



## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : **GÉNIE DES PROCÉDÉS**

Option: **GÉNIE CHIMIQUE**

### THÈME

**Analyse dimensionnelle et validation d'un mécanisme en mode post-décharge plasma-glidarc**

Présenté par

M<sup>elle</sup> AMARA Lamia

Soutenu le 25/06/ 2025 devant le jury composé de :

<b>Président :</b>	Abdelli Islam Safia	MCA	Université de Mostaganem
<b>Examineur :</b>	Benidris El Batoul	MAB	Université de Mostaganem
<b>Rapporteur :</b>	Ghezzar Mouffok Redouane	Professeur	Université de Mostaganem
<b>Co-rapporteur :</b>	Benhamdi Ghania	Doctorante	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2024/2025

# Dédicaces

Ce mémoire de fin d'études est dédié à mes parents bien-aimés qui ont été ma lumière dans l'obscurité de l'inconnu. Ils m'ont appris le sens du sacrifice et de la patience. Ils ont toujours été ma première source de soutien et mon espoir dans la vie.

Je dédie aussi ce travail en remerciement de leur présence constante dans mon cœur, à mes frères et sœurs, mes compagnons de route, qui m'ont offert leur soutien et leur amour.

Je n'oublierai pas de remercier ma chère famille, qui constitue ma principale source de force et d'inspiration, ainsi qu'à mes précieux amis et collègues, qui sont présents tant dans les moments de joie que lors des épreuves.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers tous ceux qui m'ont apporté leur soutien et ont eu confiance en mes compétences tout au long de mon parcours académique.

Ce travail vous a dédié à tous, en signe de gratitude pour vos nobles qualités et votre patience exemplaire.

# Remerciements

Alhamdulillah pour m'avoir donné la patience, le pouvoir, la volonté pour mener à bien cette recherche.

J'adresse mes sincères remerciements et ma gratitude à mon encadrant, Pr. Mouffok Redouane GHEZZAR pour ses conseils, sa disponibilité, sa patience, son soutien et son empressement à développer la recherche.

Je tiens à exprimer ma plus vive gratitude à Madame Ghania BENHAMDI, ma Co-encadrante, qui a été une sœur dans tous les sens du terme. Ses conseils encourageants et son sens de l'humour ont fait de ce parcours de recherche une expérience plus gratifiante et plus réussie.

Je tiens à remercier l'honorable comité de discussion pour ses nombreux commentaires qui ont enrichi le travail et m'ont permis de l'améliorer.

Mes remerciements vont à tous les membres du laboratoire STEVA, en l'occurrence, Pr. A. ADDOU, Pr. F. ABDELMALEK.

Je voudrais remercier Mr BELLMEKI Bilal pour le temps qu'il a consacré pour suivre mon travail et pour les précieuses informations qu'il a prodiguées avec intérêt et compréhension.

Je remercie chaleureusement madame Abdelli Islam Safia pour l'honneur qu'elle me fait en présidant cette soutenance, ainsi que pour l'intérêt porté à mon mémoire.

Je souhaite également remercier madame Benidris El Batoul pour le temps consacré à la lecture et à l'analyse de ce travail, ainsi que pour les remarques et suggestions constructives qui permettront d'enrichir davantage ma réflexion.

Votre présence à cette soutenance représente pour moi un véritable encouragement, et je suis profondément honorée de pouvoir bénéficier de vos avis éclairés.

# Liste des figures

<b>Figure I.1.</b> Températures des électrons ( $T_e$ ) et des espèces lourdes ( $T_g$ ) dans un plasma en fonction de la pression.....	- 4 -
<b>Figure I.2.</b> Différentes configurations (planes et cylindriques possibles d'une DBD .....	- 6 -
<b>Figure I.3. (a)</b> Croquis schématique du réacteur à décharge à arc glissant.....	- 8 -
<b>Figure I.4.</b> Mécanisme de formation des espèces en phase plasma. ....	- 9 -
<b>Figure I.5.</b> Mécanisme de formation des espèces en phase plasma et liquide. ....	- 10 -
<b>Figure I.6.</b> Répartitions des espèces en deux grandes familles en fonction de leurs durées de vie.....	- 10 -
<b>Figure II.1.</b> Schéma du Glidarc I-Cellule ouverte.....	- 21 -
<b>Figure II.2.</b> Schéma du Glidarc (II) .....	- 22 -
<b>Figure II.3.</b> Schéma du Glidarc (III) (GAD-Film tombant).....	- 25 -
<b>Figure II.4.</b> Schéma du GAD Spray Tower .....	- 27 -
<b>Figure II.5.</b> Installation du pilote Glidarc V- (GAD.Venturi).....	- 29 -
<b>Figure II.6.</b> Courbe d'étalonnage des ions Nitrites.....	- 33 -
<b>Figure II.7.</b> Courbe d'étalonnage des ions Nitrates. ....	- 34 -
<b>Figure III.1.</b> Schéma du GAD-FF en mode indirect.....	- 37 -
<b>Figure III.2.</b> Zone de transfert-réaction le long du film liquide.....	- 37 -
<b>Figure III.3.</b> Bilan de matière sur un élément du film liquide .....	- 38 -
<b>Figure III.4.</b> Bilan de matière dans la cuve agitée .....	- 39 -
<b>Figure III.5.</b> Évolution de la concentration de nitrite par GAD-FF-DD et GAD-FF-DI... -	41 -
<b>Figure III.6.</b> Évolution de la concentration de nitrate par GAD-FF-DD et GAD-FF-DI.. -	41 -
<b>Figure III.7.</b> Évolution du pH par GAD-FF et GAD-FF post décharge spatiale.....	- 42 -

<b>Figure III.8.</b> Évolution de la conductivité par GAD-FF-DD et GAD-FF-DI.....	- 43 -
<b>Figure III.9.</b> Évolution de l'AG25 par GAD-FF et GAD-FF post décharge spatiale.....	- 44 -
<b>Figure III.10.</b> Comparaison du modèle à l'expérience pour $Tc = 5 \times 10^2$ et différents $Rc$ .....	- 46 -
<b>Figure III.11.</b> Comparaison du modèle à l'expérience pour $Tc = 5 \times 10^2$ et différents $Rc$ .....	- 48 -
<b>Figure III.12.</b> Ensemble des chromatogrammes du traitement du phénol par GAD-FF-DI.....	- 50 -
<b>Figure III.13.</b> Comparaison du modèle à l'expérience pour $Tc = 5 \times 10^2$ et différents $Rc$ ... ..	- 51 -
<b>Figure III.14.</b> Ensemble des chromatogrammes du traitement du phénol par GAD-FF-DD.....	- 53 -
<b>Figure III.15.</b> Comparaison du modèle à l'expérience pour $Tc = 5 \times 10^2$ et différents $Rc$ .....	- 54 -

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1.</b> Mécanismes de dissociation moléculaire des molécules dans l'air sec.....	- 12 -
<b>Tableau I.2.</b> Réactions de formation d'ions et espèces à vie courte dans le plasma .....	- 12 -
<b>Tableau I.3.</b> Réactions résultant de la dissociation directe des molécules de N <sub>2</sub> et de O <sub>2</sub> avec une molécule d'eau pour former le radical HO°.....	- 13 -
<b>Tableau I.4.</b> Les mécanismes de formation du monoxyde d'azote.....	- 15 -
<b>Tableau I.5.</b> Équations de réaction pour la cinétique de la décomposition de l'azote et la formation d'espèces azotées dérivées .....	- 16 -
<b>Tableau II.1.</b> Différentes solutions filles étalons des ions nitrites.....	- 32 -
<b>Tableau II.2.</b> Différentes solutions filles étalons des ions nitrates. ....	- 34 -
<b>Tableau III.1.</b> Écart entre le modèle et expérience pour $Tc = 5 \times 10^2$ et $Rc = 1,09$ .....	- 47 -
<b>Tableau III.2.</b> Écart entre le modèle et expérience pour $Tc = 5 \times 10^2$ et $Rc = 1,1$ .....	- 48 -
<b>Tableau III.3.</b> Écart entre le modèle et expérience pour $Tc = 5 \times 10^2$ et $Rc = 1,04$ .....	- 51 -
<b>Tableau III.4.</b> Écart entre le modèle et expérience pour $Tc = 5 \times 10^2$ et $Rc = 1,03$ .....	- 54 -

## Liste des abréviations

UMAB	Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem
FST	Faculté des Sciences et de la Technologie
GAD-FF	Gliding Arc discharge Falling Film
C	Concentration molaire
$e^-$	Électron
GAD, Glidarc	Gliding Arc Discharge
DBD	Décharge à Barrière Diélectrique
ETL	Équilibre thermodynamique local
°C	Celsius
Atm	Atmosphère
P	Pression
h	Heure
s	Second
L	Litre
$T_e$	Température des électrons
$T_g$	Température du gaz
K	Kelvin
m	Mètre
mg	Milligramme
g	Gramme
Min	Minute
mol	Mole
ml	Millilitre
mM	Millimolaire
V	Volume
Q	Débit volumique
t	Temps
$C_s$	Concentration à la sortie
$C_0$	Concentration initiale
k	Constante de vitesse
$\tau$	Temps de passage
$T_c, R_c$	Groupements adimensionnels
$\Delta$	Largeurs des canaux
$\alpha$	Angle
$\omega$	Vitesse angulaire de la pompe péristaltique

## Abstract

This thesis focuses on the study of non-thermal plasma-organic compound interaction in aqueous solution using both experimental and theoretical approaches. The main objective was to compare the performance of a plasma reactor, the GAD-Falling Film operating in post-discharge mode, with a reference system, the GAD-Falling Film operating in direct mode. This approach enabled the development of a kinetic model to better understand the reaction mechanisms involved in plasma-matter interaction processes.

The results obtained demonstrated the effectiveness of the GAD-FF-post-discharge reactor in terms of degradation efficiency, thus confirming the relevance of its design. Furthermore, the developed model proved capable of faithfully reproducing experimental trends while identifying the parameters influencing the degradation of the targeted organic compounds.

This work thus constitutes a significant contribution to the advancement of plasma processes applied to water treatment. It highlights the value of combining experimentation and modeling to better understand complex physicochemical phenomena and guide system optimization.

However, some limitations remain, particularly related to model simplification and the variability of experimental conditions. Future studies could focus on integrating other reactive species into modeling and evaluating them on a larger scale for industrial use.

In short, this work paves the way for innovative, sustainable, and more efficient solutions to address new process intensification technologies.

**Keywords:** plasma-GAD, falling film, post-discharge, modeling.

## المخلص

تركز هذه الرسالة على دراسة تفاعل البلازما غير الحرارية مع المركبات العضوية في المحاليل المائية باستخدام مناهج الذي يعمل في GAD-Falling Film تجريبية ونظرية. كان الهدف الرئيسي هو مقارنة أداء مفاعل البلازما، وهو غشاء الذي يعمل في الوضع المباشر. مكن هذا النهج GAD-Falling Film وضع ما بعد التفريغ، مع نظام مرجعي، وهو غشاء من تطوير نموذج حركي لفهم آليات التفاعل المتضمنة في عمليات تفاعل البلازما مع المادة بشكل أفضل ما بعد التفريغ من حيث كفاءة التحلل، مما يؤكد جدوى تصميمه. علاوة على ذلك، -GAD-FF أثبتت النتائج فعالية مفاعل أثبت النموذج المطور قدرته على إعادة إنتاج الاتجاهات التجريبية بدقة مع تحديد العوامل المؤثرة في تحلل المركبات العضوية المستهدفة.

ومن ثم، يُمثل هذا العمل مساهمة كبيرة في تطوير عمليات البلازما المطبقة على معالجة المياه. ويُبرز أهمية الجمع بين التجريب والنمذجة لفهم الظواهر الفيزيائية والكيميائية المعقدة بشكل أفضل وتوجيه عملية تحسين النظام. مع ذلك، لا تزال هناك بعض القيود، لا سيما فيما يتعلق بتبسيط النماذج وتنوع الظروف التجريبية. يمكن أن تركز الدراسات المستقبلية على باختصار، يمهد هذا العمل الطريق. دمج أنواع تفاعلية أخرى في النمذجة وتقييمها على نطاق أوسع للاستخدام الصناعي لحلول مبتكرة ومستدامة وأكثر كفاءة لمعالجة تقنيات تكثيف العمليات الجديدة.

# Résumé

Ce mémoire porte sur l'étude de l'interaction plasma non thermique-composés organiques en solution aqueuse à travers une approche expérimentale et théorique. L'objectif principal a été de comparer les performances d'un réacteur plasma, le GAD-Film tombant opérant en mode post décharge, avec un système de référence celui du GAD-Film tombant en mode direct. Cette approche a permis de développer un modèle cinétique permettant de mieux comprendre les mécanismes réactionnels impliqués dans les processus d'interaction plasma-matière.

Les résultats obtenus ont mis en évidence l'efficacité du réacteur GAD-FF-post décharge en termes de rendement de dégradation, confirmant ainsi la pertinence de sa conception. Par ailleurs, le modèle élaboré s'est révélé capable de reproduire fidèlement les tendances expérimentales, tout en identifiant les paramètres influents sur la dégradation des composés organiques ciblés.

Ce travail constitue ainsi une contribution significative à l'avancement des procédés plasmas appliqués au traitement de l'eau. Il met en lumière l'intérêt de combiner expérimentation et modélisation pour mieux appréhender les phénomènes physico-chimiques complexes et guider l'optimisation des systèmes.

Néanmoins, certaines limites subsistent, notamment liées à la simplification du modèle et à la variabilité des conditions expérimentales. Des études futures pourraient porter sur l'intégration d'autres espèces réactives dans la modélisation et l'évaluation à plus grande échelle pour un usage industriel.

En somme, ce travail ouvre la voie à des solutions innovantes, durables et plus performantes pour répondre aux nouvelles technologies d'intensification des procédés.

**Mots clés** : plasma-GAD, film tombant, post-décharge, modélisation.

# Table des matières

Dédicaces.....	i
Remerciements .....	ii
Liste des figures .....	iii
Liste des tableaux .....	v
Liste des abréviations .....	vi
Résumé .....	viii
Introduction générale.....	- 1 -
Chapitre I : Revue de littérature .....	- 3 -
I.1    Introduction.....	- 3 -
I.2    Définition du plasma.....	- 3 -
I.3    Classification des plasmas .....	- 4 -
I.3.1    Les plasmas thermiques (chauds).....	- 5 -
I.3.2    Plasma non thermique .....	- 5 -
I.4    Type de décharge .....	- 6 -
I.4.1    La Décharge à Barrière Diélectrique .....	- 6 -
I.4.2    La décharge couronne.....	- 7 -
I.4.3    Décharge glissante GAD .....	- 7 -
I.5    Production des espèces réactives en phase plasma .....	- 8 -
I.5.1    Nature des radicaux et des espèces stables formés dans la phase plasmagène.....	- 11 -

I.5.2	Espèces radicalaires et ioniques à courtes durées de vie.....	- 11 -
I.5.3	Espèces stables à longue durée de vie .....	- 14 -
	Références bibliographiques .....	- 17 -
	<b>Chapitre II : Matériel et méthodes .....</b>	<b>- 20 -</b>
II.1	Introduction.....	- 20 -
II.2	Dispositifs expérimentaux .....	- 20 -
II.2.1	GAD I (réacteur ouvert) .....	- 20 -
II.2.2	Glidarc II (cellule fermée) .....	- 21 -
II.2.3	Glidarc III (GAD-Film tombant).....	- 22 -
II.2.4	Glidarc-ST (Spray tower) .....	- 26 -
II.2.5	GAD-V .....	- 28 -
II.3	Méthodologie analytique .....	- 30 -
II.3.1	Mesure de pH .....	- 30 -
II.3.2	La spectrophotométrie UV/Visible.....	- 30 -
II.3.3	Analyse par HPLC.....	- 31 -
II.3.4	Dosage des nitrites – méthode de ZAMBELLI .....	- 31 -
II.3.5	Dosage des nitrates- Méthode de salicylate de sodium .....	- 33 -
	Références bibliographiques .....	- 35 -
	<b>Chapitre III : Analyse dimensionnelle et mécanisme .....</b>	<b>- 36 -</b>
III.1	Introduction .....	- 36 -
III.2	GAD-FF en mode indirect.....	- 36 -
III.3	Modélisation.....	- 37 -

III.4	Résultats et discussions .....	- 41 -
III.4.1	Traitement de l'eau distillée .....	- 41 -
III.4.2	Traitement du l'AG25 par GAD-FF et GAD-FF post décharge spatiale .....	- 44 -
III.5	Validation du modèle par approche expérimentale .....	- 45 -
III.5.1	Traitement de l'AG25 .....	- 45 -
III.5.2	Traitement du phénol .....	- 49 -
III.6	Conclusion .....	- 56 -
	Conclusion générale et recommandations .....	- 57 -

## Introduction générale

Depuis leur succès dans le traitement des eaux, les procédés plasma sont de plus en plus utilisés dans la synthèse organique et la fabrication des oxydes métalliques à l'échelle pilote et dans l'industrie. Cet état de matière est souvent généré par des dispositifs électriques à hautes tensions opérant avec différentes configurations selon les applications voulues.

Ces systèmes plasmas hors équilibres thermodynamiques, tels que la décharge à barrière diélectrique (DBD) et la décharge glissante (glidarc), sont en évolution continue pour satisfaire un besoin incessant en matière d'efficacité exprimés par les industriels. Pour ce faire, des modifications techniques sont souvent apportées à la configuration du réacteur afin d'améliorer l'efficacité de la décharge et d'augmenter la densité des réactions électriques ainsi que le transfert de matière plasma-liquide. Toutefois, les paramètres électriques sont souvent maintenus constants afin de demeurer dans la catégorie des plasmas non thermiques.

Le glidarc, dispositif disponible au niveau du laboratoire STEVA, a connu diverses évolutions depuis son émergence en tant que technique efficace pour le traitement des eaux, la synthèse organique et la fabrication des semi-conducteurs. Les réacteurs les plus significatifs et relatés par la littérature sont les suivants : (i) les réacteurs en mode batch ouvert (Glidarc I), (ii) les réacteurs en mode batch fermé (Glidarc II), (iii) le réacteur destiné au traitement des films liquides tombants (Glidarc III), (iv) le réacteur tour de pulvérisation communément désigné sous le nom de Glidarc-ST, et enfin, (v) le Glidarc V GAD-Venturi.

Le présent travail développe le mode post-décharge de la troisième génération du glidarc dont l'écoulement du liquide est un film tombant sous l'effet de la gravité. Le but essentiel de cette approche est d'améliorer la génération d'espèces réactives 'stables', lesquelles sont cruciales pour l'efficacité et la reproductivité des procédés électriques.

Le manuscrit est structuré en trois chapitres distincts mais complémentaires énumérés comme suit :

Le premier chapitre présente une étude bibliographique des diverses techniques électriques mises en œuvre dans le traitement des liquides, en mettant particulièrement l'accent sur les décharges glissantes.

Le deuxième chapitre présente en détail les diverses configurations du Glidarc qui ont été examinées, ainsi que les méthodes de traitement et d'analyse qui ont été mises en œuvre dans le contexte de cette étude.

Le troisième chapitre est consacré à l'évaluation des performances d'un nouveau réacteur plasma, le GAD FF post décharge, en comparaison avec un système de référence, le GAD FF. Il comprend également le développement et la validation d'un modèle théorique.

