

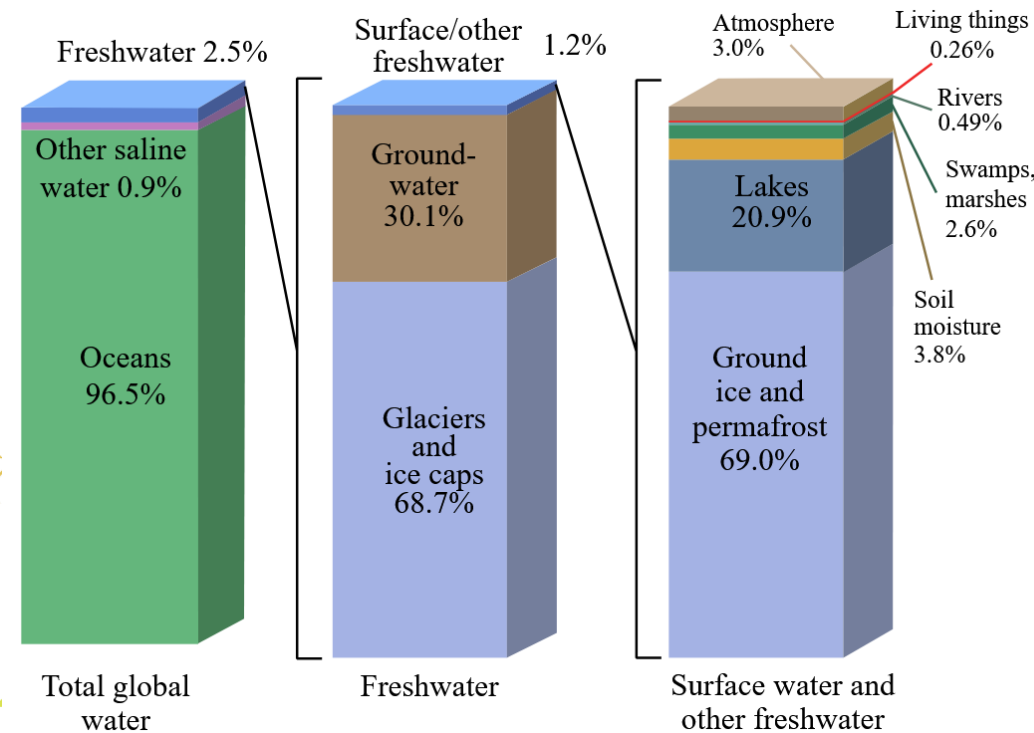
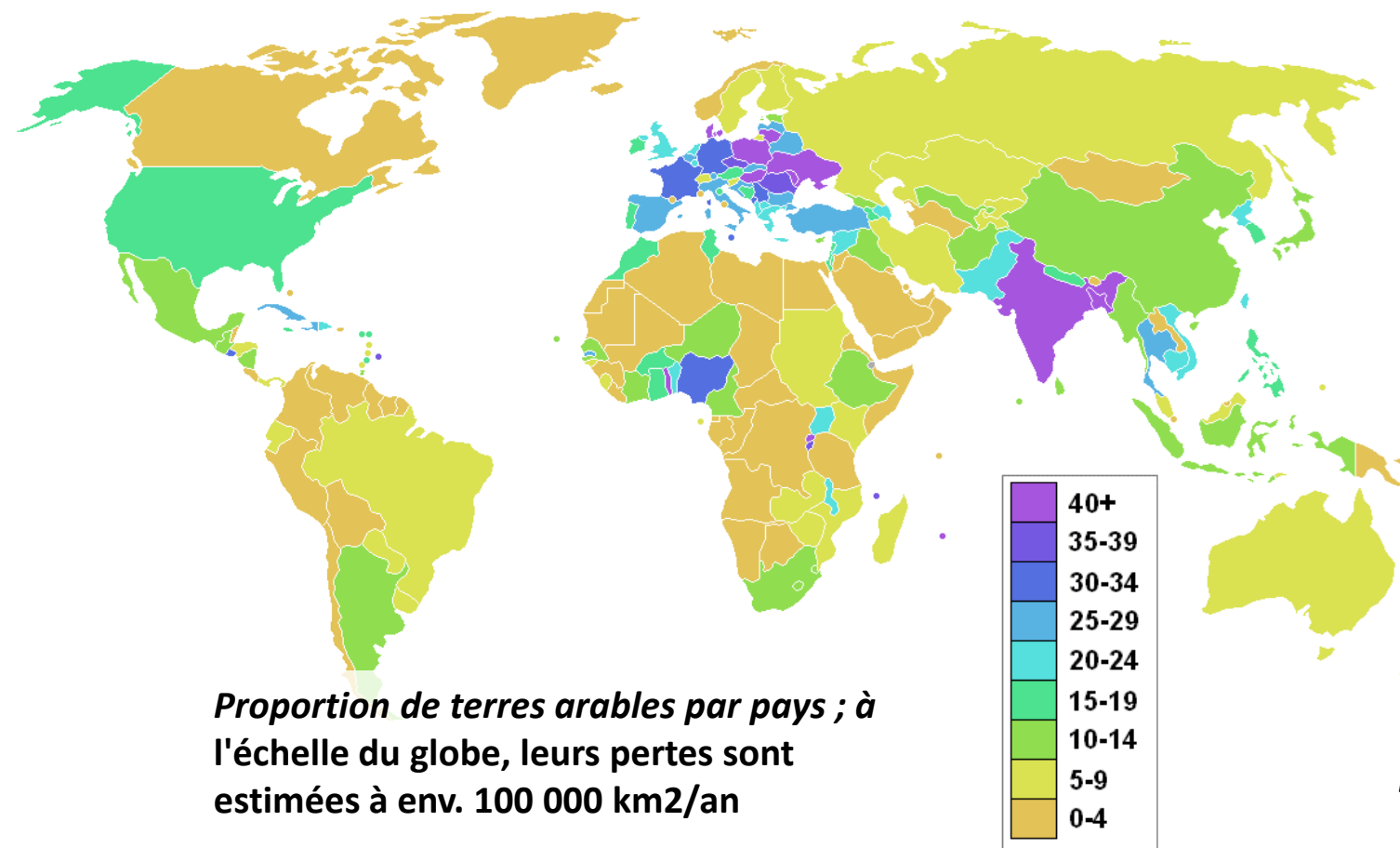
Plasma-agriculture

Procédés par voie liquide



- I. Contextualisation**
- II. Procédés de traitement des semences**
- III. Procédés de traitement des plantes**
- IV. Caractérisation chimique de l'eau activée par plasma**

Les enjeux de l'agriculture



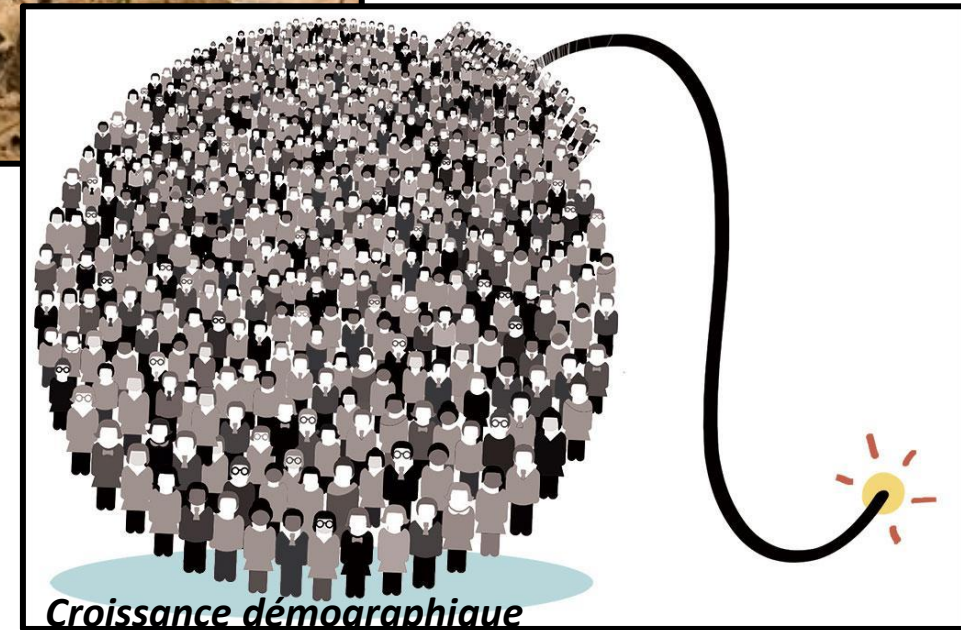
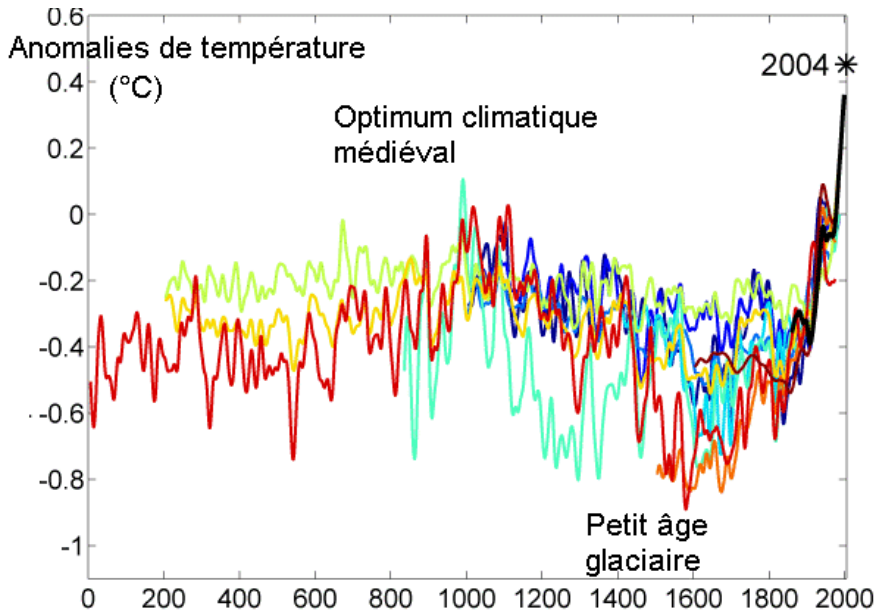
Les enjeux de l'agriculture



Réchauffement climatique (cf. températures historiques reconstituées)



