

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

La République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de L'Enseignement Supérieure et la Recherche Scientifique

جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم

Université Abdel Hamid Ben Badis -Mostaganem

كلية العلوم والتكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie



كلية العلوم والتكنولوجيا  
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم



UNIVERSITE  
Abdelhamid Ibn Badis  
MOSTAGANEM

N° d'ordre : M2/GC /2021

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

THEME

**Analyse de l'interaction plasma-liquide : cas de l'acide sulfamique et du phénol dans l'eau**

Présenté par :

**M<sup>lle</sup> Fatima Zohra BELKACEM**

Soutenu le 11/07/2021 devant le jury composé de :

<b>Président :</b>	M. Ghelamallah	Professeur	Université de Mostaganem
<b>Examineurs :</b>	F. Bessaha	MCA	Université de Mostaganem
	H. Bouzid	MCA	Université de Mostaganem
	N. Moussa	MCA	Université de Mostaganem
<b>Encadrant :</b>	M R. GHEZZAR	Professeur	Université de Mostaganem

Année Universitaire : 2020/2021



# Dédicace

Je dédie ce modeste travail à celle qui  
m'a donné la vie, qui s'est sacrifiée pour  
mon bonheur et ma réussite ... à ma  
mère

A mon père

A mes adorables sœurs et frères

A mes très chers amis

A tous les professeurs qui m'ont  
enseigné un jour

A tous ceux qui m'aiment

A tout ceux que j'aime

Et finalement à moi même

## Remerciements

Après avoir rendu grâce à Dieu le tout puissant pour m'avoir donné la santé et la patience d'accomplir ce travail, je tiens à exprimer mes profondes gratitude Pr. GHEZZAR Mouffok Redouane qui a dirigé les travaux de ce mémoire. Aussi pour son suivie et son soutien qu'il n'a jamais cessé de me prodiguer tout au long de la période de stage au sein du laboratoire STEVA de l'université de Mostaganem. Je tiens à remercie également Mr BELLMEKI Bilal, doctorant en génie chimique, pour le temps qu'il a consacré pour suivre mon travail et pour les précieuses informations qu'il a prodiguées avec intérêt et compréhension.

Mes remerciements vont à tous les membres du laboratoire STEVA, en l'occurrence, Pr. A. ADDOU, Pr. F. ABDELMALEK, Dr. A. BELHAIANE. Je remercie aussi Mr. S.M. KARA, stagiaire L3, pour son aide et soutien.

Mes sincères et vives gratitude à ma mère qui m'a soutenu et encouragé durant ces années d'études. Un grand merci à mon fiancé M. ABBASSA. J'adresse aussi mes vifs remerciements à ma sœur Nawel pour son encouragement et son soutien.

Je remercie également les membres de jury, Pr GHELAMALLAH, Mr BOUZID , Mme BESSAHA, Mme MOUSSA, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail et participer à la soutenance.

## Liste des abréviations

UV/visible	Ultra-violet/visible
DBD	Décharge à Barrière Diélectrique
ETL	Equilibre Thermodynamique Local
HPLC	Haut performance liquid chromatography
GAD, Glidarc	Gliding Arc Discharge
ST	Spray Tower
GC/MS	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
STEVA	Sciences et techniques de l'environnement et de la valorisation
AS	Acide sulfamique
COV	Composés organiques volatils
eV	électron volts
E°	Potentiel standard
A	Ampère
V	Volts
ppmv	partie par million volumique
mM	milli molaire
$\varphi$	Flux molaire spécifique
$\Phi$	Flux global
$\tau$	Temps de passage
a	aire interfaciale
Da	Nombre de Damköhler
Z	Nombre Z
R	Nombre R
Ha	Critère de Hatta
V <sub>L</sub>	Volume du liquide
V <sub>R</sub>	Volume du réacteur
r	Vitesse de la réaction
D	Coefficient de diffusion
K <sub>L</sub>	Coefficient de transfert du liquide
K <sub>G</sub>	Coefficient de transfert du liquide

## 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	08
<b>Figure I.2</b>	Photographie d'un arc électrique	09
<b>Figure I.3</b>	(a) Croquis schématique du réacteur à décharge à arc glissant, (b,c) photographies de décharge électrique dans un réacteur à arc glissant	10
<b>Figure I.4</b>	Schéma du Glidarc I-Cellule ouverte	11
<b>Figure I.5</b>	Schéma du Glidarc (II)	12
<b>Figure I.6</b>	Schéma du Glidarc (III) (GAD III-film tombant)	14
<b>Figure I.7</b>	Schéma du GAD Spray Tower	15
<b>Figure II.1</b>	Cinétique de décomposition du phénol dans le GAD-batch	21
<b>Figure II.2</b>	Cinétique de décomposition du phénol dans le GAD-ST	22
<b>Figure II.3</b>	Evolution de la concentration des ions nitrite en fonction du temps de traitement dans le GAD-batch et le GAD-ST	23
<b>Figure II.4</b>	Evolution de la concentration des ions nitrate en fonction du temps de traitement dans le GAD-batch et la GAD-ST	24
<b>Figure II.5</b>	Profils de concentration dans le film liquide dans le cas d'une absorption suivie d'une réaction chimique	26
<b>Figure II.6</b>	Profils de concentration des deux réactifs en indiquant une tranche différentielle du film liquide	27
<b>Figure II.7</b>	Schéma du réacteur parfaitement agité dans le cadre du modèle du film dans le GAD II	28
<b>Figure II.8</b>	Schéma du réacteur parfaitement agité dans le cadre du modèle du film dans le GAD-ST	32
<b>Figure 0-1</b>	Courbes étalonnage de phénol	41
<b>Figure 0-2</b>	Courbe d'étalonnage des ions nitrites	43
<b>Figure 0-3</b>	Courbe d'étalonnage des ions Nitrates	45

## Liste des tableaux

<b>Tableau II.1</b>	Caractéristiques du polluant modèle	21
<b>Tableau II.2</b>	Régime de fonctionnement par rapport à l'acide sulfamique comme substrat	37
<b>Tableau II.3</b>	Régime de fonctionnement par rapport au phénol comme substrat	37
<b>Tableau 1</b>	Régime de fonctionnement/acide sulfamique	40
<b>Tableau 2</b>	Régime de fonctionnement/phénol	40
<b>Tableau 0-1</b>	Paramètres d'analyse chromatographique du phénol	41
<b>Tableau 0-2</b>	Différentes solutions filles étalons des ions nitrites	43
<b>Tableau 0-3</b>	Différentes solutions filles étalons des ions nitrates	44
<b>Tableau 0-4</b>	Tableau des données des substrats (Phénol et Acide Sulfamique)	45

# SOMMAIRE

Résumé .....**Erreur ! Signet non défini.**

Introduction générale.....**Erreur ! Signet non défini.**

## **Chapitre I: Généralités sur les plasmas**

Introduction .....**Erreur ! Signet non défini.**

I.1-Décharges électriques .....5

I.2-Définition du plasma .....6

I.3-Différence entre un gaz et un plasma .....7

I.4-Classification des plasmas .....7

I.4.1-Les plasmas thermiques .....8

I.4.2-Les plasmas non thermiques (froids).....9

I.5-Décharge glissante .....10

I.5.1-Glidarc I (cellule ouverte).....11

I.5.2-Glidarc II (cellule fermée) .....12

I.5.3-Glidarc III (GAD-film tombant).....13

I.5.4-Glidarc-ST(Spray tower) .....15

Conclusion.....16

Références bibliographiques .....17

## **Chapitre II: Modélisation de transfert de matière avec réaction chimique:**

### **cas de l'interaction plasma-acide sulfamique**

Introduction .....20

II.1- Méthodologie .....20

II.2- Partie expérimentale .....20

II.2.1- Substrats .....20

II.2.2- Suivi analytique.....	21
II.2.3- Traitement du phénol par GAD-batch et GAD-ST .....	21
II.2.4- Traitement de l'eau distillée par GAD-batch et GAD-ST: bilan des ions nitrite et nitrate.....	23
II.3- partie modélisation .....	25
II.3.1- Hypothèses .....	25
II.3.2- Modélisation/régime de fonctionnement.....	26
II.3.2.1- Mise en équation du transfert de matière: cas de l'interaction plasma-acide sulfamique dans le réacteur GAD II.....	26
II.3.2.2- Modélisation du transfert de matière : cas de l'interaction plasma-acide sulfamique dans le réacteur GAD-ST .....	32
II.4- Régime de fonctionnement .....	37
Conclusion.....	38
Références bibliographiques .....	39
Conclusion générale .....	40
Annexes .....	41

## **Résumé**

L'objectif de ce travail est de situer le régime de fonctionnements de deux plasma-réacteurs : le batch (Glidrac-batch) et la tour de pulvérisation (Glidarc-ST). Le premier génère une décharge directe et le deuxième est utilisée pour le traitement à distance (post-décharge spatiale). Des substrats ont été choisis pour interagir avec le plasma, l'acide sulfamique et le phénol dans l'eau pour avoir les taux de conversion des ions nitrites responsables de l'apparition des peroxy-nitrites. Ces taux ont été utilisés pour valider des modèles mathématiques inspirés de la théorie des réactions gaz-liquide selon le modèle de Withaman. Les résultats ont montré qu'il est nécessaire d'avoir un bon taux de rétention du liquide au sein du réacteur batch. Pour le Glidarc-ST, il serait préférable de combiner les deux aspects, à savoir une bonne rétention et une grande aire interfaciale.

**Mots clés :** plasma, Glidarc-batch, Glidarc-ST, modélisation, Acide Sulfamique, peroxy-nitrite, transfert de matière

## **Introduction générale**

Les procédés électriques sont de plus en plus utilisés pour traiter les eaux chargées en composés organiques récalcitrants aux autres techniques préconisées. Le Glidrac, un réacteur électrique générant un plasma froid, a été largement favorisé par rapport à d'autres dispositifs afin de rendre les eaux plus biodégradables. Ce procédé a donné naissance différentes générations de Glidarc, à savoir : Glidarc I (cellule ouverte), Glidarc II (cellule fermée), Glidarc à film tombant et Glidarc spray tower (colonne à pulvérisation). Cependant, les mécanismes et les concepts qui gèrent la migration des espèces plasma vers les substrats à dégrader, restent méconnus et méritent d'avoir une attention particulière et l'intéressement des scientifiques, et ceci, en les abordant selon un autre aspect, celui de l'ingénierie chimique. Une meilleure prise en charge de ce côté, permettra d'optimiser le traitement de la pollution en milieu aqueux.

Dans ce travail on va s'intéresser à deux configurations du Glidarc : un réacteur fermé qu'on appellera Glidarc-batch et un réacteur sous forme d'une tour de pulvérisation communément appelée Glidarc-ST. Les deux configurations ont fait l'objet d'innombrables publications de renom, mais suscite toujours l'intérêt des chercheurs pour comprendre les processus qui contrôlent les réactions de dégradation d'une molécule ou d'une autre. En effet, l'efficacité de ces deux configurations à décharges direct et spatiale est complètement établie et ne nécessite pas de preuves supplémentaires. L'intérêt principal est donc d'aller plus loin dans les investigations pour permettre un meilleur contrôle des réactions entre la phase plasma et les substrats de natures organique et/ou minérale.

Le manuscrit se divise en deux grandes parties distinctes mais complémentaires. La première dresse un état de l'art sur les différentes techniques électriques dédiées au traitement des eaux. Ainsi pour se familiariser avec les réacteurs plasma, des notions de bases et des schémas de dispositifs électriques ont été décrits dans ce chapitre. La deuxième partie, le cœur de ce mémoire, est consacré à l'étude du régime de fonctionnement des deux plasma-réacteurs cités en début de cette introduction, à savoir, le Glidarc-batch et le Glidarc-ST. Pour ce faire, deux substrats ont été choisis, le phénol et l'acide sulfamique. Les deux peuvent se combiner avec l'une des espèces les plus importantes de la post-décharge qui le peroxy-nitrite, pouvant réagir avec les deux substrats.

Une analyse des deux processus s'en suit empruntant une approche d'ingénierie dans les deux dispositifs : (i) bilans de matières des deux espèces : substrat et nitrites, (ii) calcul des nombres adimensionnels issus de la résolution des systèmes d'équations différentielles, (iii) validation/calcul par les résultats expérimentaux, (iv) détermination du régime associé au plasma-réacteur utilisé.

Au terme de ce travail, une conclusion générale est présentée pour mettre le point sur les avancées obtenues par rapport aux objectifs tracés, mais aussi des perspectives à donner pour cerner le sujet davantage.

---

## **Chapitre I. Généralités sur les plasmas**

## **Introduction**

Les Procédés électriques sont des techniques innovantes générant un plasma dépendant de la nature du gaz vecteur utilisé. En ce qui concerne la dépollution des liquides, le plasma produit, est à pression atmosphérique et à température ambiante. Parmi les procédés électriques, nous citons les procédés générant le plasma à pression atmosphérique : la décharge couronne, la Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) et l'arc glissant (Glidarc). Une attention particulière sera accordée au dernier procédé, vu qu'il fait l'objet d'études et d'applications diverses dans ce travail.

### **I.1 Décharges électriques**

La matière constituant notre environnement proche se présente essentiellement sous forme solide, liquide ou gazeuse. Au-delà de ces trois états, à haute et à basse températures, deux nouveaux types d'états, les gaz quantiques et les gaz ionisés, se distinguent par l'apparition d'une grande diversité de phénomènes physiques nouveaux :

- A très basse température, les états supraconducteur, superfluide ainsi que les condensats de Bose-Einstein présentent une richesse de comportement associée aux corrélations et aux phénomènes d'échange et de cohérence quantiques.
- A très haute température, la dissociation puis l'ionisation conduisent à la création de population d'ions et d'électrons libres et ces charges libres induisent un comportement collectif, non-linéaire, chaotique et turbulent. On appelle plasma ou gaz ionisé cet état exotique de la matière contenant une fraction significative de charges libres.[1]

Les procédés plasmas figurent parmi les techniques électriques innovantes en plein essor. Ils sont bien adaptés au traitement des effluents gazeux (COV) et liquides [2]. L'effluvage électrique regroupe diverses techniques qui permettent de générer un gaz partiellement ionisé à pression atmosphérique, un plasma, tout en conservant une température macroscopique proche de la température ambiante. Ces plasmas particuliers, intermédiaires entre plasmas thermiques et non thermiques, ont l'avantage de présenter simultanément les propriétés d'un plasma thermique (à pression atmosphérique) et d'un plasma "froid" (basse température). L'emploi de ces plasmas "tièdes" en dépollution connaît actuellement un développement très important, du fait de la commodité de leur mise en œuvre.

L'effluage électrique regroupe en particulier la décharge couronne, la décharge avec barrière diélectrique (DBD) qui s'apparente à la décharge couronne, la décharge lumineuse à pression atmosphérique et la décharge d'arc. Toutes ces décharges sont relativement économes en énergie ( $E < 10 \text{ eV}$ ) [3]. Les plasmas d'arc glissant d'air humide développés pour la première fois en 1988 par Czernichowski H. LESUEUR en 1988 [4] est le siège d'une forte production d'espèces actives (électrons, espèces excitées ou ionisés, et radicaux libres) à la température quasi ambiante.

