



كلية العلوم و التكنولوجيا
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم

الجمهورية

La République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de L'Enseignement Supérieure et la Recherche Scientifique

جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم

Université

كلية العلوم والتكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie



UNIVERSITE
Abdelhamid Ibn Badis
MOSTAGANEM

N° d'ordre : M2/GPE /2023

**MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE
MASTER ACADEMIQUE**

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

THÈME

Scavenging des espèces azotes produit par un réacteur plasma de troisième génération

Présenté par :

Kara Mostefa Mohamed Sofiane

Soutenu le /06/2023 devant le jury composé de :

Président : Dr Abdelli Safia

Examineur : Benidris Elbatoul

Encadreur : Ghezzar Mouffok Rédouane

Année Universitaire : 2022/2023

Remerciements :

Je tiens à remercier ma famille, mes amis pour leurs soutiens ; Mon encadrant M.Ghezzar , le laboratoire STEVA et les deux doctorants M.Belmekki et Mlle.Benhamdi pour leurs assistances substantielles.

Listes des figures:

Figure I.1 Température des électrons et des espèces lourdes dans le plasma	09
Figure I.2 Diagramme d'une décharge à barrière diélectrique	10
Figure I.3 Illustration schématique du plasma induit par laser... ..	11
Figure I.4 Formation et disparition du gliding arc	13
Figure II.1 Schéma GAD-FFR	18
Figure II.2 Plaque GAD-FFR.....	19
Figure II.3 conductivity meter HANNA EC215... ..	21
Figure II.4 pH-meter HANNA 211... ..	21
Figure II.5 Spectrophotomètre optizen 2120... ..	22
Figure II.6 Dispositif OHAUS AR124CN... ..	23
Figure II.7 Dispositif LongerPump BT300-2J	24
Figure II.8 Structure de l'acide sulfamique	27
Figure III.1 Graph de conductivité sans scavenger	32
Figure III.2 Graphe du pH sans scavenger... ..	32
Figure III.3 Graphe des nitrites sans scavenger... ..	33
Figure III.4 Graphe des nitrates sans scavenger... ..	34
Figure III.5 Graphe des nitrites des essais de concentration... ..	35
Figure III.6 Graphe des nitrates des essais de concentration... ..	36
Figure III.7 Graphe des nitrites à x50... ..	37
Figure III.8 Graphe des nitrates à x50... ..	37
Figure III.9 Graphe du pH à x50... ..	38
Figure III.10 Graphe de la conductivité à x50... ..	39

Listes des tableaux:

Tableau I.1 ROS/RNS	15
Tableau I.2 ROS avec Scavenger	16
Tableau I.3 RNS avec Scavenger... ..	16
Tableau II.1 spécificité du réacteur film tombant [1]	20
Tableau II.2 spécificité de l'appareil de pesée	24
Tableau II.3 spécificité de l'acide sulfamique[4].....	28
Tableau III.1 Résultats de traitement d'eau ultrapure au plasma... ..	31
Tableau III.2 Résultats de traitement d'eau ultrapure avec acide sulfamique au plasma	35
Tableau III.3 Résultats de traitement d'eau ultra pure avec acide sulfamique(50x concentration)... ..	36

Table des matières

_Toc140050111 Introduction générale.....	5
--	---

CHAPITRE I : Généralités sur les Plasmas

I.A- Généralités sur les plasmas.....	7
I.B-Classification du Plasma.....	7
I.B.1.1-Plasma Ionise.....	7
I.B.1.1-Plasma Non Ionise.....	7
I.B.2.1-Plasma Atmosphérique.....	8
I.B.2.2-Plasma En confinement magnétique.....	8
I.B.2.3-Plasma en confinement inertiel.....	8
I-B.3.1-Plasma Thermique.....	8
I-B.3.2-Plasma Froid (Non thermique).....	9
I.C-Application du Plasma.....	10
I.D- Procédés.....	11
I.D.1-Décharge électrique à pression atmosphérique (DBD).....	11
I.D.2-Laser.....	12
I.D.3-Principe de la décharge de glissement.....	13
I.E-Espèces plasmagène.....	13
I.F-Les paramètres influençant la réactivité des espèces plasmagènes.....	15
Références bibliographiques:.....	17

CHAPITRE II : Matériel et Méthodes

Introduction.....	19
II.A-Matériel et méthodes.....	19
II.A.1-Équipement.....	19
II.A.2-Méthodes.....	26
II.A.2.1-Méthode au réactif de zombelli.....	26
II.A.2.2-Méthode au salicylate de sodium.....	27
II.A.3-Scavenger.....	28
Référence bibliographique.....	29

CHAPITRE III : Résultats et Discussions

III.A- Résultats et discussions.....	31
III.A.1- Sans scavenger.....	31
III.A.2- Avec scavenger.....	34
Conclusion Générale.....	40

Introduction générale :

Le plasma, malgré ses applications variées et ses avantages, peut rencontrer un problème de sélectivité lorsqu'il interagit avec certains matériaux ou composés. Cette faible spécificité peut conduire à des réactions indésirables et limiter son efficacité dans certaines applications. Une solution hypothétique pour résoudre ce problème de sélectivité pourrait consister à utiliser des substances spécifiques, appelées scavengers, qui agiraient sélectivement pour éliminer les impuretés ou contaminants du plasma.

En introduisant des scavengers dans le milieu de traitement du plasma, il serait envisageable d'améliorer la spécificité du processus en réagissant sélectivement avec les substances indésirables. Ces scavengers pourraient être conçus pour réagir de manière sélective avec les impuretés cibles, neutralisant ou capturant ces composés indésirables. Une telle approche hypothétique permettrait ainsi d'optimiser la composition du plasma, réduisant les réactions indésirables et améliorant la sélectivité globale du processus.

Donc on a fait une recherche pour prouver ces hypothèses en essayant de « scavenger » des espèces azotes, dans le premier chapitre on va présenter le plasma en commençant par qu'est-ce qu'un plasma jusqu'à ces espèces et qu'est qui peut les influencer ; Puis au chapitre 2 on présentera le matériel et le processus suivis pour cette expérience ; Enfin on conclut par le chapitre 3 qu'est les résultats et discussions pour affirmer si notre hypothèses est bel et bien correcte.

Chapitre I:

Généralités sur les Plasmas

I.A- Généralités sur les plasmas :

Le plasma, ce quatrième état de la matière, fascine par sa nature complexe et énergétique. En tant que mélange d'ions positifs, d'électrons libres et de particules neutres, il offre un vaste champ d'exploration scientifique et de multiples applications technologiques. Comme l'a si bien exprimé Irving Langmuir, lauréat du prix Nobel de chimie en 1932 : "Le plasma est omniprésent. Les étoiles sont faites de plasma, les comètes sont faites de plasma, même l'interplanète est fait de plasma." Cette citation souligne l'importance fondamentale du plasma dans notre univers.

Le plasma est une frontière où se rencontrent la physique, la chimie et l'ingénierie. Son potentiel est immense, et il reste encore beaucoup à découvrir et à exploiter. Comme l'a souligné Langmuir, le plasma est omniprésent, témoignant de son importance intrinsèque dans la composition de notre univers. Que ce soit dans les confins de l'espace ou dans les laboratoires de pointe, le plasma continue de nous surprendre et de repousser les limites de notre compréhension.

Le plasma peut s'agir de: sources électromagnétiques (décharges électriques, champ magnétique, décharges micro-ondes, décharges Lasers), sources thermiques (flamme) et ondes de chocs.

I.B-Classification du Plasma:

Le plasma peut être classifié en différents types en fonction de divers critères. Voici quelques classifications courantes du plasma :

- Basée sur la composition : Plasma ionisé et Non ionisé
- Basée sur l'application : Plasma atmosphérique, Plasma en confinement magnétique et Plasma en confinement inertiel
- Basée sur la température : Plasma Thermique et Plasma Froid

I.B.1.1-Plasma Ionisé :

Le plasma ionisé est un plasma dans lequel une partie significative des atomes ou des molécules sont devenus des ions. Cela signifie que certains électrons ont été arrachés aux atomes, créant des ions positifs (cations), tandis que les électrons libres résultant de cette ionisation constituent les ions négatifs (anions).

I.B.1.1-Plasma Non Ionisé :

Le plasma non ionisé est un plasma dans lequel les atomes ou les molécules conservent leurs électrons et ne se sont pas ionisés. Dans ce cas, les électrons libres sont présents, mais ils ne sont pas accompagnés d'ions positifs ou négatifs. Le plasma non ionisé est généralement associé à des températures plus basses et à des conditions où les atomes et les molécules n'ont pas suffisamment d'énergie pour perdre ou gagner des électrons.

I.B.2.1-Plasma Atmosphérique :

Le plasma atmosphérique se réfère à un plasma qui se forme dans la haute atmosphère terrestre. Il est généré naturellement lors de phénomènes tels que les éclairs au sein des orages. Ce type de plasma est également utilisé dans diverses applications industrielles, telles que la stérilisation, la modification de surface et la dépollution de l'air. Le plasma atmosphérique est généralement constitué de particules chargées (ions et électrons) ainsi que d'autres espèces réactives, telles que les radicaux et les espèces excitées.

industrielles, telles que la stérilisation, la modification de surface et la dépollution de l'air. Le plasma atmosphérique est généralement constitué de particules chargées (ions et électrons) ainsi que d'autres espèces réactives, telles que les radicaux et les espèces excitées.

I.B.2.2-Plasma En confinement magnétique :

Le plasma en confinement magnétique est un type de plasma utilisé dans la recherche sur la fusion nucléaire. Il est produit et maintenu à des températures extrêmement élevées à l'aide de champs magnétiques puissants afin de confiner le plasma et de maintenir sa stabilité. Les dispositifs les plus couramment utilisés pour le confinement magnétique sont les tokamaks et les stellarators.

I.B.2.3-Plasma en confinement inertiel :

Le plasma en confinement inertiel est un type de plasma utilisé également dans la recherche sur la fusion nucléaire. Contrairement au confinement magnétique, le confinement inertiel repose sur la compression rapide et contrôlée du plasma à l'aide de lasers ou d'implosions de capsules de combustible. Cette compression génère des conditions de température et de pression extrêmes, similaires à celles qui se produisent au cœur des étoiles, ce qui permet d'initier des réactions de fusion. Les principaux dispositifs utilisés pour le confinement inertiel sont les lasers de puissance et les installations de confinement inertiel par laser (ICF).

I-B.3.1-Plasma Thermique :

Les plasmas thermiques sont obtenus à des densités élevées et à des températures élevées, ce qui les rend riches en ions. Ils se caractérisent par un équilibre thermodynamique local (ETL) entre les électrons et les espèces lourdes. Leurs températures atteignent généralement environ 10 000 K [1]. Pour générer ces plasmas, des quantités considérables d'énergie sont nécessaires, ce qui est souvent réalisé à l'aide de torches à plasma, d'arcs électriques ou de décharges lumineuses, de décharges micro-ondes. Par exemple, l'arc électrique est un exemple courant de ce type de plasma.

L'arc électrique est une forme de décharge avec rupture qui se produit à pression atmosphérique entre deux électrodes rapprochées, alimentées par un générateur capable de fournir de fortes intensités de courant et des tensions élevées [2, 3]. Cette décharge se caractérise par une densité de courant élevée ($> 10A$) et une tension généralement comprise entre 10 et 20 volts.

Les plasmas thermiques présentent toutefois certains inconvénients, tels que les coûts élevés des installations, l'usure rapide des électrodes et la formation de dérivés toxiques lors du traitement des déchets. De plus, leur consommation énergétique est élevée.