Pollution des sols

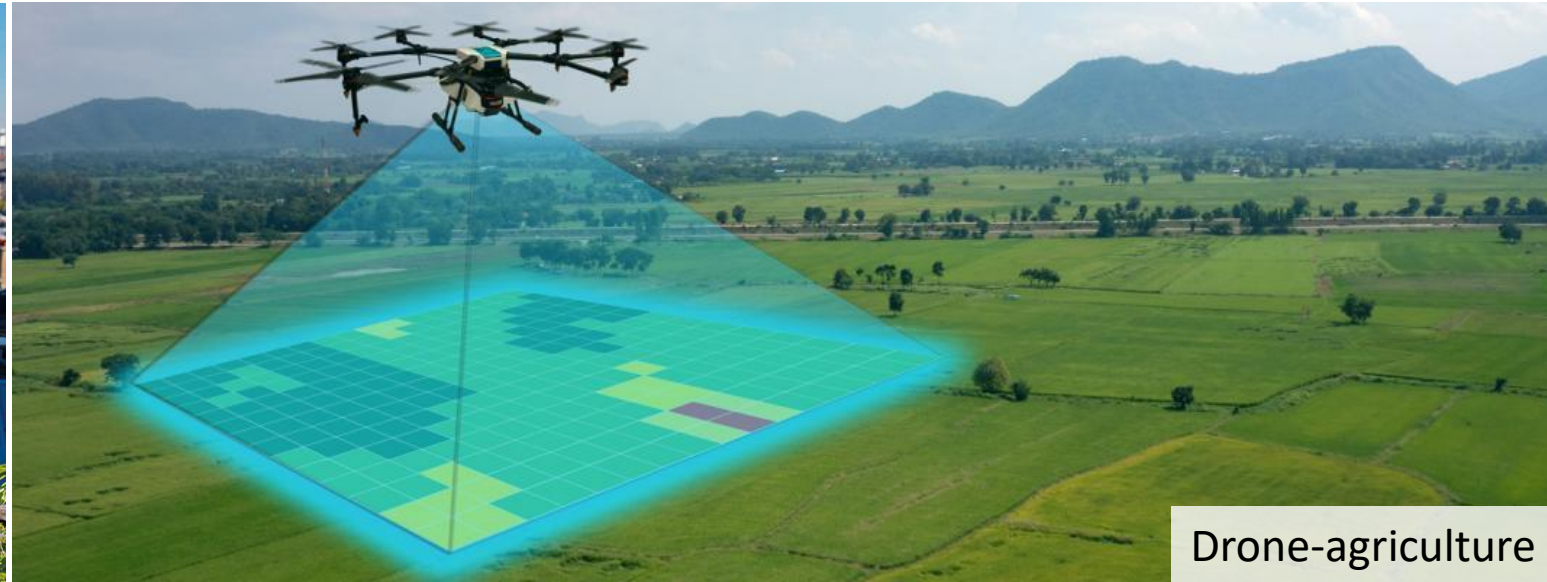
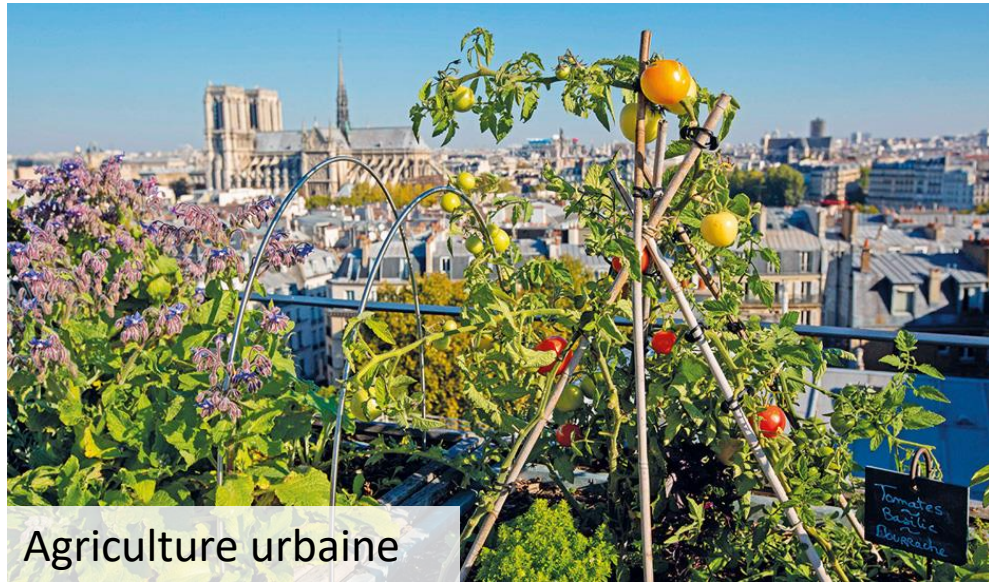
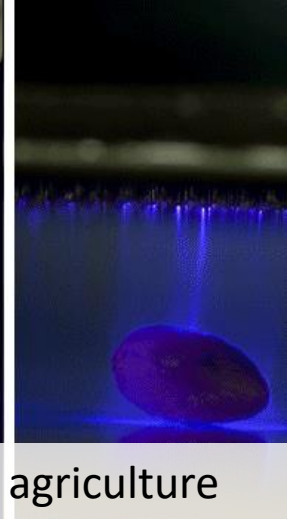


Croissance démographique

Vers une limitation des modèles agricoles actuels ?

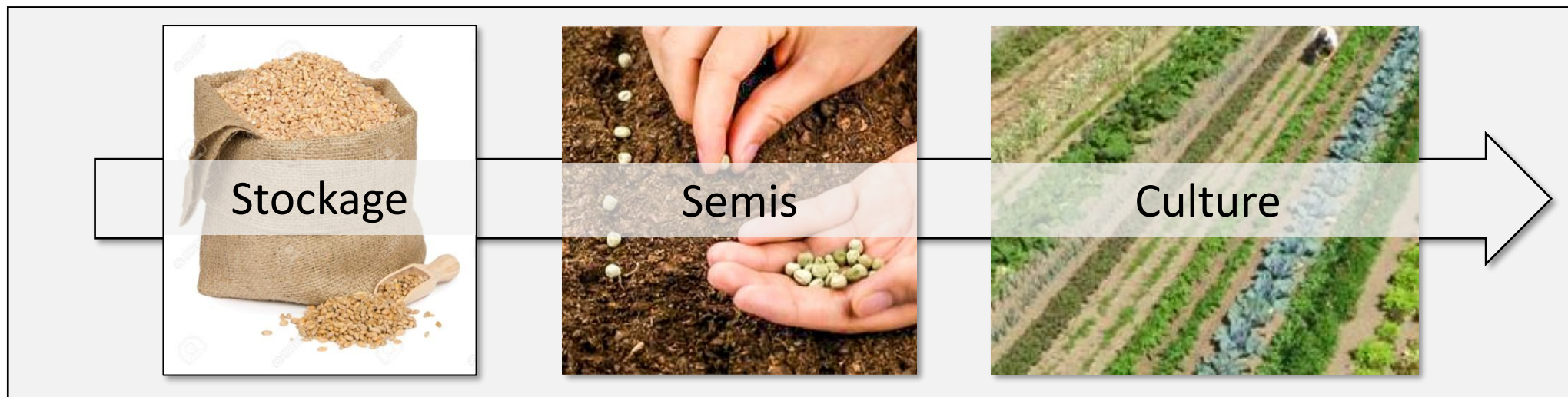


Vers des paradigmes émergents pour une agriculture durable

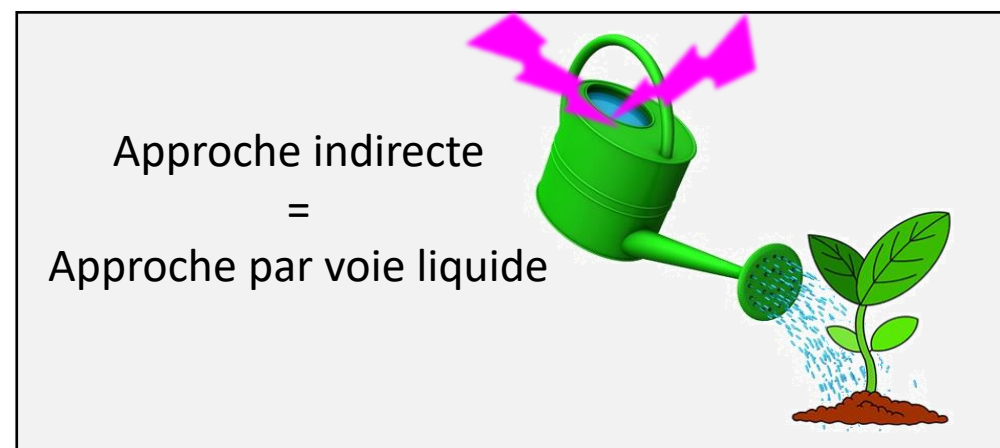
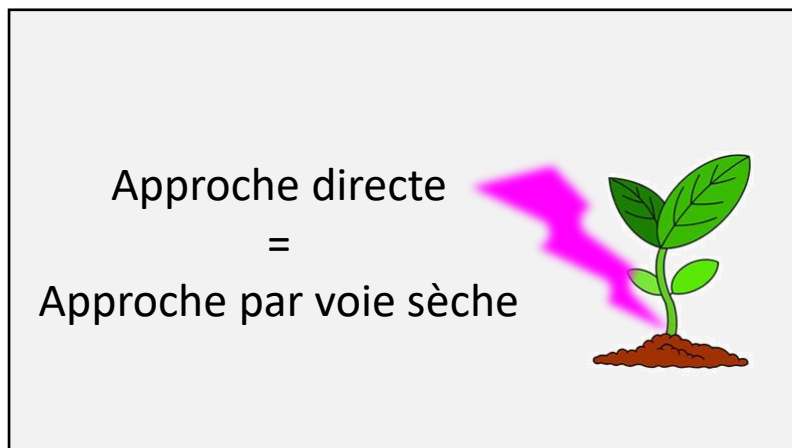


Comment utiliser les plasmas froids en agriculture ?

Stades de développement

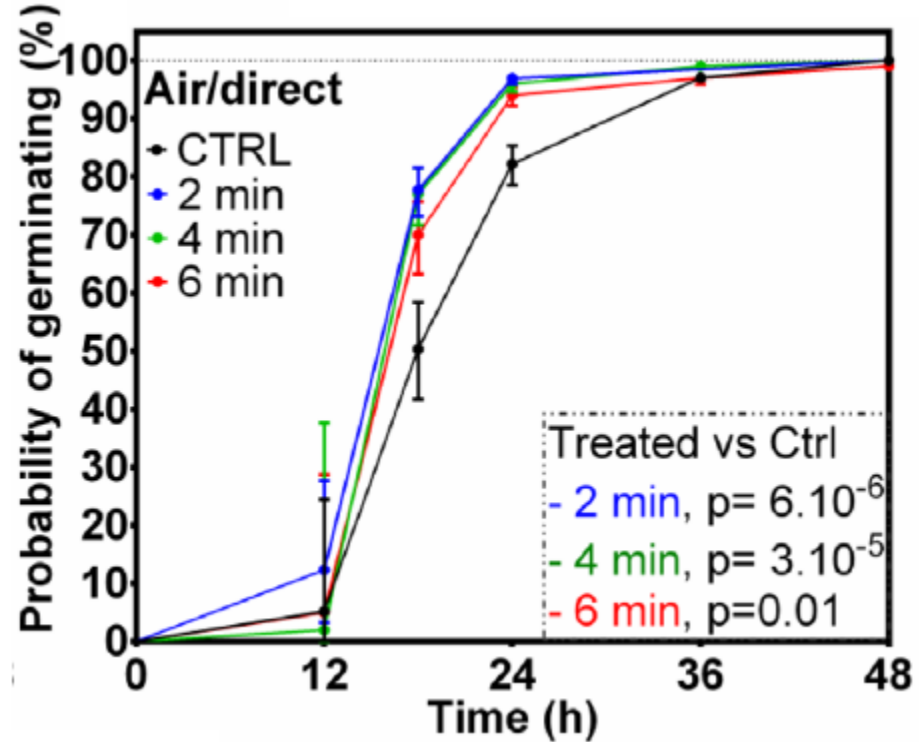
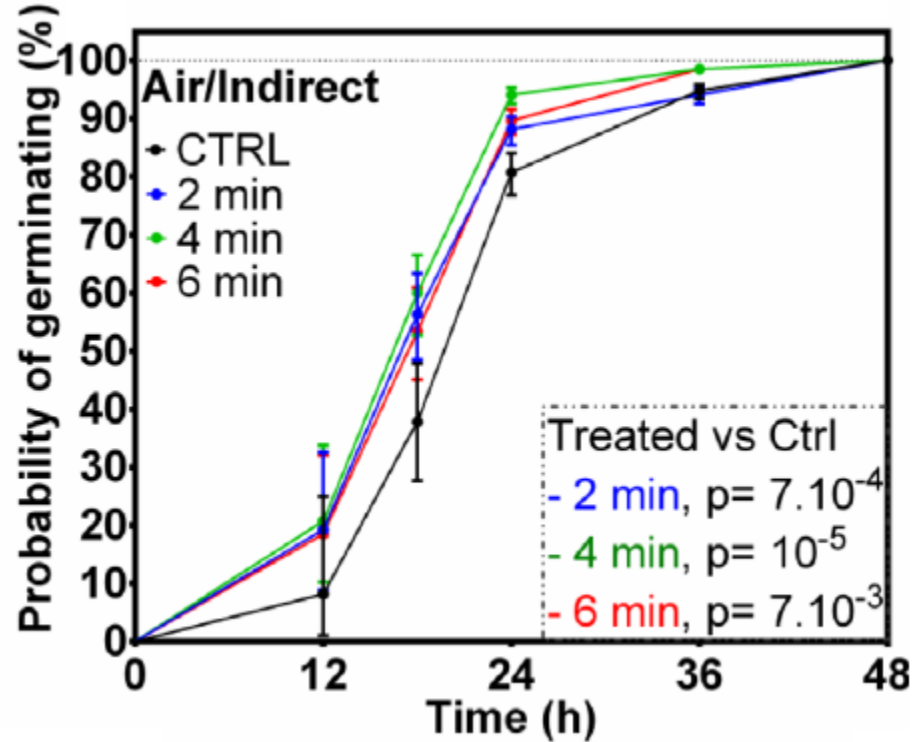


2 approches de traitement



- I. Contextualisation**
- II. Procédés de traitement des semences**
- III. Procédés de traitement des plantes**
- IV. Caractérisation chimique de l'eau activée par plasma**