### **I.2 Définition du plasma**

Le terme plasma, appelé aussi « quatrième état de la matière », il existe soit à l'état naturel (couronne solaire, soleil intérieur des étoiles, ionosphère, intérieur des nains blanches...), soit au laboratoire où il est généralement produits par des décharges électriques [5]. Ce terme a été utilisé en physique pour la première fois par les physiciens américain IRVING LANGMUIR et L. TONKS en 1928, pour désigner la partie "colonne positive" de certaines décharges électriques dans un gaz [5]. Il est défini comme étant un milieu gazeux plus ou moins ionisé, mais électriquement neutre [3,6] « ionisé » signifie qu'au moins un électron n'est pas lié à un atome ou une molécule, convertissant les atomes ou molécules en ions chargés positivement [6].

Le plasma comporte autant des charges négatives (électrons, anions) que des charges positives (cations) ainsi que des espèces non chargées (atomes, molécules et radicaux libres) qui sont à un état électronique actif ou à l'état fondamental [3]. Les espèces légères sont les électrons qui sont fortement accélérés par les champs électriques ou magnétiques alors que les espèces lourdes sont constituées par des ions, des molécules, des radicaux et des atomes. C'est la présence de ces espèces excitées qui induit la réactivité chimique du plasma. En plus d'être important dans de nombreux aspects de notre vie quotidienne, on estime que les plasmas constituent l'essentiel de notre environnement au-delà de la haute atmosphère. En effet, à l'échelle cosmique, plus de 99,9% de la matière visible se présente sous forme ionisée, en phase plasma [1].

Le plasma peut s'agir de : sources électromagnétiques (décharges électriques, champ magnétique, décharges micro-ondes, décharges Lasers), sources thermiques (flamme) et ondes de chocs [7].

Les plasmas, dans la séquence “solide-liquide-gaz-plasma”, qui correspond à une énergie moyenne croissante des constituants, le plasma apparaît comme l'état de plus haute énergie. Ainsi, quand l'énergie moyenne des électrons atteint au moins 5 à 10% du seuil de l'énergie d'ionisation du gaz, on obtient un gaz ionisé, mais que partiellement ; quand l'énergie moyenne avoisine ou dépasse l'énergie du seuil d'ionisation, le gaz est entièrement ionisé. En laboratoire, ce “chauffage” se réalise au moyen d'un champ électrique généré entre au moins deux électrodes ou de photons [5].

### **I.3 Différence entre un gaz et un plasma**

Un plasma est un milieu composé d'électrons et d'ions libres de se mouvoir dans toutes les directions de l'espace. Ce milieu gazeux se distingue d'un gaz classique, composé exclusivement de particules électriquement neutres, par la nature de l'interaction qui existe entre particules chargées.

Dans un gaz classique, l'interaction entre particules électriquement neutres est à courte portée, et lorsque la pression du gaz n'est pas très supérieure à la pression atmosphérique, elle ne met généralement en cause que deux particules à la fois (interaction binaire). Dans ce cas, pour deux particules se dirigeant l'une vers l'autre et séparées d'une distance  $r$ , l'interaction est d'abord attractive dite de VAN DER WAALS puis, immédiatement avant le “contact” et de façon abrupte, elle devient répulsive. Au contraire, l'interaction entre particules chargées (attractive ou répulsive suivant les charges en jeu) est à longue portée, de ce fait, chaque particule chargée peut interagir simultanément avec un très grand nombre d'autres particules chargées [5]. En conséquence, il est possible d'avancer que :

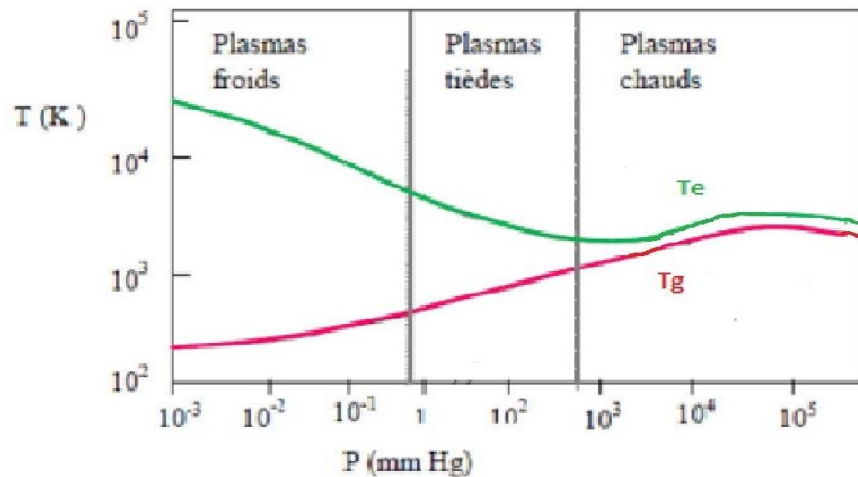
- Le plasma est un milieu à comportement collectif.
- Le plasma est un milieu macroscopiquement neutre.

### **I.4 Classification des plasmas**

Au sein du plasma, il n'y a pas toujours un équilibre thermodynamique entre les espèces mais un état stationnaire dans lequel chaque espèce de particules à une énergie caractérisée par une température  $T$ . Celle-ci est définie par l'énergie cinétique moyenne [8]. Les espèces lourdes ont des énergies cinétiques moyennes comparables entre elles, et représentées par la température macroscopique  $T_g$ . En revanche, l'énergie des électrons peut être beaucoup plus élevée ( $T_e$ ). Une classification des différents types de plasma qui repose sur l'écart entre  $T_e$  et  $T_g$  a été proposée, elle est présentée dans la (figure I.1). Cette

classification est dictée selon que l'équilibre thermodynamique local (ETL) soit établi ou non. On dit qu'un milieu est en équilibre thermodynamique local, lorsque la température des électrons est identique à celle du gaz.

D'après cette figure, il existe deux grands types de plasma, les plasmas thermiques dans le domaine des hautes pressions et les plasmas froids aux basses pressions [9,10] :



**Figure I.1** Températures des électrons ( $T_e$ ) et des espèces lourdes ( $T_g$ ) dans un plasma en fonction de la pression [9]

### I.4.1 Plasmas thermiques

Les plasmas thermiques sont obtenus à hautes densités et à des températures élevées. Ils sont riches en ions et sont caractérisés par un équilibre thermodynamique local (ETL) réalisé entre les électrons et les espèces lourdes. Leurs températures avoisinent les 10000 K [11]. Ces plasmas nécessitent des énergies considérables, et ils sont générés le plus souvent au moyen des torches à plasma et d'arcs électriques des décharges lumineuses, des décharges micro-ondes. L'arc électrique (figure I.2) est un exemple typique.

En effet, Le régime d'arc électrique est une décharge dite avec rupture. L'arc électrique est généré à pression atmosphérique entre deux électrodes suffisamment rapprochées et alimentées par un générateur pouvant délivrer de fortes intensités de courant et des tensions élevées [12,10]. Cette décharge est caractérisée par une densité de courant élevée (> 10A), une tension allant de 10 à 20 Volts. Les plasmas thermiques présentent certains inconvénients comme les coûts des installations, l'usure rapide des électrodes et la formation des dérivés toxiques, dans le cas du traitement des déchets. De plus l'énergie de fonctionnement est élevée.

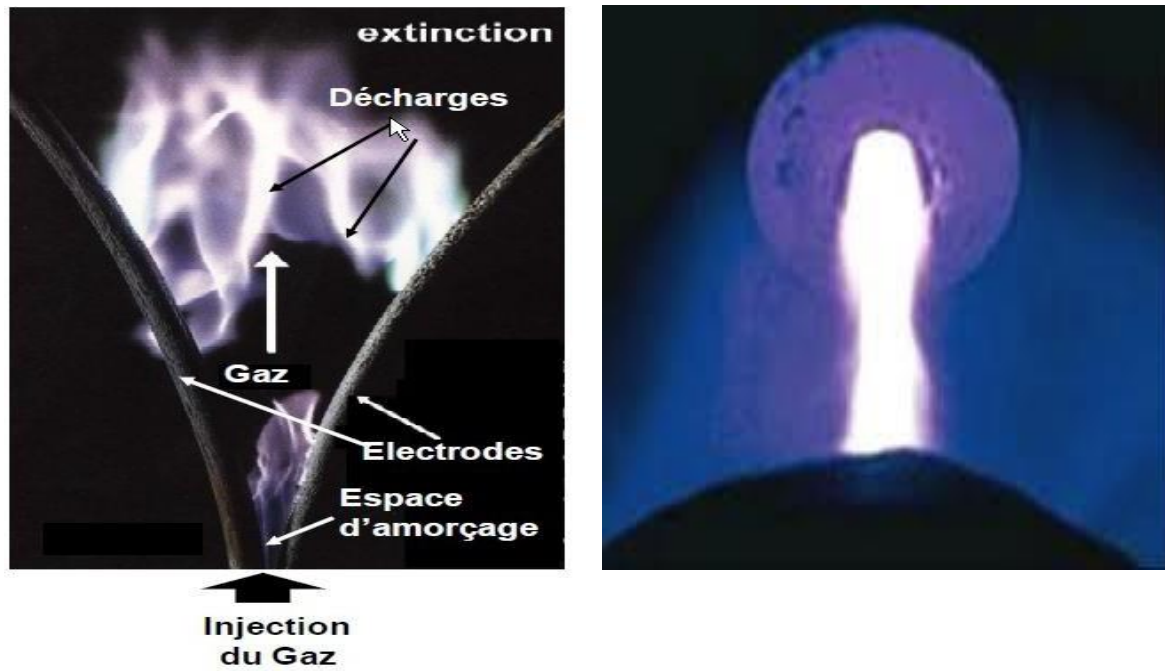


Figure I.2 Photographie d'un arc électrique [13]

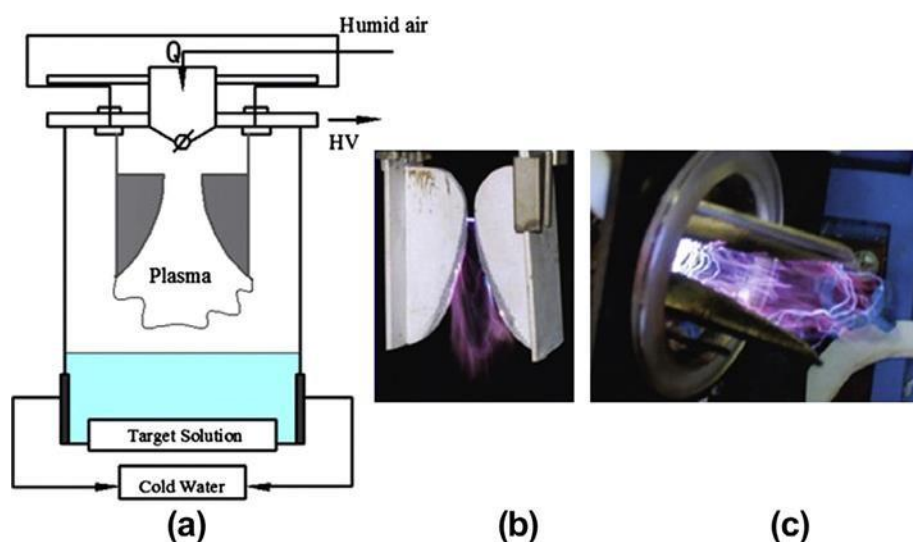
#### I.4.2 Plasmas non thermiques (froids)

Les plasmas hors équilibre thermique local ou plasmas froids sont définis à basse densité. Ils sont caractérisés par une température électronique beaucoup plus grande que la température macroscopique du gaz. [8,11] La température très élevée des électrons leur permet d'interagir avec les autres particules du plasma en leur conférant une grande réactivité. Ces plasmas faiblement ionisés, sont plus faciles à obtenir et plus stables à pression atmosphérique [10]. Les électrons accélérés par le champ électrique entre en collision non élastique avec les espèces lourdes et leur transfèrent une partie de leur énergie cinétique pour donner des espèces réactives tels que : les espèces métastables, radicaux et ions. Grâce aux espèces réactives créées, ils sont très utilisés et peuvent être adaptés à plusieurs applications telles que la dépollution des liquides et des sols par exemple [14].

Parmi les décharges électriques à pression atmosphérique on trouve par exemple : la décharge couronne, la décharge à barrière diélectrique (DBD) et la décharge Glidarc (décharge glissante). Dans ce qui suit on va s'intéresser à la décharge Glidarc.

### I.5 Décharge glissante

Le « Glidarc » (décharge glissante ou arc rampant) est un procédé plasma simple et peu coûteux. La décharge glissante s'obtient en appliquant une différence de potentielle très élevée (5-10 kV) entre deux électrodes divergentes disposées symétriquement autour d'un jet gazeux d'air humide tel présenté sur la figure I.3) [15].



**Figure I.3 (a)** Croquis schématique du réacteur à décharge à arc glissant [16]

**(b, c)** photographies de décharge électrique dans un réacteur à arc glissant [17]

Un arc s'amorce au minimum d'écartement des électrodes et glisse le long de celles-ci en s'allongeant sous l'effet du flux gazeux avant qu'il n'éclate en panache et qu'un nouvel arc ne se forme. Ce panache est très riche en espèces fortement réactives qui, au contact d'une surface inerte ou biologique, peuvent la modifier. Ce sont ces espèces réactives qui sont responsables en partie des propriétés chimiques et de l'effet létal du Glidarc [18]. Si l'on utilise de l'air sec ( $N_2+O_2$ ), on aura une interaction entre les molécules de l'azote et de l'oxygène pour former des espèces tels que :  $O^*$ ,  $O_3$ ,  $NO_x$ ,  $N^*$ ,  $NO^*$ , etc. Si la décharge est établie dans l'air humide, d'autres interactions supplémentaires entre l' $O_2$ , le  $N_2$  et le  $H_2O$  peuvent exister et favoriser par la suite la formation de nouvelles espèces très réactives telles que : les radicaux  $OH^*$  et  $OH_2^*$ .

Le 'Glidarc' généré contient des espèces oxydantes telles que les radicaux hydroxyles capables de dégrader le polluant ciblé jusqu'à minéralisation. Parmi ces espèces, le radical hydroxyle qui joue un rôle important dans la dégradation des composés organiques vu son potentiel d'oxydation élevé ( $E^\circ = 2.85 \text{ V/ENH}$ ) [19].

Dans les deux dernières décennies, différents prototypes de 'Glidarc' ont été développés pour le traitement des liquides. Quel que soit le type du réacteur plasmagène, le principe de production du plasma est identique. Dans sa première configuration :

### I.5.1 Glidarc I (cellule ouverte)

Dans ce type de Glidarc, le plasma est au contact de la surface dans une atmosphère libre. Le dispositif est adapté au traitement des solides et des liquides. Ce type possède une cellule en pyrex ouverte à double paroi permettant de refroidir le liquide traité, mais ce réacteur présente de nombreux inconvénients dus à l'évaporation du liquide traité et à la dispersion des substances plasmatiques dans l'air et le volume de traitement est de 125 ml [20].