I-B.3.2-Plasma Froid (Non thermique) :

Les plasmas hors équilibre thermique local, également connus sous le nom de plasmas froids, se caractérisent par une basse densité et une température électronique beaucoup plus élevée que la température macroscopique du gaz [4, 1]. Cette température électronique élevée confère aux électrons une grande réactivité lors de leurs interactions avec les autres particules du plasma. Ces plasmas faiblement ionisés sont plus faciles à obtenir et plus stables à pression atmosphérique [3].

Les électrons, accélérés par le champ électrique, entrent en collision non élastique avec les espèces lourdes, transférant ainsi une partie de leur énergie cinétique. Cela conduit à la création d'espèces réactives telles que des espèces métastables, des radicaux et des ions. Grâce à la présence de ces espèces réactives, les plasmas froids sont très utilisés et peuvent être adaptés à plusieurs applications, telles que la dépollution des liquides et des sols, par exemple [5].

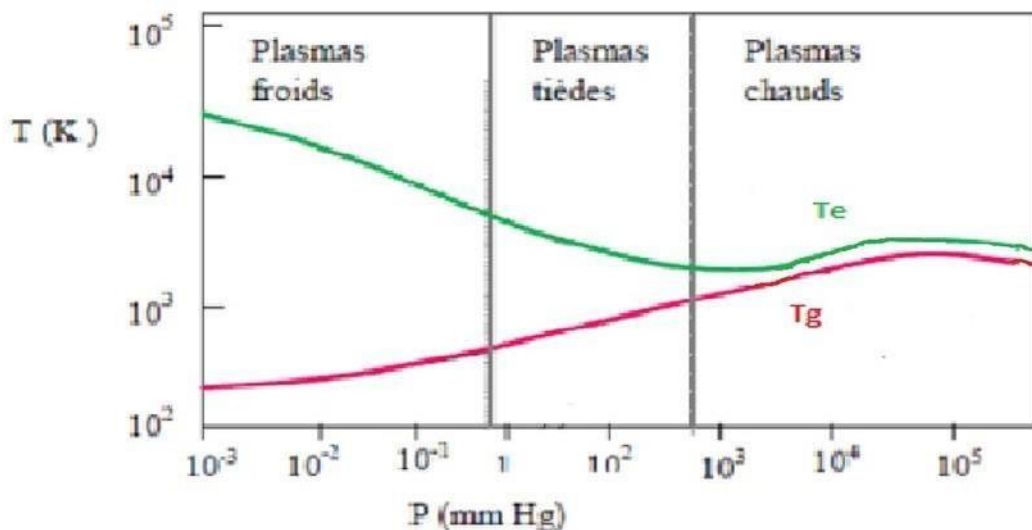


Figure I.1 Température des électrons et des espèces lourdes dans le plasma

I.C-Application du Plasma :

Le plasma froid est une forme de plasma où les températures sont relativement basses par rapport au plasma thermique. Il est généré en utilisant des dispositifs tels que des décharges électriques, des micro-ondes ou des lasers.

L'application du plasma froid couvre un large éventail de domaines. Voici quelques exemples d'applications :

- **Traitement des surfaces** : Le plasma froid est utilisé pour modifier les propriétés de surface des matériaux. Il peut nettoyer, activer ou revêtir les surfaces de divers substrats. Par exemple, il peut être utilisé pour améliorer l'adhérence des peintures, des adhésifs ou des revêtements sur les matériaux.
- **Stérilisation** : Le plasma froid est efficace pour tuer les microorganismes tels que les bactéries, les virus et les spores fongiques. Il est utilisé dans des environnements tels que les hôpitaux, les laboratoires et l'industrie alimentaire pour la stérilisation des instruments médicaux, des équipements de laboratoire, des emballages alimentaires, etc.
- **Médecine** : Le plasma froid trouve des applications dans le domaine médical, notamment pour le traitement des plaies et des infections cutanées. Il peut favoriser la cicatrisation, tuer les bactéries résistantes aux antibiotiques et stimuler la régénération des tissus.
- **Dépollution de l'air et de l'eau** : Le plasma froid peut décomposer les polluants atmosphériques et les composés organiques volatils dans l'air. Il peut également détruire les agents pathogènes et éliminer les contaminants de l'eau.
- **Électronique** : Le plasma froid est utilisé dans la fabrication de dispositifs électroniques. Il peut nettoyer les surfaces des semi-conducteurs, modifier les propriétés des couches minces et améliorer l'adhérence des fils de connexion.
- **Agriculture** : Le plasma froid peut être utilisé pour traiter les graines, les cultures et les sols. Il peut stimuler la germination, tuer les pathogènes des plantes, améliorer la qualité des récoltes et réduire l'utilisation de pesticides.

Ces exemples ne représentent qu'une fraction des applications du plasma froid. En raison de ses propriétés uniques, le plasma froid continue d'être exploré et utilisé dans de nombreux autres domaines de recherche et d'industrie.

I.D- Procédés :

I.D.1-Décharge électrique à pression atmosphérique (DBD) :

Le traitement par décharge à barrière diélectrique est une technologie très mature, d'abord étudiée par Siemens dans les années 1850 pour la production d'ozone. Elle est maintenant couramment utilisée pour produire de très grandes quantités d'ozone dans des applications telles que la purification de l'eau, le blanchiment des textiles et de la pâte à papier. Dans les réacteurs à décharge à barrière diélectrique, des tensions alternatives élevées sont appliquées entre des électrodes, dont une ou les deux sont recouvertes d'une fine couche diélectrique, telle que du verre. Les réacteurs à décharge à barrière diélectrique sont également appelés réacteurs à décharge silencieuse. La géométrie est généralement soit plane (plaques parallèles), soit cylindrique (tubes coaxiaux). Des configurations similaires à celles utilisées dans les décharges corona sont également utilisées, où l'une des électrodes (par exemple un fil) est fortement sollicitée, et l'électrode externe est un feuillard métallique enroulé autour d'un tube en verre [6].

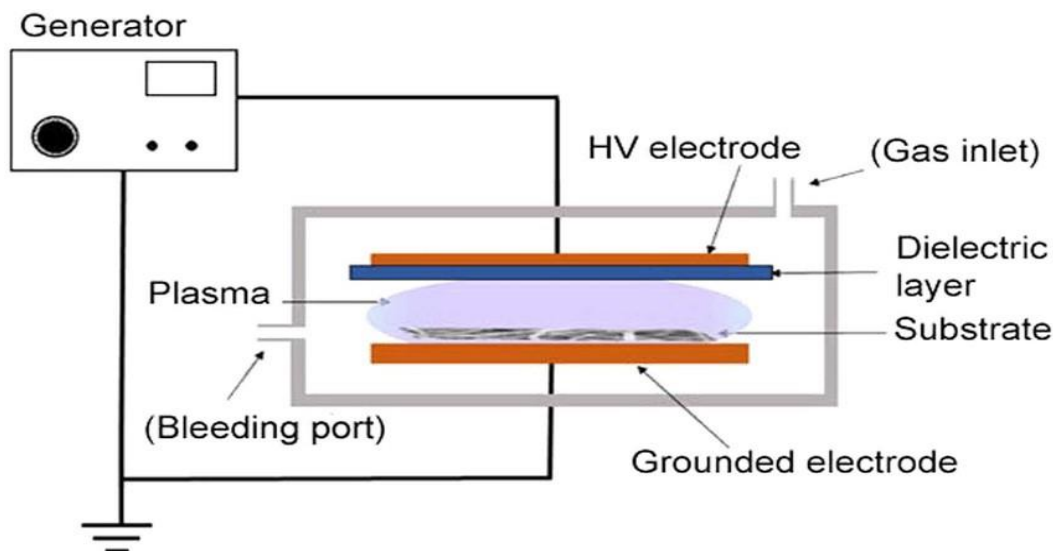


Figure I.2 Diagramme d'une décharge à barrière diélectrique [7]

I.D.2-Laser :

La formation de plasma induit par laser (LIP) est un processus rapide qui fait l'objet d'investigations depuis plusieurs décennies en raison de sa nature polyvalente et complexe. Une impulsion laser intense fournit de l'énergie à la surface cible pendant un très court laps de temps, ce qui excite, ionise et vaporise instantanément le matériau en un panache de vapeur extrêmement chaud, également appelé "panache de plasma". Il comporte trois principales régions comme illustré dans la Figure 1.3 ; La région la plus proche de la surface cible est la plus chaude et la plus dense du plasma, appelée noyau ; dans cette région, le matériau se trouve principalement à l'état ionisé en raison des températures élevées. À l'intérieur du noyau, adjacent à la surface cible, se trouve une couche dite de Knudsen, d'une épaisseur équivalente à quelques libres parcours moyens. La couche de Knudsen est définie comme la région dans laquelle une particule atteint une distribution de vitesses d'équilibre à partir d'une distribution hors équilibre dans quelques libres parcours moyens. Dans la partie centrale du plasma, les ions et les neutres (atomes + molécules) coexistent en raison des processus d'ionisation et de recombinaison en cours. La région la plus externe du plasma est relativement froide, où la population de neutres domine et peut absorber les rayonnements provenant du noyau et des régions intermédiaires du plasma. Au-delà, il y a une onde de choc produite par l'expansion explosive du plasma, qui se déplace devant le panache de plasma.[8]

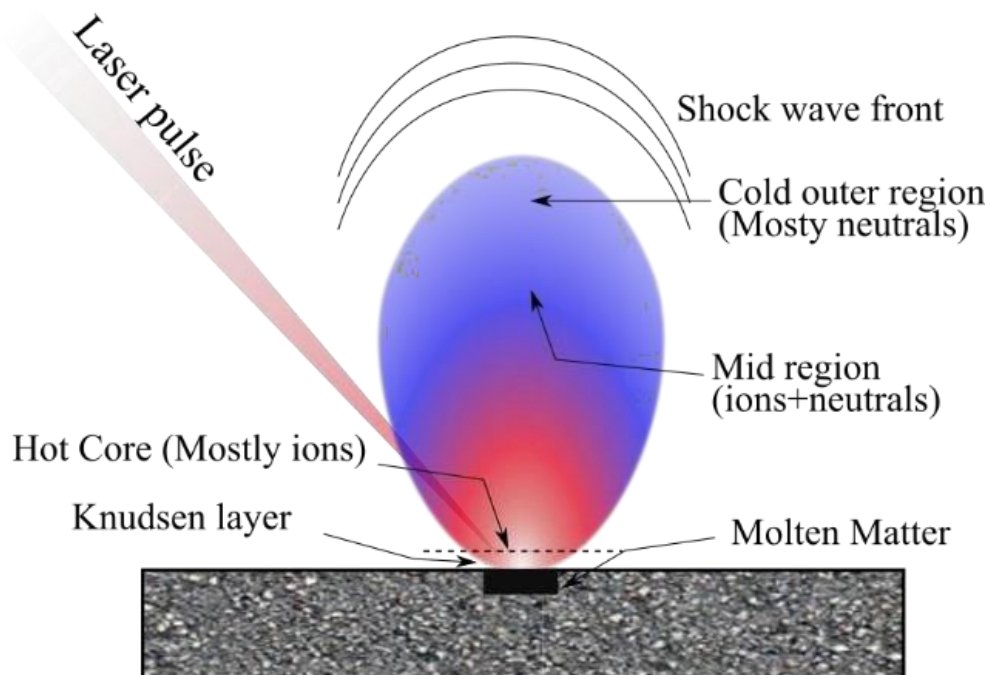


Figure I.3 Illustration schématique du plasma induit par laser.

