

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA Bejaïa



Faculté de la technologie
Département de génie électrique

Mémoire de fin d'étude

En vue de l'obtention du diplôme de master en électrotechnique
Option réseaux électrique

Thème

***Etude théorique de l'application de l'association de la
décharge couronne et de catalyseur pour le traitement de
l'air intérieur***

Réalisés par :

Mr : LOUASLI Yanis

Encadré par :

Mr : SAHLI Zahir

Soutenu le devant le jury composé de :

Président	Mr RAHMANI	MAA	U.A.M.Bejaia
Encadreur	Dr. SAHLI Zahir	MCB	U.A.M.Bejaia
Examineur	Mme BELHOUL	MAA	U.A.M.Bejaia

Année Universitaire : 2022-2023

Remerciements

Au terme de ce travail, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude et nos sincères remerciements.

Nous remercions le dieu le tout puissant de nous avoir donné la force, la volonté de donner le meilleur de nous-même et le courage de mener ce travail.

*Nous tenons en premier lieu à exprimer notre profonde reconnaissance à notre encadrant **Mr SAHLI zahir**, pour son encadrement au sens propre du terme, puis pour nous avoir fait confiance et pour nous avoir accompagné,*

Encouragé et conseillé au cours de notre cursus.

*Nous tenons également à remercier **Mr M. HERZINE** et **Mme belhoule***

D'avoir consacré leurs temps à la lecture et à la correction de ce mémoire.

Nous remercions les plus vifs vont tout particulièrement à nos parents, en qui nous avons puisé tout le courage, la volonté et la confiance, nous leur serons éternellement reconnaissants.

Enfin, Nous n'omettrons jamais d'exprimer toute notre gratitude à tous les membres du département d'électronique de l'Université de Bejaia, que ce soit en- saignantsço ou cadres administratifs, qui de près ou de loin n'ont épargné aucun effort pour que notre formation et nos travaux se terminent dans de bonnes conditions.



- LOUASLI Yanis -

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

À mes parents que nulle dédicace ne puisse exprimer mes sincères sentiments et mon éternelle gratitude, pour leur patience illimitée, leur encouragement continu, leurs aides, en témoignage de mon profond amour et respect pour leurs grands sacrifices.

À mes chères sœurs : « Célia, Nessrine,».

À mon frère : « Faycel».

À ma chère : Sabrina

À mon encadrant M^r. Sahli.



- LOUASLI Yanis -

Sommaire

Sommaire

Remerciements

Dédicace

Sommaire

Liste d'abréviation

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction Générale1

Chapitre I

Etude bibliographique de l'utilisation de la décharge électrique pour le traitement de l'air intérieur

Introduction4

I.1. Qualité de l'air intérieur4

I.1.1. La QAI, un enjeu de santé publique.....4

I.1.2. Polluant de l'air intérieur.....4

I.1.2.1. Classification et hiérarchisation.....4

I.1.2.2. Les composés organiques volatils et semi-volatils6

I.1.2.3. Les particules en suspension dans l'air7

I.1.2.4. L'ozone.....10

I.1.2.5. Les oxydes d'azote.....10

I.2. Décharge couronne et décharge barrière diélectrique.....10

I.2.1. Généralité sur les décharges électriques à pression atmosphériques10

I.2.2. Description phénoménologique de la décharge couronne11

I.2.2.1. Configuration fil-cylindre en tension négative11

I.2.2.2. Configuration fil-cylindre en tension positive13

I.2.2.3. Configuration point-plaque13

I.2.2.4. Caractéristique électrique macroscopique14

I.2.3. Décharge à barrière diélectrique16

Conclusion17

Chapitre II

Utilisation de la décharge couronne pour l'oxydation et la dégradation des composés organiques volatils