# Chapitre I :

## Revue de littérature

### I.1 Introduction

La chimie des plasmas constitue une discipline de la technologie électrique avancée en pleine expansion, notamment dans le cadre des applications environnementales et industrielles. Parmi les méthodes novatrices dans ce domaine, l'application de la décharge électrique se distingue comme un instrument puissant en raison de sa capacité à engendrer un plasma gazeux à la fois très efficace et adaptable. L'importance de cette technologie se reflète dans un large éventail d'applications, notamment dans le domaine du traitement des eaux contaminées. Ce chapitre a pour objectif de fournir une vue d'ensemble des divers types de décharges électriques, notamment la décharge couronne et la décharge à barrière diélectrique (DBD), tout en mettant en exergue la technique Glidarc, qui représente le fondement de la présente étude.

### I.2 Définition du plasma

Le plasma est le quatrième état de la matière, après le solide, le liquide et le gaz, selon la température. Le mot « plasma » a été créé par des physiciens américains I. Langmuir et L. Touks afin de décrire les zones électroniquement et équipotentielles présentes dans les tubes à vide renfermant des gaz ionisés électroniquement neutre[1,2] .

On peut créer cet état de la matière en donnant de l'énergie à un gaz, par exemple en utilisant un fort champ électrique qui ionise le gaz[3].

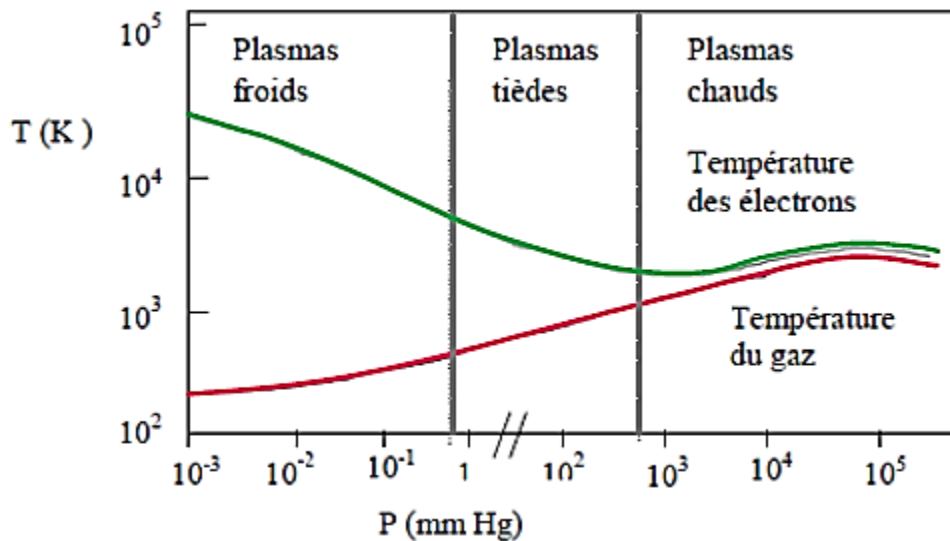
Les espèces présentes dans le plasma sont généralement divisées en deux catégories principales : les espèces légères, telles que les électrons, qui acquièrent une grande énergie lorsqu'elles sont accélérées par des champs électriques ou magnétiques, et les espèces lourdes, comprenant les ions, les molécules, les radicaux et les atomes. La réactivité du plasma découle principalement de la présence de ces espèces excitées, qui agissent en tant que catalyseurs pour

des réactions chimiques complexes. En plus de ses multiples applications dans la vie de tous les jours, le plasma représente un élément fondamental de l'univers ; il est estimé que plus de 99,9% de la matière observable dans l'univers se trouve sous forme de plasma, notamment au-delà de la haute atmosphère, mettant en évidence sa nature cosmique et son importance physique[4].

Les décharges électriques dans les gaz suscitent actuellement un intérêt croissant en raison de leurs multiples applications industrielles et de recherche largement exploitées, aussi bien dans les laboratoires que dans les secteurs de production de pointe. Ces applications englobent une variété de domaines tels que l'optique des lasers, les panneaux d'affichage, la microélectronique, la sidérurgie, le traitement de surface, ainsi que la purification des liquides et des gaz. Ces technologies s'appuient sur les espèces actives du plasma, telles que les électrons, les ions et les particules neutres, qui interagissent pour catalyser des réactions chimiques et physiques complexes au sein de ces systèmes.

### I.3 Classification des plasmas

Deux catégories de plasmas sont présentes à l'état macroscopique selon la **Figure I.1**[5].



**Figure I.1.** Températures des électrons ( $T_e$ ) et des espèces lourdes ( $T_g$ ) dans un plasma en fonction de la pression

Les plasmas thermiques, où les électrons ont une température élevée (5000 à 50 000 K) et sont en équilibre thermodynamique, et les plasmas non thermiques, où la température des gaz est proche de l'ambiante et celle des électrons est plus élevée (jusqu'à  $10^4$ K), favorisant des

réactions chimiques. Entre ces deux types, il existe le plasma "tiède", qui a des propriétés intermédiaires. Dans tous les cas, les espèces de particules ont des énergies caractérisées par une température, avec des différences entre les températures des gaz et des électrons. Un plasma peut être classé selon l'équilibre thermodynamique local (ETL), où la température des électrons est égale à celle du gaz.

### **I.3.1 Les plasmas thermiques (chauds)**

Ces derniers sont définis et caractérisés par les hautes pressions ( $P \geq 1 \text{ atm}$ ) et l'équilibre thermodynamique réalisé entre les électrons et les espèces lourdes (de l'ordre de  $5000 \text{ °K}$ ) [6].

L'énergie mise en jeu peut être considérables et exige des puissances allant jusqu'à  $50\text{MW}$ [7,8].

#### **Plasmas thermiques naturels**

**-Le soleil et les autres étoiles :** Le cœur du Soleil et d'autres étoiles sont des exemples de plasmas thermiques naturels. Il s'agit de régions incroyablement chaudes où se produit la fusion nucléaire, créant un plasma en équilibre thermique.

#### **Plasma thermique de laboratoire**

**- Décharges à plasma radiofréquence ou micro-ondes :** utilisées lorsqu'il est important d'établir un contact entre le plasma et les électrodes. Un courant électrique à haute tension traverse un solénoïde, créant un champ magnétique axial.

### **I.3.2 Plasma non thermique**

Le plasma non thermique est engendré par un champ électrique et se distingue par sa faible pression ( $P < 10^{-1} \text{ atm}$ ) et la très haute température des électrons ( $T_e \approx 10^5\text{-}10^6 \text{ °C}$ ) par rapport à la température relativement basse du gaz ( $T_g \approx 10^2\text{-}10^3 \text{ °C}$ ). Cette importante disparité facilite l'activation des électrons sur d'autres particules, conférant ainsi au plasma un haut degré de réactivité. De plus, ces plasmas faiblement ionisés sont facilement créés et présentent une stabilité accrue à la pression atmosphérique par rapport aux systèmes à plasma thermique[2,9].

Les électrons, une fois accélérés par le champ électrique, subissent des collisions inélastiques avec des espèces lourdes, ce qui entraîne le transfert d'une fraction de leur énergie cinétique. Ce processus conduit à la formation de molécules réactives telles que les métastables,

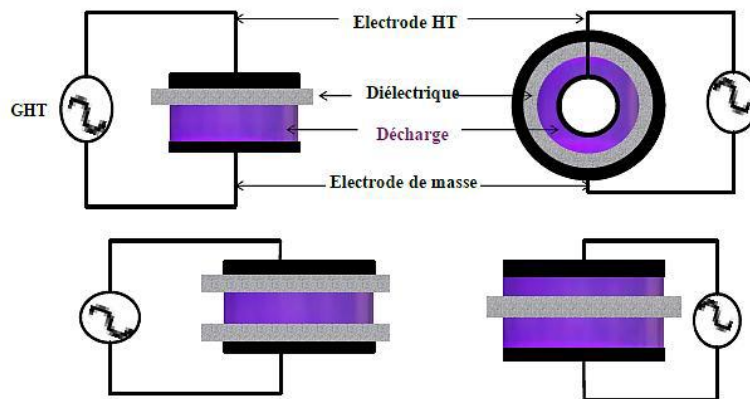
les radicaux et les ions. Les technologies de plasma non thermique utilisent des espèces actives pour déclencher diverses réactions, les rendant ainsi efficaces pour éliminer les contaminants présents dans les liquides, les sols et d'autres contextes environnementaux.[5]

## I.4 Type de décharge

Diverses formes de décharges électriques à pression atmosphérique sont observées, telles que la décharge à barrière diélectrique (DBD), la décharge couronne et la décharge Glidarc.

### I.4.1 La Décharge à Barrière Diélectrique

Les décharges dites à barrière diélectrique se caractérisent par la présence d'un composant diélectrique (matériaux semi-conducteur ou isolant) sur au moins une des deux électrodes. Les configurations possibles sont présentées sur la **Figure I.2**[10]



**Figure I.2.** Différentes configurations (planes et cylindriques possibles) d'une DBD

Le diélectrique empêche le passage d'un arc électrique en raison de l'accumulation de charges sur celui-ci, ce qui réduit le champ électrique et provoque l'extinction de la décharge. Pour y remédier, il faut utiliser une tension alternative, car la présence de charges permet de relancer la décharge lors du cycle suivant. Les décharges s'enflamment lorsque la tension appliquée est supérieure à la tension de claquage du gaz, et la décharge se propage dans l'espace entre les électrodes sous forme de petites décharges ou de filaments.

## **I.4.2 La décharge couronne**

La décharge couronne, étudiée depuis longtemps, est générée par l'application d'une différence de potentiel appropriée (ddp) entre deux électrodes ayant des rayons de courbure significativement différents, telles qu'une électrode point/plan, une électrode cône ou un tube de fil coaxial. Les phénomènes associés à cette décharge dépendent de la polarité du pôle ayant le plus petit rayon. La décharge couronne est composée de deux parties distinctes[11]: la première correspond à la zone d'ionisation lumineuse qui entoure l'électrode de plus petit rayon, où des processus d'ionisation intenses se produisent, et la seconde est la zone de diffusion où les ions sont transportés le long des lignes de champ électrique s'éloignant de l'électrode. Ce genre de décharge présente de multiples applications dans les domaines industriel et environnemental ; pour une analyse approfondie de ses mécanismes et de ses propriétés, veuillez-vous référer à la publication du Dr Avalli(2002)[9].

## **I.4.3 Décharge glissante GAD**

### **I.4.3.1 Définition :**

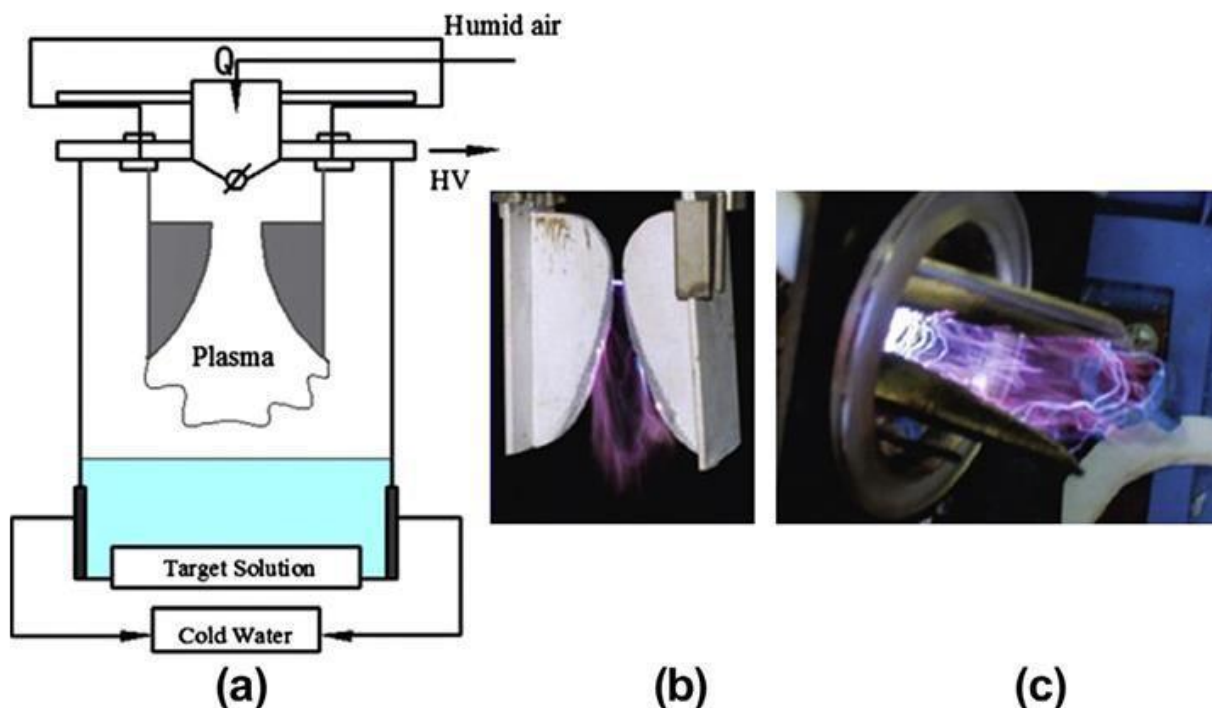
Le glidarc, également connu sous le nom de décharge glissante ou d'arc rampant, est une forme de plasma non thermique qui se forme à partir d'un arc électrique glissant généré au sein d'un flux de gaz.

cette technique permet d'utiliser de fortes puissances (plusieurs kW) [12], et par conséquent une production plus importante d'espèces actives. Ces critères permettent d'envisager des applications industrielles en vue de dépollution.

### **I.4.3.2 Principe :**

Ce type de dispositif a été proposé par Czernichowski (GREMI, Orléans)[13], [14].

Son principe repose sur l'application d'une différence de potentiel très élevée, environ (5-10 kV), entre deux électrodes divergentes placées symétriquement autour d'un flux gazeux tel présenté sur la **Figure I.3**[5]



**Figure I.3.** (a) Croquis schématique du réacteur à décharge à arc glissant[15]

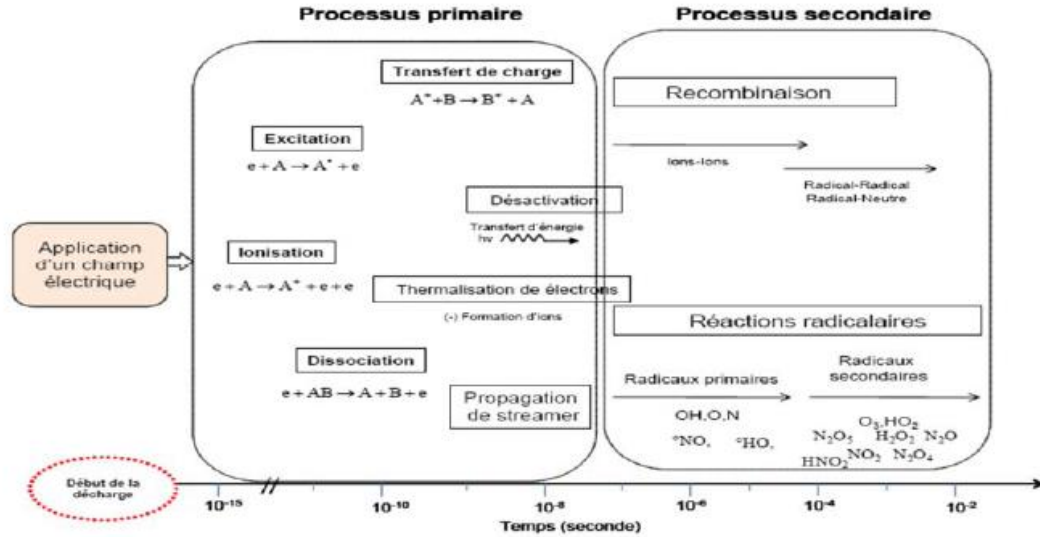
(b, c) photographies de décharge électrique dans un réacteur à arc glissant [16]

La décharge produit donc un panache contenant de nombreuses espèces actives. Quand la longueur de la décharge, et par conséquent sa résistance électrique, atteint un seuil critique, une nouvelle décharge se forme au niveau du point d'écartement minimal. Cette nouvelle décharge a également la capacité de contourner la décharge précédente.

## I.5 Production des espèces réactives en phase plasma

Sous l'effet donc d'un champ électrique généré entre au moins deux électrodes, on parvient à produire des électrons qui sont des vecteurs des plusieurs réactions d'amorçage et de la formation des espèces au sein d'une décharge plasma. Ceci tant pour les plasmas thermiques que pour les plasmas non thermiques [17].

Les différents types de réactions qui se produisent au sein du plasma peuvent donc se regrouper en termes de réactions d'excitation, d'ionisation, de dissociation, de recombinaison et d'autres. Ces réactions se regroupent en deux grands processus : le **processus primaire** étroitement lié à la physique de la décharge et le **processus secondaire** (Figure I.4)[17], [18]

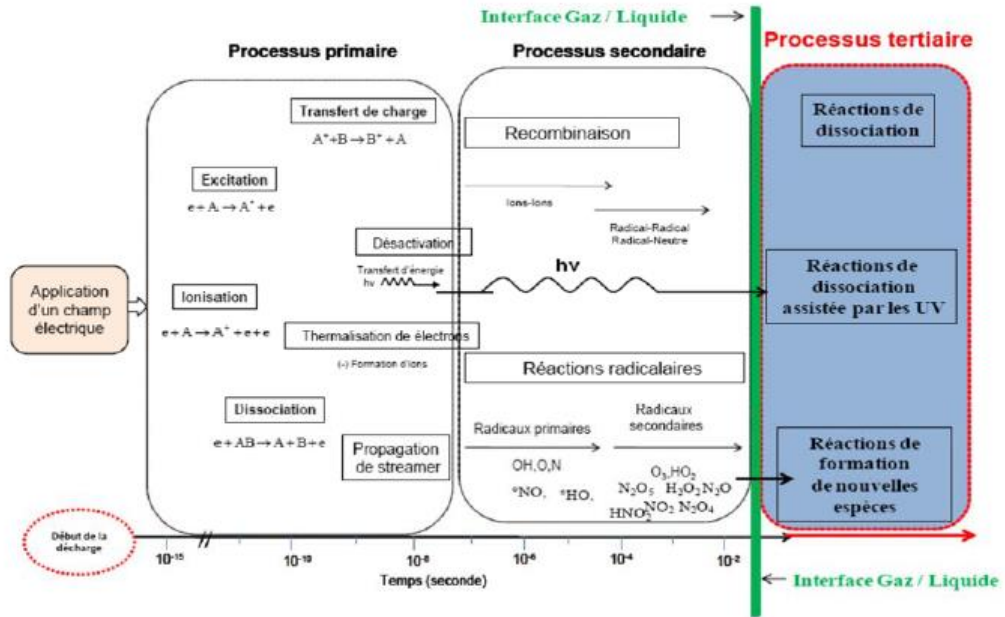


**Figure I.4.** Mécanisme de formation des espèces en phase plasma

Le processus primaire regroupe des réactions d'ionisations et d'excitation initiées par les électrons produits en appliquant une différence de potentiel appropriée, suivie des réactions de transfert de charge et la propagation du streamer. Le temps de durée des phénomènes qui gouvernent le processus primaire est de l'ordre de la nanoseconde (ns). L'efficacité de ce processus est fonction de la nature de la décharge, du type du courant utilisé, des formes et de la nature des électrodes [18], [19], [20]. Les principales espèces résultantes du premier processus en ce qui concerne les plasmas atmosphériques sont les électrons, des radicaux atomiques, et des espèces ioniques ayant des charges positives et négatives.