I.D.3-Principe de la décharge de glissement :

Deux électrodes divergentes l'une par rapport à l'autre sont placées dans un flux de gaz relativement rapide ($> 10\text{m/s}$) et dans la direction du flux. Des décharges glissantes sont produites entre les électrodes et à travers le flux. Elles commencent à l'endroit où la distance entre les électrodes est la plus courte et se propagent en glissant progressivement le long des électrodes dans le sens de l'écoulement jusqu'à ce qu'elles disparaissent après un certain trajet. Ce trajet est défini par la géométrie des électrodes, par les conditions d'écoulement et par les caractéristiques de l'alimentation électrique[9]. Les décharges électriques se reforment immédiatement au point initial.

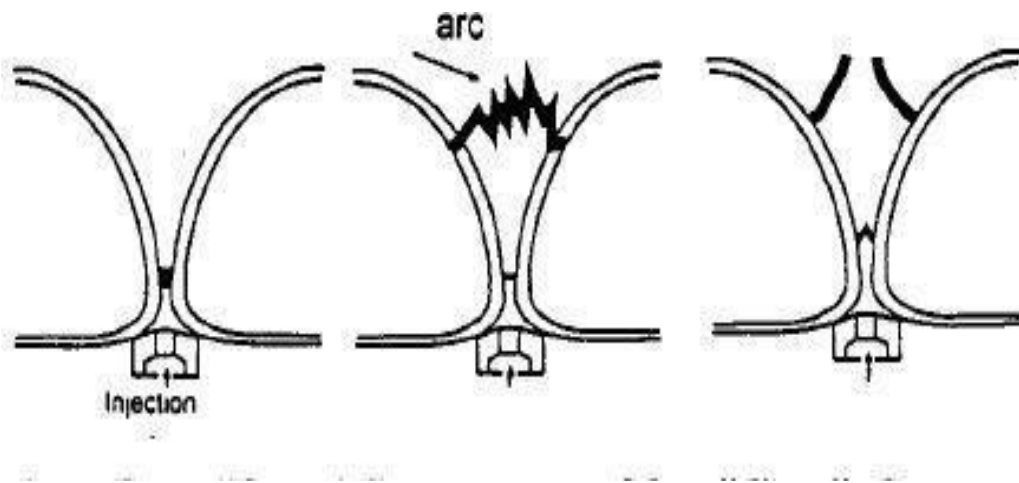


Figure I.4 Formation et disparition du gliding arc

I.E-Espèces plasmagène :

Ces types de décharges ont été signalés comme ayant des caractéristiques de décharge distinctes et des différences très importantes dans la température du gaz et la densité et la température des électrons [10]. Toutefois, ces décharges électriques présentent certains mécanismes de réaction chimique et phénomènes physiques communs, tels que la formation d'espèces moléculaires et radicales et la production d'énergie.

- UV : Le rayonnement UV (ultraviolet) lui-même n'est pas considéré comme une espèce plasmagène. Les espèces plasmagènes font généralement référence à des substances qui peuvent être ionisées ou excitées pour générer un état de plasma lorsqu'elles sont soumises à une source d'énergie, telle qu'un champ électrique ou des températures élevées.
- Electrons : Les électrons eux-mêmes ne sont généralement pas considérés comme des espèces plasmagènes. Les espèces plasmagènes se réfèrent généralement aux gaz, aux

vapeurs ou aux liquides qui sont ionisés ou excités pour former un plasma. Cependant, les électrons jouent un rôle crucial dans la formation et le maintien d'un plasma.

➤ RNS/ROS:

Les espèces réactives de l'oxygène (ROS) et les espèces réactives de l'azote (RNS) jouent un rôle important dans les espèces plasmagènes et les processus liés au plasma. Les espèces plasmagènes, qui sont utilisées pour générer ou maintenir un plasma, peuvent produire des ROS et des RNS en tant que sous-produits des réactions chimiques du plasma. Voici comment les ROS et les RNS sont impliqués :

- Espèces réactives de l'oxygène (ROS) : Les ROS sont des molécules très réactives contenant de l'oxygène, notamment l'anion superoxyde (O_2^-), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le radical hydroxyle ($OH\cdot$), entre autres. Les ROS sont générés dans les plasmas par divers mécanismes, tels que la dissociation des molécules d'oxygène par impact électronique et les réactions impliquant des atomes d'oxygène excités. On sait que les ROS contribuent à la chimie des plasmas, aux modifications des surfaces et aux effets biologiques des plasmas. Ils peuvent oxyder les composés organiques, initier des réactions chimiques et jouer un rôle dans les applications biomédicales utilisant le plasma.
- Espèces réactives de l'azote (RNS) : Les RNS comprennent le monoxyde d'azote (NO), le peroxydinitrite ($ONOO^-$), le dioxyde d'azote (NO_2) et d'autres. Les RNS sont formées par des réactions impliquant des molécules contenant de l'azote dans les plasmas. Par exemple, le monoxyde d'azote peut être généré par la réaction de l'azote gazeux avec des atomes ou des molécules excités dans un plasma. Les RNS peuvent influencer la chimie des plasmas, affecter les propriétés des surfaces et participer aux interactions biologiques. Le monoxyde d'azote, en particulier, joue un rôle important en médecine plasmatique, où il peut agir comme molécule de signalisation dans les processus biologiques.

La production et les effets des ROS et des RNS dans les espèces plasmagènes dépendent de divers facteurs, notamment la composition du gaz, les conditions de décharge et l'interaction avec les surfaces ou les systèmes biologiques. Il est essentiel de comprendre la production et le contrôle des ROS et des RNS dans les plasmas pour optimiser les processus plasmatiques et exploiter leur potentiel dans diverses applications.

Tableau I.1 ROS/RNS

ROS	RNS
Super-oxyde (O_2^-)	Radical nitrique ($NO\cdot$)
Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)	Peroxynitrite ($ONOO^-$)
Radical hydroxyle ($OH\cdot$)	Nitroxyl (HNO)
Radical peroxyde ($ROO\cdot$)	Nitrosoperoxyacetyl ($CH_3C(O)OONO_2$)

I.F-Les paramètres influençant la réactivité des espèces plasmagènes :

La réactivité des espèces plasmagènes, également connues sous le nom de plasma, peut être influencée par plusieurs paramètres; Voici quelques-uns des principaux facteurs qui jouent un rôle dans la réactivité des espèces plasmagènes :

- Débit : Il existe deux types de débit :

Débit Liquide : ce débit dans notre expérience est contrôlé par une pompe péristaltique, la vitesse dont la solution passe dans la pompe peut faire varier le résultat final de notre expérience.

Débit Gaz : Le débit du gaz influence l'intensité du panache du plasma dans la décharge glissante.

- Température : La réactivité des espèces plasmagènes est généralement plus élevée à des températures plus élevées. À des températures élevées, les particules du plasma ont une énergie cinétique plus grande, ce qui facilite les réactions chimiques.
- Pression : La pression a également une influence sur la réactivité du plasma. À des pressions plus élevées, les collisions entre les particules du plasma sont plus fréquentes, ce qui peut augmenter les chances de réactions chimiques.
- pH de la solution : Le pH mesure l'acidité ou la basicité d'une solution. Il peut avoir un impact sur la réactivité des espèces plasmagènes, car il peut influencer la concentration et l'activité des espèces chimiques présentes.
- Conductivité de la solution : La conductivité électrique d'une solution est généralement liée à la présence d'ions dissous. La conductivité peut influencer la réactivité des espèces plasmagènes en facilitant la propagation des charges électriques et des réactions électrochimiques.
- Conditions environnementales : Les conditions environnementales, telles que la présence d'oxygène, d'humidité ou d'autres gaz réactifs, peuvent également avoir un

impact sur la réactivité des espèces plasmagènes. Ces facteurs externes peuvent interagir avec le plasma et influencer les réactions chimiques qui s'y produisent.

- **Durée d'exposition :** La durée pendant laquelle une espèce plasmagène est exposée à des conditions réactives peut affecter la nature et l'étendue des réactions chimiques qui se produisent. Une exposition plus longue peut permettre des réactions plus complexes ou des équilibres chimiques à atteindre un état plus stable.
- **Scavenger :** Quand on utilise un scavenger c'est pour cibler un des espèces plasmagènes ressortissant de notre réaction et avoir un contrôle pousser de notre expérimentation, exemple :

Tableau I.2 ROS avec Scavenger

ROS	Scavenger	Constant Rate
Super-oxyde (O_2^-)	Superoxyde Dismutase (SOD)	$10^{10} (M^{-1} s^{-1})$
Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)	Catalase	$10^8 (M^{-1} s^{-1})$
Radical hydroxyle ($OH\cdot$)	vitamine C (acide ascorbique)	$10^9 (M^{-1} s^{-1})$
Radical peroxyde ($ROO\cdot$)	vitamine C (acide ascorbique)	$10^4 (M^{-1} s^{-1})$

Tableau I.3 RNS avec Scavenger

RNS	Scavenger	Constant Rate
Radical nitrique ($NO\cdot$)	Acide Sulfamique	$10^6 (M^{-1} s^{-1})$
Peroxynitrite ($ONOO^-$)	Acide urique	$10^6 (M^{-1} s^{-1})$
Nitroxyl (HNO)	Acide urique	$10^5 (M^{-1} s^{-1})$
Nitrosoperoxyacetyl ($CH_3C(O)OONO_2$)	Glutathion (GSH)	$10^5 (M^{-1} s^{-1})$

Références bibliographiques:

- [1] Pointu, A. M., Perrin, J., & Jolly, J. (2000). Plasma froid de décharge, Propriétés électriques. Techniques de l'ingénieur, Traité: Génie électrique D2, Edition Technip.
- [2] Larbre, J. (2006). Décontamination de surface par un procédé plasma froid à pression atmosphérique (Thèse de Doctorat). Université de Paris sud-XI.
- [3] Langmuir, I. (1927). Electrical discharges in gases at low pressures. *Zeitschrift für Physik*, 46, 271-299.
- [4] Ysodharan, S. (2002). Supercritical water oxidation: An environmentally safe method for the disposal of organic waste. *Current Science*, 82(9), 1112-1122.
- [5] Damerval, F. (1993). Essais de destruction électrolytique du TBP et du n-dodécane, Synthèse résines-solvants (Ref DEP/FD/ST/NT93052). S.T.M.I.
- [6] Norman W. Frank, Shinichi Hirano (auth.), Bernie M. Penetrante, Shirley E. Schultheis. (année de publication). "Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control Part B Electron Beam and Electrical Discharge Processing." Springer- Verlag. ISBN-13: 978-3-642-78478-1.
- [7] Liguori, A., Bigi, A., Colombo, V., Focarete, M. L., Gherardi, M., Gualandi, C., Oleari, M., & Panzavolta, S. (2016). Atmospheric Pressure Non-Equilibrium Plasma as a Green Tool to Crosslink Gelatin Nanofibers. *Scientific Reports*, 6, 38542. <https://doi.org/10.1038/srep38542>
- [8] Chaudhary, K., Rizvi, S. Z. H., & Ali, J. (2016). Laser-Induced Plasma and its Applications. *InTech*. doi: 10.5772/61784
- [9] Czernichowski, A. (1994). Gliding arc, Applications to engineering and environment control. *Pure & Applied Chemistry*, 66(6), 1301-1310.
- [10] Bruggeman, P., & Leys, C. (2009). Non-thermal plasmas in and in contact with liquids. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42, 053001.

Chapitre II:

Matériel et Méthodes

Introduction:

Dans ce chapitre, nous présentons le dispositif expérimental d'arc glissant utilisé dans ce travail afin de voir si les scavenger sont vraiment une solution pour le problème de sélectivité du Plasma. Nous exposons brièvement les différentes méthodes et matériels analytiques qui permettent de suivre les NO_x après traitement.