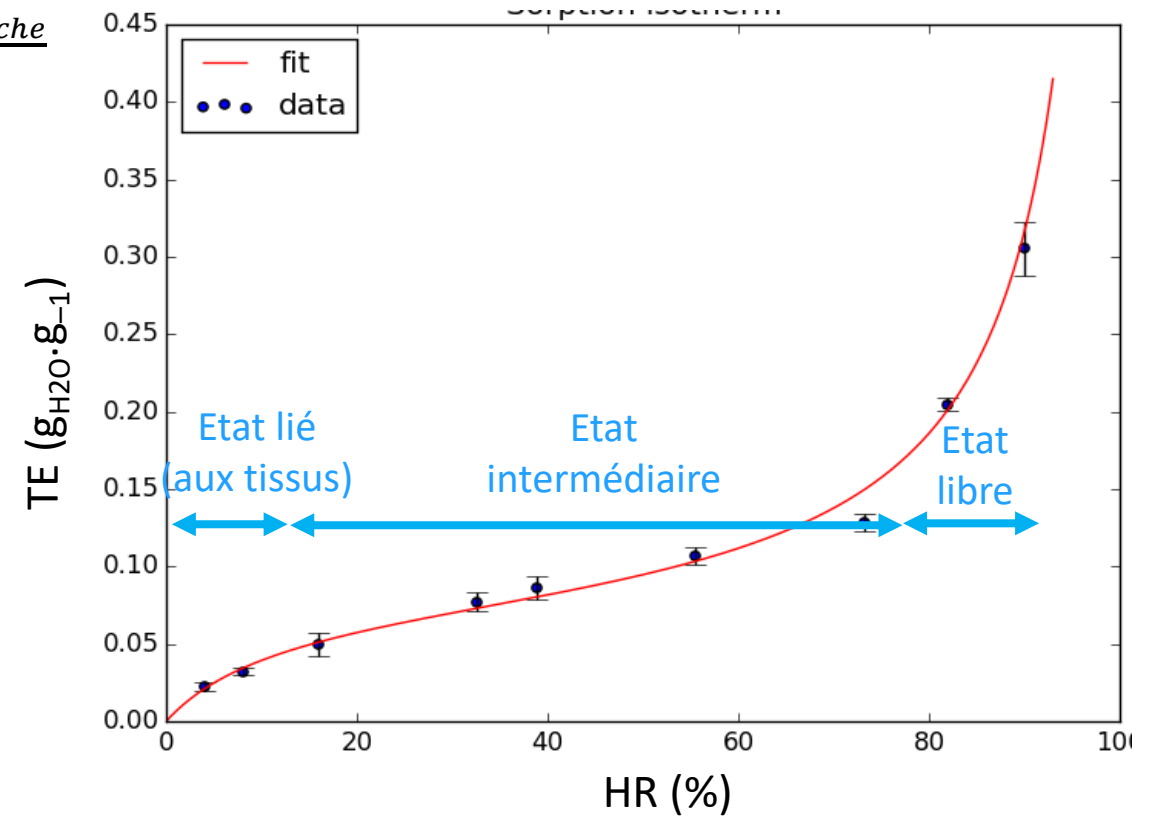
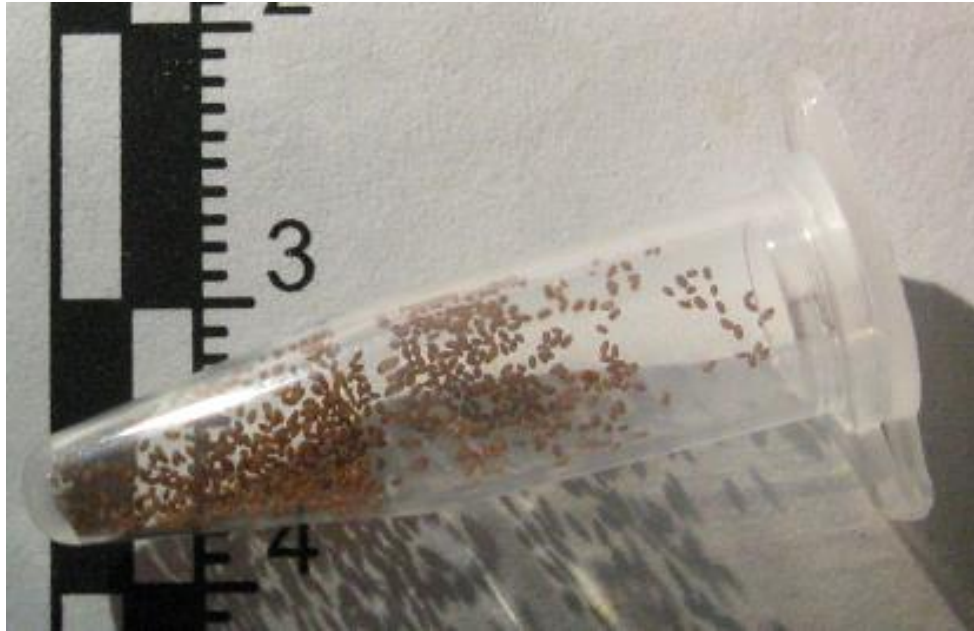
Méthodes plasma – Procédés par voie liquide



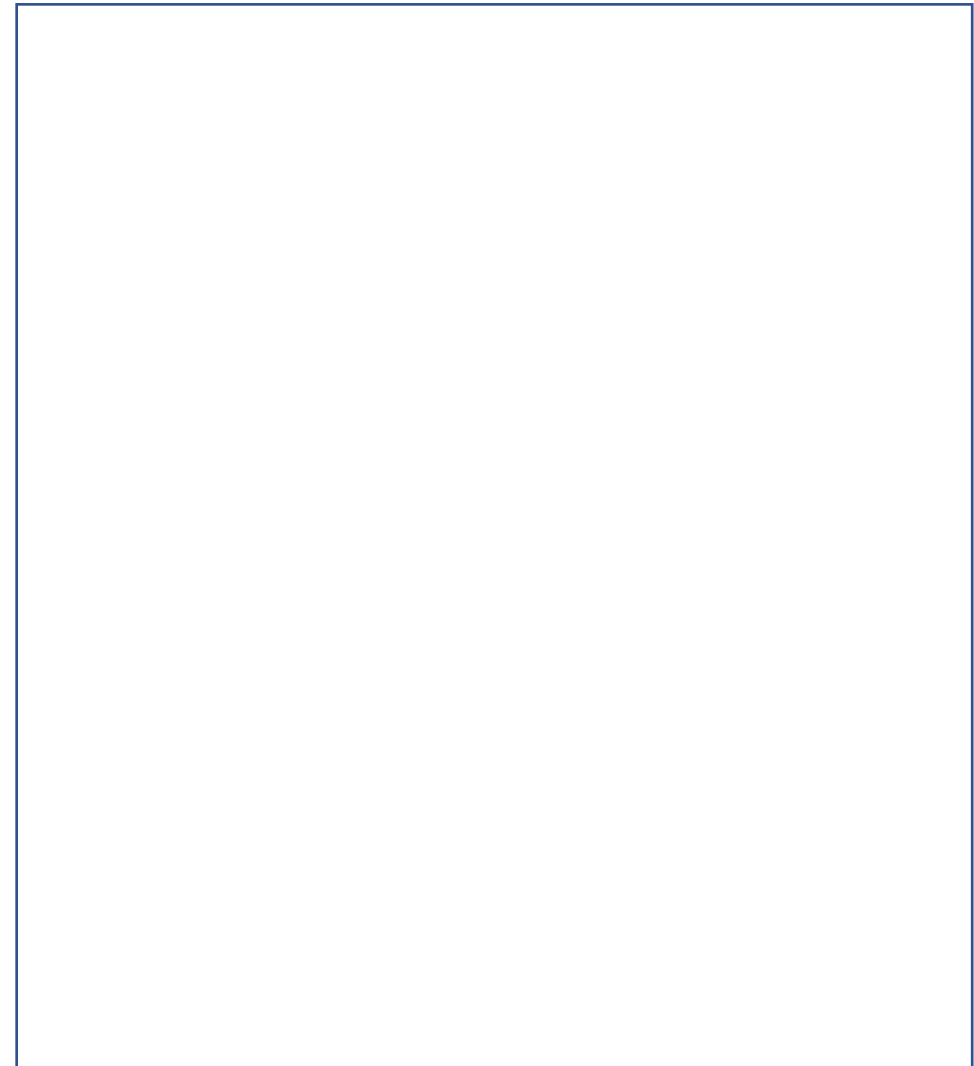
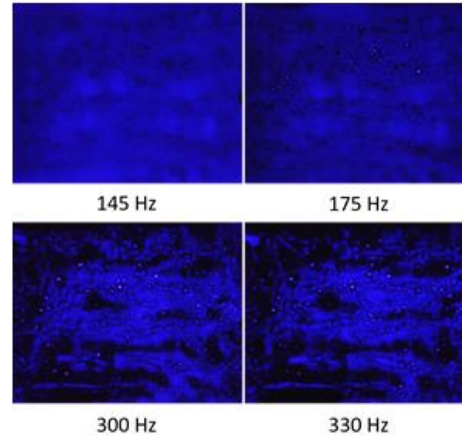
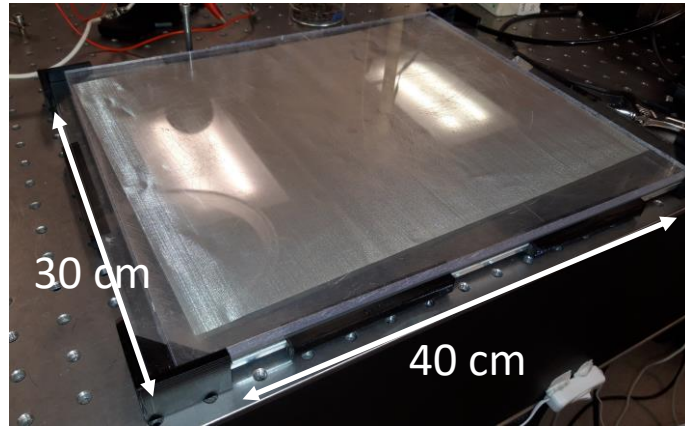
Bo Liu et al 2019 J. Phys. D: Appl. Phys. 52 025401

Méthodes plasma – Procédés par voie humide

- Teneur en eau de la semence : $TE [g_{H_2O} \cdot g^{-1}] = 100 \cdot \frac{m_{humide} - m_{sèche}}{m_{humide}}$
- Masse sèche : semences placées en étuve (105 °C, 24 h)
- Atmosphères à humidité relative contrôlée (20°C, 7 jours)
- Isotherme de sorption de *A. Thaliana* (cf. figure)



Méthodes plasma – Procédés par voie humide



Méthodes plasma – Procédés par voie humide



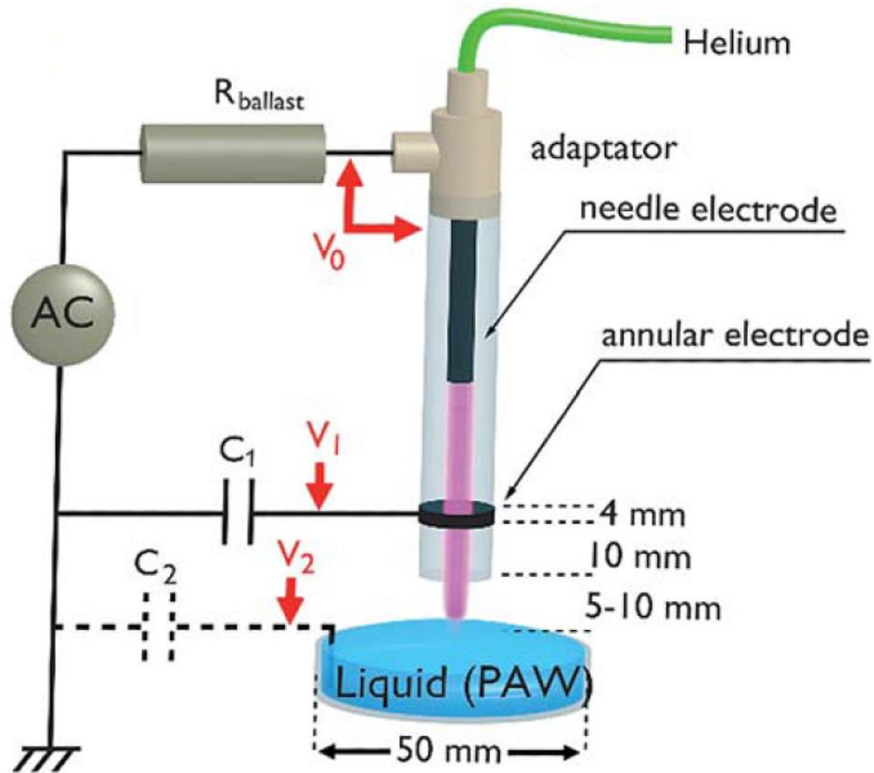
Mesures DSC (Differential Scanning Calorimetry) avec rampe de température = $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \Rightarrow Température de transition vitreuse (T_g)