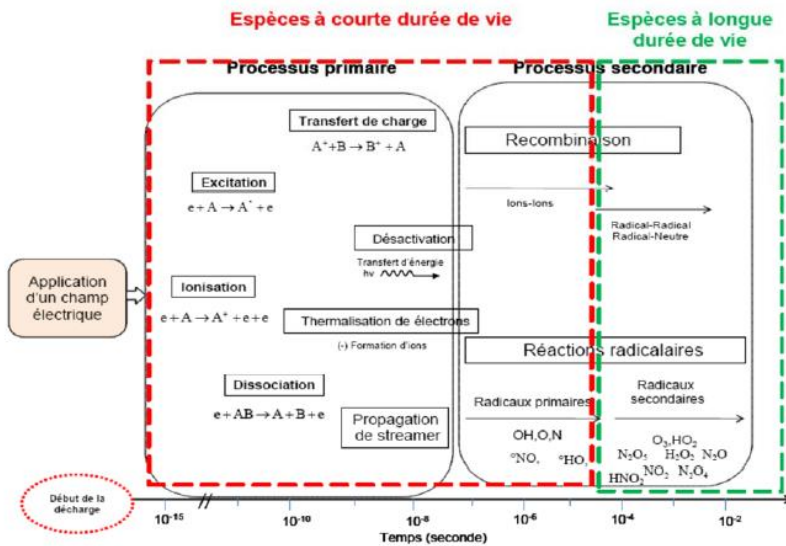
Le second processus qui est la partie chimique du plasma est la suite logique des espèces produites dans le premier processus. C'est dans ce processus que les importantes réactions de formation des espèces actives et oxydantes ont lieu, Ces espèces peuvent se former par recombinaison des espèces et par des réactions radicalaires. Le temps maximum nécessaire de la création de ces espèces avoisine la milliseconde (ms).

Une fois, les espèces actives et réactives formées en phase gazeuse, elles peuvent soit se transférer en phase liquide pour former d'autres espèces réactives nouvelles et/ou accroître la concentration de certaines espèces : on peut rassembler ces interactions avec le liquide par un **troisième processus** (processus tertiaire). Voir **Figure I.5**.



**Figure I.5.** Mécanisme de formation des espèces en phase plasma et liquide

D'une manière générale, les espèces créées en phase gazeuse de la décharge peuvent se regrouper en deux grandes familles en fonction de leurs durées de vie. La **Figure I.6** nous montre les zones probables de ces deux familles.



**Figure I.6.** Répartitions des espèces en deux grandes familles en fonction de leurs durées de vie

**La famille des espèces très réactives à courte durée de vie et instable :** Dans cette famille on peut avoir des radicaux atomiques et poly atomiques (exemple dans un plasma d'air humide, on

peut avoir les HO°, O° etc.)

**La famille des espèces à longue durée de vie** : Ces espèces sont plus stables que les espèces à courte durée de vie (dans un plasma d'air sec, l'O<sub>3</sub> et les NO<sub>x</sub> sont des exemples typiques). Les espèces formées en phase gazeuse dépendent fortement de la nature du gaz plasmagène.

Pour la suite de cette partie, nous nous intéresseront essentiellement aux espèces créées par les plasmas non thermiques d'air sec ou humide. L'air étant est un gaz plasmagène très complexe compte tenu de sa composition (oxygène, azote et/ou H<sub>2</sub>O, etc.), chaque molécule du milieu produira des réactions d'excitation, d'ionisation, de dissociation, d'attachement par des chocs avec des électrons fortement accélérés.

### **I.5.1 Nature des radicaux et des espèces stables formés dans la phase plasmagène**

La spectroscopie d'émission effectuée sur les décharges plasmas non thermiques révèle la présence de radicaux monoatomiques (O°, H° pour de l'air humidifié, etc.), des radicaux et d'ions poly atomiques comme NO<sup>+</sup>, H°, HO°, HO<sub>2</sub>°, et d'espèces stables comme le NO, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, etc.[14], [20], [21].

### **I.5.2 Espèces radicalaires et ioniques à courte durées de vie**

Par définition, les radicaux sont des espèces suffisamment instables (courte durée de vie) possédant au moins un électron célibataire [22]. De prime abord, les molécules présentes dans l'air sec (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) peuvent se dissocier immédiatement après avoir subi une excitation par les électrons énergétiques produits par le plasma selon les mécanismes figurant dans le **Tableau I.1**[20-23].

**Tableau I.1.** Mécanismes de dissociation moléculaire des molécules dans l'air sec sous l'influence du plasma.

Les réactions	N°
$O_2 + e^- \rightarrow 2O^+ + 3e^-$	(I.1)
$O_2 + e^- \rightarrow O + O^-$	(I.2)
$O_2 + e^- \rightarrow 2O + e^-$	(I.3)
$O_2 + e^- \rightarrow 2O^\circ + e^-$	(I.4)
$N_2 + e^- \rightarrow N_2^+ + e^-$	(I.5)
$N_2 + e^- \rightarrow 2N + e^-$	(I.6)
$O_2 + e^- \rightarrow O_2^{\circ-}$	(I.7)

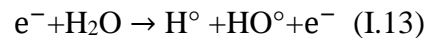
Les molécules monoatomiques (neutres, chargées ou radicaux) formées, peuvent initier la formation d'autres espèces à courte durée de vie comme les ions  $O^+$ ,  $O_2^-$ ,  $NO^+$  suivant les réactions figurant dans le **Tableau I.2**.

**Tableau I.2.** Réactions de formation d'ions et espèces à vie courte dans le plasma

Les réactions	N°
$O + e^- \rightarrow O^+ + 2e^-$	(I.8)
$O^- + O_2 \rightarrow O_2^- + O$	(I.9)
$O^+ + N_2 \rightarrow 2NO^+ + N$	(I.10)
$O_2^+ + N_2 \rightarrow 2NO^+ + NO$	(I.11)
$N_2^+ + O_2 \rightarrow 2NO^+ + NO$	(I.12)

Si la décharge est établie dans l'air humidifié qui comporte une certaine teneur en eau, certaines réactions supplémentaires peuvent se produire favorisant la formation des radicaux ( $H^\circ$ ,  $HO^\circ$ ,  $^{\circ}OH_2$ ).

Le radical  $H^\circ$  peut se former suivant les réactions :

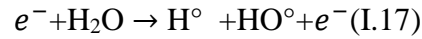


La formation des radicaux hydroxyles ( $HO^\circ$ ), est attribuée à trois processus essentiels qui impliquent la molécule d'eau[8], [24], [25]:

-Attachement électronique :



-Dissociation par impact électronique :



-Dissociation de la molécule d'eau par O (<sup>1</sup>D) :



En outre, les espèces obtenues par dissociation directe des molécules N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> peuvent réagir directement avec la molécule d'eau pour former le radical HO<sup>°</sup> en phase gazeuse suivant les réactions présentés dans le **Tableau I.3**[26], [27]:

**Tableau I.3.** Réactions résultant de la dissociation directe des molécules de N<sub>2</sub> et de O<sub>2</sub> avec une molécule d'eau pour former le radical HO<sup>°</sup>

Les réactions	N°
$\text{O}^{\circ} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HO}^{\circ}$	(I.20)
$\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2^{+} \rightarrow 2\text{NH}^{\circ} + \text{HO}^{\circ}$	(I.21)
$\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2^{+} \rightarrow \text{N}_2^{+}(\text{H}_2\text{O})$	(I.22)
$\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2^{+}(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{H}_3\text{O}^{+} + \text{N}_2 + \text{HO}^{\circ}$	(I.23)
$\text{N} + \text{HO}_2^{\circ} \rightarrow \text{NO} + \text{HO}^{\circ}$	(I.24)

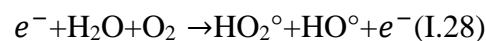
En plus des radicaux NO et HO<sup>°</sup>, les radicaux HO<sub>2</sub><sup>°</sup> sont susceptibles d'être formés en plasma atmosphérique (air humide). Ce radical se forme par recombinaison du radical H<sup>°</sup> et de la molécule d'oxygène.



Le radical HO<sub>2</sub><sup>°</sup> peut également se former par la recombinaison de l'ozone avec HO<sup>°</sup> selon la réaction :



Les radicaux OH<sup>°</sup> peuvent aussi se former par des réactions radicalaires (I.27) et par des réactions de dissociation par impact électronique de la molécule d'eau en présence de l'oxygène (I.28) :



### I.5.3 Espèces stables à longue durée de vie

Les espèces à longue durée de vie pouvant se former en phase plasma non thermique d'air (air sec ou air humide) peuvent être regroupées en deux catégories :

- les espèces oxygénées
- les espèces azotées

#### I.5.3.1 Espèces Oxygénées

L'ozone et le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont les espèces oxygénées réactives à longue durée de vie les plus prépondérantes en phase plasma non thermique dans de l'air sec et humide.

##### - Formation de l'ozone [28], [29], [30]

Généralement les plasmas non thermiques conduisent à la production de l'ozone à travers la présence de l'oxygène atomique libre issu de l'ionisation de la molécule de dioxygène (I.4).

Le radical libéré va se recombiner avec le dioxygène (O<sub>2</sub>) pour former l'ozone selon l'équation (I.29) :

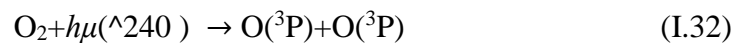


L'ozone peut aussi se former par transfert de charge suivant les réactions :



La présence des rayonnements UV dans la décharge peut également favoriser la formation de l'ozone. Le mécanisme est le suivant :

- Dissociation de la molécule de dioxygène (O<sub>2</sub>) sous l'action des rayonnements UV suivant la réaction :



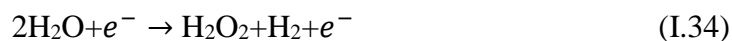
- L'oxygène formé (O<sup>(3P)</sup>) se recombine avec le dioxygène pour former la molécule de l'ozone



##### - Formation du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [11], [19], [27]

Plusieurs mécanismes conduisent à la formation du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (peroxyde d'hydrogène) communément appelé eau oxygénée. On peut avoir entre autres :

- Par impact électronique de la molécule d'eau suivant la réaction



- Par recombinaison des radicaux  $\text{OH}^\circ$  et des radicaux  $\text{HO}_2^\circ$



- Par recombinaison du radical  $\text{HO}_2^\circ$  avec le  $\text{H}_2$



### I.5.3.2 Espèces azotées [22], [28], [31], [32]

Les atomes N qui résultent de la dissociation de la molécule d'azote vont déclencher une chaîne de création des divers oxydes d'azotes. Parmi ces oxydes, on peut citer le NO qui peut être considéré comme un radical stable. Le **Tableau I.4** présente les mécanismes de formation du monoxyde d'azote qui sont variés.

**Tableau I.4.** Les mécanismes de formation du monoxyde d'azote

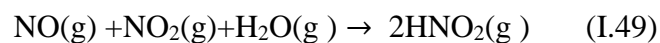
Les réactions	N°
$\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}$	(I.38)
$\text{N} + \text{O} + \text{M} \rightarrow 2\text{NO} + \text{M}$ Avec $\text{M} = \text{O}_2$ ou $\text{N}_2$	(I.39)
$\text{N} + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	(I.40)
$\text{N} + \text{HO}^\circ \rightarrow \text{NO} + \text{H}$	(I.41)

Le NO formé, peut se recombinaer ou réagir avec certaines espèces oxygénées pour former d'autres espèces azotées dérivées tels que : le NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub> etc. Les équations présentées sont les synthèses des réactions communes à tous les modèles élaborés pour décrire la cinétique de décomposition de l'azote. Ces équations sont figurant dans le **Tableau I.5**.

**Tableau I.5.** Équations de réaction pour la cinétique de la décomposition de l'azote et la formation d'espèces azotées dérivées

Les réactions	N°
$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$	(I.42)
$\text{NO} + \text{O}^\circ \rightarrow \text{NO}_2$	(I.43)
$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	(I.44)
$\text{NO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HO}^\circ$	(I.45)
$\text{NO}_2 + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + \text{M}$	(I.46)
$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	(I.47)
$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{M}$ Avec M = O <sub>2</sub> ou N <sub>2</sub>	(I.48)

La présence de la vapeur d'eau dans la zone de décharge, peut également favoriser la formation du HNO<sub>2</sub> dans la phase gazeuse suivant la réaction :



## Références bibliographiques

- [1] I. Langmuir, “Electric discharges in gases at low pressures,” *J. Franklin Inst.*, vol. 214, no. 3, pp. 275–298, 1932.
- [2] B. Held, *Physique des plasmas froids*, no. 180. Elsevier Masson, 1994.
- [3] E. Hnatiuc, *Procédés électriques de mesure et de traitement des polluants*. Editions Tec & Doc, 2002.
- [4] J.-M. Rax, *Physique des plasmas: Cours et applications*. Dunod, 2005.
- [5] I.-S. Djakaou, “Elimination de solutés organiques polluants d’effluents liquides par plasma non thermique: comparaison des processus mis en jeu à l’interface liquide-plasma dans les procédés Glidarc et DBD,” 2012, *Université Pierre et Marie Curie-Paris VI*.
- [6] S. Hammami, “Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d’oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels,” 2008, *Université de Marne la Vallée*.
- [7] D. Vione, V. Maurino, C. Minero, and E. Pelizzetti, “Phenol photonitration upon UV irradiation of nitrite in aqueous solution II: effects of pH and TiO<sub>2</sub>,” *Chemosphere*, vol. 45, no. 6–7, pp. 903–910, 2001.
- [8] F. J. Depenyou, “Étude du plasma d’arc électrique glissant à pression atmosphérique dans l’air humide: Application à l’amélioration des propriétés anticorrosives d’un acier doux,” 2007, *Rouen*.
- [9] A. Doubla, “Étude des propriétés acido-basiques et radicalaires en phase plasma: application à la réactivité chimique du monoxyde de carbone activé par un plasma froid type décharge couronne à la pression atmosphérique,” 1989, *Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, France*.
- [10] J. Larbre, “Décontamination de surface par un procédé plasma froid à pression atmosphérique,” 2006, *Paris 11*.
- [11] A. Schutze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn, and R. F. Hicks, “The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources,” *IEEE Trans. plasma Sci.*, vol. 26, no. 6, pp. 1685–1694, 1998.
- [12] A. A. Fridman *et al.*, “Modèle physique de l’arc glissant,” *J. Phys. III*, vol. 4, no. 8, pp. 1449–1465, 1994.

- [13] A. Czernichowski, "Gliding arc: applications to engineering and environment control," *Pure Appl. Chem.*, vol. 66, no. 6, pp. 1301–1310, 1994.
- [14] R. Peyrous, "Simulation de l'évolution temporelle de diverses espèces gazeuses créées par l'impact d'une impulsion électronique dans de l'oxygène ou de l'air, sec ou humide," 1986, *Pau*.
- [15] M. R. Ghezzar, F. Abdelmalek, M. Belhadj, N. Benderdouche, and A. Addou, "Enhancement of the bleaching and degradation of textile wastewaters by Gliding arc discharge plasma in the presence of TiO<sub>2</sub> catalyst," *J. Hazard. Mater.*, vol. 164, no. 2–3, pp. 1266–1274, 2009.
- [16] J.-L. Brisset *et al.*, "Chemical reactivity of discharges and temporal post-discharges in plasma treatment of aqueous media: examples of gliding discharge treated solutions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 16, pp. 5761–5781, 2008.
- [17] B. Eliasson and U. Kogelschatz, "Modeling and applications of silent discharge plasmas," *IEEE Trans. plasma Sci.*, vol. 19, no. 2, pp. 309–323, 1991.
- [18] H. H. Kim, G. Prieto, K. Takashima, S. Katsura, and A. Mizuno, "Performance evaluation of discharge plasma process for gaseous pollutant removal," *J. Electrostat.*, vol. 55, no. 1, pp. 25–41, 2002.
- [19] E. Hnatiuc, "Procedes electriques de mesure et de traitement des polluant (Electrical Methods for Measurement and Treatment of Pollutants)," *Ed. TEC&DOC, Lavoisier Paris, Fr.*, 2002.
- [20] J.-L. Brisset, B. Benstaali, D. Moussa, J. Fanmoe, and E. Njoyim-Tamungang, "Acidity control of plasma-chemical oxidation: applications to dye removal, urban waste abatement and microbial inactivation," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 20, no. 3, p. 34021, 2011.
- [21] X. Tu, L. Yu, J. H. Yan, K. F. Cen, and B. G. Chéron, "Dynamic and spectroscopic characteristics of atmospheric gliding arc in gas-liquid two-phase flow," *Phys. Plasmas*, vol. 16, no. 11, 2009.
- [22] A. Doubla, "Propriétés oxydo-réductrices des plasmas non thermiques d'air humide: application à la dépollution des eaux et à la corrosion métallique," *Diplôme d'Habilitation à Dir. les Rech. Univ. Rouen*, 2002.
- [23] C. M. Du, Y. W. Sun, and X. F. Zhuang, "The effects of gas composition on active species

- and byproducts formation in gas–water gliding arc discharge,” *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 28, pp. 523–533, 2008.
- [24] M. A. Malik, “Water purification by plasmas: which reactors are most energy efficient?,” *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 30, pp. 21–31, 2010.
- [25] J. Feng *et al.*, “Degradation of diuron in aqueous solution by dielectric barrier discharge,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 154, no. 1–3, pp. 1081–1089, 2008.
- [26] I. A. Soloshenko *et al.*, “The component content of active particles in a plasma-chemical reactor based on volume barrier discharge,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 16, no. 1, p. 56, 2006.
- [27] M. A. Malik, A. Ghaffar, and S. A. Malik, “Water purification by electrical discharges,” *Plasma sources Sci. Technol.*, vol. 10, no. 1, p. 82, 2001.
- [28] A. Fridman, *Plasma chemistry*. Cambridge university press, 2008.
- [29] J. Hoigné, “Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes,” *Qual. Treat. Drink. water II*, pp. 83–141, 1998.
- [30] J. G. Patil and T. Vijayan, “Modeling and characterization of field-enhanced corona discharge in ozone-generator diode,” in *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, 2010, p. 12141.
- [31] A. J. Sweeney and Y. A. Liu, “Use of simulation to optimize NO<sub>x</sub> abatement by absorption and selective catalytic reduction,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, no. 12, pp. 2618–2627, 2001.
- [32] R. Atkinson *et al.*, “Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I-gas phase reactions of O<sub>x</sub>, HO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> species,” *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 4, no. 6, pp. 1461–1738, 2004.

# **Chapitre II :**

## **Matériel et méthodes**

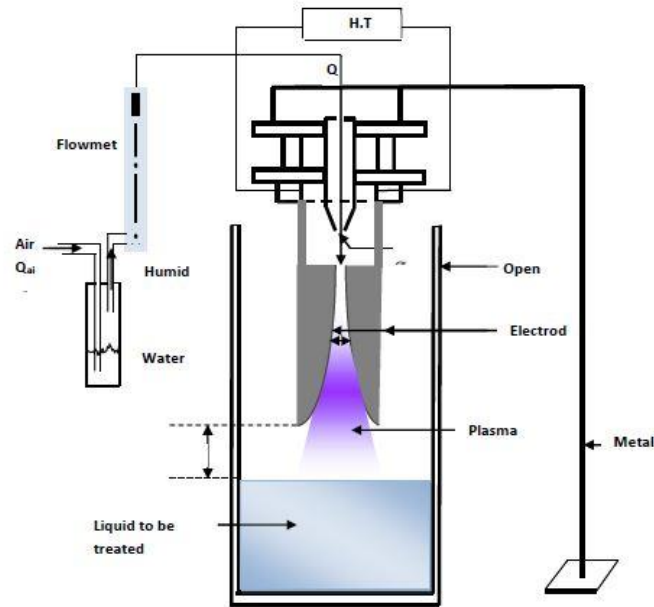
### **II.1 Introduction**

Dans notre laboratoire à STEVA, différents types de glidarc sont utilisés pour la décontamination des liquides. Dans cette partie, nous donnons un bref aperçu des configurations qui ont été développées au cours des vingt dernières années, et nous présentons ainsi les méthodes analytiques et les conditions de fonctionnement qui seront appliquées dans notre recherche actuelle.