II.A-Matériel et méthodes :

II.A.1-Équipement :

II.A.1.1-Gliding Arc:

Le réacteur en pyrex des réacteur fermé et ouverts a été remplacé par une plaque en acier inoxydable comportant des canaux droits de différentes largeurs . La plaque peut être inclinée de 0 à 90° par rapport à l'horizontale. Elle est le siège de la réaction d'absorption entre le gaz ionisé (plasma) et le film tombant le long du canal. Ce liquide est pompé depuis un réservoir à l'aide d'une pompe péristaltique.

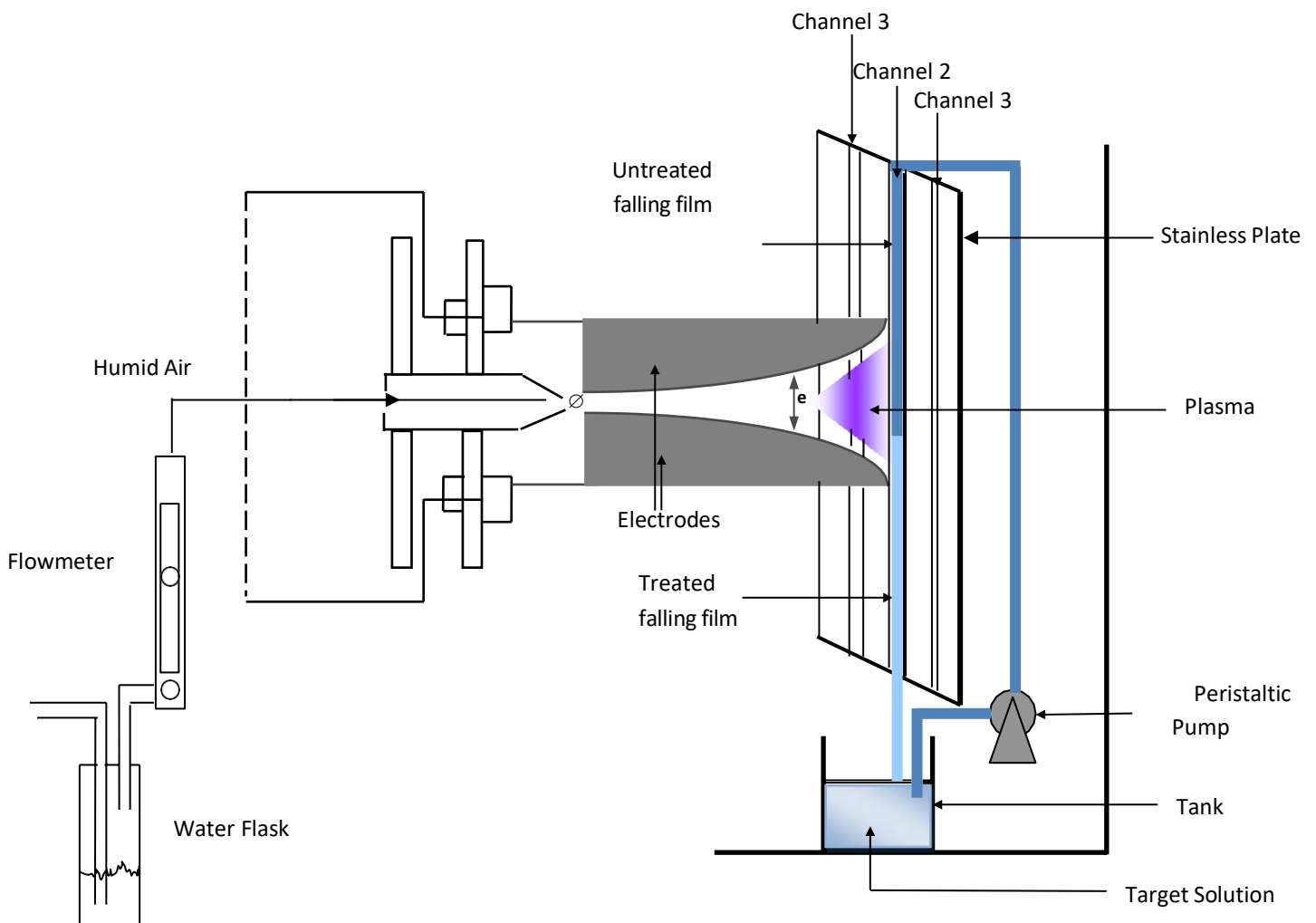


Figure II.1 Schéma GAD-FFR

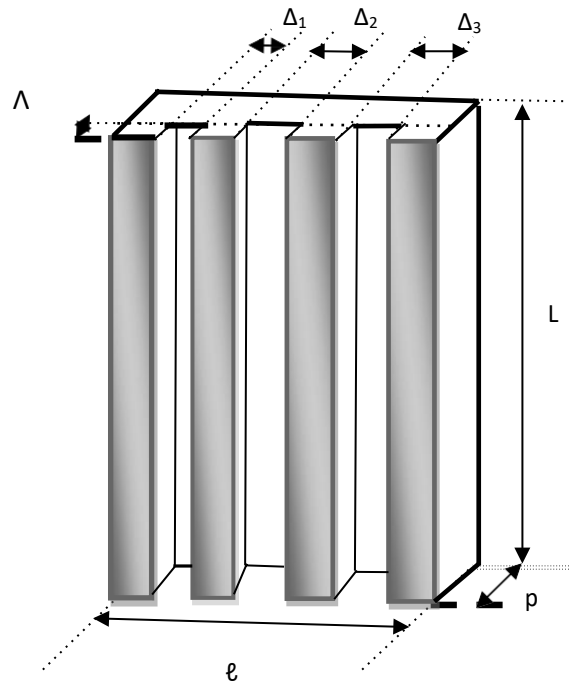


Figure II.2 Plaque GAD-FFR

Tableau II.1 spécificité du réacteur film tombant [1]

Paramètres fonctionnels	GAD-FF
Diamètre de la buse ϕ (mm)	1
Distance entre les électrodes e (mm)	3
Distance électrode-film d (cm)	5.5
Débit d'air humide Q ($L h^{-1}$)	700
Taux de circulation ω ($L h^{-1}$)	1
Épaisseur de la couche de transfert τ (mm)	2
Volume à traiter (mL)	Non Limité
Circuit électrique	9000V-100mA
Nature du réacteur	Plaque d'acier
Élimination des rejets	Horizontal
Nature du flux	Non stationnaire
Angle d'inclinaison de la plaque ($^{\circ}$)	45
Largeur de la fente (mm)	3
Refroidissement	Sans
Forme du liquide cible	Film tombant

II.A.1.2- Dispositif de mesure de la conductivité :

La conductivité est la capacité d'un matériau à laisser passer un courant électrique. Dans les solutions, le courant est transporté par les cations et les anions. La conductivité électrique est gouvernée par plusieurs facteurs, notamment la concentration, la mobilité ionique, la valence ionique et la température [2].

On peut mesurer la conductivité de deux façon :

Théorique :

$$\chi = \Sigma(C_i \cdot \lambda_{0i} \cdot Z_i) \quad (\text{Équation II.1})$$

L'expression $\chi = \Sigma(C_i \cdot \lambda_{0i} \cdot Z_i)$ est une formule qui permet de calculer la conductivité molaire ionique (χ) d'une solution. Voici la signification des différents symboles utilisés dans cette formule :

- χ : Conductivité molaire ionique (exprimée en siemens par mètre carré par mole ou $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$).
- C_i : Concentration molaire de l'ion i dans la solution (exprimée en moles par mètre cube ou $mol \cdot m^{-3}$).
- λ_{0i} : Conductivité molaire limite de l'ion i (exprimée en siemens par mètre carré par mole ou $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$). La conductivité molaire limite est la conductivité de l'ion dans une solution infiniment diluée à une température donnée.
- Z_i : Charge ionique de l'ion i (exprimée en unités de charge élémentaire ou e). Il peut s'agir d'une charge positive ou négative.

Il convient de noter que cette formule suppose une solution électrolytique idéale, c'est-à-dire que les interactions entre les ions sont négligeables et que la conductivité molaire limite est indépendante de la concentration. Dans les solutions réelles, des corrections peuvent être nécessaires pour tenir compte des interactions ioniques et de la variation de conductivité avec la concentration.

Ou en utilisant un conductimètre :

C'est l'appareil le plus couramment utilisé pour mesurer la conductivité électrique d'une solution. Il fonctionne en mesurant la résistance électrique entre deux électrodes plongées dans la solution. La conductivité est alors calculée à partir de cette résistance.



Figure II.3 conductivity meter HANNA EC215

II.A.1.3- Dispositif de mesure du pH :

La mesure du pH est nécessaire en raison des espèces acidifiantes du plasma d'air humide ; ces espèces diminuent le niveau du pH en fonction de la durée du traitement, de sorte que si la quantité d'espèces d'air humide augmente, le niveau du pH diminuera.



Figure II.4 pH-meter HANNA 211

II.A.1.4- Spectrophotomètre:

Le spectrophotomètre mesure la lumière absorbée par une solution (échantillon). Plus cette espèce est concentrée, plus elle absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité fixées par la loi de BEER-LAMBERT

$$A = \epsilon cl$$

Dans cette équation :

- A représente l'absorbance de la solution, qui est une mesure de la quantité de lumière absorbée.
- ϵ (epsilon) est le coefficient d'absorptivité molaire, qui est une constante spécifique à la substance absorbante et à la longueur d'onde de la lumière utilisée.
- c est la concentration de la substance absorbante dans la solution, exprimée en moles par litre (mol/L).
- l est l'épaisseur de la solution traversée par la lumière, exprimée en mètres (m).

Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance d'une solution est directement proportionnelle à la concentration de la substance absorbante et à l'épaisseur de la solution. Cela signifie que plus la concentration de la substance est élevée ou plus l'épaisseur de la solution est grande, plus l'absorbance de la lumière sera élevée.



Figure II.5 Spectrophotomètre optizen 2120

II.A.1.5- dispositif de pesage :

Appareil pour pesée

Tableau II.2 spécificités de l'appareil de pesée

Capacité (g)	120
Lisibilité (g)	0,0001
Répétabilité (g)	0,0001
Erreur de linéarité (g)	±0.0002
Temps de stabilité (s)	4s
Type de précision	I
Calibrage	Calibrage extérieur automatique, incluant le poids
Taille du plateau (Dia.) (mm) :	Diamètre 90
Hauteur de l'effet sur l'échelle (mm)	240
Dimensions WxHxD (mm) :	217×365×343
N.W/G.W (kg)	5.7/9.5



Figure II.6 Dispositif OHAUS AR124CN

II.A..1.6-Pompe :

La BT300-2J est une pompe péristaltique multicanaux qui peut être utilisée avec diverses têtes de pompe et des tubes de différentes tailles. La BT300-2J peut atteindre jusqu'à 1500 ml/min en mode monocanal et jusqu'à 1800 ml/min en mode multicanal. Le système peut être contrôlé par le panneau de commande intégré, l'interface de signal externe et l'interface de communication.

Pour notre expérience on a utilisé un RPM de 30.



Figure II.7 Dispositif LongePump BT300-2J

II.A.2-Méthodes :

On va utiliser deux méthodes pour suivre l'évolution des NO_x ; La méthode au réactif de Zambelli pour suivre les NO_2^- et la méthode au salicylate de sodium pour suivre les NO_3^-

II.A.2.1-Méthode au réactif de Zambelli :

Principe:

L'acide sulfanilique en milieu chlorhydrique en présence d'ion ammonium et de phénol forme avec les ions NO_2^- un complexe coloré jaune dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en nitrites[3]

Préparation de zambelli:

Pour préparer une solution de 50mL de zambelli on va commencer par introduire dans une fiole jugée 13mL acide chlorhydrique pur ($d=1.19$) puis 7mL d'eau UltraPure; puis y dissoudre 0.25g d'acide sulfanilique et 0.375g de phénol cristallisé en chauffant légèrement au bain-marie.