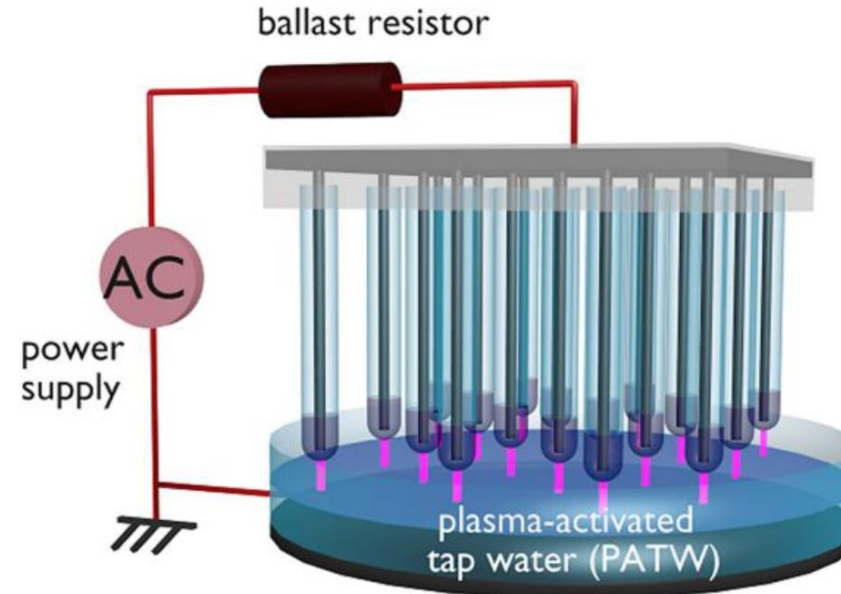
- Diagramme Etat/phase des semences : $T_g = f(\text{TE})$
- $\text{TE} \nearrow \Rightarrow T_g \searrow \Rightarrow$ Viscosité cytoplasmique plus faible \Rightarrow Meilleure mobilité des ROS

- I. Contextualisation**
- II. Procédés de traitement des semences**
- III. Procédés de traitement des plantes**
- IV. Caractérisation chimique de l'eau activée par plasma**

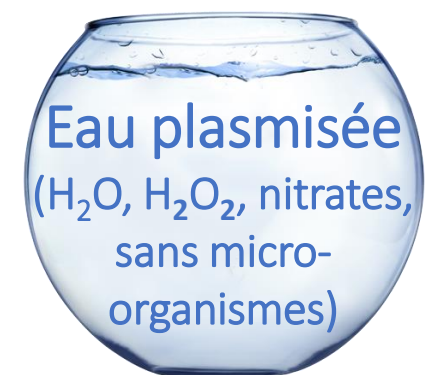
Procédés plasma par voie liquide – Dispositifs



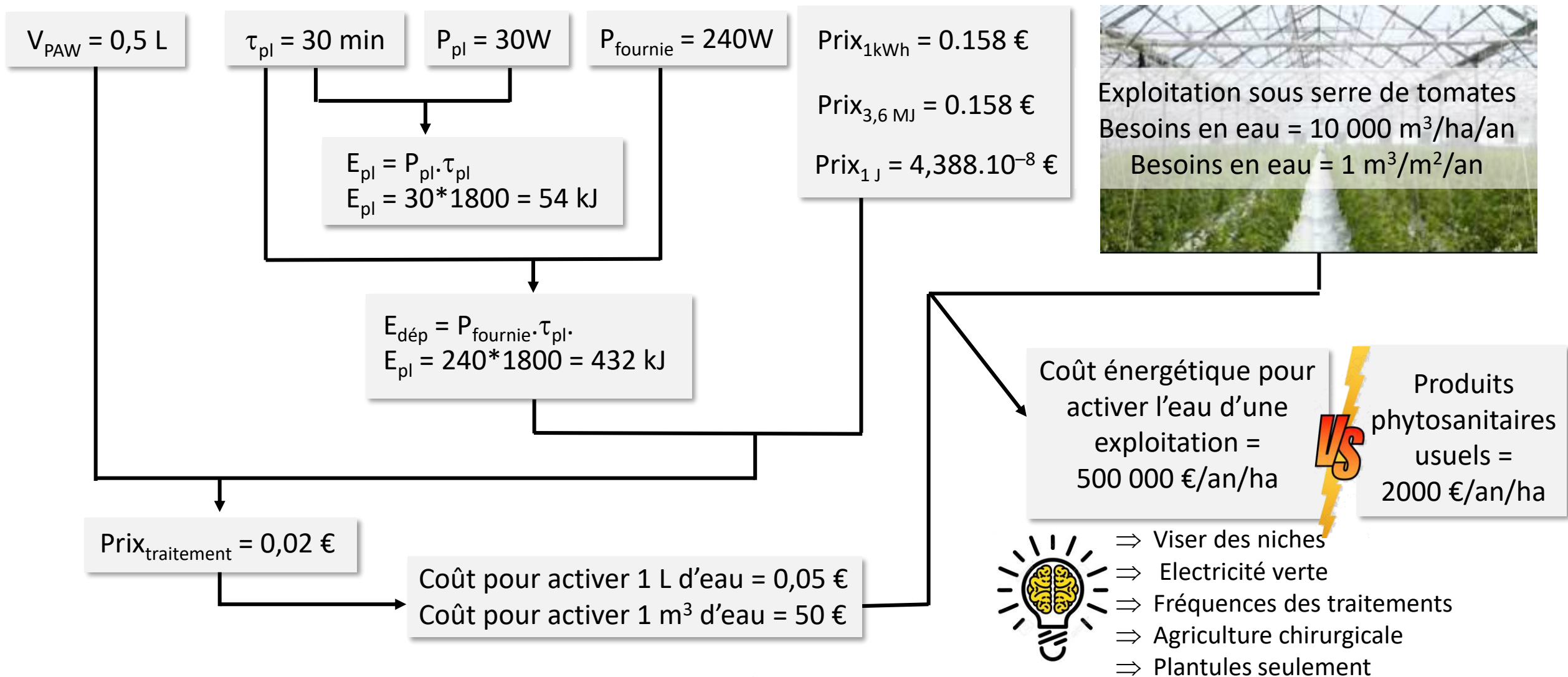
Zhang et al., RSC Adv., 2017, 7, 31244



F. Judée et al., Water Research, 2018, 133, 47-59



Procédés plasma par voie liquide – Considération énergétiques



Procédés plasma par voie liquide – Effets sur la croissance des plantules

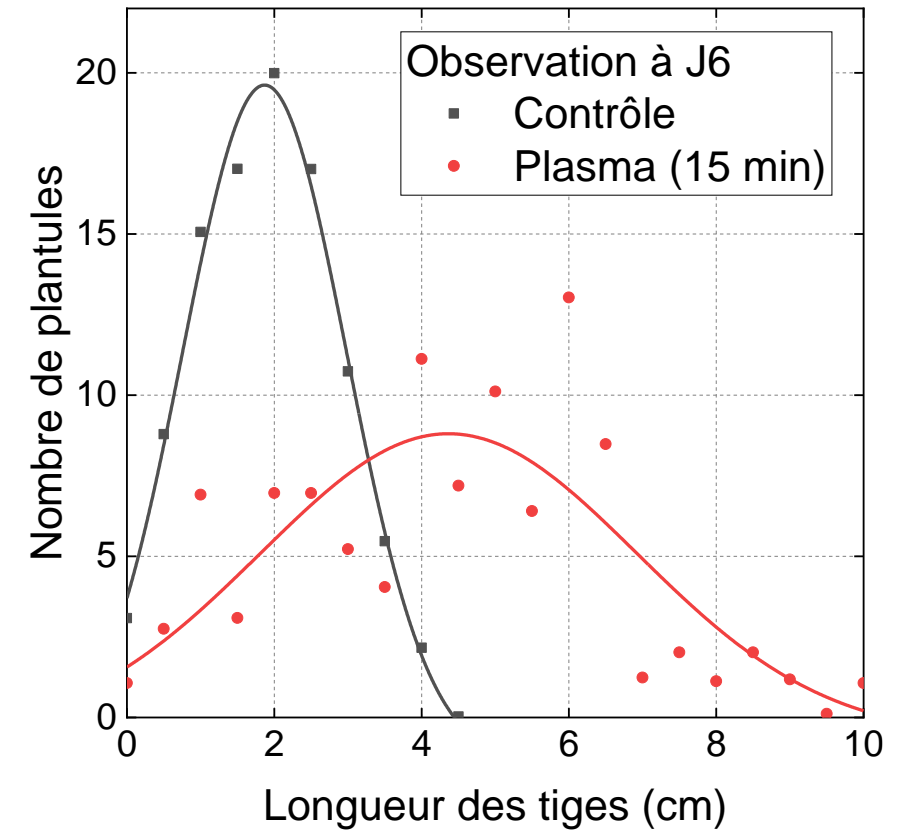
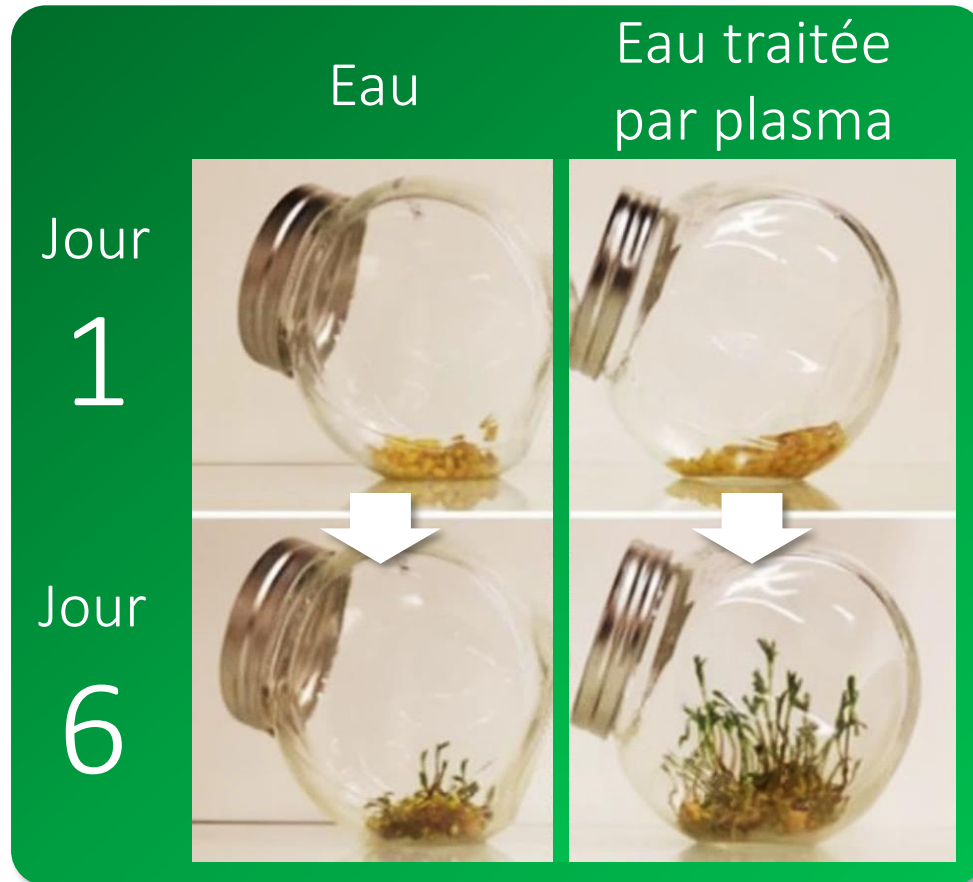
Eau du robinet