Introduction19

II.1. Collecte des particules par décharge couronne19

II.1.1. Mise en œuvre, technologies existantes.....19

II.1.1.1. Electrofiltres19

II.1.1.1.1. Principe de fonctionnement.....19

II.1.1.1.2. Electrofiltres à un ou deux étages19

II.1.1.2. Ioniseurs d'air21

II.1.1.2.1. Classification des ioniseurs d'air.....21

II.1.2. Principe de la collecte des particules22

II.1.2.1. Charge des particules22

Sommaire

II.1.2.2. Dynamique des particules	22
II.1.2.2.1. Forces agissant sur les particules	22
II.1.2.2.2. Equation de mouvement des particules	24
II.2. Dégradation des COV par plasma non-thermique.....	25
II.2.1. Chimie du plasma non-thermique dans l'air	25
II.2.1.1. Réactions primaires et secondaires	25
II.2.1.2. Formation de l'ozone.....	27
II.2.1.3. Formation des oxydes d'azote.....	28
II.2.2. Dégradation des COV dans l'air intérieur	29
II.2.3. Processus de dégradation des COV dans un plasma	29
II.2.3.1. Impact électronique direct	30
II.2.3.2. Réaction avec des radicaux actifs	30
II.2.3.3. Réaction avec des molécules gazeuses	31
II.2.3.4. Collision ionique.....	31
Conclusion	31

Chapitre III

Etude et dimensionnement de catalyseur

Introduction	33
III.1. Couplage du plasma et de la catalyse hétérogène	33
III.1.1. Choix du catalyseur	33
III.1.1.1. Catalyseurs à base d'oxydes de métaux de transition	34
III.1.1.2. Catalyseurs à surface modifiée.....	34
III.1.2. Principe du couplage de plasma-catalyseur	36
III.1.2.1. Catalyseur dans le plasma	37
III.1.2.2. Catalyseur après le plasma.....	38
III.2. Choix de l'oxyde métallique	40
III.2.1. Essais préliminaires : choix de la quantité de catalyseur:.....	40
III.2.2. Etude de la nature et du pourcentage de précurseur en air sec	43
III.3. Effet de l'humidité	47
Conclusion	47

Chapitre IV

Présentation des procédés de dépoussiérage a double étage

Introduction	49
IV.1. Couplage plasma-catalyseur pour la dégradation du toluène	49
IV.1.1. Adsorption du toluène par le catalyseur, mis en œuvre seul	51
IV.1.1.1. Etude du couplage plasma-catalyseur	53
IV.1.1.2. Ozone et COVT	53
IV.1.1.3. Oxydes d'azote.....	59
IV.2. Dispositifs expérimentaux et techniques de caractérisation.....	59
IV.2.1. Le pilote	59
IV.2.2. Procédés de dépoussiérage	61
IV.2.2.1. L'étage de collecte	61
IV.2.2.2. L'étage d'ionisation.....	62
IV.2.2.2.1. Ioniseur fil-plaque	62

Sommaire

IV.2.2.2.2. Ioniseur TIP4 monté en paroi.....	62
IV.2.2.2.3. Ioniseur TIP8 monté au centre de la canalisation	64
IV.3. Compteurs et générateurs de particules.....	65
IV.3.1. Compteurs de particules	65
IV.3.2. Les aérosols	65
IV.3.2.1. Aérosol de chlorure de sodium	66
IV.3.2.2. Aérosol d'air intérieur	67
Conclusion	68
Conclusion Générale	69
Référence bibliographiques	71

Liste d'abréviation

Liste d'abréviation

ANSES : Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail

COSV : Composés organiques semi-volatils

COV : Composés organiques volatils

COVT : Composés organiques volatils totaux

DBD : Décharge à barrière diélectrique

DC : Décharge couronne

ESP : Précipitation électrostatique

IPC : In-plasma catalysis

MLB : Maladies liées au bâtiment

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

OQAI : Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur

PMMA : Poly(méthacrylate de méthyle)

PPC : Post-plasma catalysis

QAI : qualité de l'air intérieur

RCF : Réacteur catalytique à lit fixe

SBM : syndrome du bâtiment malsain

TCAS : Trichloro(alkyl)silane

US-EPA : Agence Américaine de Protection de l'Environnement.