Après dissolution totale on ajoute 6.75g de chlorure d'ammonium et on agite jusqu'à dissolution complète, on laisse refroidir puis on ajuste le volume de la solution jusqu'à 50mL.[3]

Mode opératoire:

Pour effectuer l'analyse de la solution, commencez par prélever avec précision 50 ml de la solution que vous souhaitez analyser. Ensuite, ajoutez soigneusement 2 ml de Zambelli à la solution, en veillant à agiter vigoureusement pendant quelques instants pour garantir un mélange homogène. Après cette étape, laissez la solution reposer pendant 10 minutes, permettant ainsi aux réactions chimiques de se produire.

Une fois le temps de repos écoulé, ajoutez 2 ml d'ammoniaque pure à la solution. Assurez-vous d'utiliser de l'ammoniaque de haute pureté pour obtenir des résultats précis.

Enfin, utilisez un spectromètre pour effectuer l'analyse. Réglez la longueur d'onde du spectromètre sur 435 nm, puis placez la solution dans le spectromètre. En enregistrant les mesures de transmission ou d'absorbance à cette longueur d'onde spécifique, vous pourrez obtenir des données précises sur les propriétés de la solution à analyser.

II.A.2.2-Méthode au salicylate de sodium :

Principe:

En présence de salicylate de sodium, les nitrates NO^- donnent du paranitro-salicylate desodium, coloré en jaune et susceptible d'un dosage colorimétrique.[3]

Réactif:

- Acide sulfurique concentré (d=1.84)
- Solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate double de sodium et de potassium:
- Dissoudre progressivement 40 g de soude et 6 g de tartrate double de sodium et de potassium dans 100 mL d'eau distillée.
- Solution de salicylate de sodium à 0,5 % :
Dissoudre 0.5 g de salicylate de sodium dans 100 mL d'eau distillée

Mode opératoire:

Pour analyser une solution, plusieurs étapes sont nécessaires. Tout d'abord, il est important d'alcaliniser faiblement la solution en utilisant la solution d'hydroxyde de sodium. Cette étape consiste à ajouter lentement la solution d'hydroxyde de sodium à la solution à analyser tout en agitant continuellement, ce qui permet d'augmenter légèrement le pH de la solution.

Ensuite, il convient de prélever avec précision 10 mL de la solution à analyser et de les transférer dans un récipient approprié. Cela peut être réalisé à l'aide d'une pipette ou d'un autre dispositif de mesure précis.

Pour concentrer les composés présents dans la solution, il est nécessaire de procéder à l'évaporation. Cette étape peut être réalisée en plaçant le récipient contenant les 10 mL de solution dans un bain-marie ou une étuve préchauffée à une température contrôlée entre 75 et 80 °C. Il est important de veiller à ne pas surchauffer la solution et à ne pas la chauffer pendant une période excessive.

Une fois que toute l'eau s'est évaporée, il faut reprendre le résidu restant dans le récipient. Pour cela, ajoutez soigneusement 2 mL d'acide sulfurique concentré au résidu, en veillant à ce qu'il soit complètement humidifié. Il est recommandé d'attendre 10 minutes après cette étape.

Puis, pour développer une couleur jaune caractéristique, ajoutez 15 mL d'eau ultrapure, suivis de 15 mL de la solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate double de sodium et de

potassium. Cette solution particulière réagira avec certains composés présents dans l'échantillon, ce qui entraînera l'apparition de la couleur jaune recherchée.

Enfin, on le passe au spectromètre à 415nm de longueur d'onde.[3]

II.A.3-Scavenger :

On a choisi l'acide sulfamique pour son avantage dans l'utilisation en milieu plasma chimie, qui réside dans sa réactivité élevée avec les NO^x . En raison de sa structure chimique et de ses propriétés, il est capable de réagir rapidement avec les oxydes d'azote, favorisant ainsi une élimination efficace des polluants. De plus, sa stabilité et sa capacité à être utilisé dans un large éventail de conditions de plasma assurent une performance cohérente et fiable.

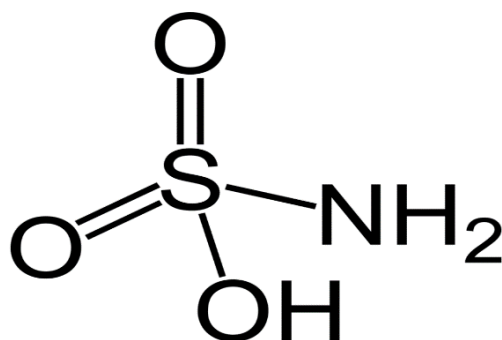


Figure II.8 Structure de l'acide sulfamique

Tableau II.3 spécificité de l'acide sulfamique [4]

NOM SUBSTANCE	DÉTAILS
Acide sulfamique	Formule
	NH₂SO₃H
	N° CAS
	5329-14-6
	Etat Physique
	Solide
	Masse molaire
	97,09
	Point de fusion
	205 °C
Densité	
2,126 g/cm³ à 25 °C	
Pression de vapeur	
0,78 Pa à 20 °C	
2,5 Pa à 100 °C	

Référence bibliographique :

- [1] Ghezzar, M. R., Saïm, N., Belhachemi, S., Abdelmalek, F., & Addou, A. (2013). New prototype for the treatment of falling film liquid effluents by gliding arc discharge part I: Application to the discoloration and degradation of anthraquinonic Acid Green 25. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 72, 42-50. ISSN 0255-2701. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2013.06.007>.
- [2] Luo, J., Hu, J., Saak, W., Beckhaus, R., Wittstock, G., Vankelecom, I., Agert, C., & Conrad, O. (2011). [2]-Luo, J., Hu, J., Saak, W., Beckhaus, R., Wittstock, G., Vankelecom, I., Agert, C., & Conrad, O. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 10426–10436.
- [3] Rodier, J., Legube, B., Merlet, N., & Brunet, R. (2010). *L'analyse de l'eau : Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer (7e éd.)*. Dunod.
- [4] Institut national de recherche et de sécurité (INRS). (2007). Acide sulfamique. Récupéré de <http://www.inrs.fr/fichetox>

Chapitre III:

Résultats et discussion

III.A- Résultats et discussions :

Pour faire nos essais on a suivi un mode opératoire précis pour chaque expérience, dans un bécher de 200mL , on a prit un volume précis de 180mL d'un mélange d'eau ultrapure et d'acide sulfamique pour la partie avec scavenger puis on le traite au plasma dans notre réacteur choisis.

Après le traitement on suit les modes opératoires cités auparavant pour avoir nos résultats.

III.A.1- Sans scavenger :

On a prit 180mL d'eau ultrapure à traiter dans le GAD-FFR ; Pour chaque temps qu'on a pris, on a utilisé la méthode au réactif de Zambelli et la méthode au salicylate de sodium.

Tableau ill.1 Résultats de traitement d'eau ultrapure au plasma

Time(min)	$NO_2^-(mg/L)$	$NO_3^-(mg/l)$	Cond(μs)	pH
0	0	0	0	7,55
1	0,16515	0,0200239	4	4,43
5	0,684	0,0145379	20	4,3
10	1,953	0,0271557	54	3,37
15	2,655	0,030173	78	3,07
20	2,808	0,0296244	82	3,34
30	3,996	0,035659	95	3,22
40	5,121	0,05486	137	3,1
60	7,092	0,1088971	175	3,2

Conductivité :

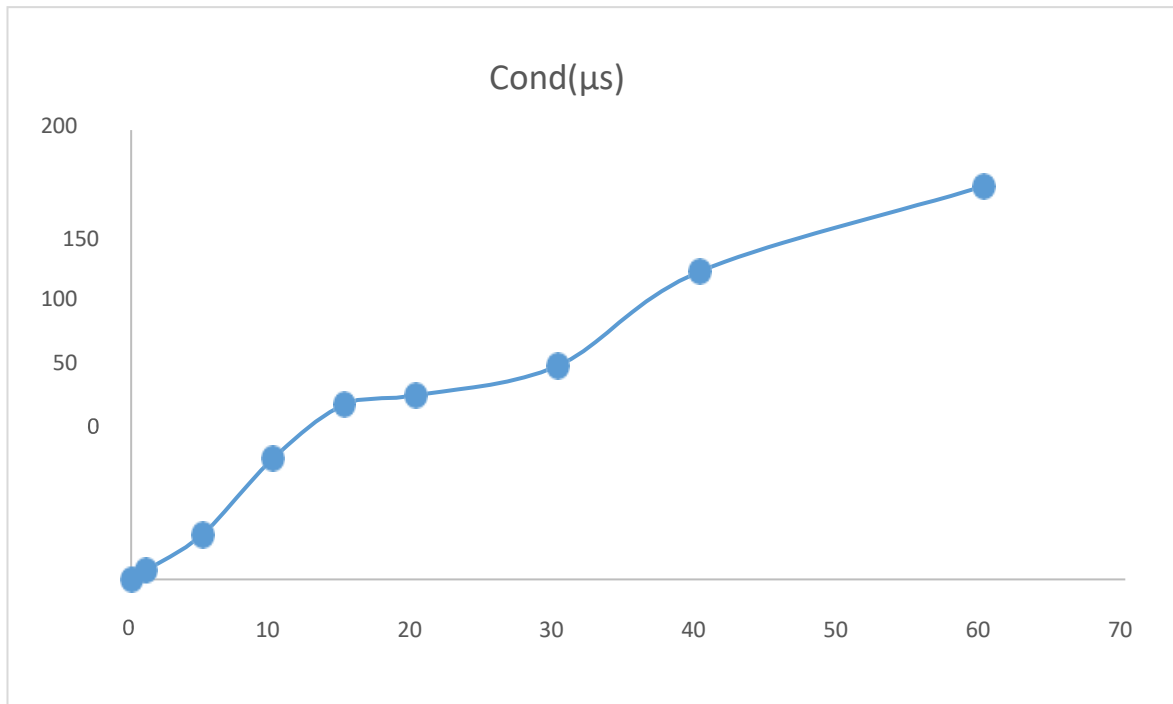


Figure III.1 Graph de conductivité sans scavenger

Lorsque le plasma ionise les molécules d'eau, cela peut conduire à la formation d'ionshydronium (H_3O^+) et d'ions hydroxyde (OH^-). Ces ions présents en plus grande concentration augmentent la conductivité électrique de l'eau. De plus, la formation de radicaux dans le plasma peut également entraîner la dissociation de certains composés présents dans l'eau, augmentant ainsi le nombre d'espèces ioniques et la conductivité.

pH :