Fertilisants
liquides & eaux

Procédés plasma par voie liquide – Effets sur la croissance des plantules

Eau du robinet

Fertilisants
liquides & eaux



Procédés plasma par voie liquide – Effets sur la croissance des plantules

Eau du robinet

Fertilisants
liquides & eaux

Eau du
robinet



Eau du
robinet traitée
au plasma



Eau
démminéralisée



Eau
démminéralisée
traitée au plasma



Fertilisant
liquide



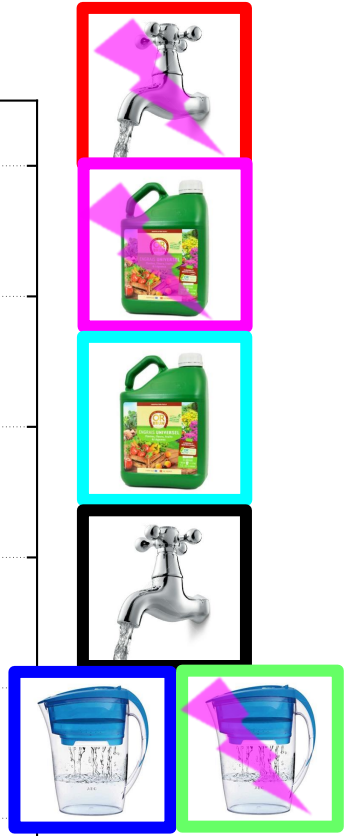
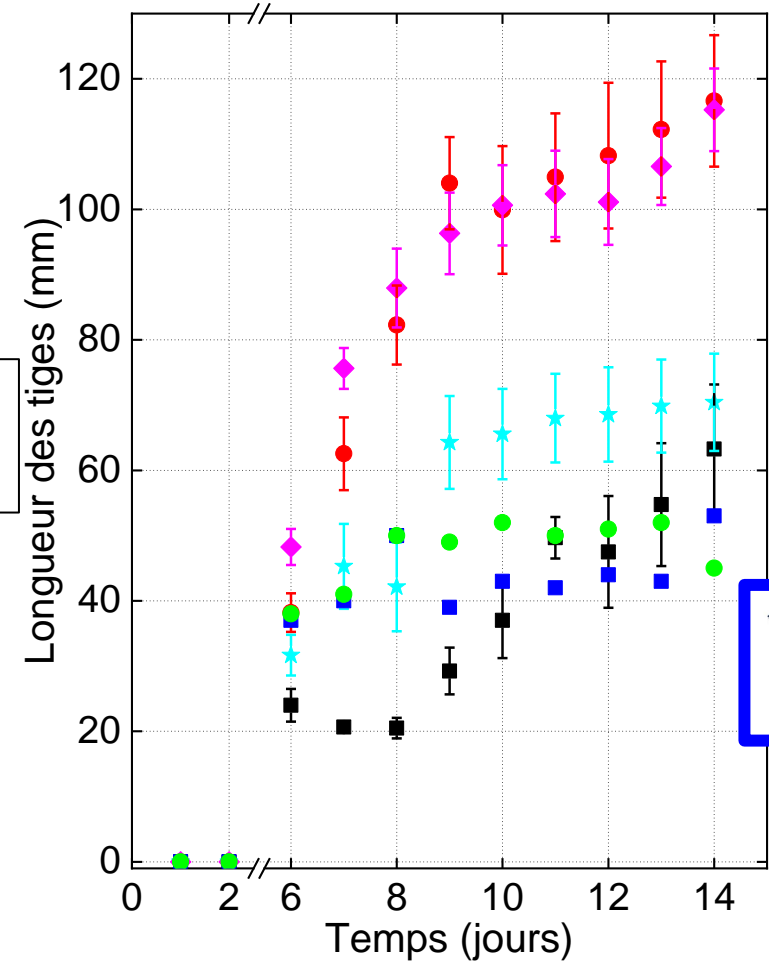
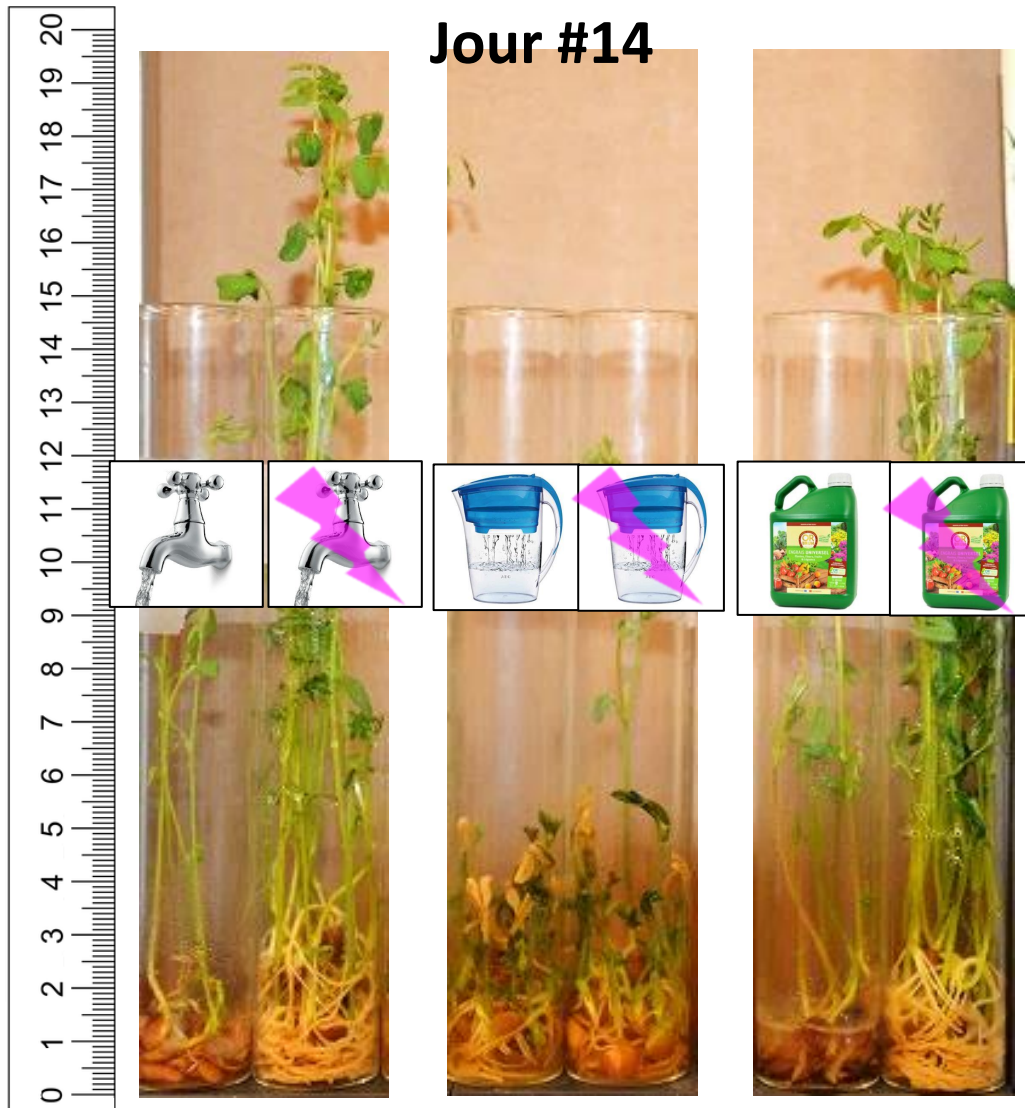
Fertilisant
liquide traité
au plasma



Procédés plasma par voie liquide – Effets sur la croissance des plantules

Eau du robinet

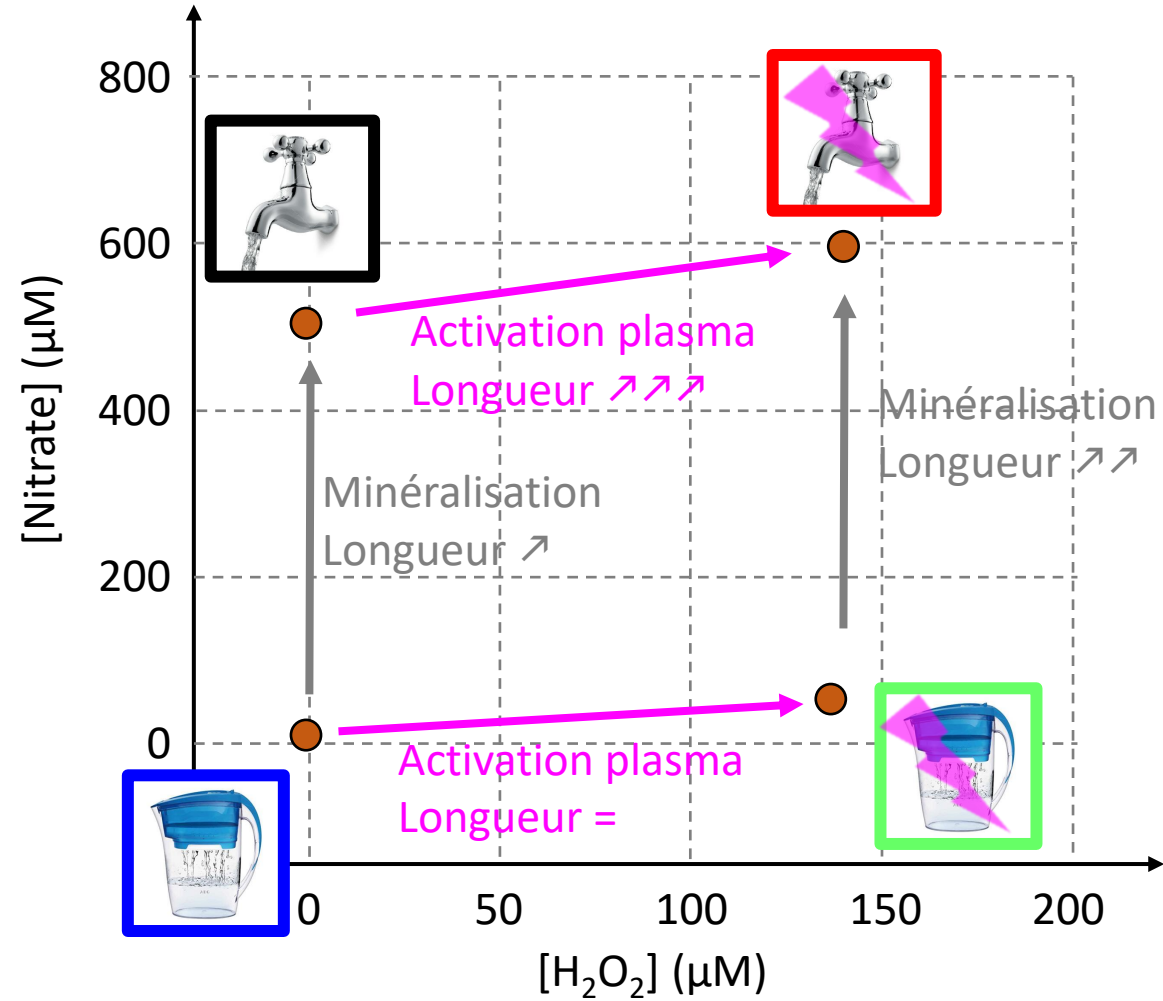
Fertilisants
liquides & eaux



Procédés plasma par voie liquide – Effets sur la croissance des plantules

Eau du robinet

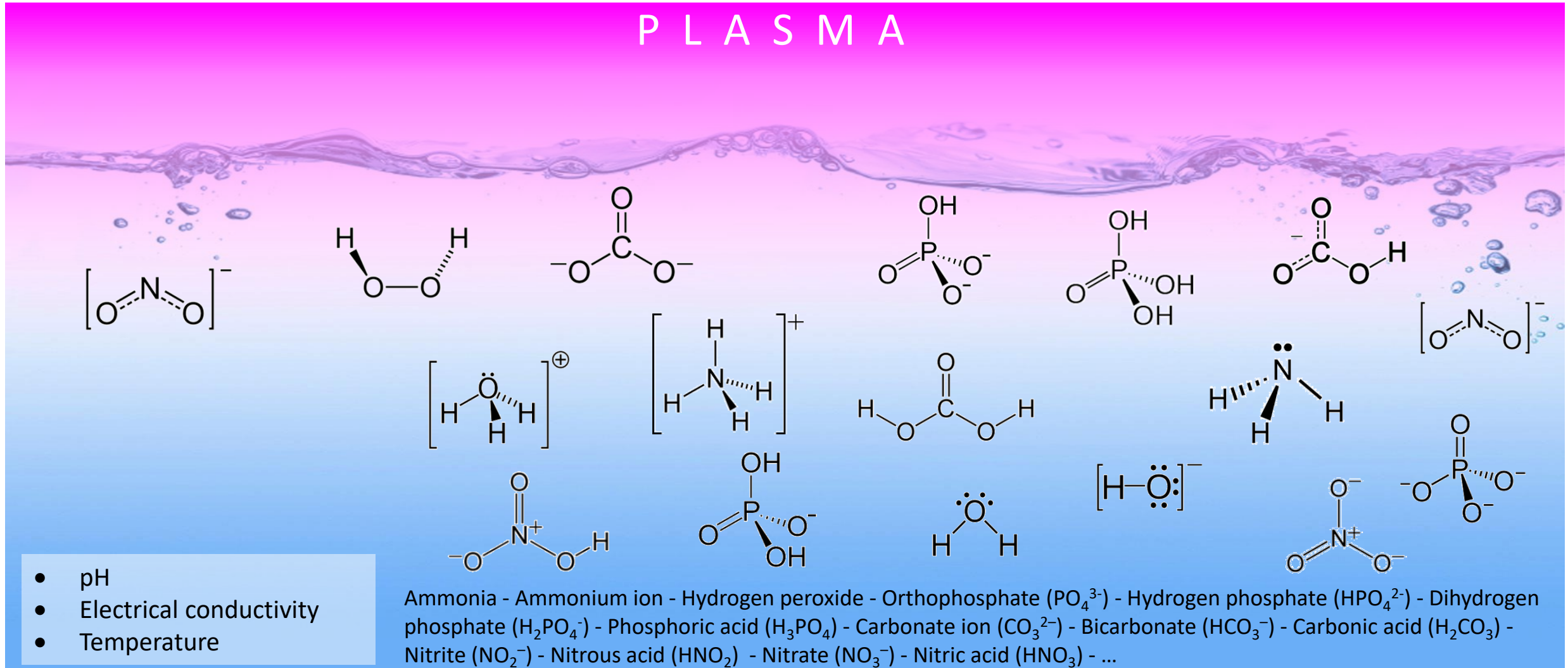
Fertilisants
liquides & eaux



- I. Contextualisation**
- II. Procédés de traitement des semences**
- III. Procédés de traitement des plantes**
- IV. Caractérisation chimique de l'eau activée par plasma**