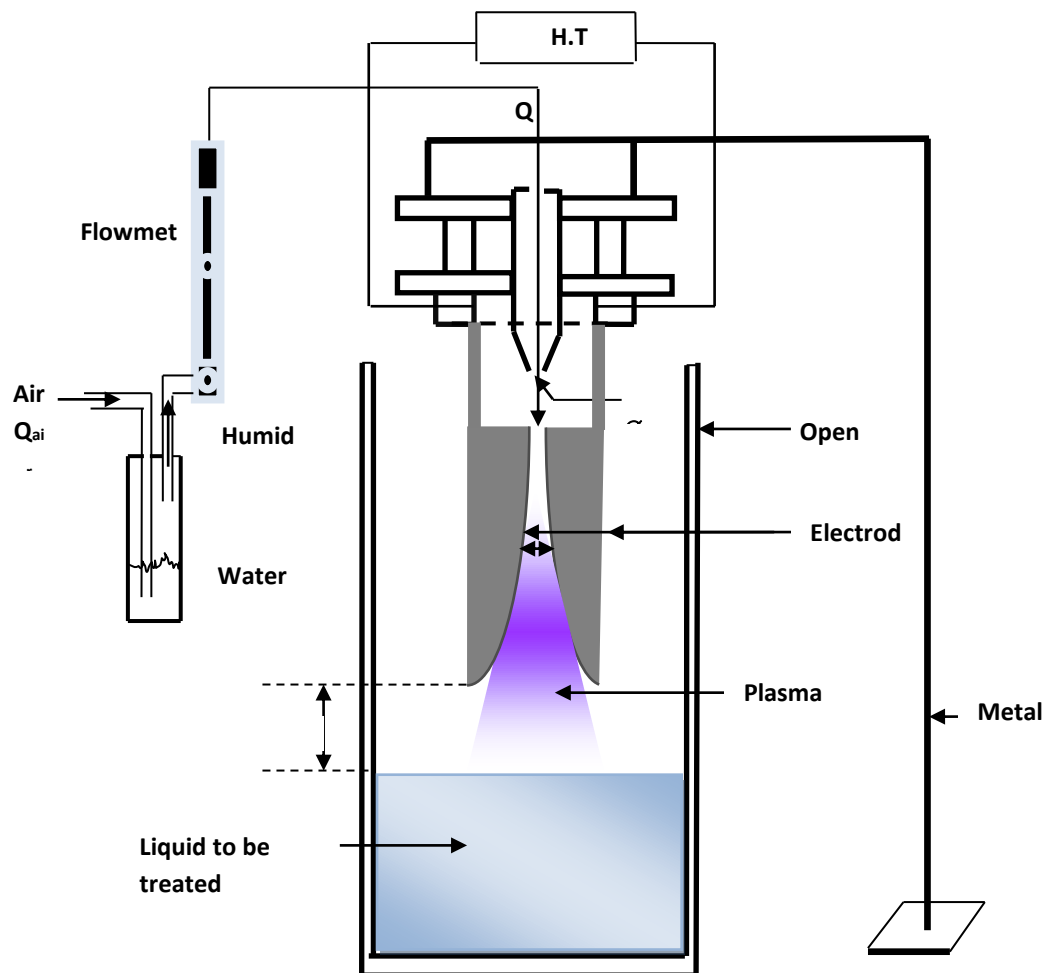


Figure I.4 Schéma du Glidarc I-Cellule ouverte [21]

### I.5.2 Glidarc II (cellule fermée)

Dans une version améliorée (figure I.5), cette cellule de réaction est munie d'un couvercle en verre permettant la récupération des espèces plasmagènes libérées pendant le traitement du liquide. Cette adaptation a permis de traiter un bon nombre de polluants organiques récalcitrants en phase aqueuse et des rejets industriels liquides. Néanmoins, elle présente des limites d'ordre techniques vis-à-vis de son extrapolation à une échelle pilote ou industrielle [13]. Ce Glidarc consistait en un réacteur cylindrique fermé et thermostaté de 20 cm de long, 10 cm de large et 10 cm de diamètre, capable de traiter 180 ml de solution liquide. Il est assisté par une agitation magnétique à l'aide d'un bateau-mètre. Les paramètres du plasma ont fait l'objet d'une optimisation dans des travaux précédents [22-23] qui ont été maintenus constants dans ce travail, tels que le diamètre de la buse du gaz plasmagène ( $\varnothing = 1$  mm), la distance inter-électrodes ( $e = 3$  mm), le débit de gaz ( $Q = 800$  L.h<sup>-1</sup>), la distance électrode-film ( $d = 3$  cm), et la nature du gaz de plasma [24].

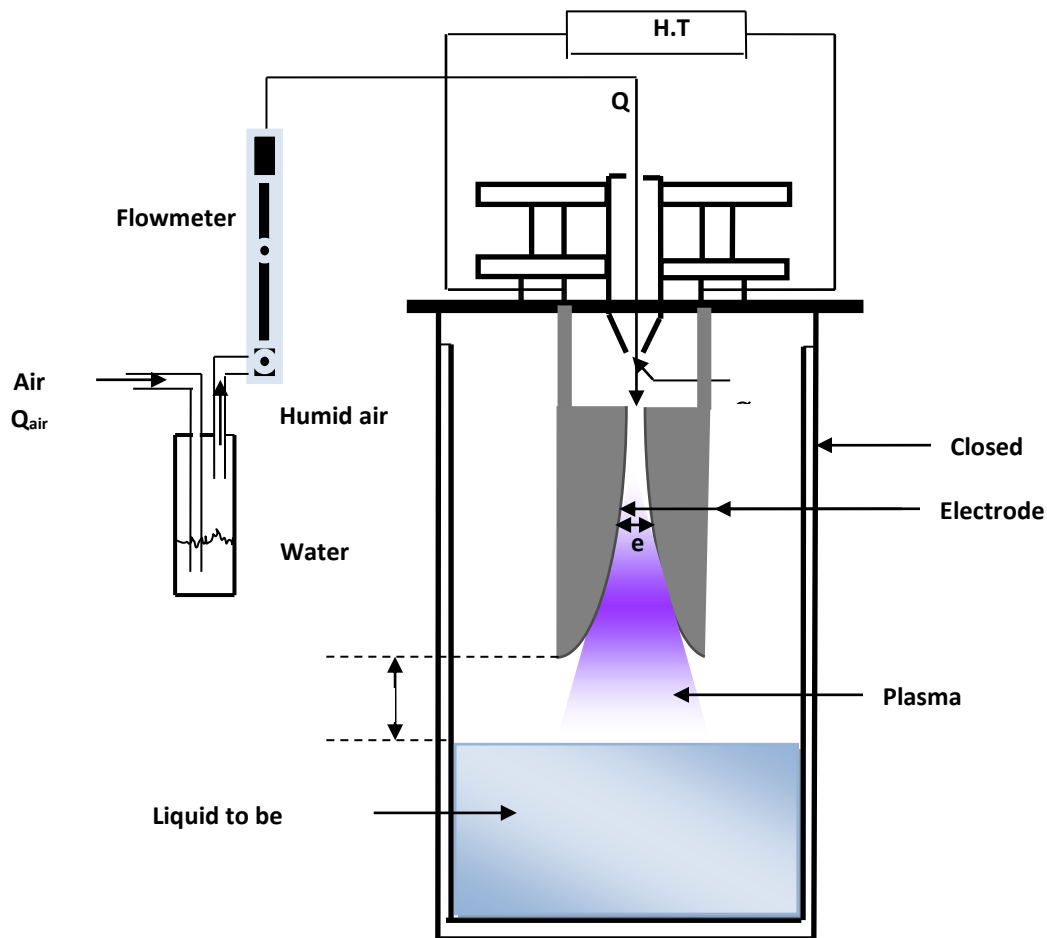


Figure I.5 Schéma du Glidarc (II) [21]

### **I.5.3 Glidarc III (GAD-Film tombant)**

Une autre génération de ‘Glidarc’ appelée ‘Glidarc III’ (figure I.7) a été développée par Ghezzar el al. 2013[20] pour traiter les liquides à l’état film et en régime d’écoulement continu et en système de boucles : la cellule en verre a été remplacée par une plaque inoxydable sur laquelle sont usinés des canaux rectilignes. Cette plaque constitue la partie fonctionnelle du dispositif c’est-à-dire le cœur du réacteur. Elle a la particularité d’être inclinée selon des angles différents allant de 0 à 90°. Elle est le siège de la réaction d’absorption entre le gaz ionisé (plasma) et le film liquide tombant canalisé le long des canaux. Le liquide à traiter est puisé à partir d’un réservoir grâce à une pompe péristaltique.

Le ‘Glidarc III’ a été optimisé en variant des paramètres extensifs par rapport à la configuration primitive, soient : largeur du canal, vitesse de circulation de la pompe et angle d’inclinaison de la plaque.

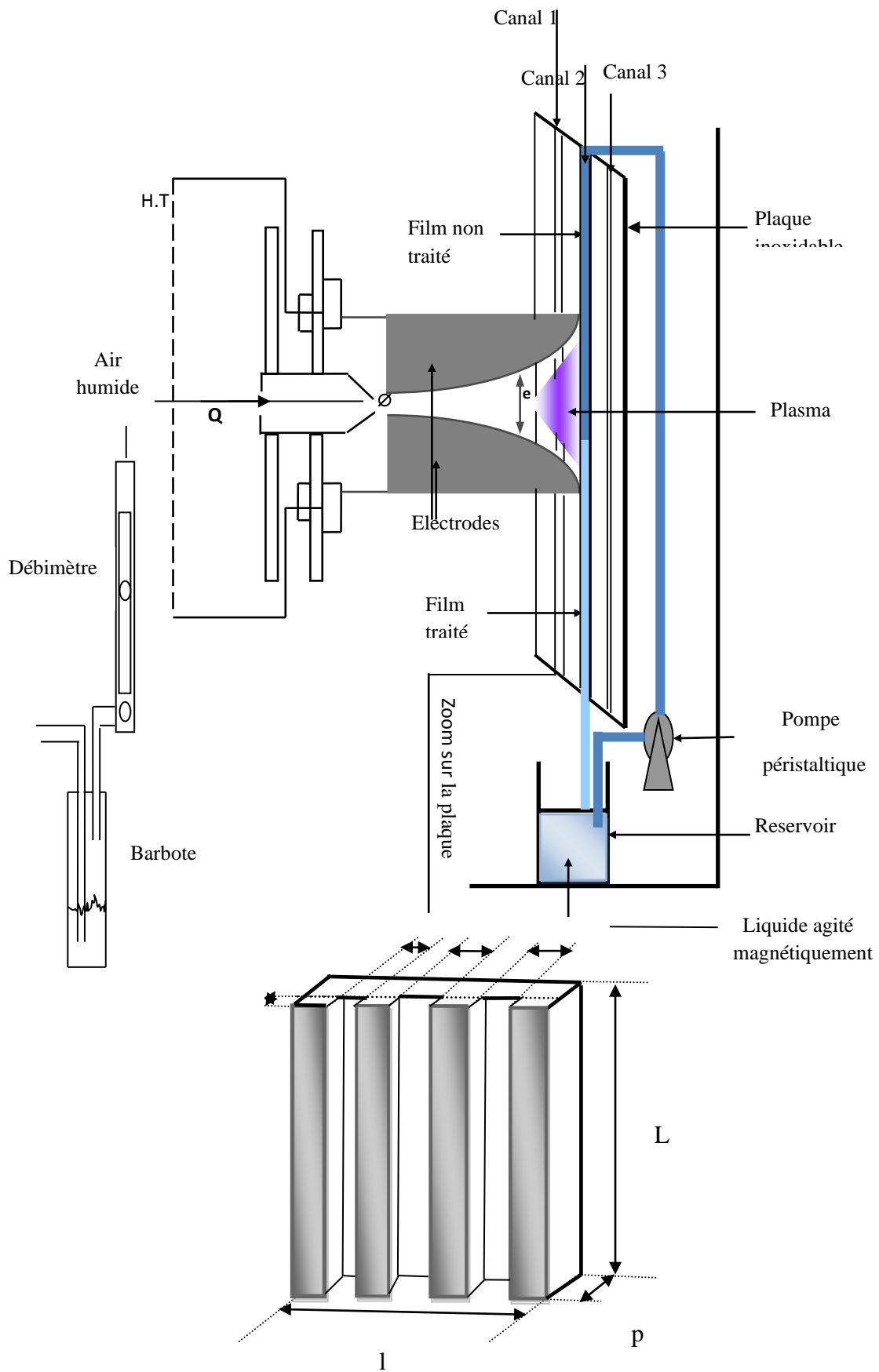


Figure I.6 Schéma du Glidarc (III) (GAD-Film tombant) [25]



## Chapitre I. Généralités sur les plasmas

Dans ce dispositif, la solution à traiter peut fonctionner soit en circuit ouvert soit en circuit fermé. Cette solution provient d'un bac de reprise d'environ 2,5 litres partiellement rempli avant la mise en route de l'installation. Un bac de vidange, de même capacité, est également prévu pour l'évacuation des eaux de rinçage des parois internes de la tour après utilisation, il pourrait être utilisé comme réserve. Pour les analyses de la phase liquide les deux réservoirs sont équipés par des robinets de prélèvement.[25]

Une pompe péristaltique installée sur la conduite d'eau en amont de la colonne permettant de donner une pression suffisante pour créer la pulvérisation et régler le débit d'eau qui arrive dans le haut de la colonne. Ce débit est mesuré à l'aide d'un abaque spécifique de la pompe. Dans notre cas nous avons utilisé un débit de  $175 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Il est alors important d'avoir toujours la même hauteur d'eau dans le bac pour obtenir une charge constante et détecter les fuites. Après le passage dans les conduites, la solution est pulvérisée en tête de colonne de manière homogène grâce à une buse.[25]

### **Conclusion**

Ce chapitre visait à décrire l'une des techniques utilisées dans le processus d'oxydation avancé qui peut générer des espèces hautement oxydantes comme le radical hydroxyle  $\text{OH}^\circ$ .

De nombreuses études ont montré que le dispositif GAD est si efficace pour traiter les effluents liquides ; ces études permettent de définir les paramètres mais aussi les modalités de travail de ce dispositif. Dans ce chapitre nous décrivons brièvement le GAD, son histoire, les types de recteurs et aussi les différents travaux avec ce dispositif sans oublier la nature du gaz utilisé et le mécanisme de génération des espèces actives.

Le Glidarc est un dispositif expérimental simple, facile à réaliser et de cout de revient très faible. Il fonctionne à pression atmosphérique et peut utiliser de l'air comme gaz plasmagène. Les 80% d'énergie disponible dans la phase non thermique est les espèces gazeuses produites confèrent des propriétés chimiques hautement réactives au Glidarc.