### **II.2 Dispositifs expérimentaux**

#### **II.2.1 GAD I (réacteur ouvert)**

Dans ces types de réacteurs Glidarc, le plasma contacte directement l'échantillon dans un milieu ouvert, ce qui fonctionne bien pour les solides et les liquides. Le réacteur est placé dans une cellule en pyrex avec deux parois pour améliorer la circulation de l'air et le refroidissement du liquide. Cependant, il y a des problèmes d'évaporation du liquide et de dispersion des particules de plasma dans l'air. La capacité de traitement demeure restreinte à environ 125 ml[1].

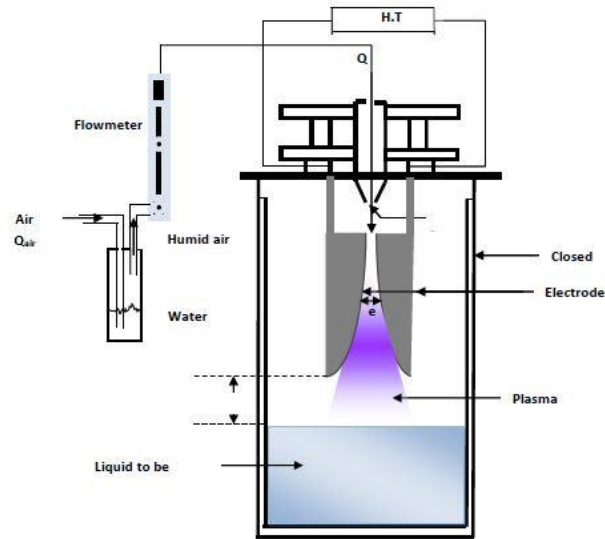


**Figure II.1.** Schéma du Glidarc I-Cellule ouverte [2]

## II.2.2 Glidarc II (cellule fermée)

Dans la configuration optimisée (**Figure II.2**), le réacteur a été équipé d'un couvercle en verre afin de capturer les espèces de plasma libérées lors du traitement des liquides, ce qui a conduit à une amélioration de l'efficacité du processus de dégradation des polluants organiques persistants présents dans la phase aqueuse et les effluents industriels. Néanmoins, diverses contraintes techniques restreignent actuellement la mise en œuvre de ce système à l'échelle pilote ou industrielle[3].

Le glidarc en question est un réacteur cylindrique fermé, de dimensions 20 cm de long, 10 cm de large et 10 cm de diamètre, conçu pour traiter une solution liquide d'une capacité de 180 ml, tout en maintenant une température contrôlée. Il est pourvu d'un dispositif d'agitation magnétique qui emploie une balance de bateau. Les caractéristiques du plasma, qui ont été ajustées de manière optimale lors de recherches précédentes[4], [5], ont été conservées constantes dans le cadre de cette étude, notamment le diamètre de la buse du gaz plasmagène ( $\varnothing = 1 \text{ mm}$ ), l'espacement entre les électrodes ( $e = 3 \text{ mm}$ ), le débit de gaz ( $Q = 800 \text{ l/h}$ ), la distance entre l'électrode et la membrane ( $d = 3 \text{ cm}$ ), ainsi que le type de gaz plasmagène[6].



**Figure II.2.** Schéma du Glidarc (II) [2]

### II.2.3 Glidarc III (GAD-Film tombant)

Une version améliorée du dispositif Glidarc, nommée Glidarc III (**Figure II.3**), a été conçue par Ghezzar et ses collaborateurs en 2013[1], dans le dessein de traiter des liquides sous forme membranaire dans un dispositif à écoulement continu ou annulaire. Dans cette version, la cellule de verre classique a été substituée par une plaque en acier inoxydable sur laquelle des canaux rectilignes ont été façonnés. Cette plaque incarne le noyau de l'équipement, c'est-à-dire le cœur du réacteur, et il est possible d'ajuster son angle d'inclinaison dans une plage allant de 0 à 90 degrés. La réaction d'absorption se produit entre le plasma gazeux ionisé et le film liquide en circulation le long de ces canaux. Le fluide traité est extrait du réservoir à l'aide d'une pompe péristaltique.

Des ajustements ont été apportés à plusieurs paramètres clés de Glidarc III par rapport à sa configuration de base, notamment la largeur des canaux, la vitesse de rotation de la pompe et l'angle d'inclinaison des plaques, ce qui a pour effet d'accroître l'efficacité opérationnelle et de consolider la maîtrise des performances.

Le glidarc de troisième génération est sommairement constitué d'électrodes, d'un générateur, d'un compresseur, d'un barboteur, d'un débitmètre, d'une enceinte, d'une plaque inox, et d'une pompe péristaltique.

### **II.2.3.1 Générateur haute tension**

Un générateur est un dispositif qui convertit un certain type d'énergie en énergie électrique. Dans cette étude, un générateur de 9000 volts a été utilisé et son courant de sortie était de 100 mA [7].

### **II.2.3.2 Compresseur et débitmètre**

Un compresseur est ce qui comprime (presse, opprime, réduit à un plus faible volume. Le terme se réfère à toute machine conçue pour déplacer des liquides compressibles tels que les gaz en augmentant leur pression. Ainsi, en plus de déplacer les liquides, un compresseur produit des modifications de densité et de température sur le fluide compressible. L'utilisation des compresseurs est étendue en différentes applications : climatisation, réfrigération, réacteurs, certains systèmes de production d'énergie. Le débitmètre surveille la quantité d'air et de carburant liquide injectée dans un moteur [7].

### **II.2.3.3 Barboteur**

C'est le vase où l'on fait barboter un gaz. La vapeur est lancée par un même tube dans un ajutage en verre qui est relié avec la douille du barboteur par un long boyau de caoutchouc [7]

### **II.2.3.4 Plaque d'écoulement ( $\Delta$ , $\alpha$ )**

La circulation de film liquide est réalisée sur une plaque fabriquée d'acier inoxydable, de  $L=90$  mm,  $l=90$  mm, et  $p = 5$  mm. C'est la zone même où le plasma-film interaction a lieu. La plaque a trois canaux de longueurs identiques  $L= 300$  mm et de profondeurs égales  $\Delta = 1$  mm mais de largeurs différentes soient  $\Delta = 1, 2$  et  $3$  mm. Le canal assure un écoulement homogène et régulier du film liquide et l'oriente. Cette plaque peut être inclinée avec différents angles  $\alpha$  tel que  $0^\circ < \alpha < 90^\circ$ .

### **II.2.3.5 Pompe péristaltique ( $\omega$ )**

La pompe péristaltique est un type de pompe volumétrique utilisée pour transférer différents types de fluides. Le fluide est contenu dans un tuyau ou un tube flexible, installé à l'intérieur du corps de la pompe. Le principe de fonctionnement, connu sous le nom de péristaltisme, repose sur la compression et la décompression alternées du tuyau ou du tube, ce qui permet l'aspiration du fluide et la propulsion du produit à travers la pompe. Ce mécanisme fait de la pompe péristaltique une pompe doseuse, offrant un débit mesuré avec une grande précision, garantissant ainsi une quantité constante de liquide délivrée à chaque cycle [7].

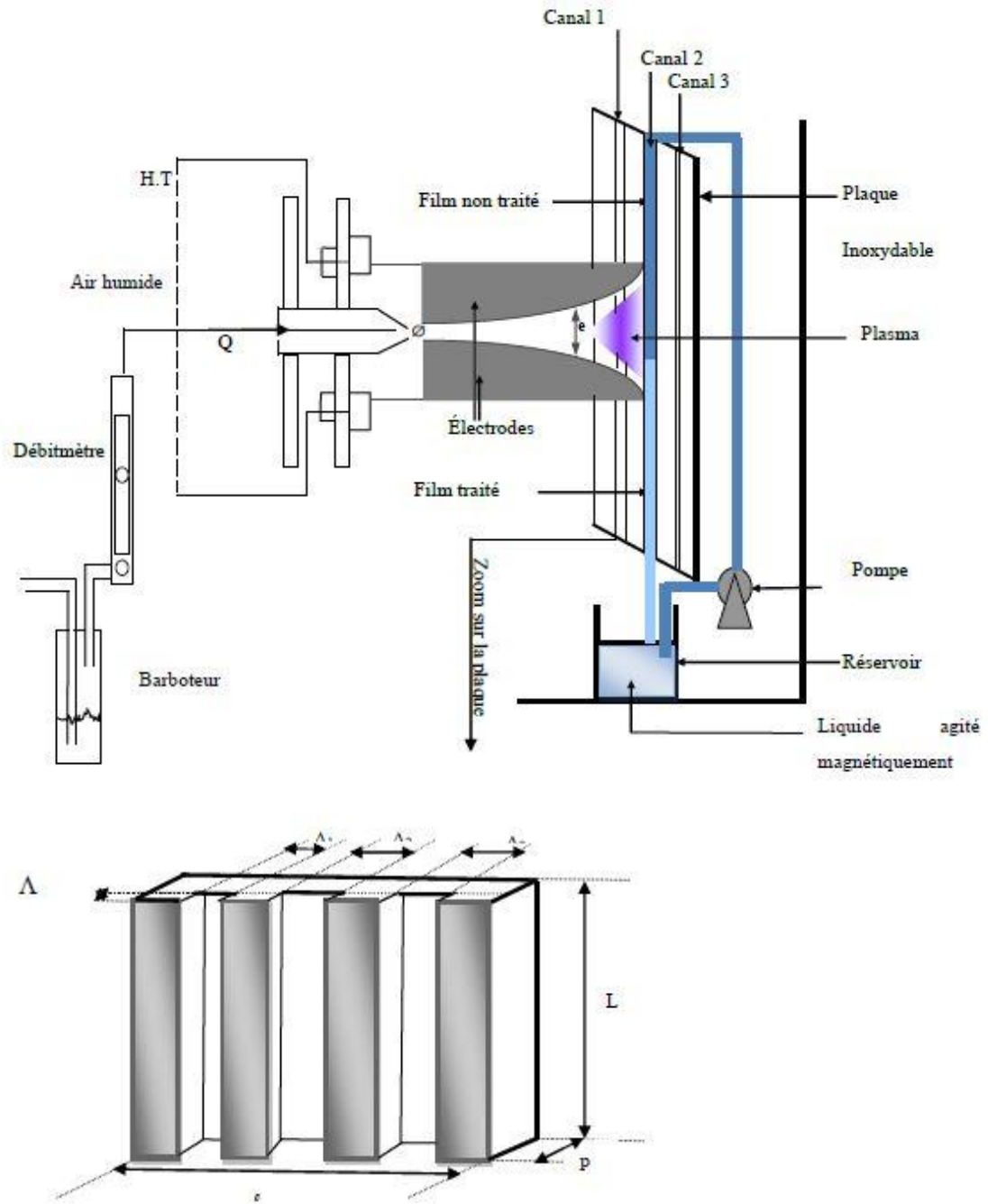
### **II.2.3.6 Réservoir (V)**

Le liquide à traiter est emmagasiné dans un réservoir de capacités volumiques variables, voire illimitées [7].

### **II.2.3.7 Électrodes**

Les électrodes utilisées sont en aluminium d'une pureté d'environ 98%, avec une conductivité électrique d'environ  $38,2 \times 10^6$  mS/cm. Ce métal peut être obtenu par récupération des déchets d'aluminium, ce qui permet de réduire les coûts dans un processus de dépollution. Les deux plaques d'aluminium, parallèles et rectangulaires, ont été préalablement traitées avec du papier abrasif pour uniformiser leur surface et éliminer les impuretés ainsi que les dépôts pouvant les contaminer. Après chaque cycle de traitement, les électrodes sont extraites du réacteur pour être examinées et nettoyées, car des résidus issus de la décomposition des polluants peuvent s'accumuler sur leur surface [8].

Dans le cas d'une décharge directe, une forte concentration d'entités à courte durée de vie telles que des électrons, des radicaux réactifs et des photons UV, puisque le panache de plasma est trop proche de l'interface liquide, fournit une réaction chimique puissante et peut agir comme un processus photocatalytique connu sous le nom de catalyse par plasma.



**Figure II.3.** Schéma du Glidarc (III) (GAD-Film tombant) [9]

## II.2.4 Glidarc-ST (Spray tower)

Le GAD-ST se présente tel un être électrique expérimental, arborant trois chambres principales, tel que dépeint dans la **Figure II.4**. Dans ce système, la solution à traiter peut être utilisée en circuit ouvert ou fermé. Lorsque vous démarrez le système, vous trouverez un réservoir de récupération d'environ 2,5 litres, déjà partiellement rempli, inclus avec l'appareil. L'équipement est également pourvu d'un réservoir à vide de contenance équivalente, destiné à aspirer l'eau de rinçage des parois internes de la tour une fois l'utilisation terminée, et pouvant également faire office de réserve. Les deux réservoirs sont dotés de robinets permettant de prélever la phase liquide en vue d'une analyse approfondie[9].

La pompe péristaltique, installée en haut de la colonne, génère une pression suffisante pour assurer une pulvérisation uniforme et régule le débit d'eau vers le haut de la colonne. Ce débit est mesuré à l'aide d'un diagramme de pompe spécial. Dans notre configuration, le débit a été fixé à 175 ml/min. Il est essentiel de maintenir un niveau constant d'eau dans le réservoir pour stabiliser le système et détecter d'éventuelles fuites. Au fur et à mesure que la solution pénètre dans les tuyaux, elle est pulvérisée de manière homogène en haut de la colonne à l'aide du système homologué[9].

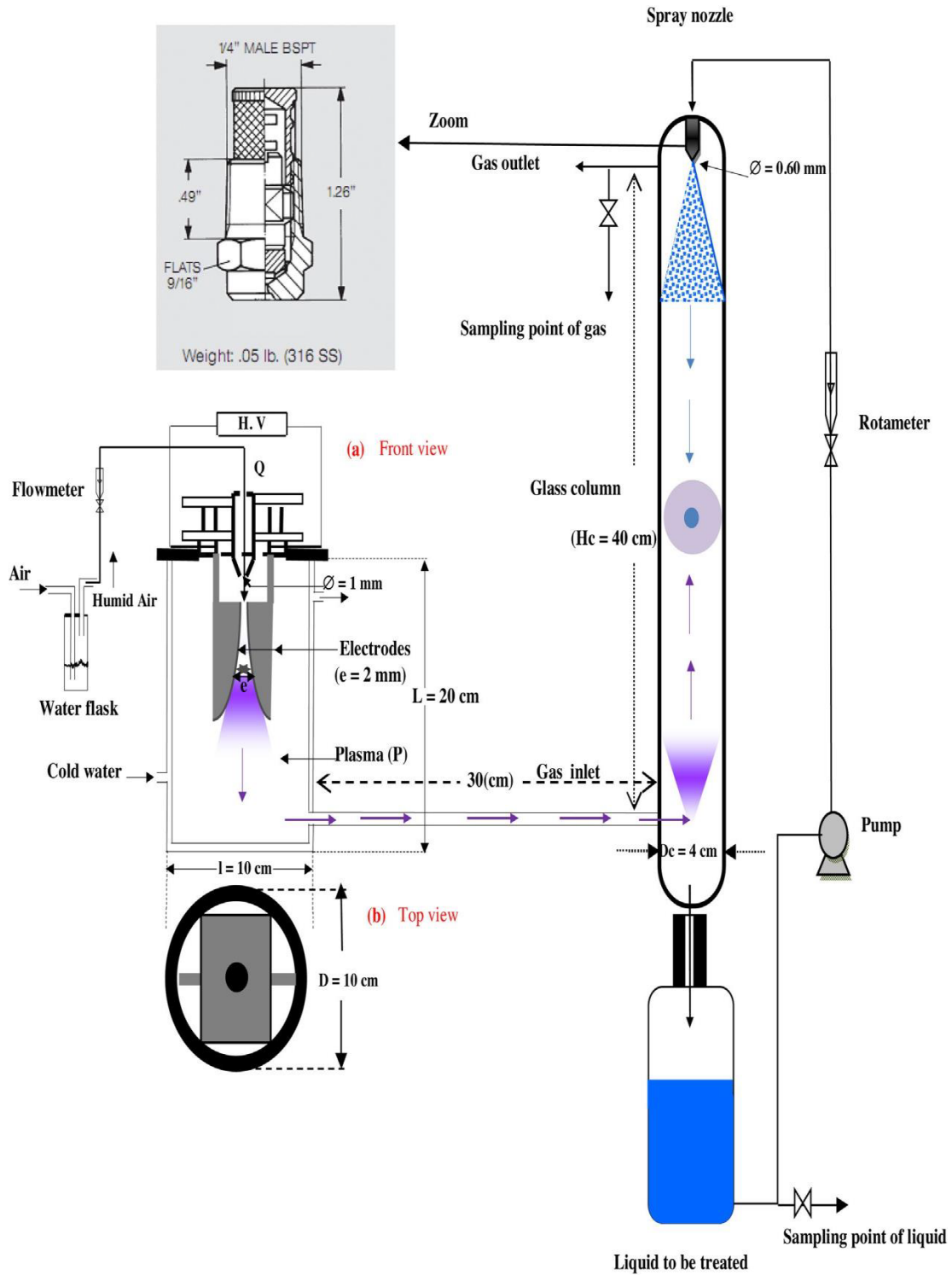


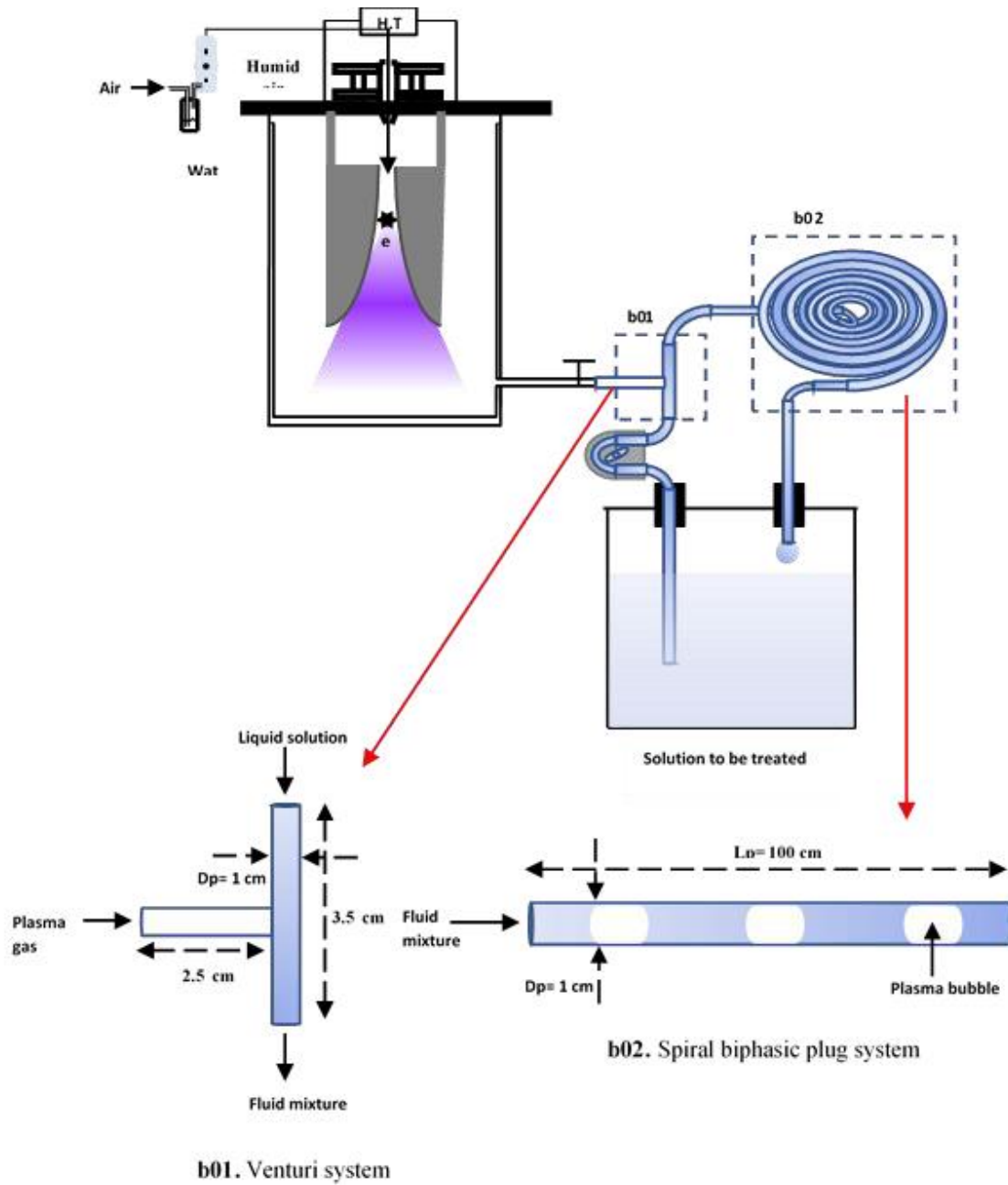
Figure II.4. Schéma du GAD Spray Tower[9]

### II.2.5 GAD-V

Le système GAD-VNT fonctionne selon le même principe de base utilisé pour la génération de plasma dans le système GAD-ST, mais introduit un mécanisme différent pour l'interaction gaz-liquide dans cette configuration. La **Figure II.5** montre une vue d'ensemble de l'assemblage que nous avons conçu et installé dans notre laboratoire STEVA. Dans ce système, le gaz plasmatisé provenant de la décharge à arc glissant est dirigé vers un système venturi, où il est mélangé à la solution liquide traitée. Les phases gazeuse et liquide s'écoulent en mode co-courant à travers un tube en spirale de 100 cm de long, conçu pour maximiser le temps de séjour du liquide et optimiser les transferts de masse entre les phases plasma et liquide[10].