Présentation

P L A S M A



The diagram illustrates the chemical species present in plasma-activated water. It features a central image of water with bubbles, overlaid with various chemical structures. The structures are arranged in three rows. The top row includes the nitrite ion $[\text{O}=\text{N}=\text{O}]^-$, hydrogen peroxide $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$, a carbonate ion $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, orthophosphate $\text{O}=\text{P}(\text{OH})(\text{O}^-)_2$, hydrogen phosphate $\text{O}=\text{P}(\text{OH})_2(\text{O}^-)$, and bicarbonate $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{H}$. The middle row shows the ammonium ion $[\text{H}-\text{N}(\text{H})_3]^+$, carbonic acid $\text{H}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{H}$, and ammonia $\text{H}-\text{N}(\text{H})_2$. The bottom row displays nitrous acid $\text{H}-\text{N}(\text{O}^-)=\text{O}$, phosphoric acid $\text{O}=\text{P}(\text{OH})_3$, water $\text{H}-\text{O}-\text{H}$, a hydroxide ion $[\text{H}-\text{O}]^-$, and nitrate $-\text{O}-\text{N}(\text{O}^-)_2$.

- pH
- Electrical conductivity
- Temperature

Ammonia - Ammonium ion - Hydrogen peroxide - Orthophosphate (PO_4^{3-}) - Hydrogen phosphate (HPO_4^{2-}) - Dihydrogen phosphate (H_2PO_4^-) - Phosphoric acid (H_3PO_4) - Carbonate ion (CO_3^{2-}) - Bicarbonate (HCO_3^-) - Carbonic acid (H_2CO_3) - Nitrite (NO_2^-) - Nitrous acid (HNO_2) - Nitrate (NO_3^-) - Nitric acid (HNO_3) - ...

Mesure du pH et des concentrations de H_3O^+ et OH^-

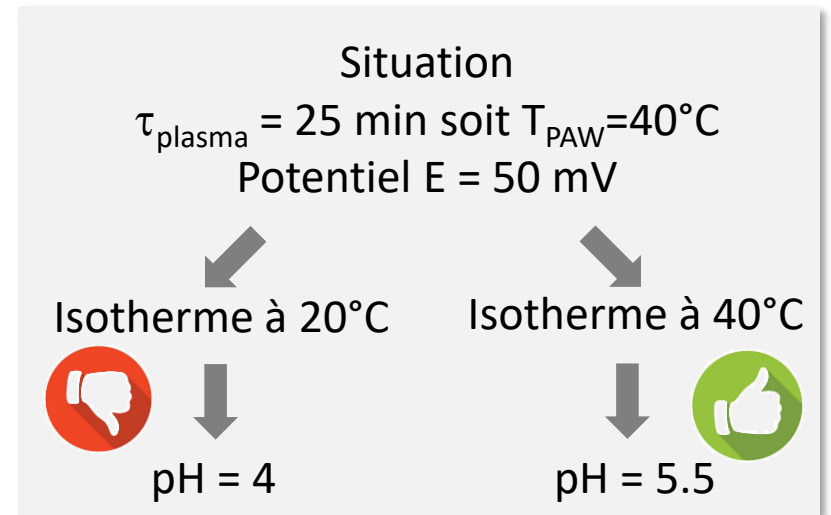
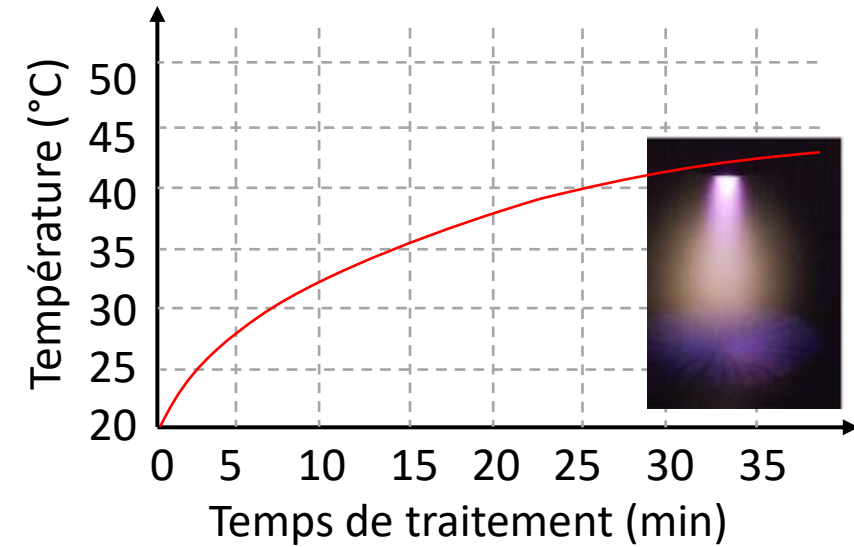
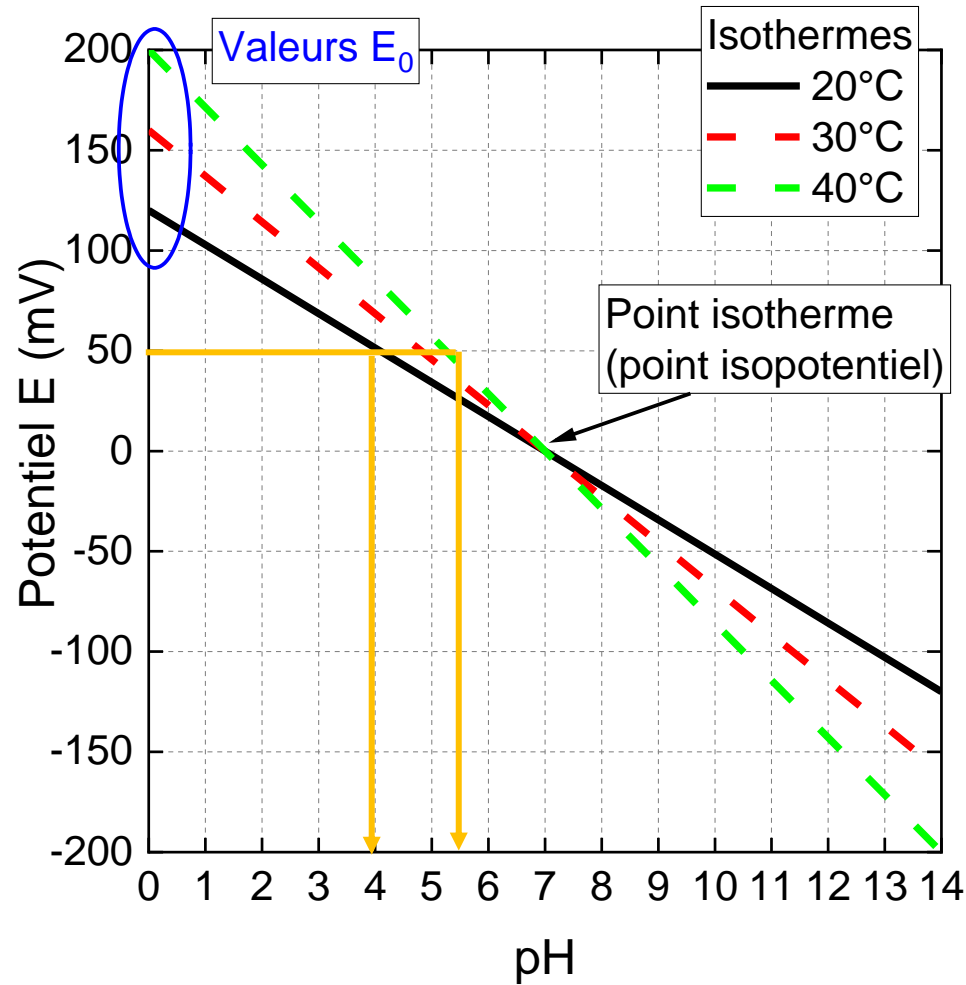
Equation de Nernst :

$$E = E_0 - 2,3 \frac{R}{F} \cdot T_{[K]} \cdot pH$$

$$E \approx E_0 - \frac{T_{[K]} \cdot pH}{5050}$$

$$pH = \frac{5050}{T_{[K]}} \cdot (E_0 - E)$$

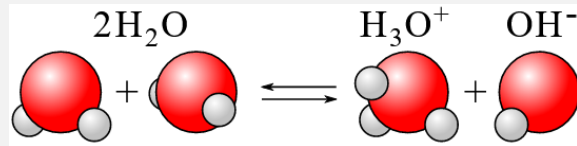
Utilisation de solutions tampons à pH = 4, 7 et 10 pour calibrer E_0 pour une temperature fixée.