## Références bibliographiques

- [1] Rax M, Physique des plasmas : cours et applications 2005.
- [2] B. H. J. BIELSKI, D. E. CABELLI, R. J. ARUDI, A. B. ROSS, "Reactivity of HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>-</sup> radicals in aqueous solution". J. Phys. Chem. Ref. Data, 14, 1041-1100, 1985.
- [3] F. ABDELMALK, « Plasma chimie des solutions aqueuses. Application à la dégradation des composés toxiques », thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2003.
- [4] H. LESUEUR, A. CZERNICHOWSKI, J. CHAPELLE, « Dispositif de génération de plasma basse température par formation de décharges électriques glissantes », Brevet français F. Pat, 2639172, 1988.
- [5] Michel Moisan, Jacques Pelletier, Physique des plasmas collisionnels\_Application aux décharges haute fréquence (2006).
- [6] B. BELMEKKI, «Sensitization phenomena by gliding arc discharge»: Experimental and Modeling study, memoire de fin d'études de master académique, université de Mostaganem, 2020.
- [7] S. HAMMAMI, « Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée : Application à la dépollution des rejets industriels » thèse de doctorat en co-tutelle université de Paris-Est (France) 2008.
- [8] S. YSODHARAN, « Supercritical water oxidation: An environmentally safe method for the disposal of organic waste », CURRIN SCIENCE, 82, (9), pp.1112-1122, 2002.
- [9] K. LIN, W.J. COOPER, M.G. NICKELSEN, C.N. KURUCZ, T.D. WAITE, «Decomposition of aqueous solutions of phenol using high-energy electron beam irradiation: a large scale study», APPLIED RADIAT. ISOT, 46, 12, pp.1307-1316,1995.
- [10] I. Langmuir, « Electrical discharges in gases at low pressures » z. Physik, vol. 46, p271-299, 1927.
- [11] A.M. POINTU, J. PERRIN, J. JOLLY, « Plasma froid de décharge, Propriétés électriques», Techniques de l'ingénieur, Traité :Génie électrique D2, Edition Technip, 2000.
- [12] J. LARBRE, « Décontamination de surface par un procédé plasma froid à pression atmosphérique » Thèse de Doctorat, Université de Paris sud-XI, 128p, 2006.
- [13] N. HADDOU, Optimisation des paramètres plasmagènes pour le traitement des effluents liquides, thèse de doctorat, Université de MOSTAGANEM, 2014
- [14] F. Damerval, « Essais de destruction électrolytique du TBP et du n-dodécane, Synthèse résines-solvants », S.T.M.I., Ref DEP/FD/ST/NT93052, 20/08/1993.
- [15] A. Fridman, Plasma Chemistry, United States of America, Cambridge University Press, 978p, ISBN-13 978-0-521-84735-3,2008.

- [16] M.R. Ghezzar, F. Abdelmalek, M. Belhadj, N. Benderdouche, 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.* 164 (2009) 1266–1274.
- [17] J.L. Brisset, D. Moussa, A. Doubla, E. Hnatiuc, B. Hnatiuc, G. Kamgang Youbi, J.M. Herry, M. Naïtali, M.N. Bellon-Fontaine, Chemical reactivity of discharges and temporal post-discharges in plasma treatment of aqueous media: examples of gliding discharge treated solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 5761–5781.
- [18] K. Meguernes, J. Chapelle, A. Czernichowski, 11th Int. Symp. Plasma Chem., (Loughborough, Grande Bretagne), Ed. J. Harry, 2, p710-715, 1993.
- [19] G. U. BUXTON, C. L. GREENSTOCK, W. P. HELMAN, A. B. ROSS, «Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO<sup>•</sup>/O<sup>•-</sup>) in aqueous solution ». *J. phys. Chem. Ref. Data*, 17, 2, 513-759, 1988.
- [20] Mouffok Redouane Ghezzar, N. Saim, S. Belhachemi, Fatiha Abdelmalek Ahmed 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 Green25 ». *Chemical Engineering and Processing* 72, 42– 50, 2013.
- [21] J. Van Durme, J. Dewulf, W. Sysmans, C. Leys, H. Van Langenhove, *Chemosphere*, 68 :1821–1829, 2007.
- [22] F. Abdelmalek, S. Gharbi, B. Benstaali, A. Addou, 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 Research* 38 (2004) 2339–2347.
- [23] M.R. Ghezzar, M. Belhadj, F. Abdelmalek, A. Raïs, A. Addou, Non-thermal plasma degradation of wastewater in presence of titanium oxide by gliding arc discharge, *International Journal of Environment and Waste Management* 2 (2008) 458–470.
- [24] Nabila Haddou, Mouffok Redouane Ghezzar, Fatiha Abdelmalek, Stéphanie Ognier, Marc Martel, Ahmed Addou, 2014, Plasmacatalytic removal of lead acetate assisted by precipitation, *Chemosphere*.
- [25] FERHAT, M F, Conception et réalisation d'un réacteur plasmagène pour le traitement des films liquides, thèse de Doctorat, Université ABDEL HAMID IBN BADIS Mostaganem (Algérie), 2017.

---

## **Chapitre II. Analyse de l'interaction plasma-acide sulfamique et plasma-phénol**

## **Introduction**

Cette partie de notre travail vise à analyser la réaction plasmachimique entre deux substrats, l'un mineral et l'autre organique dans deux configurations des réacteurs plasma, le GAD-batch et le GAD-ST. Dans le premier cas, l'acide sulfamique dans l'eau est utilisé pour éliminer les nitrites insitu. Le deuxième cas traitera le cas du phénol en solution aqueuse afin de connaître le régime de fonctionnement des deux réacteurs proposés à l'analyse. Une méthodologie relativement rigoureuse mais pas tout à fait complète a été adoptée pour avoir une idée sur la concordance des principes de l'ingénierie chimique avec les systèmes électriques.

### **II.1 Méthodologie**

Pour connaître le régime de fonctionnement des réacteurs plasma batch et colonne à pulvérisation, nous avons adopté la méthodologie suivante :

- **Expérimentation**

Le phénol et l'acide sulfamique en solutions aqueuses ont été traités séparément par un plasma d'air humide généré par les deux configurations citées.

- **Modélisation**

La théorie du double film a été appliquée pour conceptualisée les deux réactions précédentes. En effet, le transfert de matière à l'interface plasma-liquide a eu tout l'intérêt de ce travail pour faire valoir le régime de fonctionnement des réacteurs électriques.

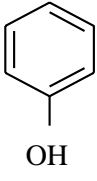
### **II.2 Partie expérimentale**

#### **II.2.1 Substrats**

Deux types de substrats ont été utilisés :

- Le phénol qui est un composé organique est de qualité analytique. Il a été utilisé sans purification préalable. La solution a été préparée dans l'eau ultra pure de résistivité  $R = 18,2 \text{ m}\Omega \text{ cm}^{-1}$ , obtenue à l'aide d'un système New Water Purification System Human Power. Quelques caractéristiques physicochimiques du phénol sont consignés dans le tableau II-1:

**Tableau II-1.** Caractéristiques du polluant modèle [1]

Nom	Formule	Apparence	M (g.mol <sup>-1</sup> )	Solubilité dans L'eau (g.L <sup>-1</sup> )	Structure
Phénol (Acide phénique) (Acide carbolique)	<u>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O</u>	Cristaux incolores à jaunes ou rose clair	94,11	76	

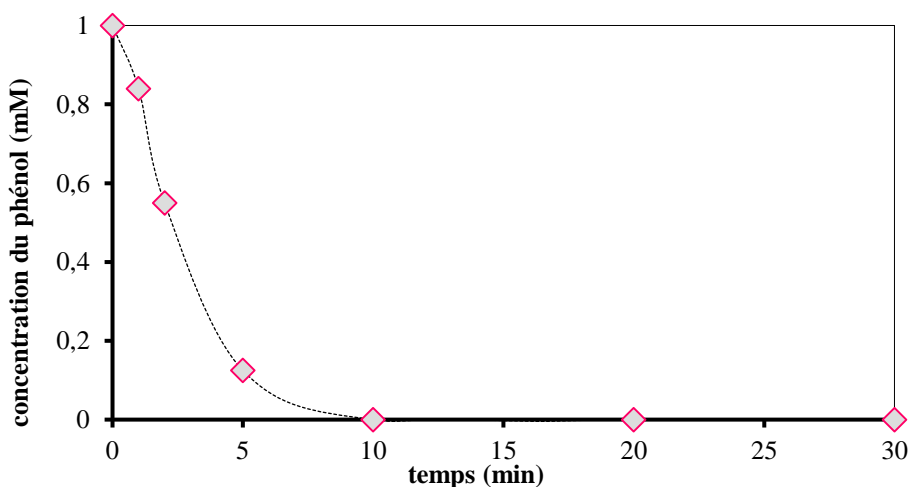
- L'acide sulfamique, également appelé acide sulfamidique, est un composé chimique de formule HOSO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>. C'est un solide cristallin blanc et stable, soluble dans l'eau, où il s'hydrolyse lentement en bisulfate d'ammonium (NH<sub>4</sub>)HSO<sub>4</sub>. Il fond vers 205 °C, et se décompose dans l'eau en trioxyde de soufre SO<sub>3</sub>, dioxyde de soufre SO<sub>2</sub> et diazote N<sub>2</sub> à plus haute température.

### II.2.2 Suivi analytique

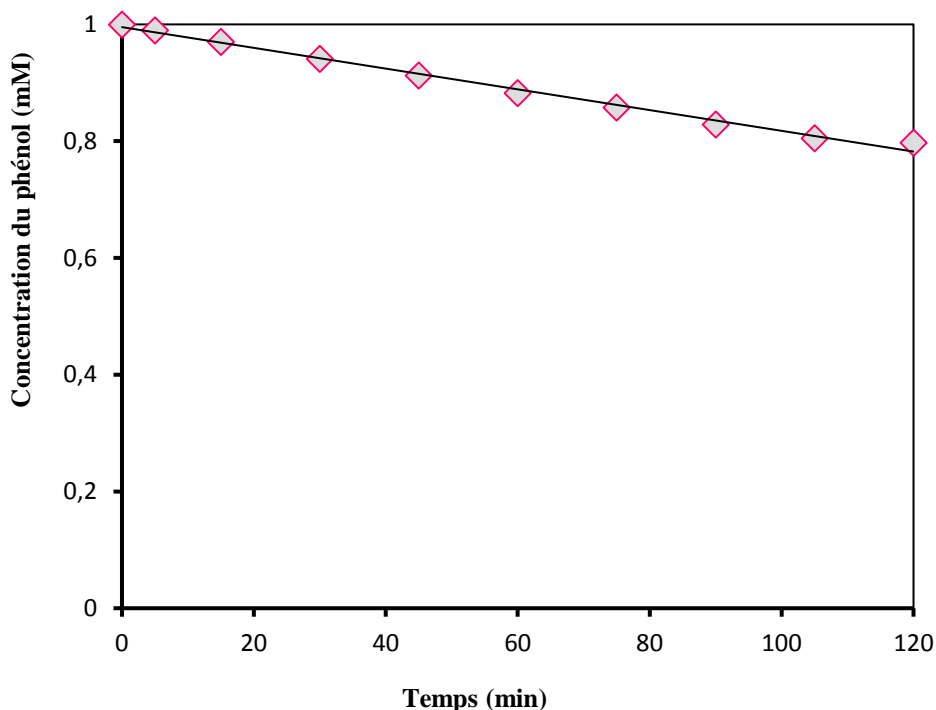
Les concentrations des deux substrats à savoir phénol et acide sulfamique ont été respectivement suivis en fonction du temps par l'HPLC et la spectrophotométrie UV/Visible (voir annexe 1 et 2).

### II.2.3 Traitement du phénol par GAD-batch et GAD-ST

L'évolution de la concentration du phénol (1 mM) dans les deux réacteurs en fonction du temps est représentée sur la figure ci-après :



**Figure II.1:** Cinétique de décomposition du phénol dans le GAD-batch



**Figure II.2:** Cinétique de décomposition du phénol dans le GAD-ST

Pour le réacteur de première génération, GAD-batch, la concentration du phénol dans la solution diminue progressivement d'une manière exponentielle jusqu'à ce qu'elle atteigne zéro en 10 min de décharge direct. Le taux de conversion est alors ( $X_{\text{batch}} = 1$ ) qui reste constant même après 30 min de contact. Les espèces plasma transférées de la phase gazeuse vers la phase liquide sont responsables de la décomposition (dégradation) du phénol. Parmi ces espèces on a les espèces azotées ( $\text{NO}_x$ ) et les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) en majeure partie.

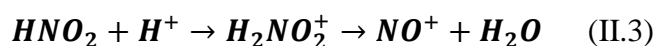
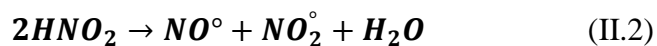
En ce qui concerne la colonne à pulvérisation, l'évolution temporelle de la concentration du phénol est progressive mais linéaire, donnant lieu à un taux de conversion  $X_{\text{ST}}$  de 0.2 au bout de 120 min d'effluage électrique. Ce taux est drastiquement plus petit comparativement avec celui obtenu avec le GAD-batch. En effet, les travaux de Ferhat et al (2017) [1] ont mis l'accent sur ce résultat expliqué par le fait que les espèces à courtes durée de vie telles que les  $\text{OH}$ ,  $\text{NO}$  et d'autres, n'arrivent pas à atteindre le substrat puisque la décharge est placée plus loin. Seules les espèces à longue durée de vie arrivent à réagir avec la cible.

Des réactions se déroulent entre le phénol, les ions nitrites, l'acide nitreux et l'acide nitreux/peroxynitrite. Les composés identifiés par HPLC et GC/MS [1] donnent une idée de la contribution de chaque espèce dans la formation des sous-produits du plasma. En général, le

peroxynitrite (HONOO) est l'espèce la plus ressentie pour la décomposition des composés aromatiques comme le phénol. Dans l'eau, il est en équilibre avec les radicaux OH et NO<sub>2</sub> selon la réaction suivante [2] :

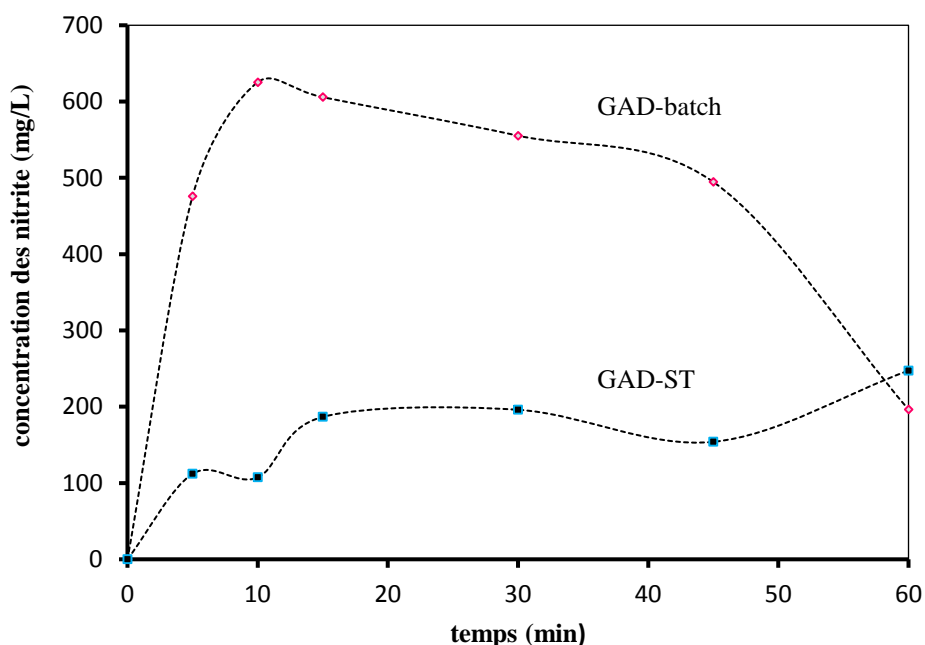


D'autres réactions en relation avec l'acide nitreux peuvent avoir lieu en mode de décharge post-spatiale selon le schéma réactionnel suivant [2]:

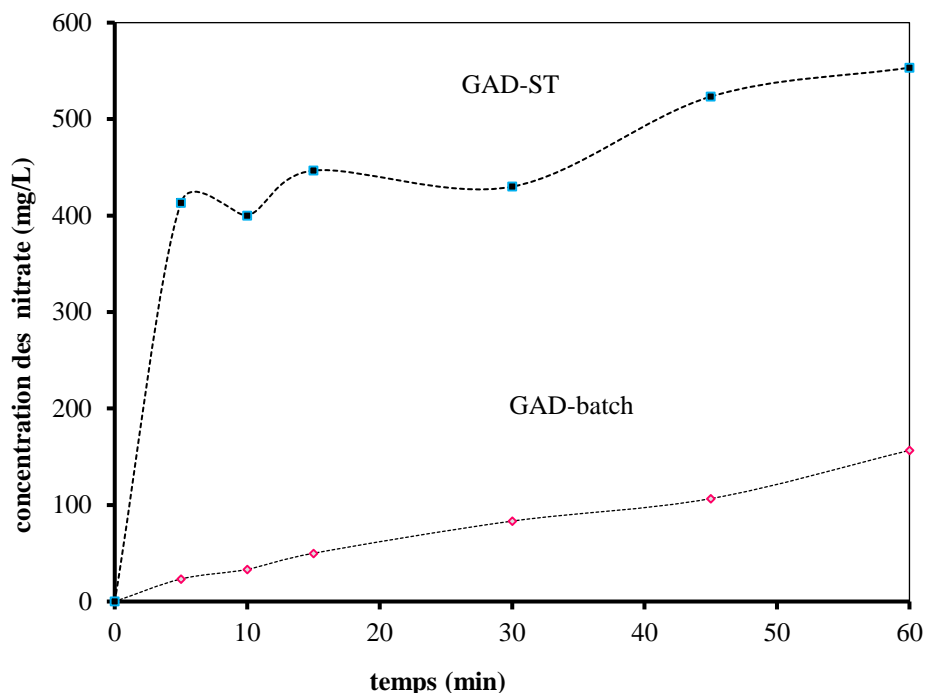


#### II.2.4 Traitement de l'eau distillée par GAD-batch et GAD-ST : bilan des ions nitrite et nitrate

Dans cette partie, les concentrations des ions nitrates et nitrites ont été mesurées dans la solution. Ce dosage a été suivi par spectroscopie UV/Visible à l'aide d'un spectrophotomètre aux longueurs d'onde respectives 435 et 350 nm. La concentration des ions nitrites NO<sub>2</sub><sup>-</sup> et nitrates NO<sub>3</sub><sup>-</sup> a été déterminée par une courbe d'étalonnage, à l'aide des méthodes de Zambelli et de salicylate de sodium respectivement (voir annexe 3 et 4). Les résultats pour les deux configurations sont présentés sur les figures ci-après :



**Figure II.3:** Évolution de la concentration des ions nitrite en fonction du temps de traitement dans le GAD-batch et le GAD-ST.



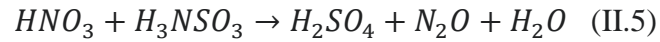
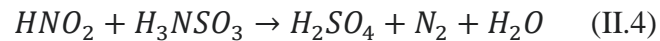
**Figure II.4:** Évolution de la concentration des ions nitrate en fonction du temps de traitement dans le GAD-batch et le GAD-ST.

Dans le cas du GAD-batch, la cinétique suit une allure cloche qui exprime l'oxydation des nitrites en nitrates [1] vu la disponibilité des espèces oxydantes à courtes durées de vie telles que les  $\text{OH}^\bullet$  transférés depuis la phase gazeuse ionisée. Cependant, dans le cas du GAD-ST, ce type d'espèces est consommé par la spatialité du réacteur et par conséquent, les espèces dont le degré d'oxydation intermédiaires comme les  $\text{NO}_2^-$  n'arrivent pas à se transformer en ions nitrates [1].

Il est possible que les ions nitrate ne proviennent pas de l'oxydation des nitrites à cause de l'indisponibilité des espèces à courte durée de vie. En effet, il est fort possible que les mesures effectuées au laboratoire confondent les nitrates avec une autre espèce mésomère, et qui absorbe dans la même longueur d'onde que les  $\text{NO}_3^-$ . À ce stade de nos résultats, nous avons pensé à l'espèce peroxy-nitrite ( $\text{ONOOH}$ ) qui se forme davantage dans la post-décharge spatiale si bien représentée par la configuration GAD-ST.

Des investigations menées au sein du laboratoire STEVA ont mis en avant des expériences pour mettre en évidence l'espèce  $\text{ONOOH}$ . Le plus important dans ces travaux,

était d'abord de faire réagir les composés nitreux avec l'acide sulfamique afin de l'éliminer selon les réactions suivantes [3] :



## **II.3 Partie modélisation**

### **II.3.1 Hypothèses**

Considérons d'abord l'absorption dans laquelle le soluté, se trouvant dans la phase gazeuse, est dissous dans le liquide sans qu'il n'y ait réaction. Lorsque l'on met en œuvre ce type d'absorption, outre les phénomènes de transport au sein des deux phases par diffusion moléculaire, convection...etc se produisent des phénomènes de transfert de la phase gazeuse vers la phase liquide au niveau de l'interface. Les conditions dans la région très proche de cette interface sont très difficiles à observer expérimentalement ; on est, de ce fait, souvent amené à utiliser des modèles simples issus de la mécanique des fluides et décrivant des couches limites au voisinage de l'interface.

Le facteur le plus important, en ce qui concerne le transfert de matière vers (ou à partir d') un écoulement turbulent, est l'existence d'une résistance au transfert de matière localisée dans une région de faible épaisseur, adjacente à l'interface [4,5]. Cette théorie corrobore parfaitement avec le modèle du double film de Whitman. En effet, toute la résistance au transfert de matière est localisée dans un film mince stagnant adjacent à l'interface gaz-liquide. On considère, dans ce modèle, que le transfert de matière du côté liquide a lieu uniquement par diffusion moléculaire à travers un film d'épaisseur  $\delta_L$ ; dans le sein du liquide au-delà de ce film, la turbulence est telle que les compositions sont considérées comme uniformes [5]. Les hypothèses de ce modèle sont :

- Le transfert est réglé par la résistance dans un film gazeux rigide et dans un film liquide rigide, placés en série de part et d'autre de l'interface dont on néglige la résistance. Ces deux films sont traversés uniquement par diffusion moléculaire en régime permanent.
- L'équilibre thermodynamique est réalisé à l'interface:

$$P_{(substrat)} = He \cdot C_{(substrat)}^*$$

### II.3.2 Modélisation/régime de fonctionnement

#### II.3.2.1 Mise en équation du transfert de matière: cas de l'interaction plasma-acide sulfamique dans le réacteur GAD-batch

Les ions nitrites réagissent avec l'acide sulfamique en milieu acide suivant cette réaction [3]:



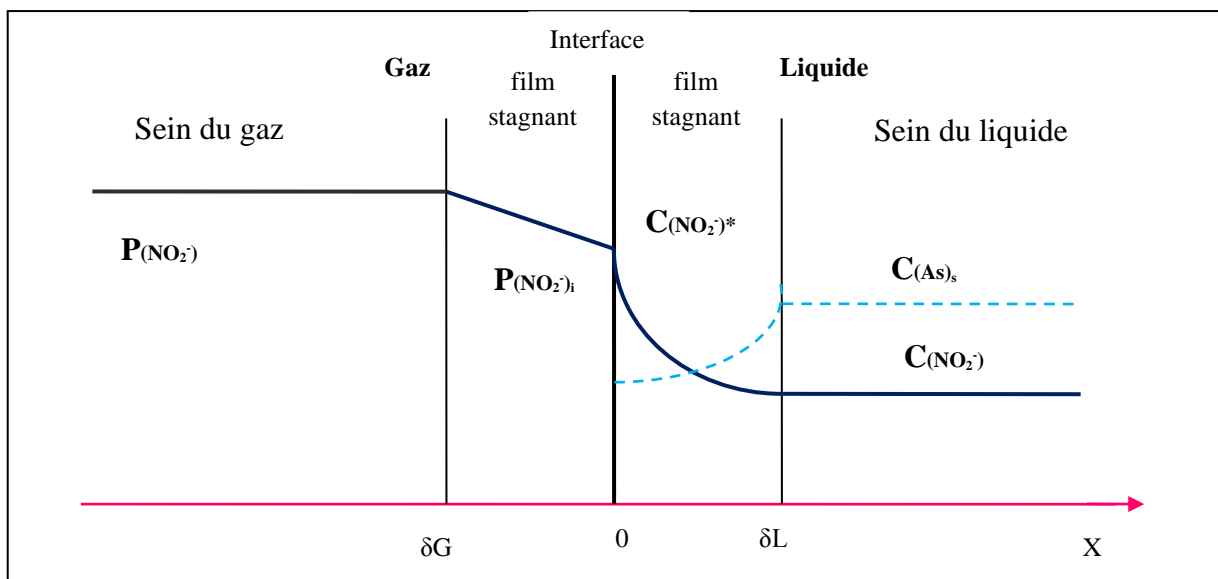
Supposant que la réaction est du premier ordre par rapport à  $NO_2^-$  et l'acide sulfamique (AS). Les expressions des vitesses  $r_{(NO_2^-)}$  et  $r_{(AS)}$  de consommation des nitrites ( $NO_2^-$ ) et de l'acide sulfamique (AS) (en  $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ ) sont alors les suivantes:

$$r_{(NO_2^-)} = K_2 \cdot C_{(NO_2^-)} \cdot C_{(AS)} \quad (1)$$

$$r_{(AS)} = 1 \cdot K_2 \cdot C_{(NO_2^-)} \cdot C_{(AS)} \quad (2)$$

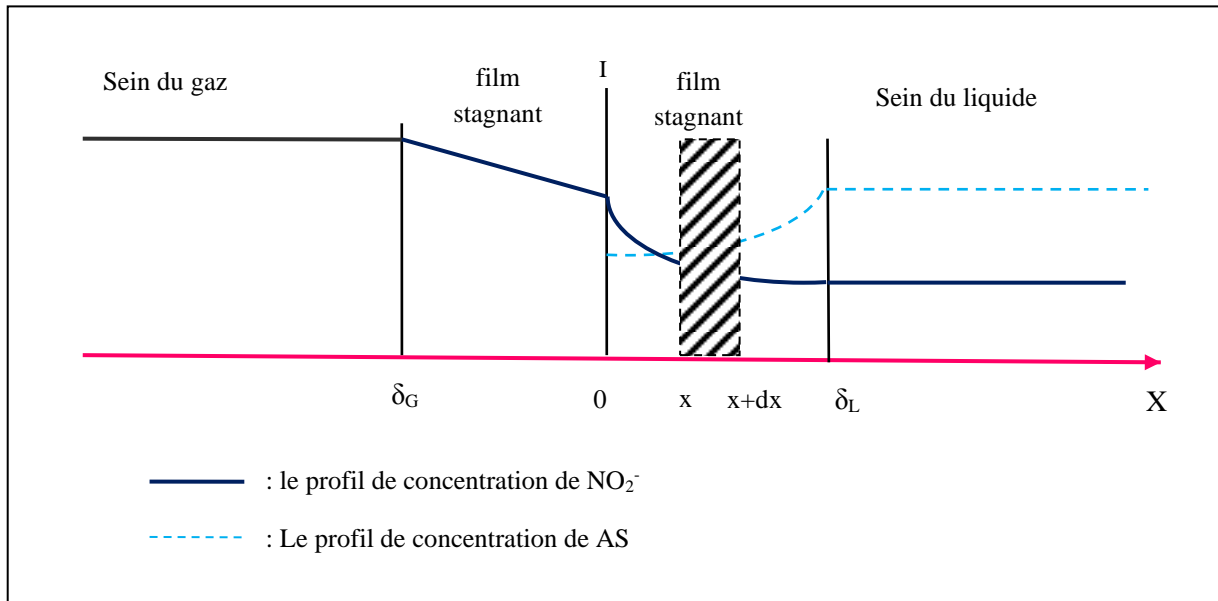
Dans le cadre du modèle du double film de Whitman, les profils de concentration dans le film ne sont plus linéaires (figure II.5) du fait de la réaction chimique. Considérons les hypothèses suivantes :

- La concentration en  $NO_2^-$  dissous à l'interface est en équilibre avec la phase gazeuse, et la résistance de transfert dans cette phase est négligeable (ou il s'agit d'un gaz  $NO_2^-$  pur :  $p(NO_2^-) = p(NO_2^-)_i$ ).
- L'acide sulfamique (AS) n'est pas volatil.
- La solution est diluée.
- On est à l'état stationnaire dans le film.



**Figure II.5:** Profils de concentration dans le film liquide dans le cas d'une absorption suivie d'une réaction chimique.

Dans ces conditions, on fera les bilans de matière sur une tranche différentielle du film de transfert (figure II.6) qui traduisent la compétition entre la diffusion des corps  $\text{NO}_2^-$  et l'acide sulfamique (AS) et leur consommation par réaction chimique.



**Figure II.6:** Profils de concentration des deux réactifs en indiquant une tranche différentielle du film liquide

Ces bilans conduisent aux équations différentielles suivantes :

$$\blacksquare D_{(\text{NO}_2^-)} \frac{d^2 c_{(\text{NO}_2^-)}}{dx^2} = k_2 \cdot C_{(\text{NO}_2^-)} \cdot C_{(\text{AS})} \quad (3)$$

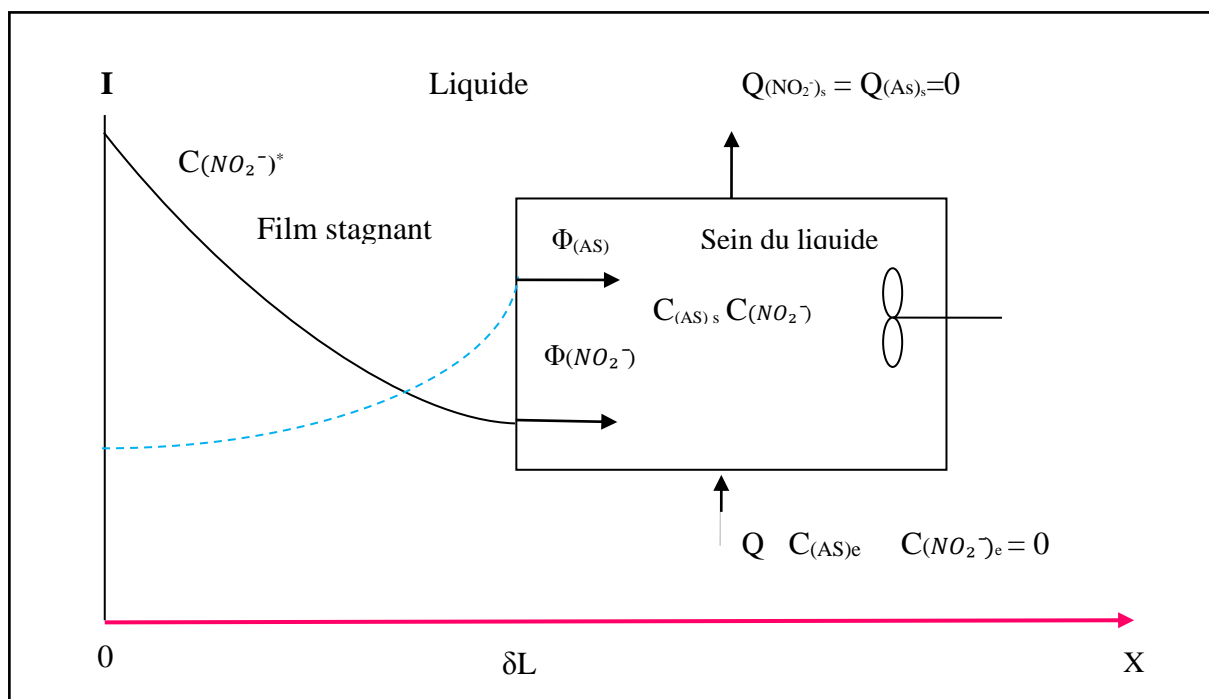
$$\blacksquare D_{(\text{AS})} \frac{d^2 c_{(\text{AS})}}{dx^2} = k_2 \cdot C_{(\text{NO}_2^-)} \cdot C_{(\text{AS})} \quad (4)$$

Les conditions limites à l'interface gaz-liquide ( $x = 0$ ) sont :

$$C_{(\text{NO}_2^-)} = C_{(\text{AS})}^* \quad (5)$$

$$\frac{dC_{(\text{AS})}}{dx} = 0 \quad (6)$$

À la limite film/sein du liquide ( $x = \delta_L$ ), les concentrations sont celles du sein du liquide. Supposons que le sein du liquide puisse être considéré comme un réacteur parfaitement agité fermé, comme indiqué sur la (figure II.7) et que le liquide alimentant le réacteur agité soit exempt de gaz  $\text{NO}_2^-$  dissous.