Ce temps de séjour prolongé permet une interaction plus efficace entre les espèces réactives générées dans le plasma et les composants liquides, ce qui améliore l'efficacité globale du processus. Les débits pertinents pour les phases liquide et plasma sont de  $9,6 \times 10^{-3}$  m<sup>3</sup>/h pour le liquide (QL) et de 0,9 m<sup>3</sup>/h pour le gaz (QG), ce qui garantit un régime d'écoulement stable pendant le processus de mélange. Après le traitement, la phase gazeuse (air) est rejetée dans l'atmosphère, tandis que la phase liquide est recyclée dans le réservoir de l'agitateur pour un traitement ultérieur ou des étapes ultérieures. Cette configuration est conçue pour optimiser les performances de transfert de masse, en tirant parti de la capacité du système Venturi à réaliser un mélange efficace et à favoriser la dissolution des espèces réactives induites par le plasma dans le liquide. La configuration hélicoïdale maximise la surface de contact entre les étapes, ce qui augmente le temps de réaction et l'efficacité du traitement[10].

L'installation pilote se compose de trois éléments principaux, comme le montre la **Figure II.5** le réacteur Glidarc-VNT qui génère le gaz plasmagène, le système de tubes venturi où a lieu l'absorption, et un réservoir contenant la solution à traiter[10].



**Figure II.5.** Installation du pilote Glidarc V- (GAD.Venturi)[10]

## II.3 Méthodologie analytique

Les principales techniques analytique mises en œuvre au cours de l'étude sont :

- La spectroscopie UV/Visible pour suivi de la décoloration ;
- L'analyse colorimétrique pour évaluer la concentration des nitrites et des nitrates ;
- La méthode électrochimique pour la détermination du pH et de la conductivité ;

### II.3.1 Mesure de pH

Le processus de traitement de la cible à l'aide d'un plasma d'air humide conduit à la création et à la dispersion d'espèces acidifiées, ce qui provoque des modifications chimiques significatives dans l'échantillon. Ainsi, des mesures du pH sont systématiquement réalisées avant et après chaque traitement au plasma pour surveiller les variations de l'environnement chimique de la cible et évaluer l'impact du plasma sur les caractéristiques de l'échantillon.

### II.3.2 La spectrophotométrie UV/Visible

La spectroscopie optique mesure la quantité de lumière absorbée par une solution, l'absorption étant proportionnelle à la concentration de la substance dans les limites de la loi de Beer-Lambert. Selon cette loi, l'intensité de l'absorption de la lumière (A) est directement proportionnelle à la concentration de la substance (C), à la longueur du trajet de la lumière à travers la solution (L) et au coefficient d'absorption ( $\epsilon$ ). L'équation mathématique exprime cette relation comme suit :

$$A = \log(I_0 / I) = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{II-1})$$

Où :

A : Absorbance;

$\epsilon$  : Coefficient d'extinction molaire.

C : Concentration de l'échantillon.

l : Epaisseur de la cuve.

I : intensité incidente.

$I_0$  : intensité transmise.

Les échantillons ont été analysés à l'aide du spectrophotomètre UV/VIS OPTIZEN 2021, équipé d'une lampe au deutérium pour mesurer le spectre dans la gamme 190-350 nm et d'une lampe halogène pour mesurer le spectre dans la gamme 350-1100 nm. L'instrument comprend un photodétecteur (PMT), où un détecteur dédié est utilisé pour le faisceau de l'échantillon et un autre pour le faisceau de référence, ainsi qu'une cellule de quartz de 1 mm d'épaisseur. Les spectres capturés sont analysés par le logiciel OPTIZEN VIEW.

La spectroscopie UV/Visible est utilisée pour surveiller les changements de couleur des solutions dus à l'absorption de la lumière, car cette absorption change dynamiquement au cours du processus de traitement, ce qui permet de comprendre précisément les réactions chimiques ou physiques dans les échantillons étudiés.

### **II.3.3 Analyse par HPLC**

La chromatographie liquide à haute performance (HPLC) est une méthode sophistiquée employée pour la caractérisation qualitative et quantitative des substances capables d'absorber la lumière dans le spectre UV-visible. La séparation des composés dans cette méthode repose sur leur interaction avec les phases stationnaire et mobile, laquelle est influencée par la polarité des composés par rapport à celle des phases.

Afin d'analyser les contaminants, deux phases mobiles distinctes ont été employées, le solvant étant constitué d'un mélange composé de 40 % d'acétonitrile et de 60 % d'eau. Ce mélange permet d'améliorer le processus de séparation en influençant l'interaction entre les composés et la phase de séparation, assurant ainsi des résultats précis et fiables.

### **II.3.4 Dosage des nitrites – méthode de ZAMBELLI [11]**

L'acide sulfanilique en milieu chlorhydrique, en présence d'ion ammonium et de phénol (réactif de ZAMBELLI), forme avec les ions nitrites un complexe coloré jaune dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en nitrites.

#### **Mode opératoire**

Le complexe coloré en jaune absorbe à la longueur d'onde 435 nm, alors l'intensité qui est proportionnelle à la concentration des nitrites peut être évaluée par une méthode spectrophotométrique. Nous réalisons alors une gamme étalon à partir d'une solution étalon de Nitrite à 0,0023 g L<sup>-1</sup>.

### Réactifs

- Ammoniaque pur.
- Réactifs de ZAMBELLI :
- Acide chlorhydrique (d = 1.19) 260 mL ;
- Acide sulfanilique 5 g ;
- Phénol cristallisé 7.5 g ;
- Chlorure d'ammonium 135 g ;
- Eau distillée 625 mL.

Introduire dans une fiole de 1 litre l'acide HCl, rajouter de l'eau distillée puis y dissoudre l'acide sulfanilique et le phénol en chauffant légèrement dans un bain marie. Après la dissolution complète, ajouter le chlorure d'ammonium et agiter jusqu'à la dissolution. Après refroidissement, compléter avec l'eau distillée.

- Solution mère étalon de  $\text{NO}_2^-$  à 0,23 g L<sup>-1</sup>.
- Nitrites de sodium 0.345 g L<sup>-1</sup>.
- Eau distillée 1000 mL
- Solution fille 0.0023 g L<sup>-1</sup>.

Dans 6 fioles introduire les différentes solutions filles étalons.

**Tableau II.1.** Différentes solutions filles étalons des ions nitrites

N°	Témoin	1	2	3	4	5
<b>Solution fille étalon (ml)</b>	0	1	5	10	15	20
<b>Eau distillé (ml)</b>	50	49	45	40	35	30
<b>Réactif Zambelli</b>	2	2	2	2	2	2
<b>10 min</b>						
<b>Ammoniaque pure (ml)</b>	2	2	2	2	2	

### Mode opératoire

Prélever 50 mL d'échantillon à analyser, ajouter 2 mL de réactif de Zambelli puis laisser reposer 10 min ensuite introduire 2 mL d'ammoniaque pur. La courbe d'étalonnage obtenue est présentée par la **Figure II.6**.

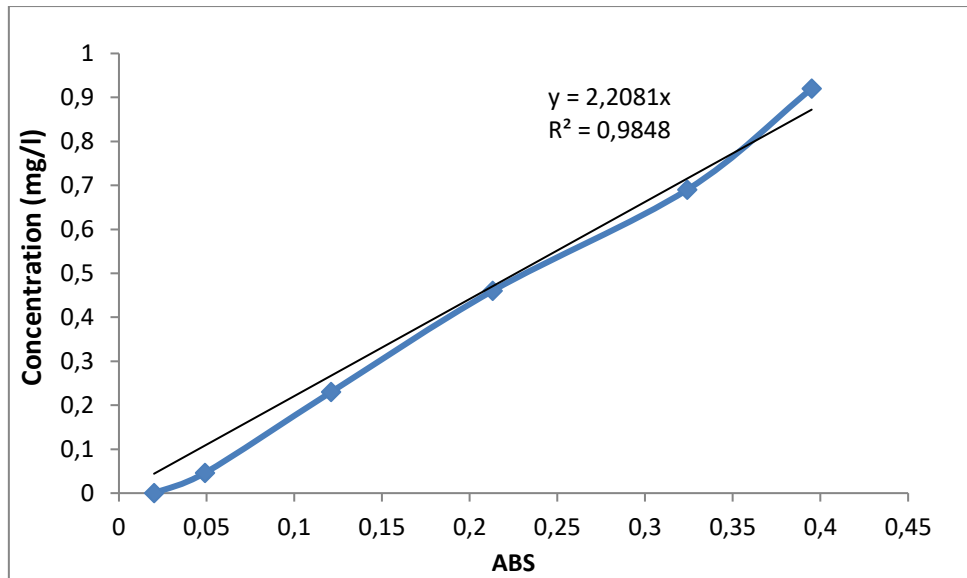


Figure II.6. Courbe d'étalonnage des ions Nitrites

### II.3.5 Dosage des nitrates- Méthode de salicylate de sodium [11]

En présence du salicylate de sodium, les nitrates réagissent et donnent du paranitrosalicylate de sodium susceptible d'un dosage colorimétrique.

#### Réactifs

- Solution de salicylate à 0.5% à renouveler chaque 24 heures ;
- Acide sulfurique (d=1.84) ;
- Solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate de sodium et potassium ;
- Hydroxyde de sodium 400 g ;
- Tartrate de sodium et potassium 60 g ;
- Eau distillée 1000 mL ;
- Faire dissoudre les sels et laisser refroidir
- Solution mère étalon à 0.1 g L<sup>-1</sup> ;
- Nitrate de potassium 0.722 g ;
- Eau distillée 1000 q.s ;
- Solution fille étalon à 0.005 g L<sup>-1</sup>.

Dans 5 fioles, introduire les différentes solutions filles étalons.

**Tableau II.2.** Différentes solutions filles étalons des ions nitrates

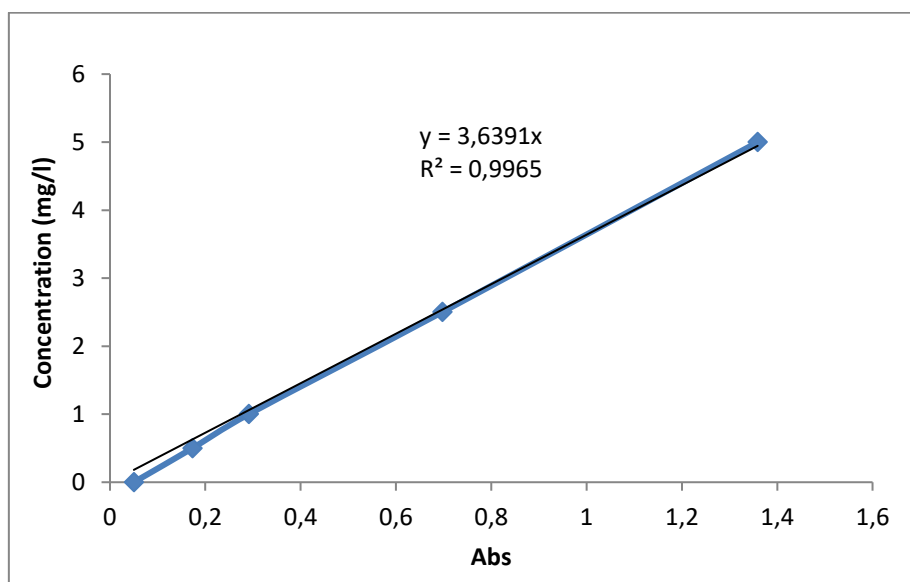
N°	Témoin	1	2	3	4
Solution fille étalon(ml)	0	1	2	5	10
Eau distillée	10	9	8	5	0
Salicylates de Sodium	1	1	1	1	1

Évaporer à sec dans un bain marie porter à 75-80 °C, humidifier la matière sèche avec 2 mL d'acide sulfurique, laisser reposer pendant 10 min, puis ajouter 15 mL de l'eau distillée et 15 mL de la solution hydroxyde de sodium et de tartrate de sodium et potassium qui développe une coloration jaune. Effectuer la lecture à 415 nm.

### Mode opératoire

Introduire 10 mL de l'échantillon à analyser, ajouter 1 mL de salicylate de sodium, puis poursuivre le même dosage que celui de la courbe d'étalonnage. Préparer un témoin avec 10 mL d'eau distillée. Pour une prise de 10 mL, la courbe d'étalonnage donne directement la teneur en azote nitrique exprimée en ( $\text{mg L}^{-1}$ ), pour obtenir la concentration des nitrates, multipliés par 4.43.

La courbe d'étalonnage obtenue est montrée sur la **Figure II.7.**

**Figure II.7.** Courbe d'étalonnage des ions Nitrates

## Références bibliographiques

- [1] M. R. Ghezzar, N. Saïm, S. Belhachemi, F. Abdelmalek, and A. Addou, “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,” *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 72, pp. 42–50, 2013.
- [2] J. Van Durme, J. Dewulf, W. Sysmans, C. Leys, and H. Van Langenhove, “Abatement and degradation pathways of toluene in indoor air by positive corona discharge,” *Chemosphere*, vol. 68, no. 10, pp. 1821–1829, 2007.
- [3] U. Abdelhamid and I. B. N. Badis, “Optimisation des paramètres plasmagènes pour le traitement des effluents liquides,” 2014.
- [4] F. Abdelmalek, S. Gharbi, B. Benstaali, A. Addou, and J. L. Brisset, “Plasmachemical degradation of azo dyes by humid air plasma: Yellow Supranol 4 GL, Scarlet Red Nylosan F3 GL and industrial waste,” *Water Res.*, vol. 38, no. 9, pp. 2339–2347, 2004.
- [5] M. R. Ghezzar, M. Belhadj, F. Abdelmalek, A. Rais, and A. Addou, “Non-thermal plasma degradation of wastewater in presence of titanium oxide by gliding arc discharge,” *Int. J. Environ. Waste Manag.*, vol. 2, no. 4–5, pp. 458–470, 2008.
- [6] N. Haddou, M. R. Ghezzar, F. Abdelmalek, S. Ognier, M. Martel, and A. Addou, “Plasmacatalytic removal of lead acetate assisted by precipitation,” *Chemosphere*, vol. 107, pp. 304–310, 2014.
- [7] M. E. N. Chimie and M. Yazid, “A ma mère A mon père A mes frères et sœurs A ma famille A mes amis A tous ceux qui me sont chers,” 2010.
- [8] M. A. Djibrillah, “Éléments de conception d’un générateur électrique pour l’alimentation d’un dispositif à décharge à barrière diélectrique (DBD),” 2011, *Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT*.
- [9] D. D. E. Doctorat, “M r Mohammed Fouad FERHAT Conception et réalisation d ’ un réacteur plasmagène pour le traitement des films liquides,” 2017.
- [10] “in Process Engineering Control of oxidative processes in plasma reactors,” 2025.
- [11] J. Rodier, “Analyse de l’eau: eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer: Chimie, physicochimie, biologie, interprétation des résultats,” *Paris Dunod*, vol. 1383, 2005.

# Chapitre III :

## Analyse dimensionnelle et mécanisme

### III.1 Introduction

Afin de généraliser l'approche de la post-décharge sur toutes les configurations de réacteurs plasma-glidarc, une modification géométrique a été apporté au système GAD III à film tombant. L'objectif est de stabiliser le traitement des effluents liquides et proposer des mécanismes réactionnels plus appropriés à l'application industriel de par la reproductibilité des résultats, la gamme d'essai et compatibilité avec les logiciels de calcul d'ingénierie. Les substrats choisis pour cerner l'approche sont le phénol et l'acide vert 25 (AG25) qui sont respectivement moyennement et relativement très solubles dans l'eau.

La méthodologie adoptée inclut une phase de validation du modèle par variation des paramètres ajustables, afin de garantir une représentation fidèle des phénomènes observés expérimentalement.

### III.2 GAD-FF en mode indirect

Le système GAD-FF en mode indirect fonctionne selon le même principe fondamental de génération de plasma que le GAD III qui a la spécificité de fonctionner en mode continu. Pour distinguer entre les deux systèmes, nous avons modifié la distance source plasma-cible liquide afin d'étudier l'approche post-décharge électrique sur ce réacteur. Concrètement parlé, le gaz plasmagène atmosphérique produit par la décharge d'arc glissante est dirigé à travers un tube de 70 cm de long vers la plaque inoxydable. Les autres caractéristiques géométriques ou physiques restent les mêmes que pour le GAD-FF à décharge direct. La **Figure III.1** schématise le réacteur GAD-FF à décharge indirecte.