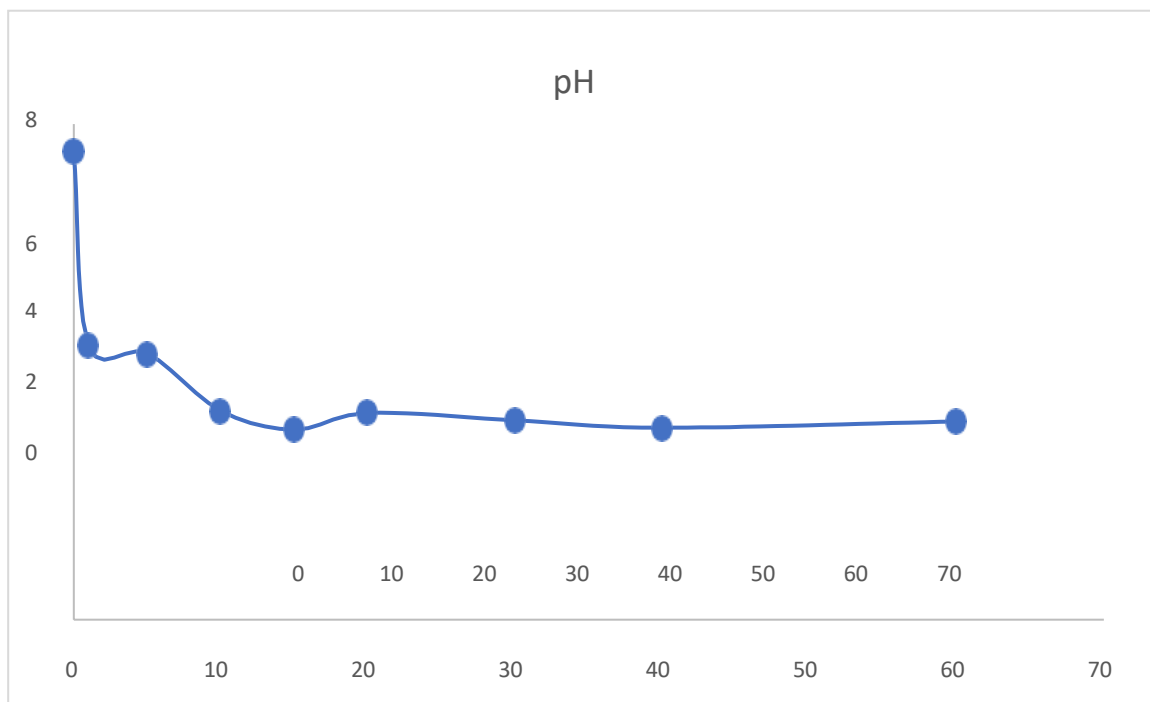


Figure III.2 Graphe du pH sans scavenger

Lorsque le plasma réagit avec l'eau, il peut générer des radicaux hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) et des radicaux oxygène atomique ($\bullet\text{O}$). Les radicaux hydroxyle peuvent réagir avec les ions hydronium (H_3O^+) présents dans l'eau, conduisant à leur conversion en molécules d'eau (H_2O) et en ions hydroxyde (OH^-). Cela entraîne une diminution de la concentration d'ions hydronium et, par conséquent, une baisse du pH de l'eau.

Nitrites et Nitrates :

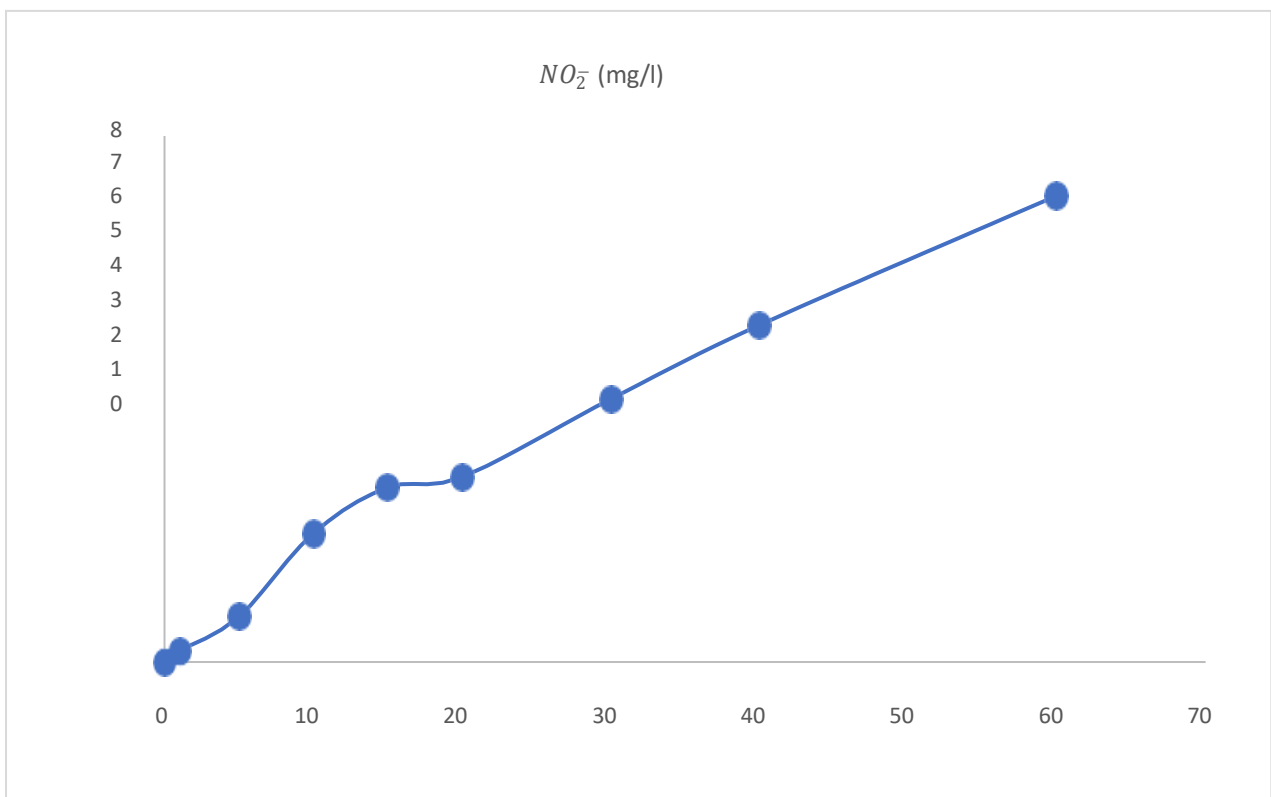
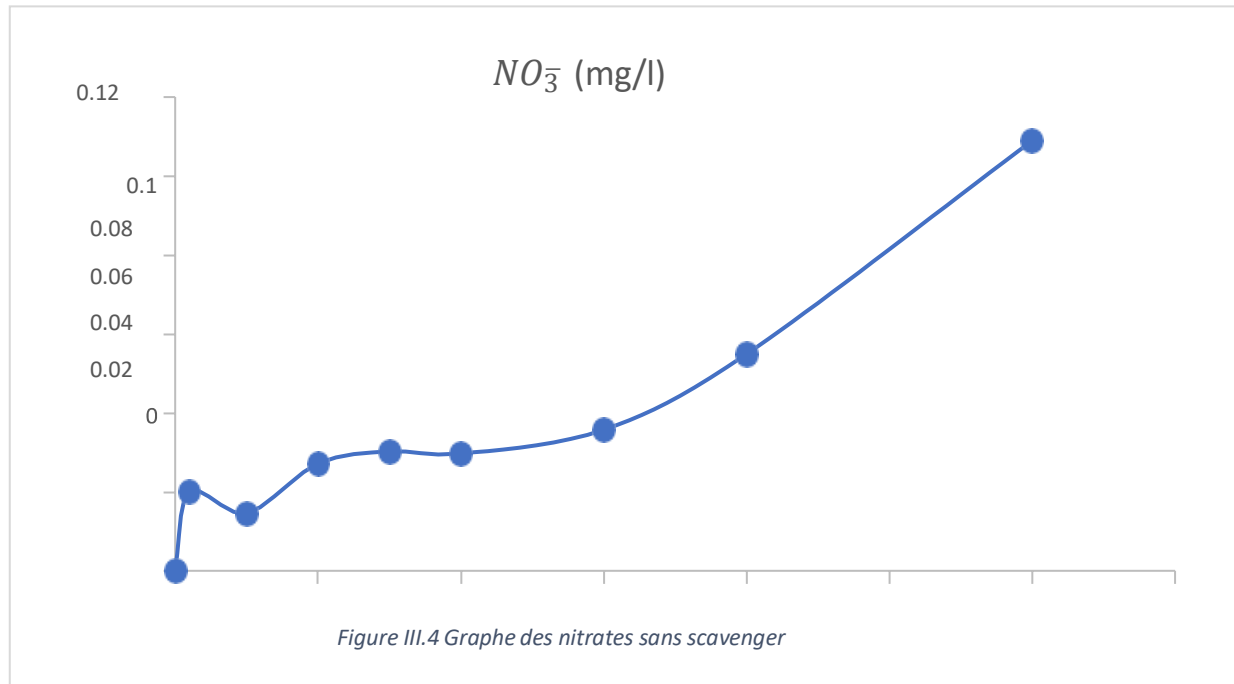


Figure III.3 Graphe des nitrites sans scavenger



Le plasma d'air contient différents types de radicaux et d'espèces réactives tels que les radicaux oxygène atomique ($O\cdot$) et les radicaux hydroxyle ($OH\cdot$). Ces espèces peuvent réagir avec l'azote gazeux (N_2) dissous dans l'eau ultra-pure et former des radicaux nitrate ($NO_3\cdot$) et nitrite ($NO_2\cdot$). Ces radicaux peuvent ensuite réagir avec d'autres composés présents dans l'eau pour former des ions nitrate et nitrite.

III.A.2- Avec scavenger :

Pour pouvoir prendre une concentration optimale pour l'acide sulfamique, on a fait plusieurs expériences en changeant la concentration de l'acide à chaque fois, on a calculer avec la concentration prise à chaque fois un volume d'acide sulfamique à introduire dans notre bécher puis on ajuster à 180mL mais à temps fixe, tous ces essaie ont été faits à 10 minutes de traitement, voici les résultats :

Tableau III.2 Résultats de traitement d'eau ultrapure avec acide sulfamique au plasma

AS(F)	AS	Vp	$NO_2^-(mg/l)$	$NO_3^-(mg/l)$	Cond(μs)	pH
0	0	0	1,953	0,0271557	54	3,37
1	4,24565E-05	0,764217391	1,575	0,0186524	91	3,4
2	8,4913E-05	1,528434783	1,125	0,0364819	64	3,62
3	0,00012737	2,292652174	1,197	0,0197496	77	3,84
4	0,000169826	3,056869565	1,197	0,0362076	58	3,75
5	0,000212283	3,821086957	1,476	0,0255099	102	3,03
10	0,000424565	7,642173913	0,927	0,0085033	116	3,01
20	0,00084913	15,28434783	0,864	0,0222183	274	3
30	0,001273696	22,92652174	0,558	0,0186524	327	2,61
40	0,001698261	30,56869565	0,288	0,0216697	382	2,55
50	0,002122826	38,21086957	0,1125	0,0241384	682	2,35