**Figure II.7:** Schéma du réacteur parfaitement agité dans le cadre du modèle du film dans le GAD-batch.

Les conditions à la limite ( $x=\delta_L$ ) sont données par les bilans de matière dans le sein du liquide, en considérant la réaction chimique et les flux transférés du film par diffusion vers le sein du liquide :

$$\text{À } x = \delta_L \text{ nous avons :} \quad C_{(AS)} = C_{(AS)s} \quad (7)$$

$$-D_{(NO_2^-)} \cdot S \cdot \left( \frac{dc_{(NO_2^-)}}{dx} \right)_{x=\delta_L} = V_L \cdot r_{(NO_2^-)} \quad (8)$$

$$-D_{(AS)} \cdot S \cdot \left( \frac{dc_{(AS)}}{dx} \right)_{x=\delta_L} = V_L \cdot r_{(AS)} \quad (9)$$

La mise sous forme adimensionnelle des équations (3), (4), (5), (6), (7) et (8) permet de définir les nombres adimensionnels caractéristiques de ce système. Pour cela, les variables choisies sont :

$$X = \frac{x}{\delta_L} \quad A = \frac{C_{(NO_2^-)}}{C_{(NO_2^-)*}} \quad B = \frac{C_{(AS)}}{C_{(AS)s}} \quad AS = \frac{C_{(NO_2^-)s}}{C_{(NO_2^-)*}}$$

Les équations (3), (4), (5), (6), (7) et (8) deviennent :

$$\begin{cases} \frac{d^2 A}{dX^2} = Ha^2 A B & (10) \\ \frac{d^2 B}{dX^2} = \frac{Ha^2}{Z} A B & (11) \end{cases}$$

$$\text{À } X=0 : A=1, \frac{dB}{dX} = 0 \quad (12)$$

$$\text{À } X=1 : B=1, \left(\frac{dA}{dX}\right)_{X=1} = -A_S \cdot R \quad (13)$$

Avec, [4]

$H_a = \frac{\sqrt{K_2 \cdot C_{(AS)_S} \cdot D_{(NO_2^-)}}}{K_L} \quad : \text{ Critère de Hatta}$ $Z = \frac{D_{(AS)} \cdot C_{(AS)_S}}{\nu \cdot D_{(NO_2^-)} \cdot C_{(NO_2^-)^*}} \quad \text{Dans notre cas } \nu = 1.$ $R = \frac{K_2 \cdot C_{(AS)_S} \cdot \varepsilon_L}{K_L \cdot a} = \frac{K_2 \cdot C_{(AS)_S}}{K_L \cdot a'}$
--

Où,  $\varepsilon_L$  est le taux de rétention du liquide

Une résolution analytique complète du système d'équations (10-13) n'est pas possible. L'intégration numérique permet de déterminer les profils de concentration, donc le flux d'absorption du gaz véhiculant les ions  $NO_2^-$  en fonction des conditions expérimentales, et notamment des valeurs des nombres caractéristiques  $Ha$ ,  $Z$  et  $R$ .

Les résultats sont représentés en général à l'aide du facteur d'accélération  $E$ . Il est défini de la manière suivante :  $\varphi = E \cdot K_L \cdot C_{(NO_2^-)^*}$  (14)

$$\varphi = K_L (C_{(NO_2^-)^*} - C_{(NO_2^-)_S}) = -D_{(NO_2^-)} \cdot \left(\frac{dc_{(NO_2^-)}}{dx}\right)_{x=\delta_L} = -K_L \cdot C_{(NO_2^-)^*} \cdot \left(\frac{dA}{dX}\right)_{X=1} = K_L \cdot C_{(NO_2^-)_S} R \quad (15)$$

D'où 
$$C_{(NO_2^-)_S} = \frac{C_{(NO_2^-)^*}}{1+R} \quad (16)$$

Et 
$$\varphi = K_L \cdot C_{(NO_2^-)^*} \cdot \frac{R}{R+1} \quad (17)$$

Les équations (15-17) permettent d'obtenir l'expression de  $E$  suivante :

$$\boxed{E = \frac{R}{1+R}} \quad (18)$$

### Discussion :

La relation de l'équation (18) est très importante puisqu'elle fait sortir deux cas importants :

- **Premier cas :**  $Ha \leq 0,3$  et  $R \ll 1$

Les conditions pour être dans ce régime sont donc d'une part  $Ha < 0,3$  et d'autre part  $R \ll 1$ , ce qui est obtenu pour  $R < 0,1$ . Il n'y a pas de réaction dans le film et le transfert de matière à

travers le film maintient la concentration  $C_{(NO_2^-)_s}$  au sein du liquide proche de la concentration  $C_{(NO_2^-)_s} = C_{(NO_2^-)^*}$ . Ceci demande une aire interfaciale suffisamment grande [4,5]. Les équations (16-18) conduisent à l'expression du flux global d'absorption :

$$\varphi = K_2 \cdot C_{(NO_2^-)^*} C_{(AS)_s} \cdot \varepsilon_L \quad (19)$$

Il est clair que ce flux dépend essentiellement de la rétention de liquide et du temps de séjour du liquide au sein du réacteur fermé.

- **Deuxième cas** :  $Ha \leq 0,3$  et  $R \gg 1$

Une partie appréciable du gaz absorbé réagit avant de quitter le réacteur . Le substrat ayant un temps de séjour assez grand. Cependant, la proportion de  $NO_2^-$  réagissant dans le film diffusionnel reste négligeable [4,5].

Le procédé dans son ensemble peut être considéré comme une absorption physique suivie d'une réaction au sein du liquide. Les équations (16-18) sont toujours valables. La condition pour que la réaction soit assez rapide pour maintenir la concentration  $C_{(NO_2^-)_s}$  en gaz dissous au sein du liquide proche de zéro s'écrit d'après l'équation (16):  $R \gg 1$

Ce qui est obtenu si R est grand ( $> 10$ ) ; il faut donc que la vitesse de transfert soit petite par rapport à la vitesse de réaction, ou par rapport à la vitesse d'arrivée de liquide exempt de  $NO_2^-$ , ou les deux. Rappelons d'autre part que nous supposons  $Ha < 0,3$ . Lorsque ces conditions sont vérifiées, on se trouve dans la situation intéressante d'une réaction lente pour laquelle on a simultanément et [équation (18)]. On a alors :

$$\boxed{\Phi = \varphi a = K_L a (C_{(NO_2^-)^*} - 0) = K_L a C_{(NO_2^-)^*}} \quad (20)$$

### **Détermination du régime de la réaction : ions nitrites-acide sulfamique**

Pour savoir le régime de la réaction (II.6), il faut tout d'abord calculer les valeurs des nombres adimensionnels : Ha, R et Z.

La concentration en ions nitrites pour le réacteur GAD-batch a été prise en régime permanent c'est à dire lorsque la concentration est devenue stable.

À partir de la courbe expérimentale issue de la figure II.3, nous obtenons :

$$[NO_2^-] = 0,013 \text{ mol/m}^3$$

- **Calcul du flux global de  $NO_2^-$  :**

$$Q_{(NO_2^-)} = 800 \text{ l/h} = 2,22 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$$

$$V_R = V_L = 430 \text{ ml} = 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$$

$$C_{(NO_2^-)g} = 1400 \text{ ppmv} = 0,0625 \text{ mol/m}^3 \quad \Phi = \frac{Q_{(NO_2^-)} \cdot C_{(NO_2^-)g}}{V_R} = \frac{2,22 \times 10^{-4} \times 0,0625}{4,3 \times 10^{-4}}$$

$$\boxed{\Phi = 0,032 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{s}}$$

• **Calcul du coefficient de transfert du film liquide  $K_L$  :**

$$C_{(NO_2^-)l} = 0,013 \text{ mM} = 0,013 \text{ mmol/l} = 0,013 \text{ mol/m}^3$$

On a :  $\frac{1}{K_{lg}} = \frac{1}{H_e K_G} + \frac{1}{K_L}$  puisque l'acide sulfamique est très soluble dans l'eau (n'est pas volatil)  $K_{lg} \cong K_L$

$$\text{On sait que } \Phi = K_{lg} a \left( \frac{P_{(NO_2^-)}}{H_e} - C_{(NO_2^-)s} \right) \quad \text{Avec} \quad \frac{P_{(NO_2^-)}}{H_e} = C_{(NO_2^-)g}$$

$$\Phi = K_{lg} a (C_{(NO_2^-)g} - C_{(NO_2^-)s})$$

$$\text{La relation devient :} \quad K_{lg} a = \frac{\Phi}{C_{(NO_2^-)g} - C_{(NO_2^-)s}} = K_{lg} a = \frac{0,032}{(0,0625 - 0,013)}$$

$$\text{On obtient} \quad K_{lg} a = K_L a = 0,65 \text{ s}^{-1}$$

Généralement pour la cuve agitée, l'aire interracciale est [4] :  $1 \cdot 10^{-2} < a < 20 \cdot 10^{-2} \text{ m}^{-1}$

On prend une moyenne de  $a = 1,105 \text{ m}^{-1}$

$$\frac{K_L}{a} = \frac{K_{lg}}{a} = \frac{1,224}{0,105} \quad \text{Donc} \quad \boxed{K_L = K_{Lg} = 6,19 \text{ m/s}}$$

• **Calcul de  $\delta_L$  :**

$$D_{(NO_2^-)} = 1,85 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}, \quad K_L = \frac{D_{(NO_2^-)}}{\delta_L}, \quad \delta_L = \frac{D_{(NO_2^-)}}{K_L}, \quad \delta_L = \frac{1,85 \cdot 10^{-9}}{6,19}$$

$$\text{On obtient ;} \quad \boxed{\delta_L = 2,99 \cdot 10^{-1} \text{ m}}$$

• **Calcul de  $Ha$  :**

$$Ha = \frac{\sqrt{K_2 \cdot C_{(AS)_s} \cdot D_{(NO_2^-)}}}{K_L}$$

Puisque la réaction et stœchiométrique :  $C_{(AS)_s} = C_{(NO_2^-)l} = 0,013 \text{ mol/m}^3$

$$K_2 = 2,93 \cdot 10^{-1} \text{ m}^3/\text{Kmol} \cdot \text{s} = 2,93 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$$

$$D_{(NO_2^-)} = 1,85 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$\frac{Ha}{a} = \frac{\sqrt{2,93 \cdot 10^{-4} \times 0,013 \times 1,85 \cdot 10^{-9}}}{0,65} \quad \frac{Ha}{a} = 1,29 \cdot 10^{-7} \text{ m}, \quad \text{donc :} \quad \boxed{Ha = 1,36 \cdot 10^{-8}}$$

• **Calcul de  $R$  :**

$$R = \frac{K_2 \cdot C_{(AS)_s} \cdot \varepsilon_L}{K_L \cdot a}, \quad \varepsilon_L = \frac{V_L}{V_R} \quad \text{on a :} \quad V_L = V_R \quad \text{donc } \varepsilon_L = 1$$

$$R = \frac{2,93 \cdot 10^{-4} \times 0,013 \times 1}{0,65} \quad \text{Donc} \quad \boxed{R = 5,86 \cdot 10^{-6}}$$

### II.3.2.2 Mise en équation du transfert de matière: cas de l'interaction ion nitrite-acide sulfamique dans le réacteur GAD-ST

Dans cette partie nous reprendrons les mêmes réactions, sauf que l'équation de bilan de matière change puisque le liquide circule par le biais d'une pompe. Les bilans de matière sur une tranche différentielle du film de transfert (entre  $x$  et  $dx$ ) qui traduisent la compétition entre la diffusion des corps  $\text{NO}_2^-$  et l'acide sulfamique (AS) et leur consommation par réaction chimique conduisent aux équations différentielles suivantes [4] :

$$D_{(\text{NO}_2^-)} \frac{d^2 C_{(\text{NO}_2^-)}}{dx^2} = k_2 \cdot C_{(\text{NO}_2^-)} \cdot C_{(\text{AS})} \quad (21)$$

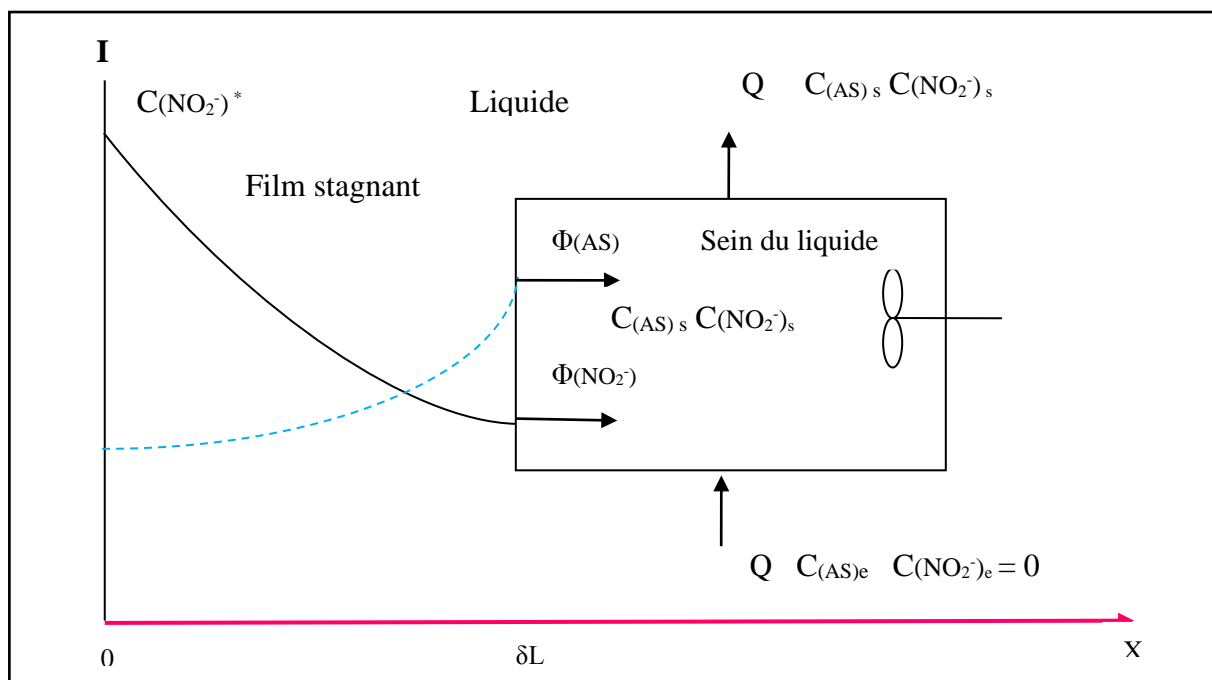
$$D_{(\text{AS})} \frac{d^2 C_{(\text{AS})}}{dx^2} = k_2 \cdot C_{(\text{NO}_2^-)} \cdot C_{(\text{AS})} \quad (22)$$

Les conditions limites à l'interface gaz-liquide :

$$\text{À } (x = 0) \text{ sont} \quad C_{(\text{NO}_2^-)} = C_{(\text{NO}_2^-)}^* \quad (23)$$

$$\frac{dC_{(\text{AS})}}{dx} = 0 \quad (24)$$

À la limite film/sein du liquide ( $x = \delta_L$ ), les concentrations sont celles du sein du liquide. Supposons que le sein du liquide puisse être considéré comme un réacteur parfaitement agité, comme indiqué sur la (figure II.8) et que le liquide alimentant le réacteur agité soit exempt de gaz  $\text{NO}_2^-$  dissous [4].