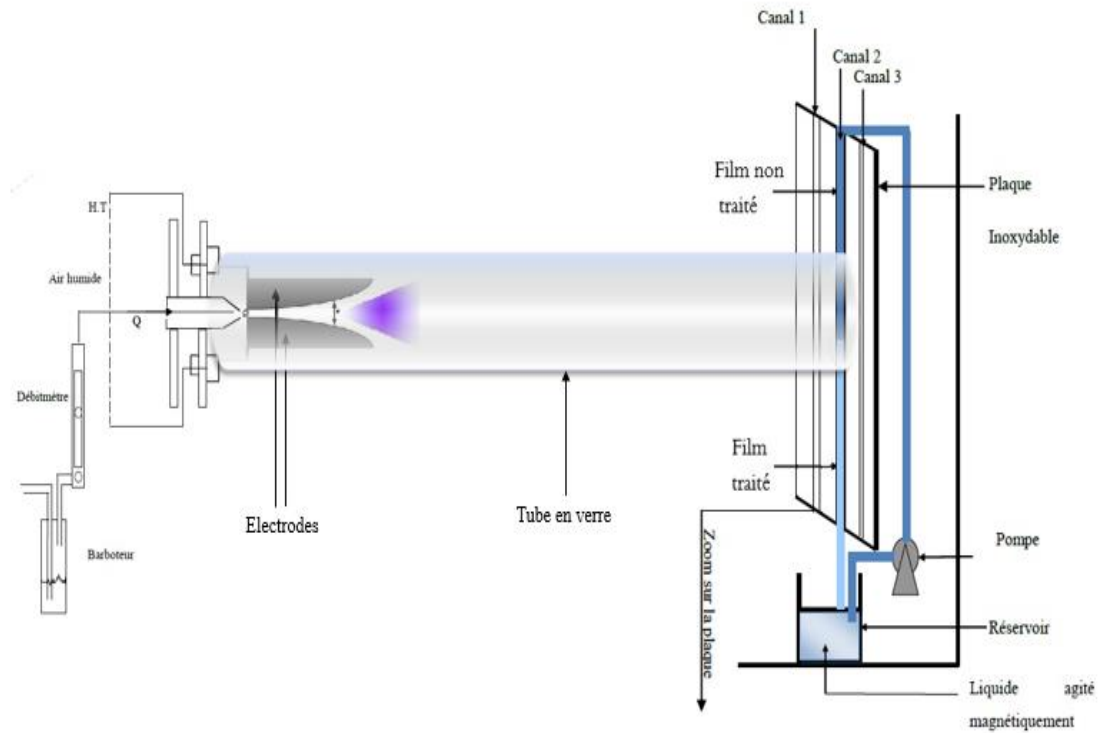


Figure III.1. Schéma du GAD-FF en mode indirect

### III.3 Modélisation

Le courant plasma contenant les espèces réactives étant dirigé frontalement au film liquide contenant le phénol, la zone de transfert - réaction ne couvre pas toute la longueur du film (Figure III.2).

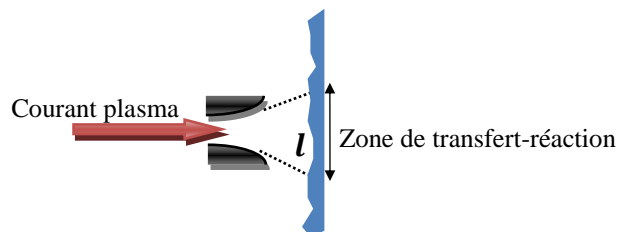
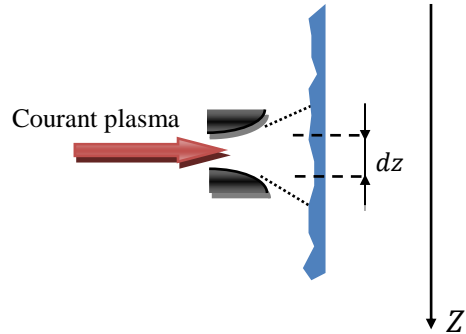


Figure III.2. Zone de transfert-réaction le long du film liquide

Dans cette zone de contact, les espèces réactives passent de la phase plasma vers la phase liquide et y réagissent avec le phénol. La réaction d'oxydation du phénol (réaction complexe) se déroule uniquement dans la phase liquide, si on néglige la quantité de phénol qui passe dans la phase plasma (stripping).

L'équation de la conservation du substrat écrite sur un élément de longueur  $dz$  à l'intérieur de la zone de contact (**Figure III.3**) donne :



**Figure III.3.** Bilan de matière sur un élément du film liquide

$$Q C(z) + [\sum_{i=1}^m r_i] dV = Q C(z + dz) + \frac{\partial C}{\partial t} dV \quad (\text{III.1})$$

$m$  : est le nombre de réactions phénol/espèces plasmagènes se déroulant dans le film.

$r_i$  : La vitesse de réaction de l'espèce réactive  $i$

L'obtention du catéchol peut nous permettre à dire que la réaction du substrat est due majoritairement à sa réaction avec le radical l'hydroxyle ( $HO\cdot$ ) et l'équation (III.1) s'écrit :

$$Q C(z) - k_{HO\cdot} C_{HO\cdot} C dV = Q C(z + dz) + \frac{\partial C}{\partial t} dV \quad (\text{III.2})$$

Avec l'hypothèse que le transfert de matière ne limite par la réaction ou qu'il est libre, on peut considérer que la réaction d'oxydation du substrat par l'hydroxyle radicalaire ( $HO\cdot$ ) dans ces conditions, est du pseudo-premier ordre ( $k_{HO\cdot} C_{HO\cdot} = k'$ ). L'équation (III.2) prend la forme :

$$Q \frac{\partial C}{\partial z} dz + \frac{\partial C}{\partial t} dV = -k' C dV \quad (\text{III.3})$$

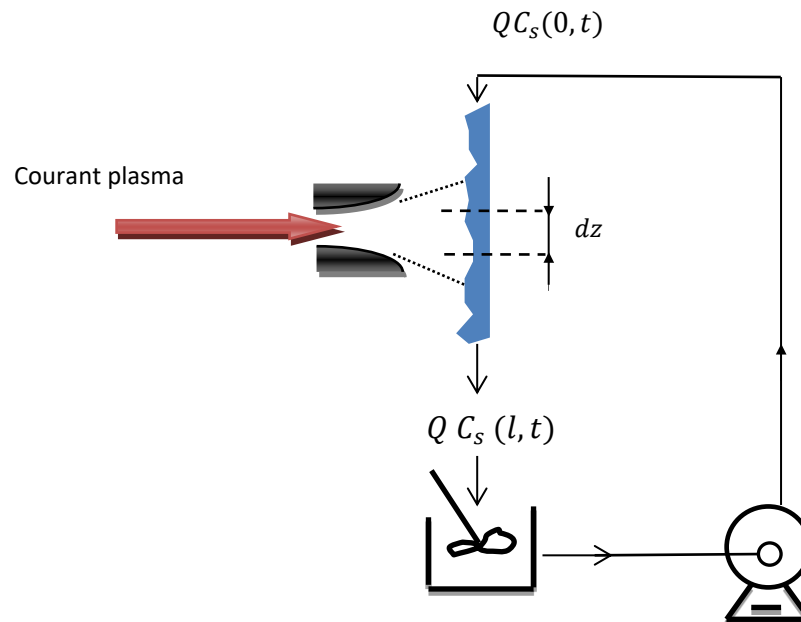
Ou encore :

$$\bar{u} \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} = -k' C \quad (\text{III.4})$$

En ajoutant les conditions initiales et aux limites, on obtient le modèle suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C(z,t)}{\partial t} + \bar{u} \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} = -k' C(z,t) \\ C(z,0) = C_0 \\ C(0,t) = C_s(t) \end{array} \right. \quad (\text{III.5})$$

$C_s(t)$  est la concentration en phénol dans le courant sortant de la cuve agitée et entrant dans le film liquide. Cette concentration instantanée est obtenue en écrivant l'équation de conservation du phénol, mais cette fois ci dans la cuve agitée (**Figure III.4**) :



**Figure III.4.** Bilan de matière dans la cuve agitée

$$QC(l,t) = QC_s(t) + \frac{dC_s(t)}{dt} V_s \quad (\text{III.6})$$

$C(l,t) = C(z = l, t)$  est la concentration en phénol dans le courant sortant du film liquide et retournant dans la cuve agitée.

En réduisant les variables comme suit :

$$\bar{C} = \frac{C(z,t)}{C_0}, \quad \bar{z} = \frac{z}{l}, \quad \bar{t} = \frac{t}{T} \quad (\text{III.7})$$

On obtient le modèle sous forme adimensionnelle :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \bar{C}(\bar{z}, \bar{t})}{\partial \bar{t}} + \frac{\partial \bar{C}(\bar{z}, \bar{t})}{\partial \bar{z}} = -R_c \bar{C}(\bar{z}, \bar{t}) \\ \bar{C}(\bar{z}, 0) = 1 \\ \bar{C}(0, \bar{t}) = \bar{C}_s(\bar{t}) \\ \bar{C}(1, \bar{t}) = \bar{C}_s(\bar{t}) + T_c \frac{\partial \bar{C}_s(\bar{t})}{\partial \bar{t}} \end{array} \right. \quad (\text{III.8})$$

Les deux groupements adimensionnels  $R_c$  et  $T_c$  sont les paramètres du modèle :

$R_c = \frac{k_{HO} \cdot C_{HO}}{\bar{u}/l}$  : compare le temps caractéristique de la réaction ( $k_{HO} \cdot C_{HO}$ ) à celui de la convection dans le film liquide ( $\frac{\bar{u}}{l}$ )

$T_c = \frac{\bar{u}/l}{Q/V_s}$  : compare le temps caractéristique de la convection dans le film liquide au temps de passage dans la cuve agitée ( $\frac{Q}{V_s} = \tau$ )

Dans le but d'analyser la compétition entre la réaction et la convection, on a 3 cas :

- Si  $R_c \ll 1$ : On a  $k_{OH} C_{OH} \ll T_c/\tau$ . Cela signifie que, la convection limite la réaction, on est en régime de la convection.
- Si  $R_c \approx 1$ : On a  $k_{OH} C_{OH} \approx T_c/\tau$ . Cela signifie que, la convection et la réaction sont sur le même ordre de grandeur, on est en régime intermédiaire.
- Si  $R_c \gg 1$ : On a  $k_{OH} C_{OH} \gg T_c/\tau$ . Cela signifie que, la convection ne limite pas la réaction, on est en régime chimique.

L'équation (III.8) est une équation aux dérivés partielle linéaire. La méthode des caractéristiques est utilisée pour résoudre analytiquement cette équation. Le résultat sera le suivant :

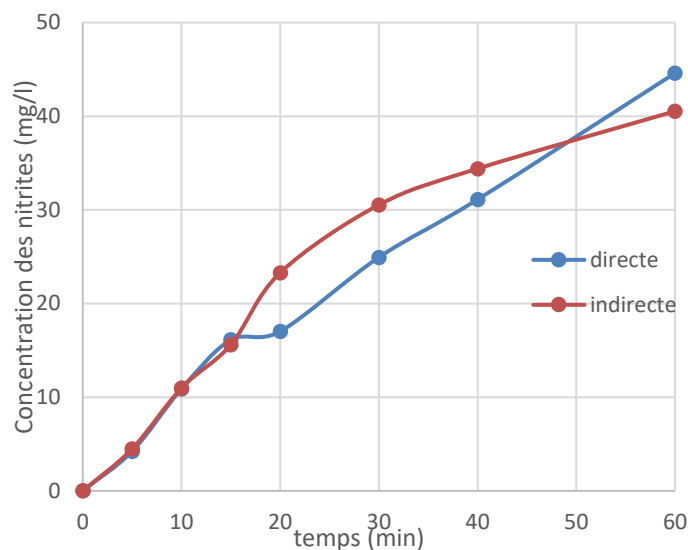
$$\bar{C}_s(\bar{t}) = \exp\left(\left(\frac{1}{T_c} \exp(-R_c + 1) - \frac{1}{T_c}\right)\bar{t}\right) \quad (\text{III.9})$$

## III.4 Résultats et discussions

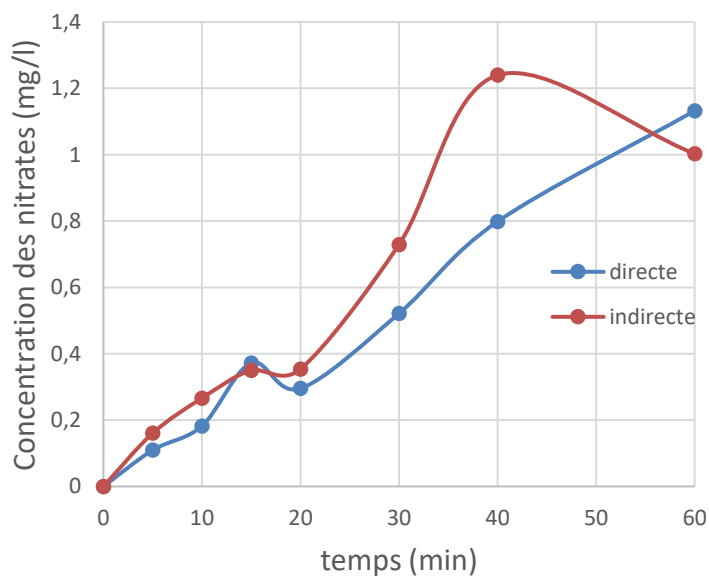
### III.4.1 Traitement de l'eau distillée

- **Quantification des nitrites et nitrates :**

Les graphiques ci-après, **Figure III.5** et **Figure III.6** représentent l'évolution de la concentration de nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ) et de nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) en fonction du temps au cours de deux expériences utilisant deux modes différents : direct (GAD-FF-DD) et indirect (GAD-FF-DI).



**Figure III.5.** Évolution de la concentration de nitrite par GAD-FF-DD et GAD-FF-DI



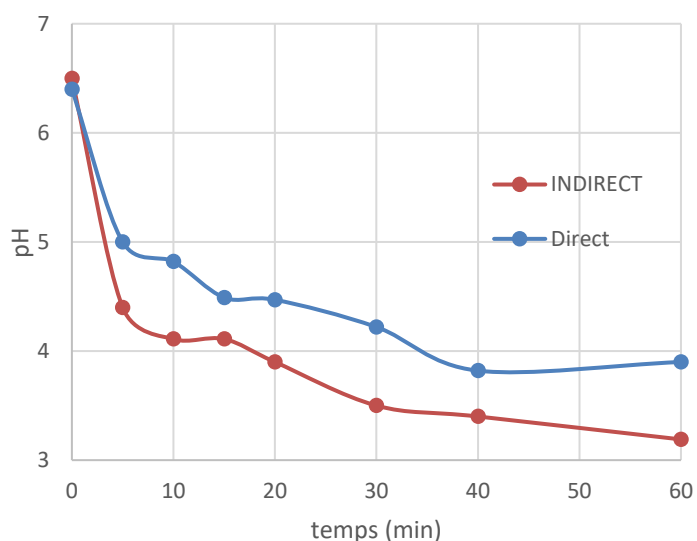
**Figure III.6.** Évolution de la concentration de nitrate par GAD-FF-DD et GAD-FF-DI

En analysant la courbe de concentration en nitrite, on constate que la méthode indirecte produit des ions nitrites plus rapidement pendant les premières minutes. La concentration augmente significativement jusqu'à la minute 40. Après ce temps, nous constatons que les deux courbes se croisent. Le mode direct bien qu'il montre une plus grande performance dans la production des nitrites mais n'indique rien sur la stabilité du système.

En ce qui concerne les ions nitrate, la méthode indirecte montre une forte augmentation de la concentration entre les minutes 20 et 40, suivie d'une légère diminution, ce qui peut indiquer que les nitrates sont convertis en d'autres composés ou consommés dans des réactions ultérieures. En revanche, la réaction directe présente un schéma plus efficace en terme de production surtout que la concentration en ion a tendance à augmenter progressivement et régulièrement jusqu'à la fin du traitement.

- **Suivi du pH**

La figure ci-après représente l'évolution du pH en fonction du temps dans les deux modes direct (GAD-FF-DD) et indirect (GAD-FF-DI).



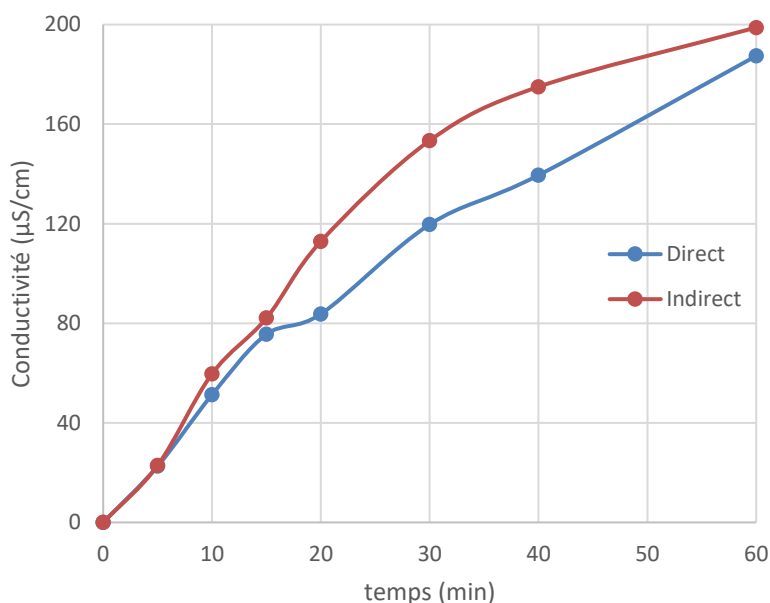
**Figure III.7.** Évolution du pH par GAD-FF et GAD-FF post décharge spatiale

La courbe de variation du pH en fonction du temps montre le comportement de l'acidité dans le milieu réactionnel au cours du processus. La valeur du pH diminue progressivement dans les méthodes directe et indirecte, ce qui indique la formation de produits acides au fil du

temps, tels que l'acide nitreux ( $\text{HNO}_2$ ) ou l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ). La diminution est plus rapide et plus forte dans la méthode indirecte, le pH tombant à environ 3,2 après 60 minutes, contre environ 4 dans la méthode directe. Cette différence suggère que la méthode indirecte conduit à une décomposition plus rapide des intermédiaires et à la libération de plus d'ions hydrogène ( $\text{H}^+$ ), ce qui contribue à l'augmentation de l'acidité. Cette diminution du pH reflète la progression de la réaction chimique et son efficacité à produire des composés oxydés, ce qui est en accord avec les résultats enregistrés dans les courbes d'accumulation des nitrites et des nitrates.

- **Suivi de la conductivité**

La figure ci-après représente l'évolution de la conductivité en fonction du temps dans les deux modes direct (GAD-FF-DD) et indirect (GAD-FF-DI).