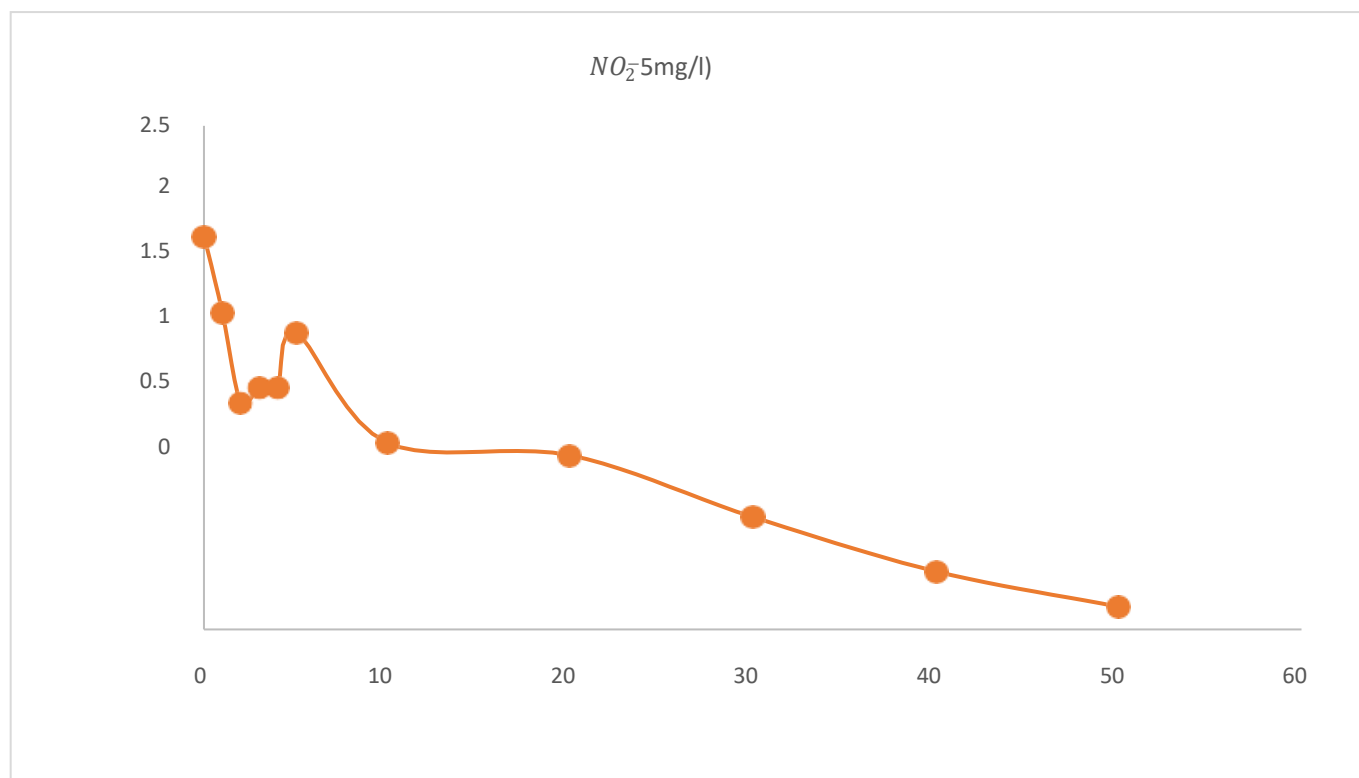


Figure III.5 Graphe des nitrites des essais de concentration

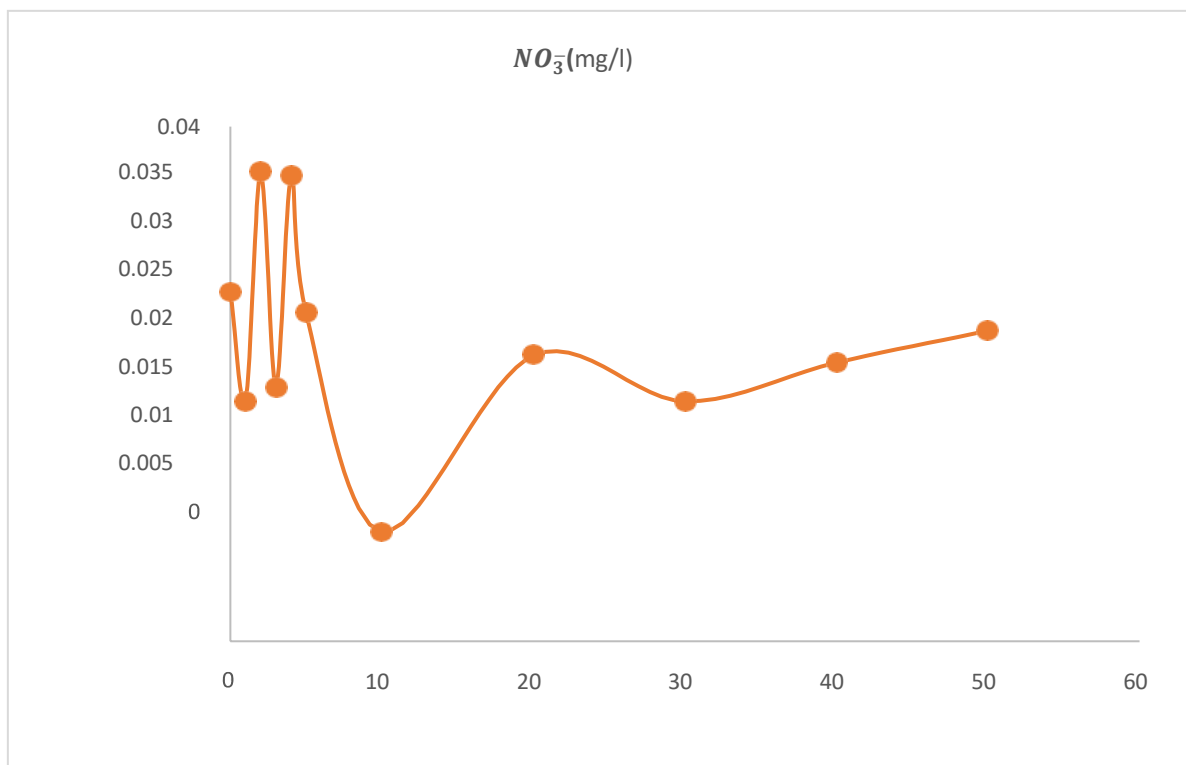


Figure III.6 Graphe des nitrates des essais de concentration

Après avoir rempli le tableau on a remarqué que les résultats de la concentration x50 ales meilleurs résultats en termes de nitrites et nitrates comparais aux autres concentrations.

On a donc conclu de le prendre en tant que concentration optimal pour notre expérience, nous l'avons donc traite de la même façon que pour la partie non scavenger, on a calculé la concentration de x50 pour chaque temps qu'on a prit et le volume, en finissant à 180mL avec l'eau ultrapure.

Puis on a rempli le tableau ci-dessous :

Table III.3 Résultats de traitement d'eau ultra pure avec acide sulfamique(50x concentration)

AS	Vp	Time(min)	NO ₂ ⁻ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	Cond(μs)	pH
0	0	0	0	0	0	4,45
0,0001795	3,2311957	1	0,13545	0,017281	58	3,67
0,0007435	13,382609	5	0,38475	0,013715	237	2,96
0,0021228	38,21087	10	0,01125	0,024138	682	2,35
0,0028859	51,945652	15	0,01845	0,017007	851	2,48
0,0030522	54,93913	20	0,018	0,026333	1101	2,33
0,0043435	78,182609	30	0,0216	0,048551	1430	2,24
0,0055663	100,19348	40	0,0243	0,032093	1863	2,14
0,0077087	138,75652	60	0,0207	0,083387	2830	1,85

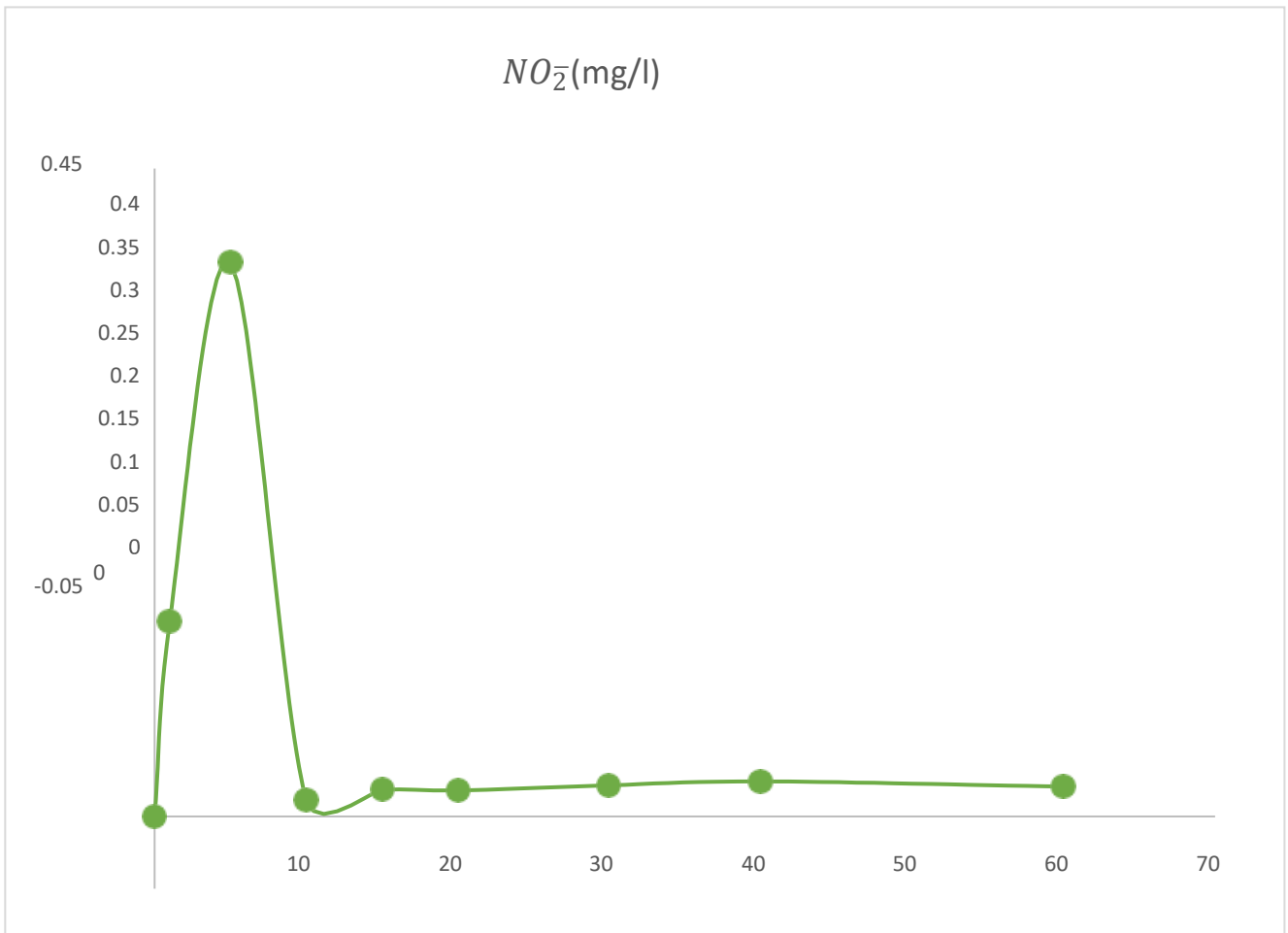
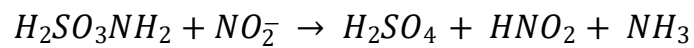


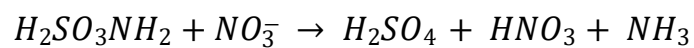
Figure ill.7 Graphe des nitrites à x50

On remarque une chute drastique dans les nitrites comparais aux chiffres du tableau non-scavenger tout ça grâce à l'interaction de l'acide sulfamique avec les espèces azotes produit dans notre expérience.

