **45**:3407–3416,
- Moctezuma E, Leyva E, Aguilar C. A, Luna R. A, Montalvo C, (2012), - Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism, *J. Hazard. Mater*, **243**:130–138,
- Oh J, S, Ito S, Futura H, Hatta A, (2015), - Time-Resolved in situ UV absorption spectroscopic studies for detection of reactive oxygen and nitrogen species (RONS) in plasma activated water, , *Actes, Int. Sym., Plasm. Chem 22 (ISPC 22)*, <http://www.ispc-conference.org/ispcproc/ispc22/O-14-5.pdf>, Antwerp, Belgique,
- Panorel I, Preis S, Kornev I, Hatakka H, Louhi-Kultanen M, (2013), - Oxidation of Aqueous Paracetamol by Pulsed Corona Discharge, *Ozone-Sci. Eng*, **35**:116–124,
- Ternes T, A., Meisenheimer M, Mcdowell D, Sacher F, Brauch H, Haist-Gulde B, Preuss G, Wilme U, Zulei-Seibert N, (2002), - Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment, *Environ. Sci. Technol*, **36**:3855-3863,
- Torun M, Gültekina Ö, Şolpana D, Güvena O, (2014), - Mineralization of paracetamol in aqueous solution with advanced oxidation processes, *Environ. Technol*, **8**:970–982.
- Vogna D, Marotta R, Napolitano A, Ischia M, (2002), - Advanced Oxidation Chemistry of Paracetamol. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Induced Hydroxylation/Degradation Pathways and <sup>15</sup>N-Aided Inventory of Nitrogenous Breakdown Products, *J. Org. Chem*, **67**:6143-6151,
- Zhang J, Chen J, LI X, (2009), - Remove of Phenolic Compounds in Water by Low-Temperature Plasma: A Review of Current Research, *J. Water. Resour. Protect*, **2**:99-109,
- Zhang L, Yin X, Li S, (2015), - Bio-electrochemical degradation of paracetamol in a microbial fuel cell-Fenton system, *Chem. Eng. J*, **276**:185–192,