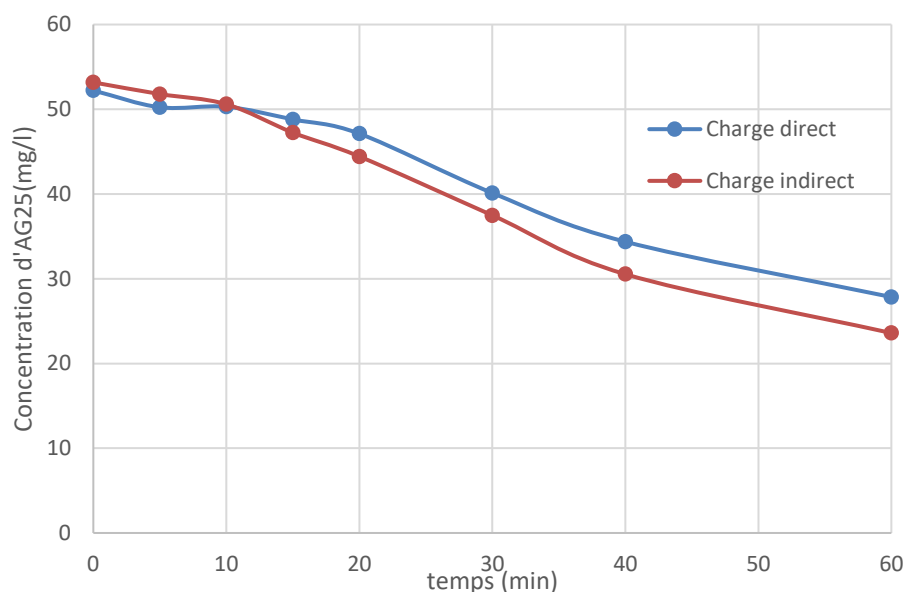


**Figure III.8.** Évolution de la conductivité par GAD-FF-DD et GAD-FF-DI

La courbe de variation de la conductivité en fonction du temps reflète l'évolution de la concentration des ions résultant des réactions chimiques dans le milieu. La courbe montre que la conductivité augmente progressivement dans les méthodes directe et indirecte, ce qui indique la formation continue d'ions conducteurs d'électricité tels que  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{H}^+$ , car plus la conductivité mesurée est élevée, plus les espèces plasmatiques absorbées sont nombreuses. Cependant, l'augmentation est plus prononcée et plus rapide dans la méthode indirecte, la

conductivité atteignant environ 200  $\mu\text{S}/\text{cm}$  après 60 minutes contre 180  $\mu\text{S}/\text{cm}$  dans la méthode directe, ce qui indique que la réaction dans le cas indirect est plus active dans la production d'ions dans les premiers stades. Cela peut s'expliquer par la plus grande efficacité des mécanismes de la méthode indirecte à décomposer les composés de départ et à produire des produits ionisés. Ce comportement confirme également ce qui a été observé dans les courbes d'accumulation des nitrites et des nitrates, et traduit la capacité de la méthode indirecte à accélérer le processus d'oxydation ou de nitrification, en particulier au début de la réaction.

### III.4.2 Traitement du l'AG25 par GAD-FF et GAD-FF post décharge spatiale



**Figure III.9.** Évolution du l'AG25 par GAD-FF et GAD-FF post décharge spatiale

Le graphique montre comment la concentration de AG25 évolue dans le temps dans deux modes différents : direct (GAD-FF) et indirect (post décharge, ce qui indique l'élimination du colorant du milieu réactif à la suite du processus d'oxydation avancée. Au début de l'expérience, la concentration est d'environ 53 mg/L et diminue progressivement pour atteindre environ 28 mg/L dans la méthode directe et 24 mg/L dans la méthode indirecte après 60 minutes.

Cette diminution indique l'efficacité des deux procédés dans l'élimination de la couleur, la méthode indirecte étant plus efficace dans l'élimination de l'AG25. Cela est probablement dû à la formation de quantités plus importantes d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) ou à

l'accumulation de produits d'oxydation plus efficaces dans la méthode indirecte, comme le confirment les résultats du pH et de la conductivité électrique.

Ainsi, la courbe montre l'efficacité des deux systèmes dans l'élimination de la contamination organique, avec une supériorité relative de la méthode indirecte en termes de rapidité et de degré d'élimination.

Par conséquent, la charge indirecte peut être considérée comme une option plus efficace dans les applications environnementales ou industrielles qui nécessitent une élimination efficace et rapide des contaminants organiques tels que l'AG 25.

## **III.5 Validation du modèle par approche expérimentale**

### **III.5.1 Traitement de l'AG25**

#### **III.5.1.1 Détermination des paramètres du modèle**

Pour calculer les paramètres du modèle, nous avons superposé le tracé ce dernier sur le nuage de point issue des expériences, ceci, en supposant que la concentration théorique calculé par le modèle ( $C_{th}$ ) est à égale à la concentration obtenue expérimentalement, soit  $C_{th} \cong C_{exp}$ .

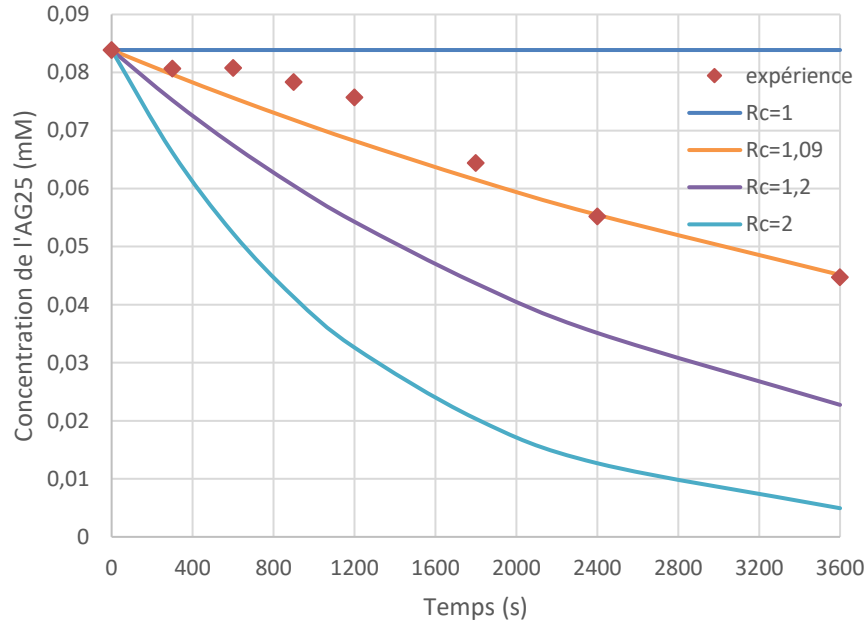
La méthode d'ajustement consiste à faire des itérations en donnant des valeurs à  $T_c$  tout en comparant le modèle à l'expérience pour les différents valeurs de  $R_c$ . Ceci dit que pour toutes les valeurs  $T_c$ , il existe des valeurs de  $T_c$  et  $R_c$  où le modèle est presque superposable à l'expérience.

D'abord, Connaissant que le contact plasma se fait dans un micro-canal creusé dans une plaque, on a commencé à prendre le cas où le micro-canal et le tube qui amène la solution, contiennent les mêmes caractéristiques, et que le contact plasma/AG25 s'est effectuée sur toute la longueur de la plaque, avec :  $\bar{u}_{tube} = 1,242 \text{ m s}^{-1}$  et longueur de la plaque = 9 cm. Ces valeurs donnent un  $T_c = 2570$ .

D'autre part, on sait que la surface la section du film est inférieure à la section du tube, ce qui signifie que la vitesse de l'écoulement dans le film est supérieure à la vitesse du tube. Aussi, en observant le contact plasma/film, on a remarqué qu'il ne se fait pas sur toute la longueur de la plaque, mais il se fait sur une zone inférieure à la longueur de toute la plaque. Cela nous a donné une idée que la valeur de  $T_c$  du modèle est inférieure à 7711,2.

### III.5.1.2 Cas du GAD-FF-DD

Les itérations ont été faites et on a remarqué que, le modèle est proche à l'expérience pour les valeurs estimées à  $T_c = 5 \times 10^2$  avec  $R_c = 1,09$  comme le montre la **Figure III.10**.



**Figure III.10.** Comparaison du modèle à l'expérience pour  $T_c = 5 \times 10^2$  et différents  $R_c$

Afin de confirmer les paramètres du modèle pour notre expérience, on a calculé l'écart entre le modèle et expérience par l'équation III.10 et les résultats sont consignés dans le **Tableau III.1**.

$$Ecart(\varepsilon) = |C_{exp} - C_{th}| \quad (III.10)$$

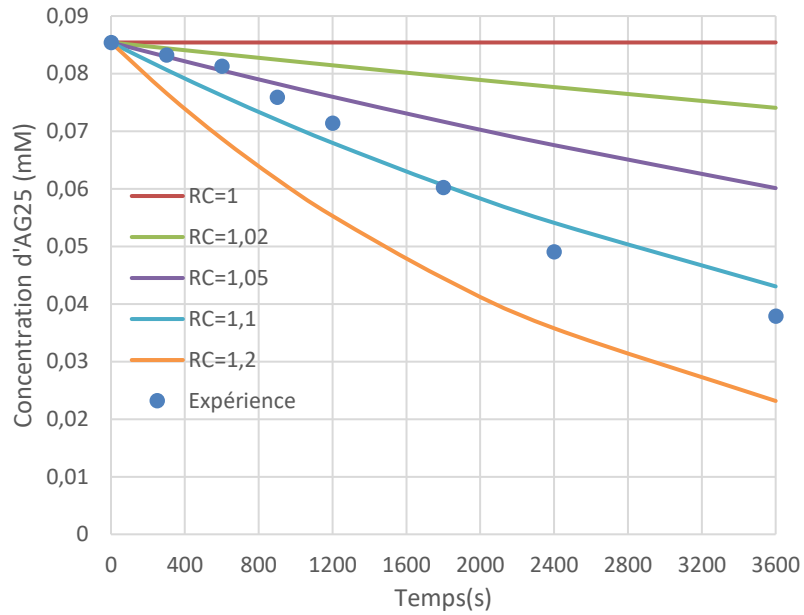
**Tableau III.1.** Écart entre le modèle et expérience pour  $T_c = 5 \times 10^2$  et  $R_c = 1,09$ 

Temps (s)	Concentration expérimentale (mM)	Concentration modèle (mM)	Écart (mM)
0	0,08386965	0,08386965	0,000
300	0,08069569	0,07964845	0,001047242
600	0,08079187	0,0756397	0,005152172
900	0,07838735	0,07183271	0,006554638
1200	0,07569429	0,06821733	0,007476955
1800	0,06444113	0,06152331	0,002917826
2400	0,05520778	0,05548615	0,000
3600	0,04472407	0,04513095	0,000

Pour la suite de ce travail, les paramètres seront estimés à  $T_c = 5 \times 10^2$  et  $R_c = 1,09$  car les écarts obtenus montrent que le modèle est proche à l'expérience, malgré une légère différence constatée surtout au bout de 10 minutes jusqu'à 30 de traitement.

### III.5.1.3 Cas du GAD-FF-DI

Les itérations ont été faites et on a remarqué que, le modèle est proche à l'expérience pour les valeurs estimées à  $T_c = 5 \times 10^2$  avec  $R_c = 1,1$  comme le montre la **Figure III.1**.



**Figure III.11.** Comparaison du modèle à l'expérience pour  $T_c = 5 \times 10^2$  et différents  $R_c$   
 Les écarts entre la valeurs calculés et expérimentales sont consignés dans le tableau suivant :

**Tableau III.2.** Écart entre le modèle et expérience pour  $T_c = 5 \times 10^2$  et  $R_c = 1,1$

Temps (s)	Concentration expérimentale (mM)	Concentration modèle (mM)	Écart (mM)
0	0,08540855	0,08540855	0,000
300	0,08319639	0,08066854	0,002527848
600	0,08127277	0,07619159	0,00508118
900	0,07588665	0,07196311	0,003923542
1200	0,07136615	0,06796929	0,003396858
1800	0,06020918	0,06063431	0,000425133
2400	0,04905221	0,05409089	0,005038687
3600	0,03789523	0,04304627	0,005151038

Là aussi, les paramètres seront estimés à  $T_c = 5 \times 10^2$  et  $R_c = 1,1$  car les écarts obtenus montrent que le modèle est proche à l'expérience, malgré une légère différence.

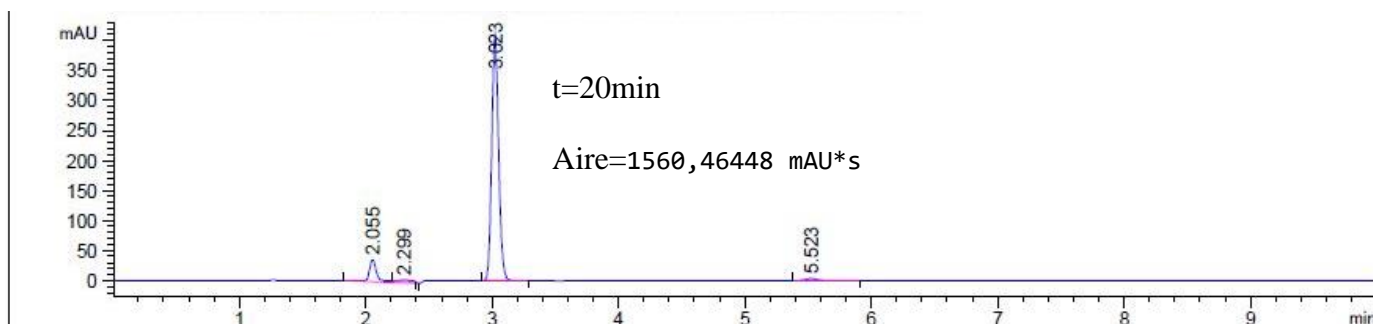
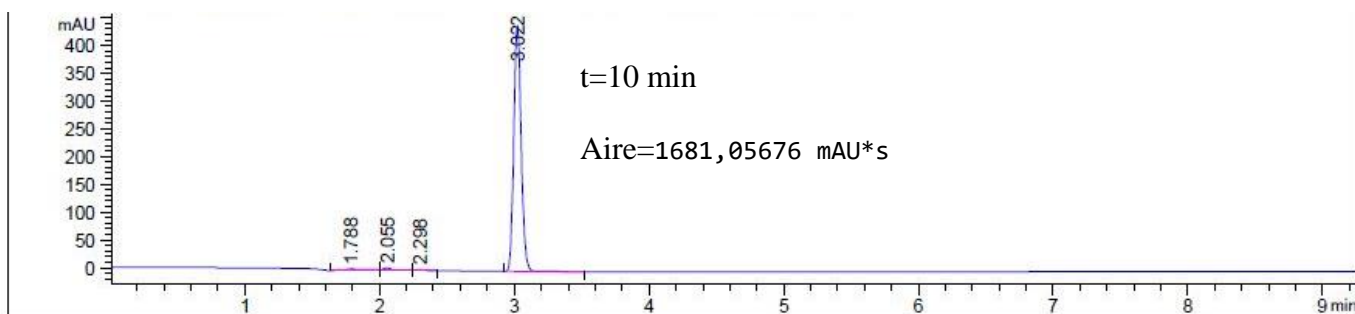
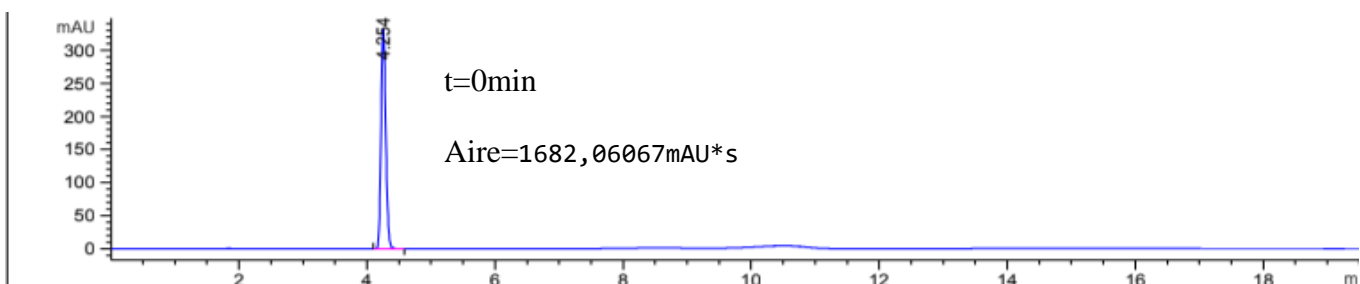
### III.5.2 Traitement du phénol

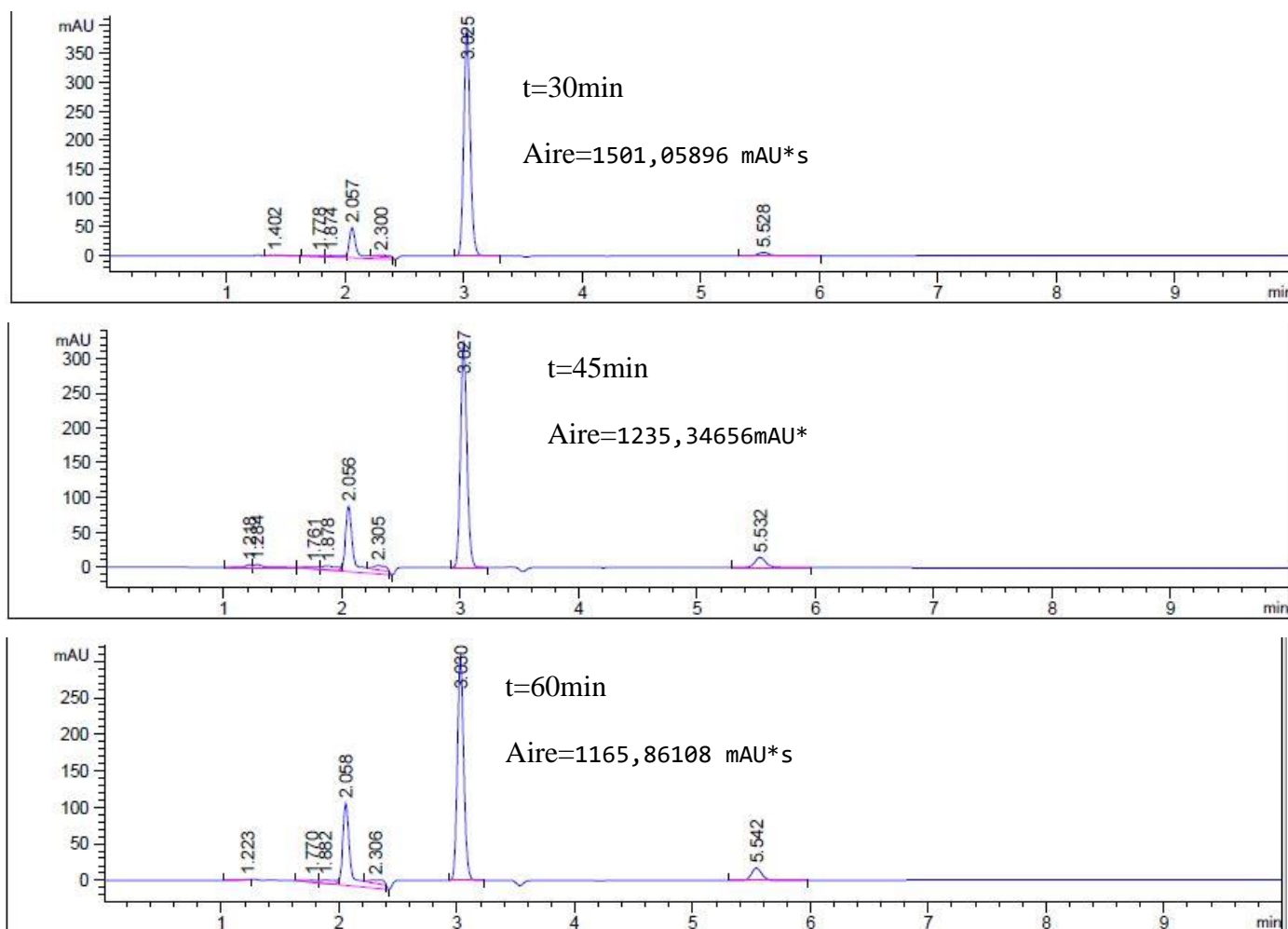
Il s'agit d'une étude expérimentale de la dégradation d'une solution aqueuse de phénol ( $1\text{mM}$ ) sous un plasma d'air humide produit par le pilote GAD-FF-DD et GAD-FF-DI. Les paramètres expérimentaux ont été fixés comme ceux de l'AG25.