L'acide sulfamique qui réagit directement avec les NO_2^- de cette façon :



Et de la même façon qu'il réagit avec les nitrites, il réagit aussi avec les nitrates :



On remarque aussi une baisse dans ces chiffres mais pas comparable au nitrites à cause de leur transformation en nitrates:

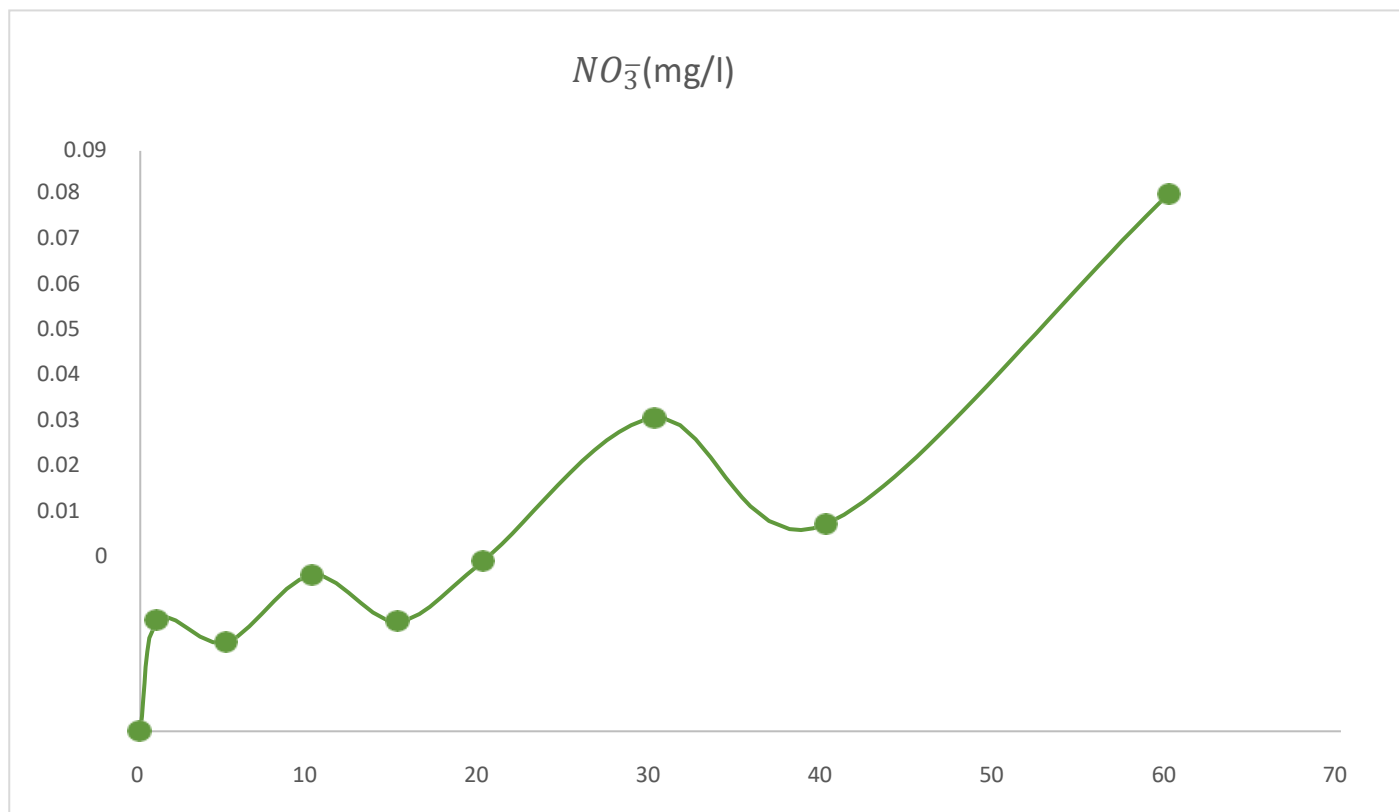


Figure III.8 Graphe des nitrates à x50

Nous avons aussi une baisse du pH un peu plus pousser dans le milieu acider que sur la version « sans » à cause de notre scavenger et ces sous produits.

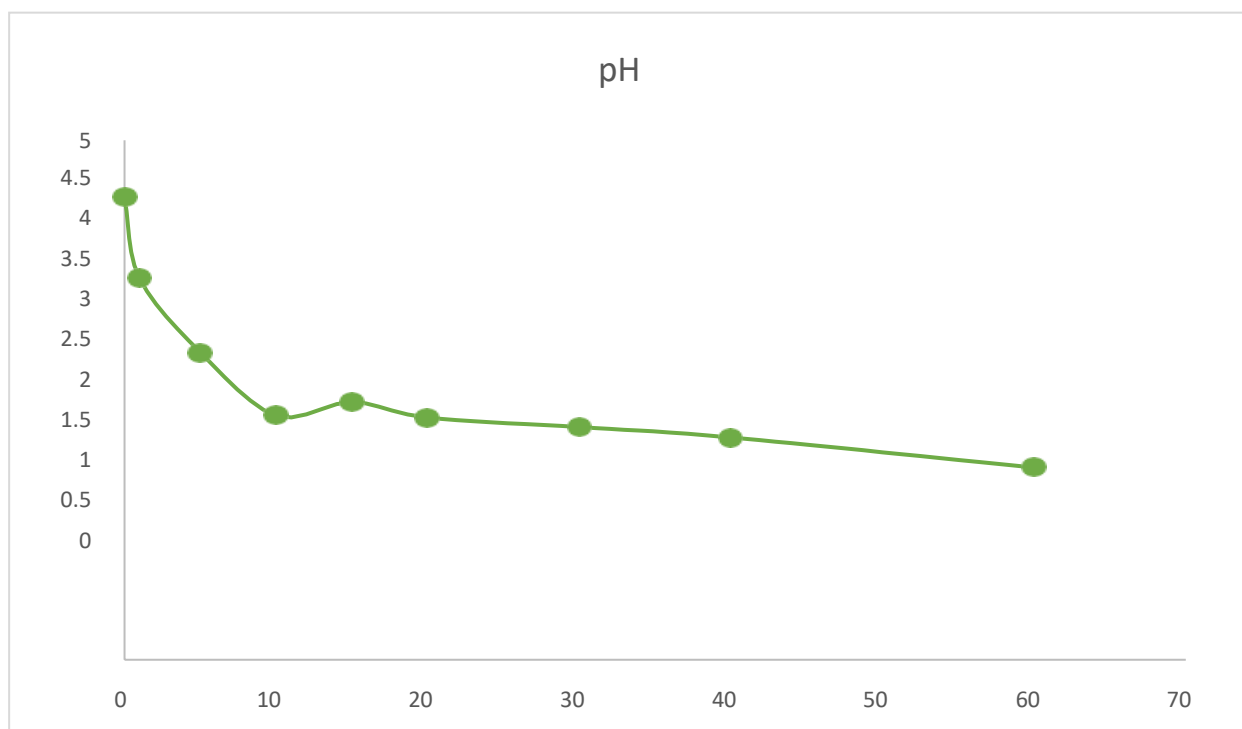


Figure III.9 Graphe du pH à x50

Les acides forts tels que l'acide sulfurique, l'acide nitreux et l'acide nitrique ont la capacité de libérer des ions H^+ (protons) lorsqu'ils sont dissous dans l'eau. La présence accrue de protons entraîne une augmentation de l'activité des ions hydronium (H_3O^+) ce qui conduit à une baisse du pH de l'eau. Par conséquent, la formation de ces acides peut abaisser le pH de l'eau ultrapure.

Et finalement pour la conductivité :

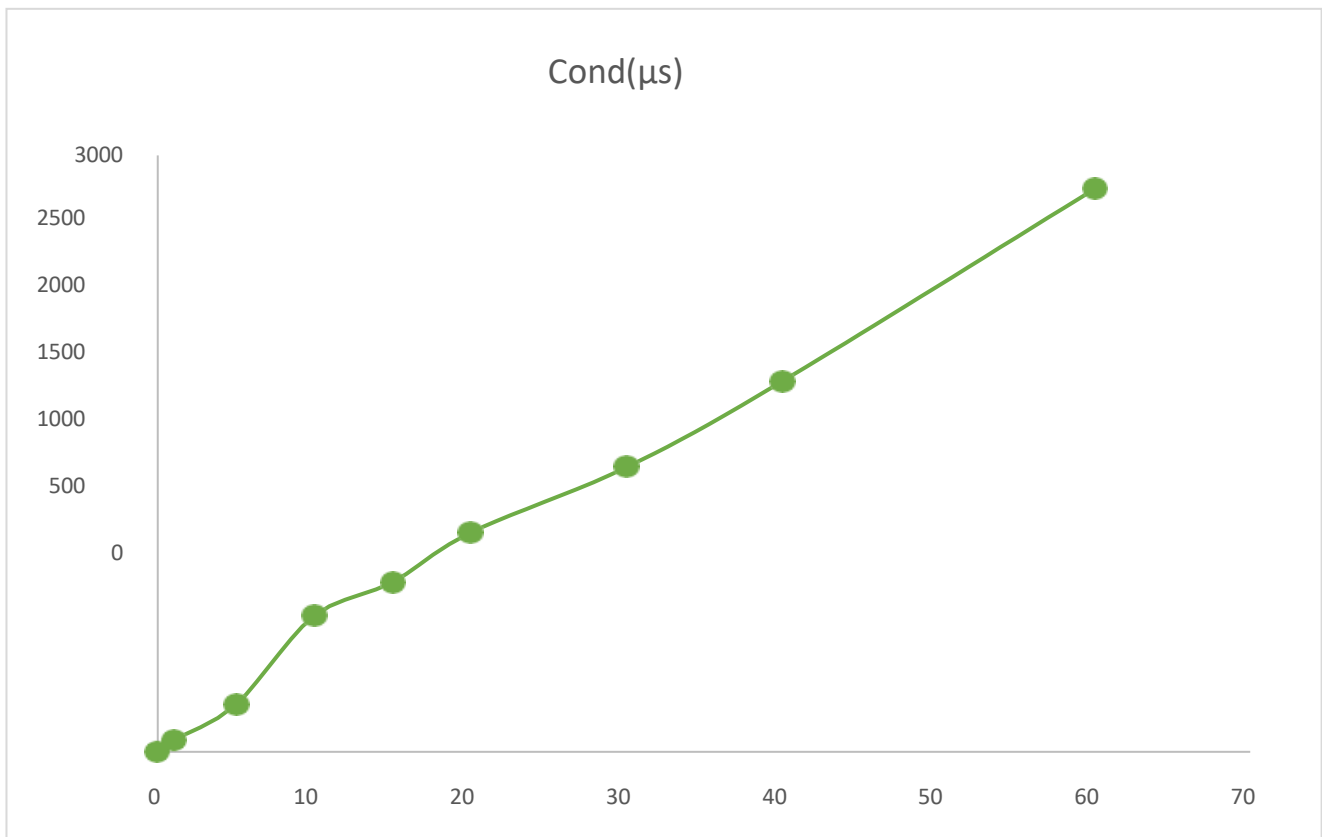


Figure III.10 Graphe de la conductivité à x50

Les acides forts sont des électrolytes forts qui se dissocient complètement en solution aqueuse, libérant un grand nombre d'ions. L'acide sulfurique se dissocie en ions hydrogène (H^+) et sulfate (SO_4^{2-}), l'acide nitreux en ions hydrogène (H^+) et nitrite (NO_2^-), et l'acide nitrique en ions hydrogène (H^+) et nitrate (NO_3^-).

Conclusion Générale :

Après avoir mené des expériences approfondies pour évaluer l'efficacité et la faisabilité de l'utilisation de scavengers dans le plasma, il est devenu évident que ces substances représentent une véritable solution pour résoudre le problème de sélectivité. Les résultats de nos expériences ont démontré une baisse significative de plus de 95% du nombre de (mg/L) des nitrites avant et après l'introduction de scavengers.

L'utilisation de scavengers a permis de réduire significativement les réactions indésirables, assurant ainsi un traitement plus précis et contrôlé. Les scavengers sont effectivement des agents chimiques efficaces pour capturer, neutraliser ou réagir sélectivement avec les substances indésirables, permettant une amélioration notable de la pureté et de la qualité des produits chimiques obtenus.

En conclusion, les scavengers représentent une solution réelle et prometteuse pour résoudre le problème de sélectivité dans le plasma. Leur introduction dans le processus de traitement du plasma permet d'améliorer la spécificité et l'efficacité des applications, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives dans le domaine de la plasma chimie. Les résultats encourageants de nos expériences soutiennent l'utilisation des scavengers comme une approche pratique et fiable pour améliorer la performance des processus de plasma et répondre aux exigences spécifiques des applications industrielles et chimiques.