Mesure du pH et des concentrations de H_3O^+ et OH^-

Produit ionique de l'eau

$$[H_3O^+] = 10^{-pH}$$



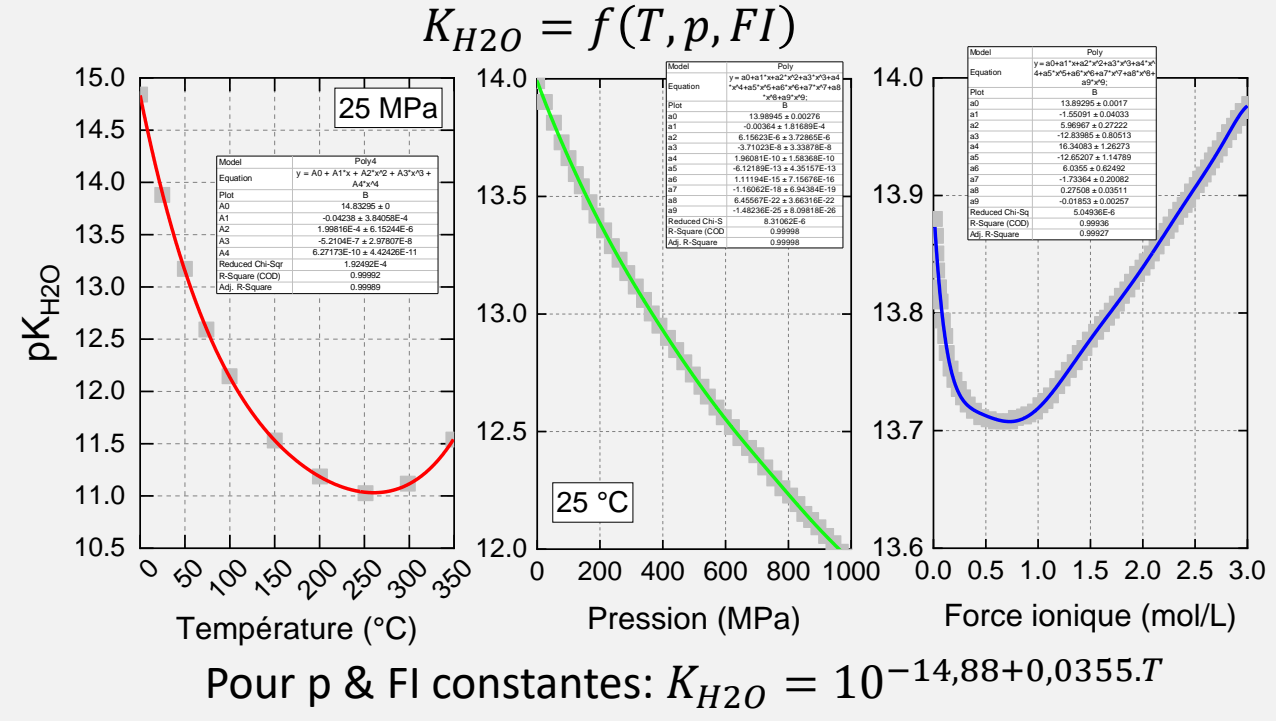
$$K_{H_2O} = [OH^-] \cdot [H_3O^+]$$

$$[OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H_3O^+]}$$

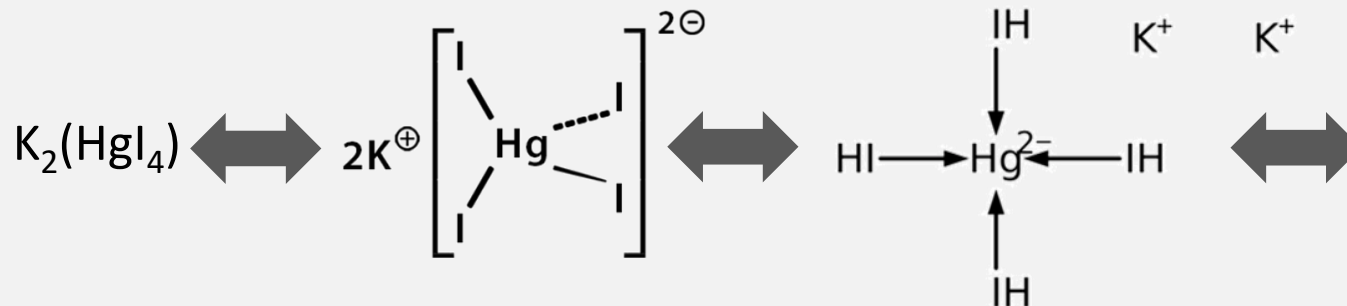
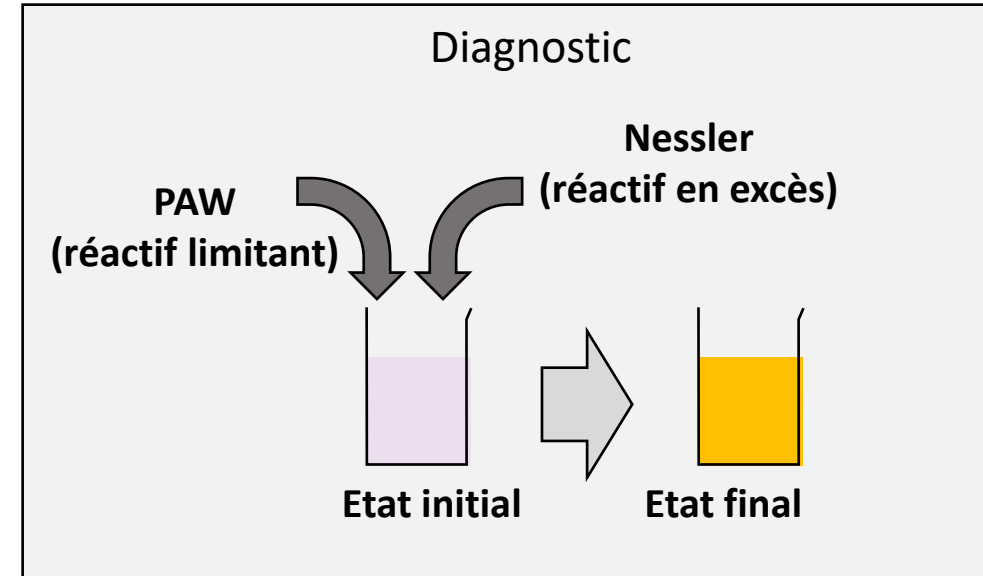
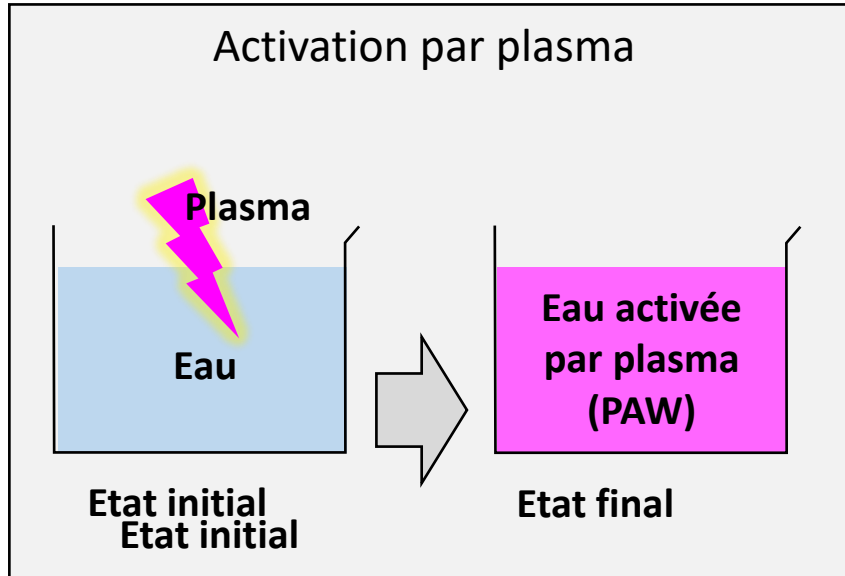
$$[OH^-] = \frac{10^{-14,88+0,0355.T}}{[H_3O^+]}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14,88+0,0355.T}}{10^{-pH}}$$

$$[OH^-] = 10^{pH-14,88+0,0355.T}$$



Ammonium NH_4^+ & Ammoniac NH_3

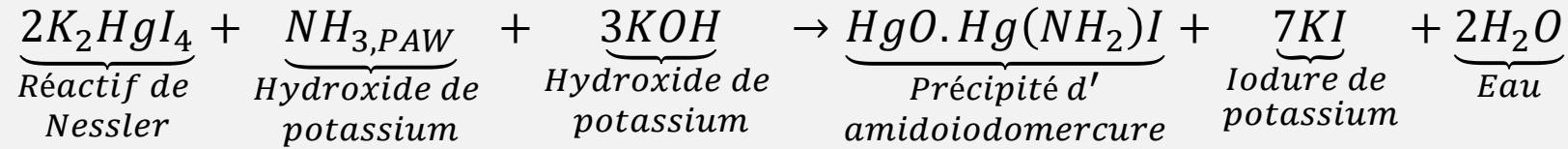


Préparation du réactif de Nessler

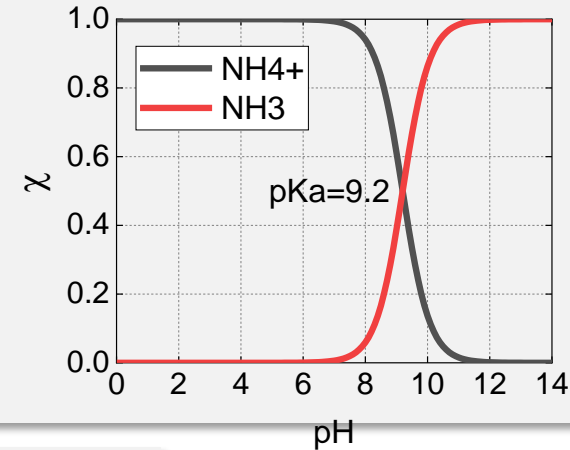
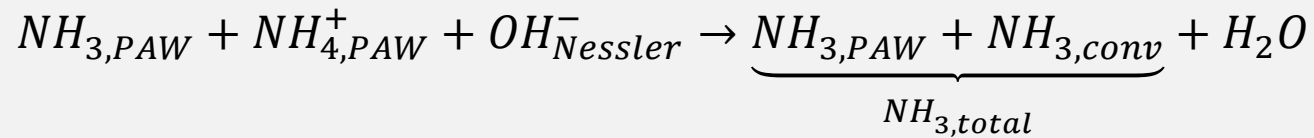
2 g d'iodure de potassium (KI) complété à 5 mL H_2O
 3 g d'iodure de mercure (HgI_2) complété à 20 mL H_2O
 40g d'hydroxyde de potassium (KOH) = base

Ammonium NH_4^+ & Ammoniac NH_3

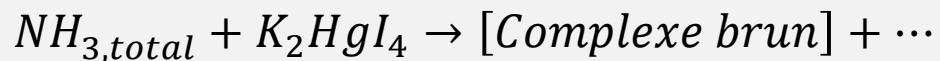
- Réaction globale de Nessler



- La composante KOH de Nessler fournit des OH^- pour rendre le PAW basique \Rightarrow Tous les NH_4^+ sont transformés en NH_3



- Les K_2HgI_4 (Nessler) transforment toute l'ammoniac en un complexe orange-brun



$$n_{NH_{3,total}} = n_{Complex\ brun} \propto A_\lambda$$



Ammonium NH_4^+ & Ammoniac NH_3

$$n_{NH_3,total} \propto A_\lambda \quad n_{NH_3}^{calib} \propto A_\lambda$$

$$pH = 9,2 + \text{Log} \left(\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \right)$$

$$\frac{n_{NH_3,PAW}}{n_{NH_4^+,PAW}} = 10^{pH-9,2}$$

$$n_{NH_3,PAW} = n_{NH_4^+,PAW} \cdot 10^{pH-9,2}$$

$$n_{NH_3,total} = n_{NH_3}^{calib}$$

$$n_{NH_3,PAW} + n_{NH_3,conv} = n_{NH_3}^{calib}$$

$$n_{NH_3,PAW} + n_{NH_4^+,PAW} = n_{NH_3}^{calib}$$

$$\begin{cases} n_{NH_3,PAW} + n_{NH_4^+,PAW} = n_{NH_3}^{calib} \\ n_{NH_3,PAW} = n_{NH_4^+,PAW} \cdot 10^{pH-9,2} \end{cases}$$

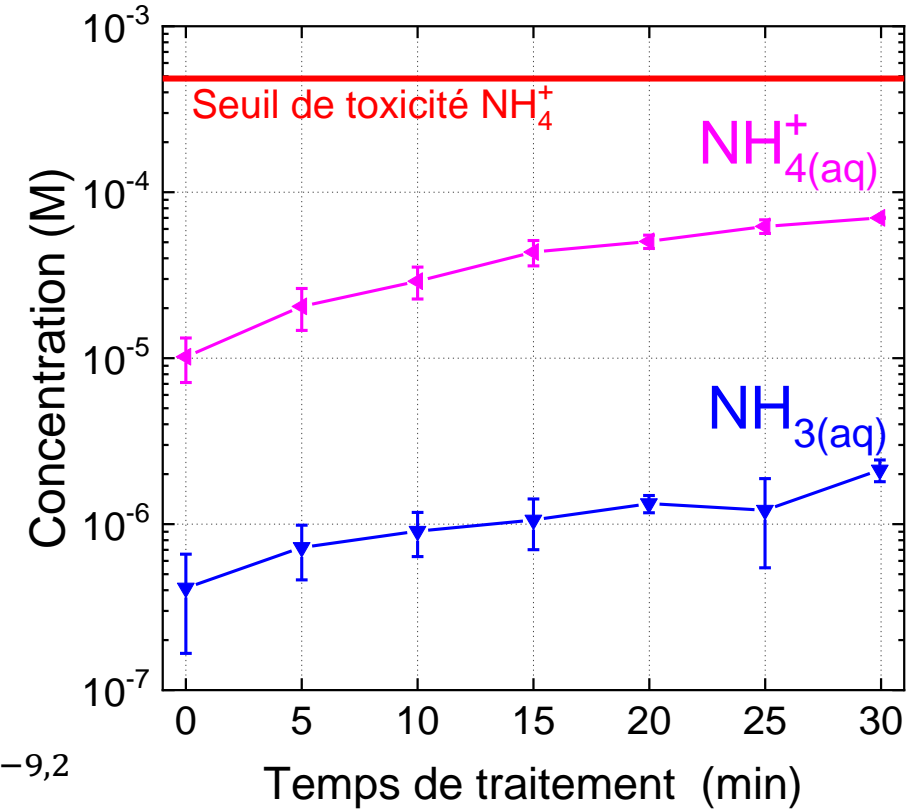
$$n_{NH_4^+,PAW} \cdot 10^{pH-9,2} + n_{NH_4^+,PAW} = n_{NH_3}^{calib}$$