Le suivi analytique des échantillons prélevés à 5, 20, 30, 45 et 60 minutes a été réalisé par HPLC pour suivre l'élimination du phénol en fonction du temps.

#### III.5.2.1 Cas du GAD-FF-DI

Les figures ci-dessous montrent l'ensemble des chromatogrammes obtenus dans le cas du traitement du phénol par GAD-FF-DI.

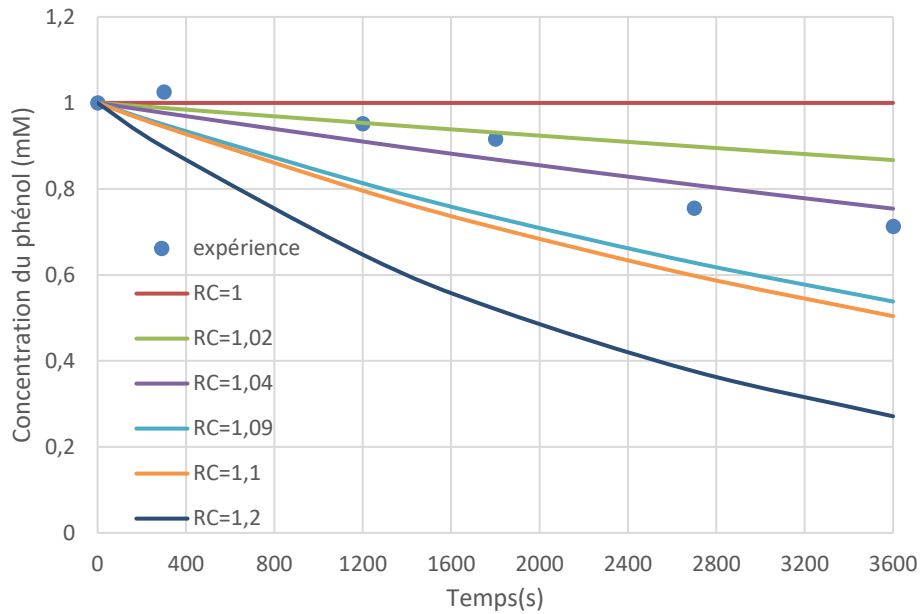




**Figure III.12.** Ensemble des chromatogrammes du traitement du phénol par GAD-FF-DI

Le pic caractéristique du phénol apparaît à 4.25 min de rétention. Au bout de 10 minutes de traitement par GAD-FF-DI, ce pic disparaît complètement en faveur de l'apparition d'autres pics à des temps de rétention plus petits à savoir, 1,22 min, 1,77 min et 2,31 min. Ce qui laisse supposer que les composés y afférents sont d'une structure différente et moins stable que le phénol. Nous remarquons aussi l'apparition d'un pic à 5,54 min probablement faisant état de la formation d'un composé plus stable et plus complexe que la molécule mère.

Les itérations ont été faites et on a remarqué que, le modèle est proche à l'expérience pour les valeurs estimées à  $T_c = 5 \times 10^2$  avec  $R_c = 1,04$  comme le montre la **Figure III.13**.



**Figure III.13.** Comparaison du modèle à l'expérience pour  $T_c = 5 \times 10^2$  et différents  $R_c$

Afin de confirmer les paramètres du modèle pour notre expérience, on a calculé l'écart entre le modèle et expérience par l'équation III.10 et les résultats sont représentés dans le **Tableau III.3**.

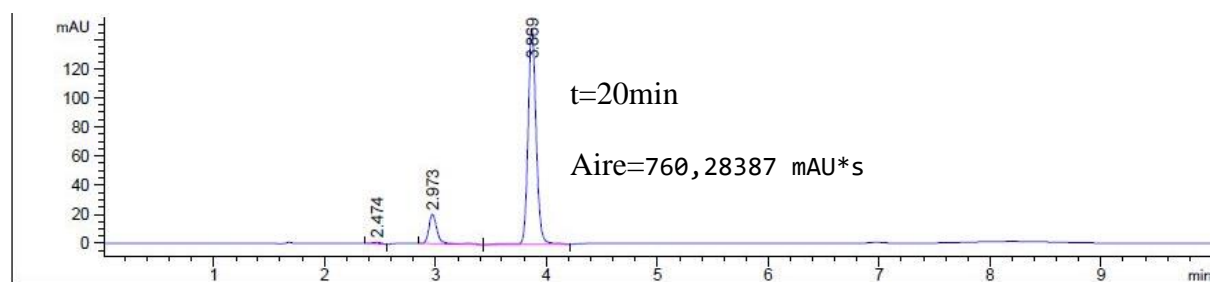
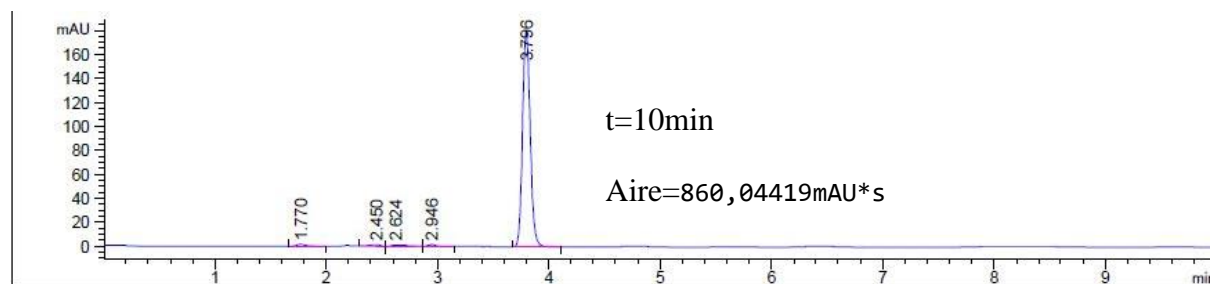
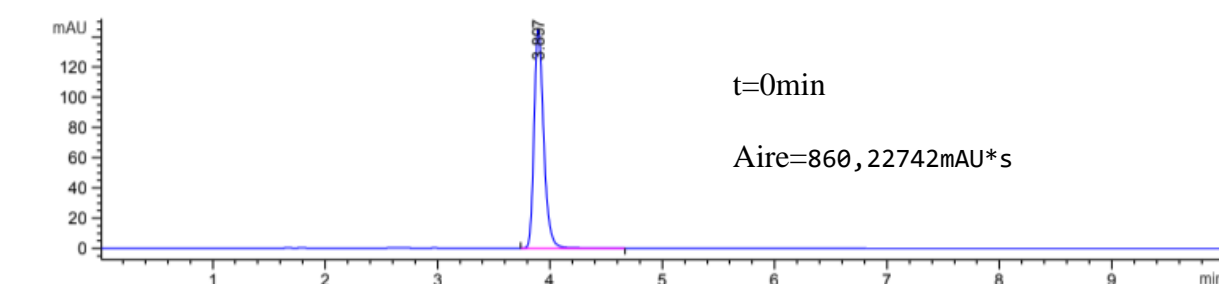
**Tableau III.3.** Écart entre le modèle et expérience pour  $T_c = 5 \times 10^2$  et  $R_c = 1,04$

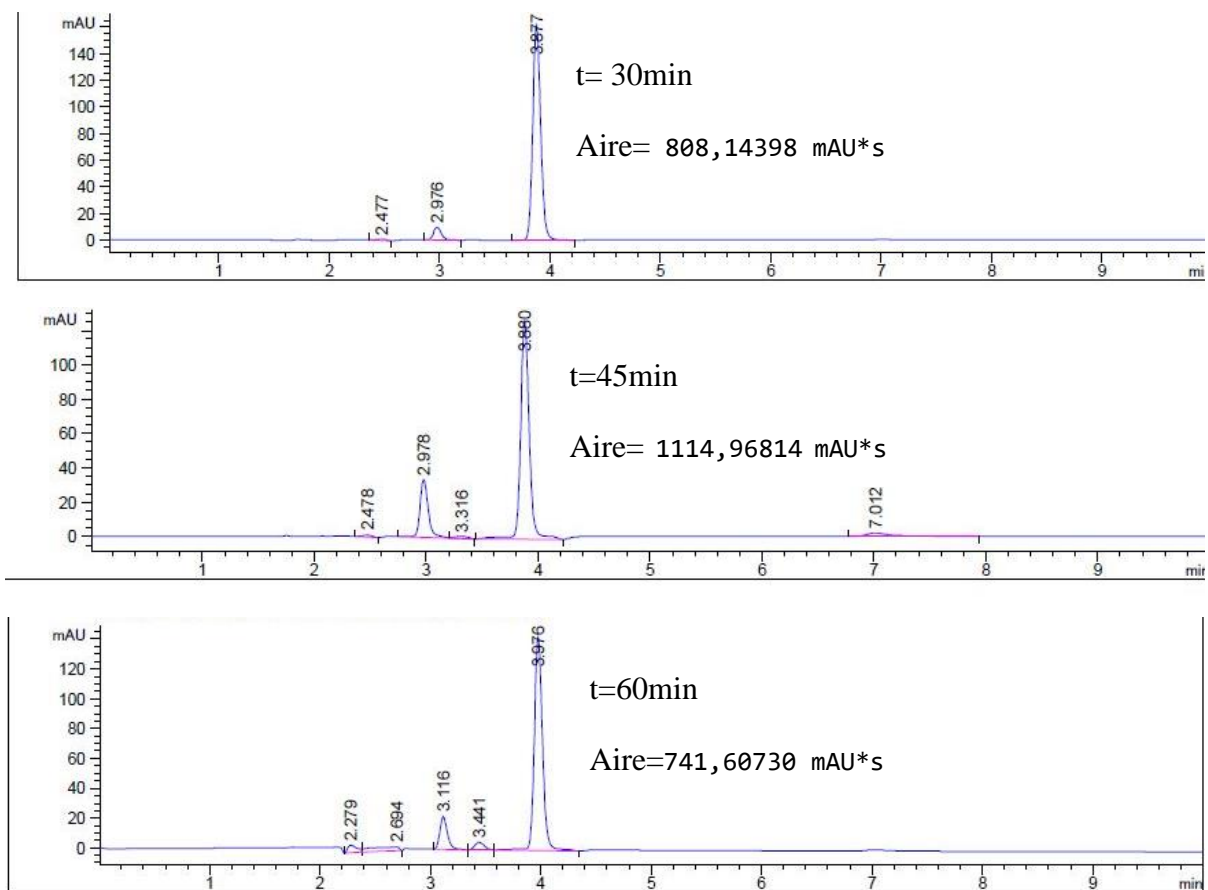
Temps (s)	Concentration expérimentale (mM)	Concentration modèle (mM)	Écart (mM)
0	1	1	0,000
300	1,02537606	0,97674825	0,04862781
1200	0,95153431	0,91018687	0,04134744
1800	0,9163411	0,86835208	0,04798901
2700	0,75527853	0,80917746	0,05389893
3600	0,71302715	0,75403534	0,04100819

Pour la suite de ce travail, les paramètres seront estimés à  $T_c = 5 \times 10^2$  et  $R_c = 1,04$  car les écarts obtenus montrent que le modèle est proche à l'expérience, malgré une légère différence constatée surtout au bout de 30 minutes de traitement.

### III.5.2.2 Cas du GAD-FF-DD

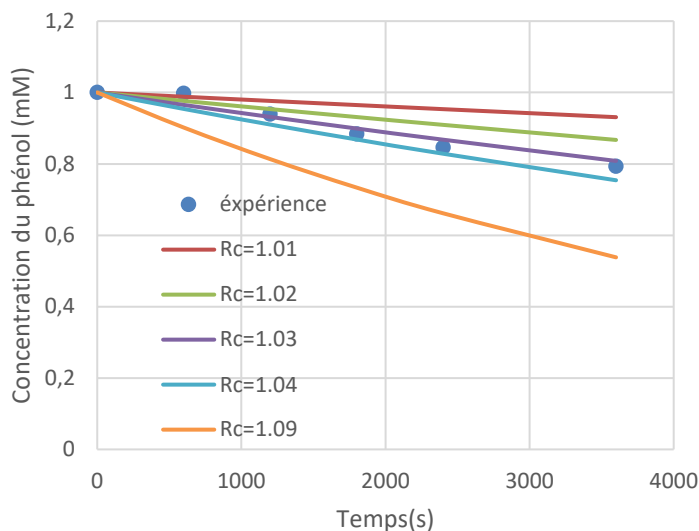
Les figures ci-dessous montrent l'ensemble des chromatogrammes obtenus dans le cas du traitement du phénol par GAD-FF-DD.





**Figure III.14.** Ensemble des chromatogrammes du traitement du phénol par GAD-FF-DD  
Les chromatogrammes obtenus montrent les mêmes tendances que dans le cas du traitement par GAD-FF-DI, cependant avec des temps de rétentions et des concentrations à la sortie de la colonne HPLC différents que l'effluage par GAD-FF-DI.

Les itérations ont été faites et on a remarqué que, le modèle est proche à l'expérience pour les valeurs estimées à  $T_c = 5 \times 10^2$  avec  $R_c = 1,03$  comme le montre la **Figure III.15**.



**Figure III.15.** Comparaison du modèle à l'expérience pour  $T_c = 5 \times 10^2$  et différents  $R_c$ . Afin de confirmer les paramètres du modèle pour notre expérience, on a calculé l'écart entre le modèle et expérience par l'équation III.10 et les résultats sont représentés dans le **Tableau III.4**.

**Tableau III.4.** Écart entre le modèle et expérience pour  $T_c = 5 \times 10^2$  et  $R_c = 1,03$

Temps (s)	Concentration expérimentale (mM)	Concentration modèle (mM)	Écart (mM)
0	1	1	0,000
300	0,99762749	0,96515617	0,03247132
1200	0,93945387	0,93152643	0,00792744
1800	0,88391301	0,89906848	0,01515546
2700	0,84590732	0,86774148	0,02183416
3600	0,7935337	0,80832412	0,01479042

Les paramètres sont estimés à  $T_c = 5 \times 10^2$  et  $R_c = 1,03$  car les écarts obtenus montrent que le modèle est proche à l'expérience, malgré une légère différence constatée surtout au bout de 30 minutes de traitement.

En résumé, l'étude comparative entre les réacteurs plasma GAD-FF-DD et GAD-FF-DI a permis de déterminer le groupement adimensionnel  $R_c$ , pour analyser la relation entre la vitesse de réaction et la vitesse de convection, déterminant ainsi le mode du système réactif, soit chimique, convectif ou intermédiaire. En effet, les résultats d'analyse dimensionnelle sont comme suit :

- Pour l'AG25 :  
GAD-FF-DD :  $R_c=1,09$   
GAD-FF-DI :  $R_c=1.1$
- Pour le phénol :  
GAD-FF-DD :  $R_c=1.03$   
GAD-FF-DI :  $R_c=1.04$

Nous remarquons que toutes les valeurs sont très proches de la valeur entière, c'est-à-dire  $R_c \approx 1$ , ce qui indique que le système dans les deux modes fonctionne dans un régime intermédiaire. Dans ce régime, la convection et la réaction sont sur le même ordre de grandeur. Toutefois, on observe également que les valeurs de  $R_c$  dans le réacteur post-décharge sont légèrement plus élevées que dans le réacteur GAD-FF-DD, tant pour le phénol que pour l'AG25, ce qui peut s'expliquer comme suit :

- Une légère augmentation de  $R_c$  signifie une diminution relative de l'effet de convection par rapport à la vitesse de réaction, ce qui indique que la réaction est devenue plus efficace dans la post de décharge.
- Cela se traduit par une légère amélioration de l'efficacité de la nouvelle configuration, car les conditions à l'intérieur du réacteur deviennent plus favorables au régime chimique, c'est-à-dire que la vitesse de réaction devient moins dépendante du transfert de masse.

## III.6 Conclusion

Le premier objectif de ce chapitre est d'évaluer l'efficacité du dispositif GAD-FF-DI, nouvellement proposé, à travers une étude comparative avec le réacteur GAD-FF-DD. Les résultats obtenus ont permis de conclure que le nouveau système présente une performance semblable ou supérieure à celle du GAD-FF-DD.

Dans un second temps, un modèle a été élaboré pour décrire la dégradation du phénol et la décoloration du colorant AG25, en tenant compte des deux modes opératoires. Lors de l'élaboration du modèle, nous avons supposé que la dégradation est exclusivement due au radical hydroxyle, en raison de sa constante de vitesse plus élevée comparée à celles des autres espèces réactives. De plus, étant donné que le phénol est un polluant moyennement volatil, sa dégradation a été supposée se produire uniquement en phase liquide. Ainsi, la part du phénol transférée dans la phase plasma (par stripping) a été négligée.

La validation du modèle s'est appuyée sur la recherche des deux paramètres critiques,  $T_c$  et  $R_c$ , permettant d'ajuster au mieux les résultats théoriques aux données expérimentales. Cette démarche a été conduite par une méthode itérative : différentes valeurs des paramètres ont été testées, puis les profils de concentrations théoriques obtenus ont été comparés aux profils expérimentaux. L'itération a été arrêtée dès que l'écart entre les résultats simulés et expérimentaux est devenu négligeable.

## Conclusion générale et recommandations

Ce mémoire vise à contribuer au développement de technologies pour le traitement des effluents liquides par la technologie des plasmas non thermiques qui compte parmi les solutions les plus prometteuses dans le domaine de l'intensification des procédés.

Le chapitre 3 représente le cœur de ce travail, où une nouvelle conception de réacteur à plasma connue sous le nom de GAD-FF en mode post décharge est présentée et comparée au réacteur GAD-FF en mode direct utilisé comme système de référence. L'efficacité des deux systèmes dans le traitement de deux substrats organiques, AG25 et phénol, a été étudiée et un modèle mathématique a été développé sur la base d'hypothèses proches de la réalité. Le modèle a été validé en comparant ses résultats avec des mesures expérimentales, ce qui a permis d'identifier les paramètres affectant l'efficacité de la réaction, en particulier les paramètres sans dimensions  $R_c$  et  $T_c$ .

Les résultats ont montré que la modification proposée de la conception du réacteur a entraîné une légère amélioration des performances, le système fonctionnant dans un mode réactif qui penche davantage vers le régime chimique, ce qui signifie que la réaction n'est plus limitée par la convection. La modélisation s'est également avérée efficace pour représenter les phénomènes au sein du réacteur et fournir une aide à la compréhension des mécanismes de réaction et à l'orientation des améliorations futures de la conception.

L'idée principale retenue à la fin de ce travail est directement liée à un mécanisme mettant en avant l'implication des OH radicalaires secondaires issues de la décomposition du peroxyde d'acide nitrique ( $\text{HNOOH}$ ). Les  $^{\circ}\text{OH}$  jeunes générés en décharge directe ne sont pas stables et confèrent un caractère non-reproductible des résultats, ce qui rend l'intégration du procédé presque impossible.

Sur la base de ce qui précède, ce travail peut être considéré comme une étape importante vers le développement de réacteurs à plasma plus efficaces et durables pour le traitement de l'eau, avec la possibilité d'étendre l'étude à l'avenir à d'autres types de substrats, ou d'améliorer le modèle pour prendre en compte d'autres facteurs physiques et chimiques plus complexes.