**Figure II.8:** Schéma du réacteur parfaitement agité dans le cadre du modèle du film dans le GAD-ST.

## Chapitre II. Analyse de l'interaction plasma-acide sulfamique et plasma-phénol

Les conditions aux limites sont données par les bilans de matière dans le sein du liquide, en considérant la réaction chimique et les flux transférés du film par diffusion vers le sein du liquide :

$$\text{En } x=\delta_L : \quad C_{(AS)} = C_{(AS)_s} \quad (25)$$

$$-D_{(NO_2^-)} \cdot S \cdot \left( \frac{dc_{(NO_2^-)}}{dx} \right)_{x=\delta_L} = Q \cdot C_{(NO_2^-)_s} + V_L \cdot r_{(NO_2^-)} \quad (26)$$

$$-D_{(AS)} \cdot S \cdot \left( \frac{dc_{(AS)}}{dx} \right)_{x=\delta_L} = Q \cdot (C_{(AS)_s} - C_{(AS)_e}) + V_L \cdot r_{(AS)} \quad (27)$$

La mise sous forme adimensionnelle des équations(21), (22) , (23), (24), (25) et (26) permet de définir les nombres adimensionnels caractéristiques de ce système. Pour cela, les variables choisies sont :

$$X = \frac{x}{\delta_L} \quad A = \frac{C_{(NO_2^-)}}{C_{(NO_2^-)}^*} \quad B = \frac{C_{(AS)}}{C_{(AS)_s}} \quad AS = \frac{C_{(NO_2^-)_s}}{C_{(NO_2^-)}^*}$$

Les équations (21), (22), (23), (24), (25) et (27) deviennent [4] :

$$\frac{d^2A}{dX^2} = Ha^2 A B \quad (28)$$

$$\frac{d^2B}{dX^2} = \frac{Ha^2}{Z} A B \quad (29)$$

$$\text{En } X=0 : \quad A=1 \quad (30)$$

$$\frac{dB}{dX} = 0 \quad (31)$$

$$\text{En } X=1 \quad B=1 \quad (32)$$

$$\left( \frac{dA}{dX} \right)_{X=1} = -AS \cdot \left( R + \frac{1}{Da} \right) \quad (33)$$

Avec, [4]

$H_a = \frac{\sqrt{K_2 \cdot C_{(AS)_s} \cdot D_{(NO_2^-)}}}{K_L}$	: Critère de Hatta
$Z = \frac{D_{(AS)} \cdot C_{(AS)_s}}{v \cdot D_{(NO_2^-)} \cdot C_{(NO_2^-)}^*}$	Dans notre cas $v = 1$
$R = \frac{K_2 \cdot C_{(AS)_s} \cdot \varepsilon_L}{K_L \cdot a} = \frac{K_2 \cdot C_{(AS)_s}}{K_L \cdot a'}$	
$Da = K_L \cdot a \cdot \tau = K_L \cdot a \cdot \frac{V_R}{Q}$	: Nombre de Damköhler

Une résolution analytique complète du système d'équations (28-33) n'est pas possible. L'intégration numérique permet de déterminer les profils de concentration, donc le flux

d'absorption du gaz  $\text{NO}_2^-$  en fonction des conditions expérimentales, et notamment des valeurs des nombres caractéristiques  $Ha$ ,  $Z$ ,  $R$ , et  $Da$ .

Les résultats sont représentés en général à l'aide du facteur d'accélération. Il est défini de la manière suivante :  $\varphi = E \cdot K_L \cdot C_{(\text{NO}_2^-)^*}$  (34)

Dans ce cas, le taux de transformation de A dans le film est négligeable ; la concentration  $C_{AS}$  en gaz dissous au sein du liquide s'obtient alors en écrivant que le flux de A transporté à travers le film est égal à celui qui est transféré au sein du liquide pour y réagir ou être évacué par le débit de liquide ; il est donné par le bilan de matière au sein du liquide [équation (33)], soit : [4]

$$\varphi = K_L(C_{(\text{NO}_2^-)^*} - C_{(\text{NO}_2^-)_S}) = -D_{(\text{NO}_2^-)} \cdot \left(\frac{dc_{(\text{NO}_2^-)}}{dx}\right)_{x=\delta_L} = -K_L \cdot C_{(\text{NO}_2^-)^*} \cdot \left(\frac{dA}{dX}\right)_{X=1} = K_L \cdot C_{(\text{NO}_2^-)_S} \left(R \frac{1}{Da}\right) \quad (35)$$

D'où 
$$C_{(\text{NO}_2^-)_S} = \frac{C_{(\text{NO}_2^-)^*}}{1+R+\frac{1}{Da}} \quad (36)$$

Et 
$$\varphi = K_L C_{(\text{NO}_2^-)^*} \frac{R+\frac{1}{Da}}{1+R+\frac{1}{Da}} \quad (37)$$

Les équations (35), (36) et (37) permettent d'obtenir l'expression de E suivante : [4]

$$E = \frac{R+\frac{1}{Da}}{1+R+\frac{1}{Da}} \quad (38)$$

### Discussion:

La relation de l'équation (38) est très importante puisqu'elle fait sortir deux cas importants :

- **Premier cas** :  $Ha \leq 0,3$  et  $R + \frac{1}{Da} \ll 1$

Les conditions pour être dans ce régime sont donc d'une part  $Ha < 0,3$  et d'autre part  $R+(1/Da) \ll 1$ , ce qui est obtenu pour  $R < 0,1$  et  $Da > 100$  [4]. Dans ce cas, il n'y a pas de réaction dans le film et le transfert de matière à travers le film maintient la concentration  $C_{(\text{NO}_2^-)_S}$  au sein du liquide proche de la concentration en  $\text{NO}_2^-$  à saturation  $C_{(\text{NO}_2^-)_S} = C_{(\text{NO}_2^-)^*}$ . Le débit de liquide est assez faible pour que le réacteur puisse être considéré comme fermé au liquide. Ceci demande une aire interfaciale suffisamment grande, les équations (36-38) conduisent à l'expression du flux global d'absorption :

$$\varphi = K_2 \cdot C_{(\text{NO}_2^-)^*} C_{(AS)_S} \cdot \varepsilon_L + \frac{C_{(\text{NO}_2^-)^*}}{\tau} \quad (39)$$

Il est clair que ce flux dépend essentiellement de la rétention de liquide et du temps de passage du liquide.

- **Deuxième cas** :  $Ha \leq 0,3$  et  $R + \frac{1}{Da} > 1$

Une partie appréciable du gaz absorbé réagit avant de quitter le réacteur, mais la proportion de  $\text{NO}_2^-$  réagissant dans le film diffusionnel reste négligeable. Le procédé dans son ensemble

peut être considéré comme une absorption physique suivie d'une réaction au sein du liquide [4]. Les équations (36-38) sont toujours valables. La condition pour que la réaction soit assez rapide pour maintenir la concentration  $C_{(NO_2^-)_s}$  en gaz dissous au sein du liquide proche de zéro s'écrit d'après l'équation (36) :

$$R + \frac{1}{Da} \gg 1$$

Ce qui est obtenu si R est grand ( $> 10$ ) ou Da petit ( $< 0,1$ ) ; il faut donc que la vitesse de transfert soit petite par rapport à la vitesse de réaction, ou par rapport à la vitesse d'arrivée de liquide exempt de  $NO_2^-$ , ou les deux. Rappelons d'autre part que nous supposons  $Ha < 0,3$ . Lorsque ces conditions sont vérifiées, on se trouve dans la situation intéressante d'une réaction lente pour laquelle on a simultanément et [équation (38)].

On a alors : 
$$\Phi = \varphi a = K_L a (C_{(NO_2^-)^*} - 0) = K_L a C_{(NO_2^-)^*} \quad (40)$$

### Détermination du régime de la réaction: ions nitrites-acide sulfamique

Pour savoir le régime de la réaction (II.6), il faut tout d'abord calculer les valeurs des nombres adimensionnels : Ha, R, Da et Z :

La concentration en ions nitrites pour le GAD-ST a été prise en régime permanent c'est à dire lorsque la concentration a devenue stable.

Pour le GAD Spray tower on a:  $[NO_2^-] = 0,0458 \text{ mol/m}^3$

- **Calcul du flux global de  $NO_2^-$  :**

$$Q_{(NO_2^-)} = 900 \text{ l/h} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$$

$$V_R = V_L = 250 \text{ ml} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$$

$$C_{(NO_2^-)g} = 1400 \text{ ppmv} = 0,0625 \text{ mol/m}^3$$

$$\Phi = \frac{Q_{(NO_2^-)} \cdot C_{(NO_2^-)g}}{V_R} = \frac{2,5 \times 10^{-4} \times 0,0625}{2,5 \times 10^{-4}}$$

$$\Phi = 0,0625 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{s}$$

- **Calcul du coefficient de transfert du film liquide  $K_L$  :**

$$C_{(NO_2^-)l} = 0,0458 \text{ mol/m}^3$$

On a  $\frac{1}{K_{lg}} = \frac{1}{H_e K_G} + \frac{1}{K_L}$  puisque l'acide sulfamique est très soluble dans l'eau (n'est pas volatil)  $K_{lg} = K_L$

On sait que  $\Phi = K_{lg} a \left( \frac{P(NO_2^-)}{H_e} - C_{(NO_2^-)s} \right)$  Avec  $\frac{P(NO_2^-)}{H_e} = C_{(NO_2^-)g}$

$$\Phi = K_{lg} a (C_{(NO_2^-)g} - C_{(NO_2^-)s})$$

La relation devient :

$$K_{lg}a = \frac{\Phi}{C_{(NO_2^-)}g - C_{(NO_2^-)}s} = K_{lg}a = \frac{0,0625}{(0,0625 - 0,0458)}$$

On obtient  $K_{lg}a = K_La = 3,74 \text{ s}^{-1}$

Généralement pour la colonne de pulvérisation l'air interfaciale [4] :

$$0,1 \cdot 10^{-2} < a < 1 \cdot 10^{-2} m^{-1}$$

On prend une moyenne de  $a = 5,5 \cdot 10^{-3} m^{-1}$

$$\frac{K_L}{a} = \frac{K_{lg}}{a} = \frac{3,74}{5,5 \cdot 10^{-3}} \quad \text{donc} \quad \boxed{K_L = K_{lg} = 680 \text{ m/s}}$$

• **Calcul de  $\delta_L$  :**

$$D_{(NO_2^-)} = 1,85 \cdot 10^{-9} m^2/s$$

$$K_L = \frac{D_{(NO_2^-)}}{\delta_L} \quad \delta_L = \frac{D_{(NO_2^-)}}{K_L} \quad \delta_L = \frac{1,85 \cdot 10^{-9}}{680}$$

On obtient:  $\boxed{\delta_L = 2,72 \cdot 10^{-12} \text{ m}}$

• **Calcul de Ha :**

$$Ha = \frac{\sqrt{K_2 \cdot C_{(AS)}s \cdot D_{(NO_2^-)}}}{K_L}$$

Puisque la réaction et stœchiométrique :  $C_{(AS)}s = C_{(NO_2^-)}l = 0,0458 \text{ mol/m}^3$

$$K_2 = 2,93 \cdot 10^{-1} m^3/Kmol \cdot s = 2,93 \cdot 10^{-4} m^3/mol \cdot s$$

$$D_{(NO_2^-)} = 1,85 \cdot 10^{-9} m^2/s$$

$$\frac{Ha}{a} = \frac{\sqrt{2,93 \cdot 10^{-4} \times 0,0458 \times 1,85 \cdot 10^{-9}}}{3,74} \quad \frac{Ha}{a} = 4,21 \cdot 10^{-8} \text{ m}$$

Donc :  $\boxed{Ha = 2,32 \cdot 10^{-10}}$

• **Calcul de R :**

$$R = \frac{K_2 \cdot C_{(AS)}s \cdot \varepsilon_L}{K_L \cdot a}$$

$$\varepsilon_L = \frac{V_L}{V_R} \quad \text{On a : } V_L = V_R \quad \text{donc } \varepsilon_L = 1$$

$$R = \frac{2,93 \cdot 10^{-4} \times 0,0458 \times 1}{3,74} \quad \text{Donc : } \boxed{R = 3,59 \cdot 10^{-6}}$$

• **Calcul de Da :**

$$Da = K_L \cdot a \cdot \tau = K_L \cdot a \cdot \frac{V_R}{Q} = \frac{3,74 \times 2,5 \cdot 10^{-4}}{2,5 \cdot 10^{-4}}, \quad \boxed{Da = 3,74}$$

#### II.4 Régime de fonctionnement des réacteurs batch et ST

Pour mieux cerner le sujet, la réaction du phénol avec les nitrites provenant du plasma a été testée sur les nombres adimensionnels obtenus quand le substrat était l'acide sulfamique. Les résultats des calculs qui en découlent sont résumés dans les tableaux ci-après :

**Tableau II.2.** Régime de fonctionnement par rapport à l'acide sulfamique comme substrat

	GAD-batch		GAD-ST	
Ha	$1,36 \cdot 10^{-8}$	Ha < 0,3	$2,32 \cdot 10^{-10}$	Ha < 0,3
R	$5,86 \cdot 10^{-6}$	R < 1	$3,59 \cdot 10^{-6}$	
Da			3,74	$1 < Da < 5$
$R + \frac{1}{Da}$			$2,67 \cdot 10^{-1}$	$R + \frac{1}{Da} \sim 1$
E	$5,86 \cdot 10^{-6}$	E < 1	$2,11 \cdot 10^{-1}$	E < 1
Type de réaction	Un transfert facile dans le film liquide (Réaction lente), et moyenne dans le liquide.		Un transfert facile dans le film liquide (Réaction lente), et moyenne dans le liquide.	