$$n_{NH_4^+,PAW} \cdot (1 + 10^{pH-9,2}) = n_{NH_3}^{calib}$$

$$n_{NH_4^+,PAW} = \frac{n_{NH_3}^{calib}}{1 + 10^{pH-9,2}}$$

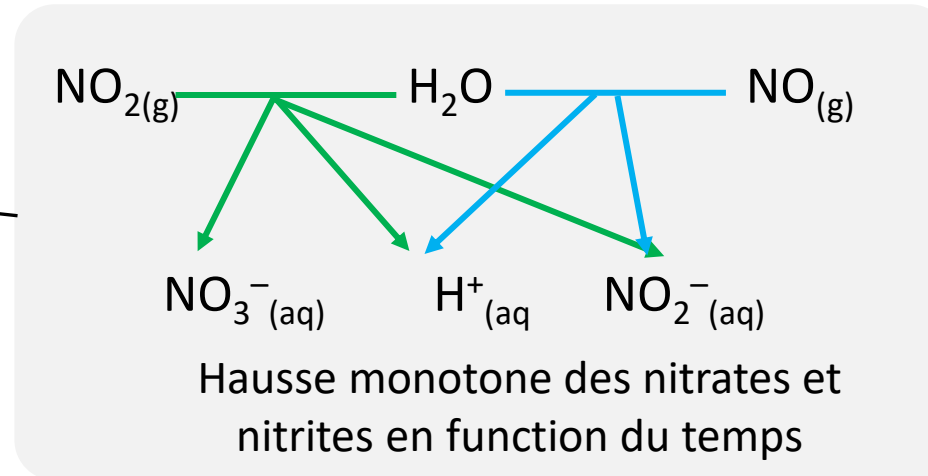
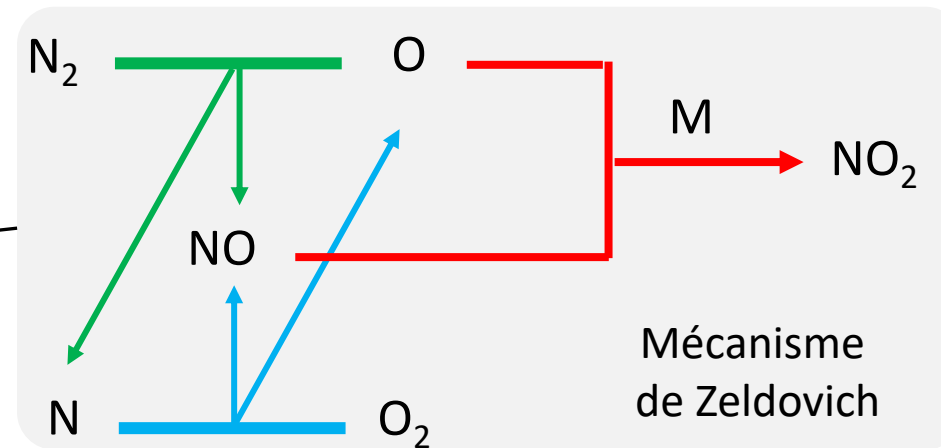
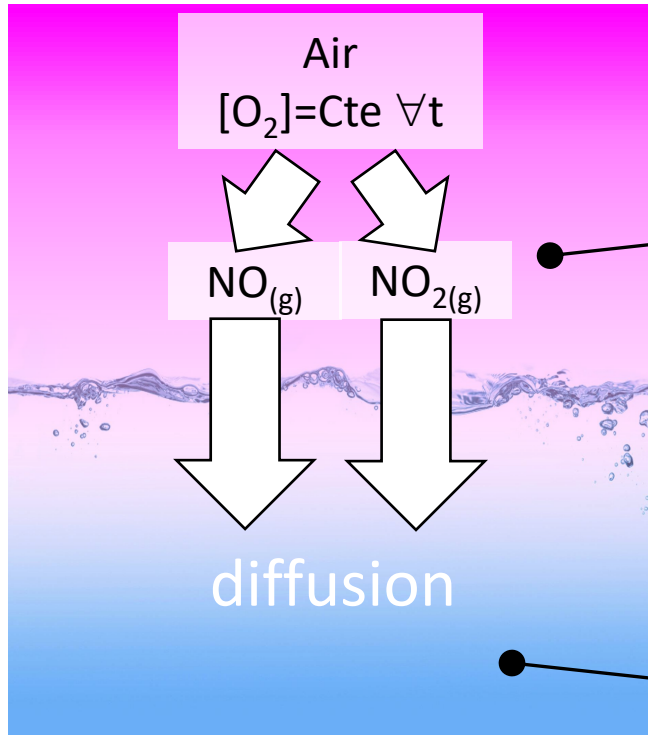
$$n_{NH_3,PAW} = \left(\frac{n_{NH_3}^{calib}}{1 + 10^{pH-9,2}} \right) \cdot 10^{pH-9,2}$$

$$n_{NH_3,PAW} = \frac{n_{NH_3}^{calib}}{1 + 10^{9,2-pH}}$$



Nitrates & nitrites

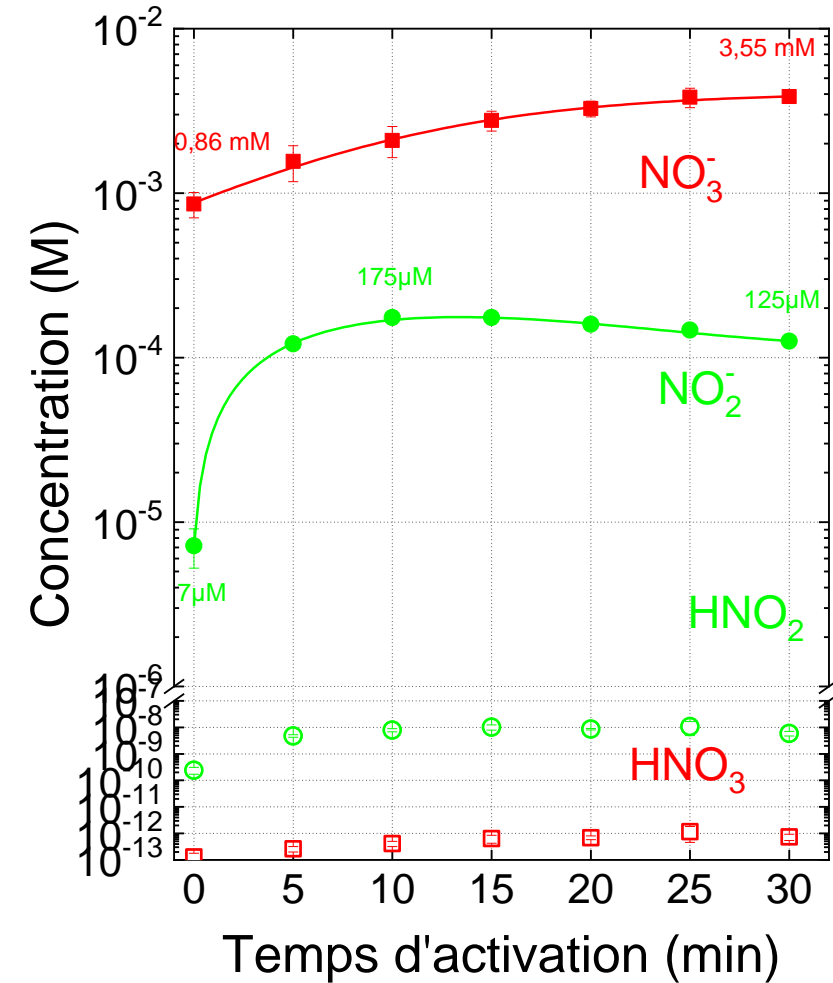
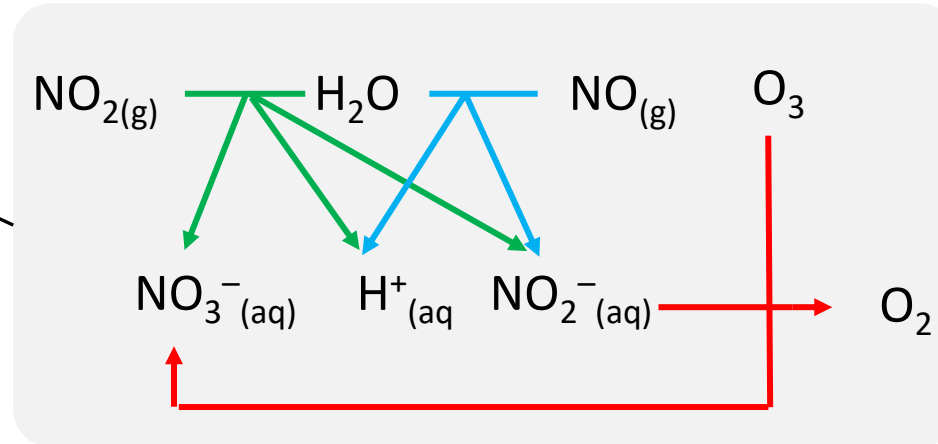
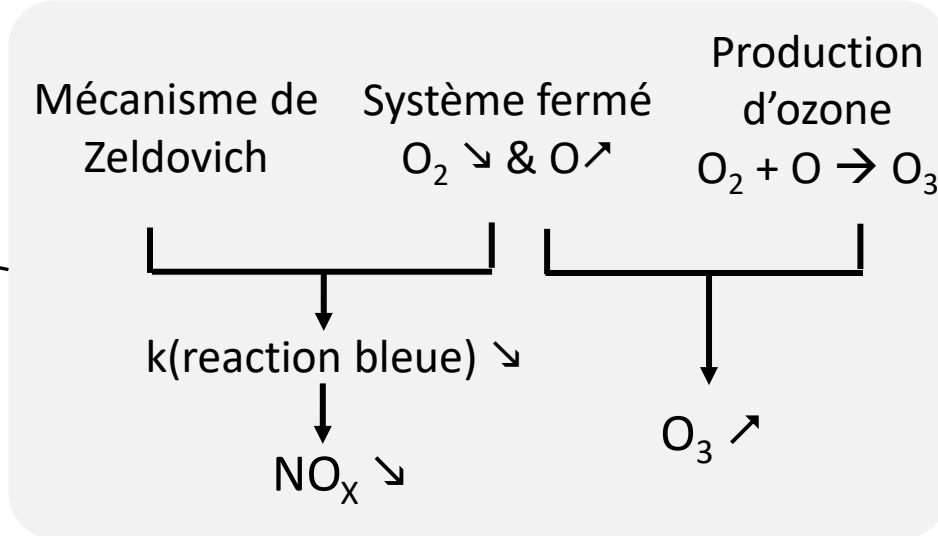
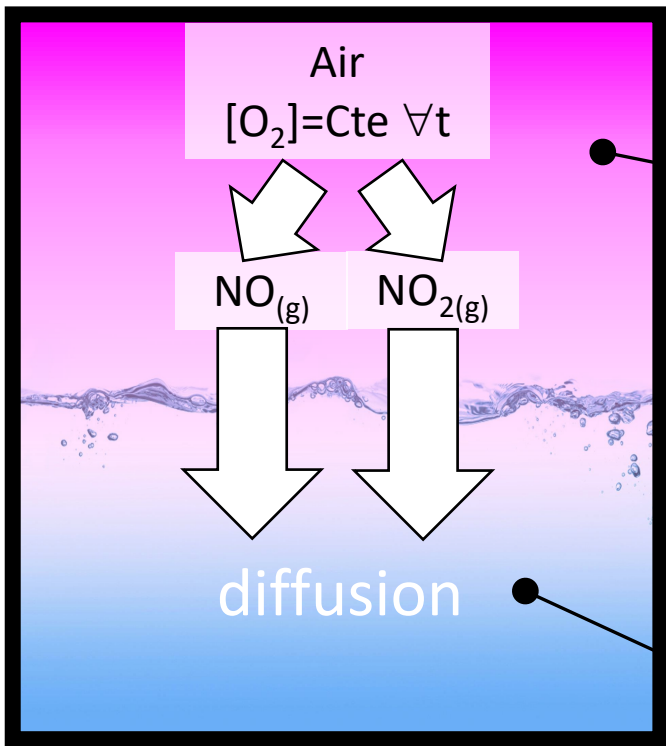
Activation par plasma d'air (système ouvert)



- Spectrophotométrie
 - Nitrite (NO_2^-)
 - Acide nitreux (HNO_2)
 - $pK_a(HNO_2 / NO_2^-) = 3.35$
- Sondes ISE
 - Nitrate (NO_3^-)
 - Acide nitrique (HNO_3)
 - $pK_a(HNO_3 / NO_3^-) = -2$

Nitrates & nitrites

Activation par plasma d'air (système fermé)



L'agriculture ne peut reposer que sur un seul modèle ; la réponse se trouve dans la diversité des solutions. A ce titre, les plasmas froids ont une carte à jouer

Les effets biologiques plasma-induits sur les modèles agronomes fonctionnent

Pour des raisons écologiques & économiques, il est préférable d'agir lors de la phase de pré-semis

La voie humide semble plus prometteuse que la voie liquide

Les procédés plasmas par voie liquide restent un challenge fort (verrous technologiques : upscaling, empreinte CO2, pénétration du marché, inflexion progressive des pratiques)