**Tableau II.3 :** Régime de fonctionnement par rapport au phénol comme substrat

	GAD-batch		GAD-ST	
Ha	$5,50 \cdot 10^{-4}$	Ha < 0,3	$1,35 \cdot 10^{-5}$	Ha < 0,3
R	$8,04 \cdot 10^4$	R > 1	$2,63 \cdot 10^4$	
Da			3,86	$1 < Da < 5$
$R + \frac{1}{Da}$			$2,63 \cdot 10^4$	$R + \frac{1}{Da} \gg 1$
E	1	E=1	1	E=1
Type de réaction	Réaction lente dans le film liquide, mais rapide dans la masse du liquide.		Réaction lente dans le film liquide, mais rapide dans la masse du liquide.	

Les données relatives aux calculs sont présentées dans l'annexe 5.

Les calculs de validation montrent qu'il est indispensable d'avoir une grande rétention du liquide pour avoir des taux de conversion plus importants en termes de dégradation. Toujours est-il, pour la colonne de pulvérisation, il serait préférable d'avoir encore une aire interfaciale relativement grande pour assurer une bonne marche du dispositif.

## **Conclusion**

Les nombres de Hatta calculés à partir des modèles mathématiques appropriés et d'expérimentations rigoureuses, nous a permis d'avoir une idée sur le régime de fonctionnement des réacteurs plasma batch et colonne à pulvérisation. En effet, pour les deux types configurations, il est indispensable d'augmenter le temps de séjour du liquide pour avoir une rétention meilleure qui permettra de convertir au maximum les substrats. Le Glidarc-ST est assez particulier dans sa géométrie puisqu'il combine la dissipation et la dispersion comme moyen de transporter le liquide. Dans ce cas, il conviendrait d'avoir une bonne rétention combinée à une grande aire interfaciale.

Les calculs de validation montrent qu'il est indispensable d'avoir une grande rétention du liquide pour avoir des taux de conversion plus importants en termes de dégradation. Toujours est-il, pour la colonne de pulvérisation, il serait préférable d'avoir encore une aire interfaciale relativement grande pour assurer une bonne marche du dispositif.

**Références bibliographiques**

- [1] FERHAT, M F, Conception et réalisation d'un réacteur plasmagène pour le traitement des films liquides, thèse de Doctorat, Université ABDEL HAMID IBN BADIS Mostaganem (Algérie), 2017.
- [2] IYA-SOU Djakaou, Élimination 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, thèse de Doctorat, UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE (FRANCE),2012
- [3] Marouf-Khelifa, K., et al. Reduction of nitrite by sulfamic acid and sodium azide from aqueous solutions treated by gliding arc discharge. Separation and purification technology, 2006. 50(3): p. 373-379.
- [4] TRAMBOUZE (P.), Réacteurs chimiques. II Technologie. J 4 020, Traité Génie des procédés, Techniques de l'Ingénieur, Paris, déc.1993.
- [5] CHARPENTIER (J.C.), Gas-liquid reactors. LUSS et WEEKMAN Eds, Chem. React. Engng. Reviews, Houston, 223, (1978).
- [6] Rodier, J. L'analyse de l'Eau (7ème éd.) Dunod. 1984, Paris.
- [2] Abdelmalek, F., et al. Gliding Arc Discharge (GAD) assisted catalytic degradation of bisphenol A in solution with ferrous ions. Separation and Purification Technology, 2008. 63(1) : p. 30-37
- [8] FLORES-FERNANDEZ (G.) et MANN (R.), Gas absorption with radical multiplying chain-type reaction. Chem. Eng. Sci., 33, 1545, (1978).

## Conclusion générale

Les décharges électriques sont générées par des réacteurs dédiés pour produire la phase plasma. Cette dernière comporte une panoplie d'espèces oxydantes et très actives mises à profits pour la dégradation de la matière organique. Dans ce travail, deux différentes configurations de réacteurs plasma ont été analysées : le batch et la colonne à pulvérisation. Les réactifs utilisés pour déterminer le régime de fonctionnement des réacteurs sont l'acide sulfamique et le phénol en solution aqueuses. Une modélisation mathématique a permis de calculer les nombres adimensionnels appropriés susceptibles de donner une signification physique à l'interaction plasma-matière. Le tableau suivant résume sommairement les différentes conclusions obtenues à partir des calculs/validations :

**Tableau.1.** Régime de fonctionnement/ acide sulfamique

	GAD-batch		GAD-ST	
Ha	$7,20 \cdot 10^{-9}$	Ha < 0,3	$2,32 \cdot 10^{-10}$	Ha < 0,3
R	$6,69 \cdot 10^{-6}$	R < 1	$3,59 \cdot 10^{-6}$	
Da			3,74	1 < Da < 5

**Tableau 2 :** Régime de fonctionnement/ phénol

	GAD-batch		GAD-ST	
Ha	$5,50 \cdot 10^{-4}$	Ha < 0,3	$1,35 \cdot 10^{-5}$	Ha < 0,3
R	$8,04 \cdot 10^4$	R > 1	$2,63 \cdot 10^4$	
Da			3,86	1 < Da < 5

Il est apparemment établi que pour les deux types de configuration, il serait indispensable d'avoir une grande rétention du liquide. Exception faite pour le GAD-ST qui en plus la rétention, a besoin d'être doté d'une aire interfaciale assez importante pour assurer une bonne conversion des polluants.

Cette étude a permis d'initier les investigations sur le régime de fonctionnement des réacteurs plasma. Pour compléter l'étude, d'autres substrats doivent être testés pour avoir une plus grande gamme de données relatives aux nombres adimensionnels calculés. L'ordre de grandeurs de ces derniers n'est pas habituellement rencontré dans les réactions conventionnelles. Des abaques dédiés aux réactions plasma-chimiques doivent être conçus pour une meilleure prise en charge du dimensionnement des réacteurs plasma.

## Annexes

### Annexe 1 : Analyse de phénol [6]

Les échantillons de phénol est prélevé au cours du traitement GAD-ST et analysé par HPLC. La détermination des concentrations est basée sur l'aire des pics chromatographiques à l'aide de courbe d'étalonnage externe. La linéarité de la courbe d'étalonnage dans l'intervalle de concentration étudiée était supérieure à 99% (annexe 2).

Les conditions de détection chromatographique (composition de la phase mobile, temps de rétention, longueur d'onde, etc.) du polluant étudié est regroupée dans le tableau3.

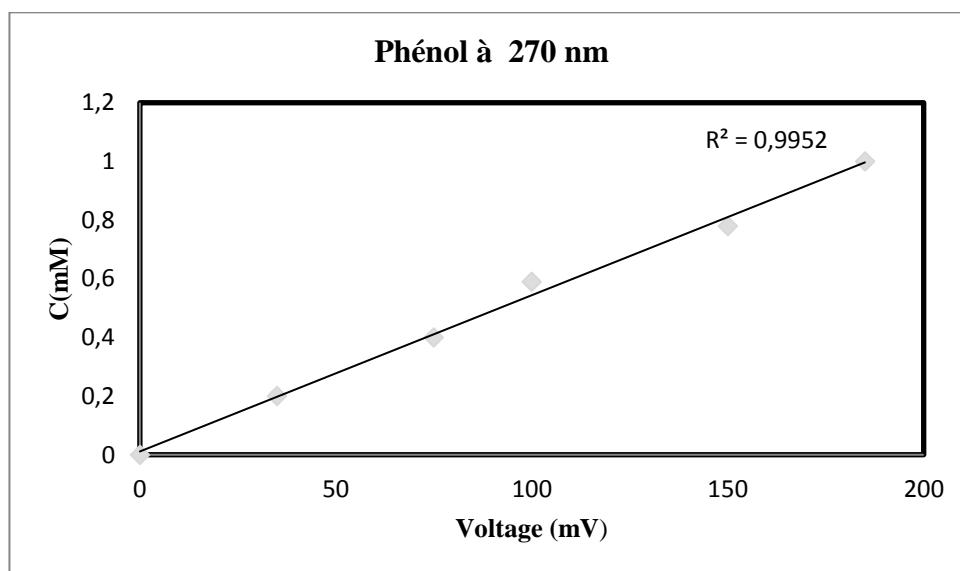
La détection a été faite à la longueur d'onde maximale d'absorption du composé étudié.

*Tableau 0-1 : Paramètres d'analyse chromatographique du phénol*

Polluant	Composition de la phase mobile		Débit (mL min <sup>-1</sup> )	$\lambda$ (nm)	Temps de rétention (min)
	Phase aqueuse (%)	Phase organique (%)			
Phénol	60	40	1	270	6.34

Les phases mobiles sont des mélanges d'acétonitrile/eau dans tout le cas.

### Annexe 2



*Figure 0-1 : Courbes étalonnage de phénol*

### **Annexe 3 : Dosage de nitrite [6]**

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  $0,0023 \text{ g L}^{-1}$ .

#### ***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  $0,23 \text{ g L}^{-1}$ .
- Nitrites de sodium  $0.345 \text{ g L}^{-1}$ .
- Eau distillée 1000 mL
- Solution fille  $0.0023 \text{ g L}^{-1}$ .

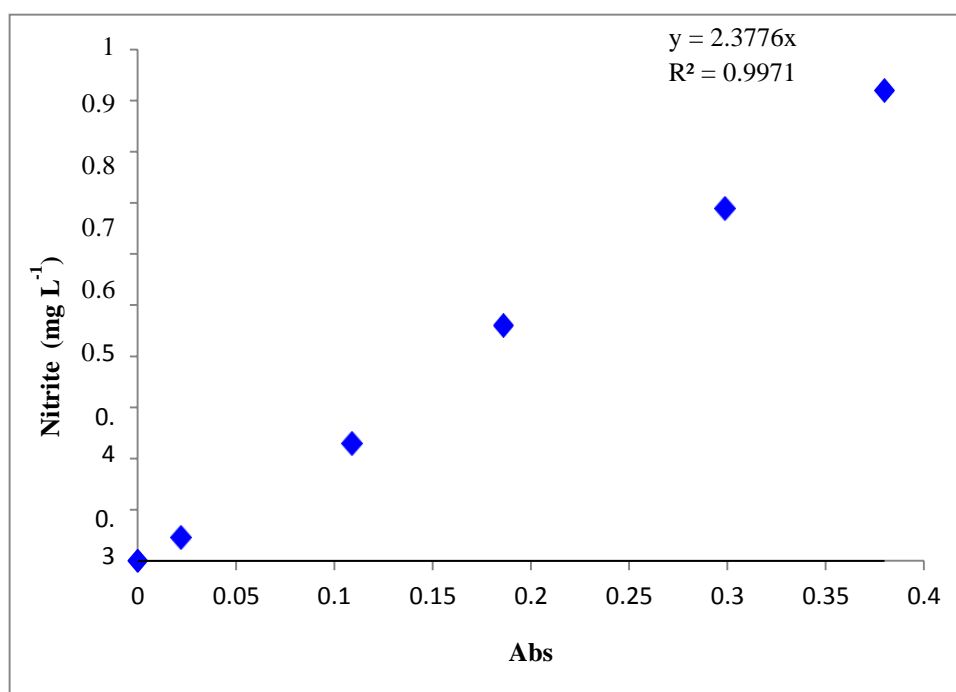
Dans 6 fioles introduire les différentes solutions filles étalons.

**Tableau 0-2: Différentes solutions filles étalons des ions nitrites**

N°	Témoin	1	2	3	4	5
Solution fille étalon (mL)	0	1	5	10	15	20
Eau distillée (mL)	50	49	45	40	35	30
Réactif Zambelli	2	2	2	2	2	2
10 min						
Ammoniaque pure (mL)	2	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 0-2.



**Figure 0-2: Courbe d'étalonnage des ions nitrites**

#### Annexe 4 : Dosage des nitrates- Méthode de salicylate de sodium [6]

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 0-3 : Différentes solutions filles étalons des ions nitrates**

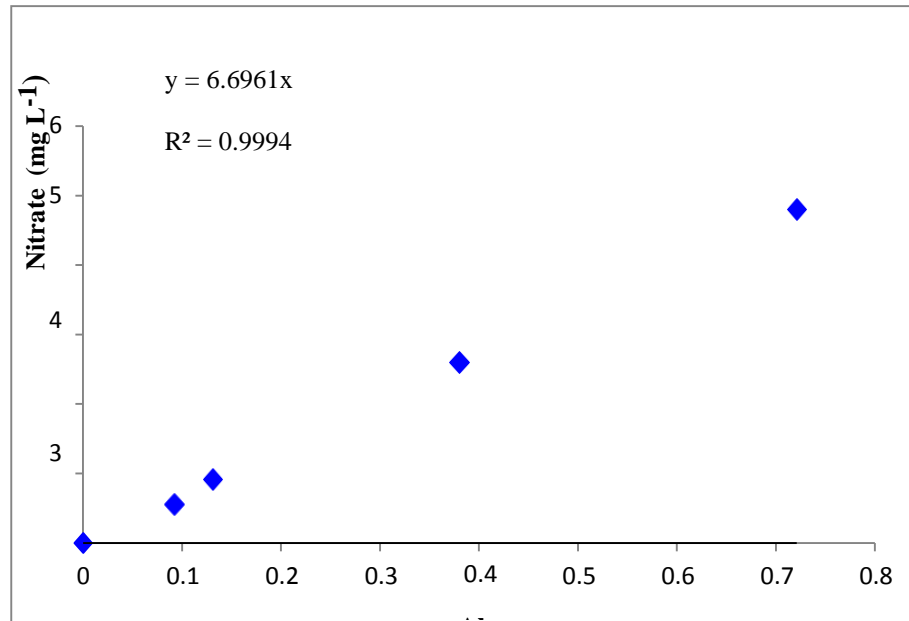
N°	Témoin	1	2	3	4
Solution fille étalon (mL)	0	1	2	5	10
Eau distillée	10	9	8	5	0
Salicylates de Sodium	1	1	1	1	1

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 0-3.



**Figure 0-3 :** Courbe d'étalonnage des ions Nitrates

## Annexe 5 : Données expérimentales

**Tableau 0-4 :** Tableau des données des substrats (Phénol et Acide Sulfamique)

Configuration	V(m <sup>3</sup> ) 10 <sup>4</sup>	Réactifs	Cg (mol/ m <sup>3</sup> )	Cg (mol/ m <sup>3</sup> )	D (m <sup>2</sup> /s) 10 <sup>9</sup>	K <sub>2</sub> (m <sup>3</sup> /mol,s) <i>NO<sub>2</sub><sup>-</sup></i> <i>/substra</i>
GAD-batch	4,30	<i>NO<sub>2</sub><sup>-</sup></i>	0,0625	0,013	1,85	
		Acide Sulfamique		0,013	2,31	2,93.10 <sup>-4</sup>
		Phénol		0,013	0,90	1,00.10 <sup>6</sup>
GAD-ST	2,50	<i>NO<sub>2</sub><sup>-</sup></i>	0,0625	0,0458	1,85	
		Acide Sulfamique		0,0458	2,31	2,93.10 <sup>-4</sup>
		Phénol		0,0458	0,90	1,00.10 <sup>6</sup>