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I-1: Hiérarchisation des polluants selon l'OQAI	5
Tableau I-2 : Rapport entre la concentration intérieure et extérieure pour certains COV	7
Tableau II-1 : Collisions électroniques principales dans l'air humide.....	26
Tableau II-2 : Réactions majoritaires de formation et de destruction de l'ozone dans l'air sec en tension positive	27
Tableau III-1 : Différence d'efficacité de dégradation du toluène entre IPC et PPC.	36
Tableau II-12 : Conditions opératoires et environnementales dans le RCF	40
Tableau III-3 : Surface spécifique BET du MnO_x/Al_2O_3 pour trois quantités de précurseur	45
Tableau IV-1: Conditions opératoires et environnementales dans l'installation expérimentale.....	49
Tableau IV-2 : Conditions opératoires des essais de dégradation du toluène.	50
Tableau IV-3 : Concentrations en COVT pour le catalyseur seul à 50% HR.	52
Tableau IV-4: Concentrations en polluants en sortie du couplage plasma-catalyseur	57
Tableau IV-5 : Récapitulatif des conditions opératoires.....	64

Liste des figures

Figure I-1 : Distribution des familles de COV dans l'air l'intérieur.....	6
Figure I-2 : Prédiction du dépôt total et régional des particules dans les voies respiratoires chez l'Homme en fonction de la taille des particules	8
Figure I-3 : (a) Estimation de la diminution de l'espérance de vie (en mois) en Europe; (b) Concentration moyenne annuelle de PM _{2,5} et gain d'espérance de vie	8
Figure I-4 : Concentrations intérieures en PM _{2,5} dans les résidences principales de France métropolitaine.	9
Figure I-5 : Composition chimique des particules PM _{2,5} de l'air atmosphérique.	9
Figure I-6 : Configurations classiques de la décharge couronne : (a) fil-cylindre, (b) fil-plaque et (c) pointes-plaque.....	11
Figure I-7 : Représentation schématique d'une décharge couronne en tension négative. ...	12
Figure I-8 : Représentation schématique d'une décharge couronne en tension positive.....	13
Figure I-9 : Représentation schématique d'une décharge couronne en configuration pointe-plaque : (a) tension positive et (b) tension négative.	13
Figure I-10 : Principe de fonctionnement d'une DBD	16
Figure I-11 : Configurations classiques de la DBD : (a) planaire et (b) cylindrique.....	17
Figure II-1 : Schéma représentatif le fonctionnement d'un ESP	19
Figure II-2 : Schéma représentatif d'un ESP à un seul étage : (a) fil-cylindre et (b) fil-plaque.	20
Figure II-3 : Schéma représentatif d'un ESP à double étage.....	21
Figure II-4 : Evolution de la vitesse de migration des particules en fonction de leur diamètre	25
Figure II-5 : Echelle de temps des processus élémentaires dans un plasma	27
Figure III-1 : (a) X _{O3} et (b) X _{NO2} pour 10 g de γ - Al ₂ O ₃ et différentes masses de 5 wt.% MnO _x /Al ₂ O ₃ dans des conditions sèches (HR < 2%).....	41
Figure III-2 : Profil temporel de la concentration adimensionnelle en (a) O ₃ et (b) NO ₂ pour 10 g de γ -Al ₂ O ₃ et différentes quantités de 5 wt.% MnO _x /Al ₂ O ₃ (HR < 2%).	41
Figure III-3 : (a) X _{O3} et (b) X _{NO2} pour γ -Al ₂ O ₃ et NiO _x /Al ₂ O ₃ , CoO _x /Al ₂ O ₃ , MnO _x /Al ₂ O ₃ pour trois pourcentages de précurseurs (m = 2 g, HR < 2%).	43
Figure III-4 : Surface du catalyseur à base de MnO _x avec différente quantité de précurseur : (a) 0,44%, (b) 1,1%, (c) 5,5% et (d) 11%.....	44
Figure III-5 : Dispersion des sites actifs sur la surface du catalyseur.	44

Liste des figures

Figure IV-1 : Profil temporel de la concentration adimensionnelle en COVT en sortie du catalyseur seul pour 5 g de (a) MnO_x/Al_2O_3 non modifié et (b) MnO_x/Al_2O_3 modifié en surface (essais 1).....	51
Figure IV-2 : Dégradation du toluène en fonction de la température par (a) 7 wt.% MnO_2/Al_2O_3 [189] et (b) différents pourcentages de MnO_2/Al_2O_3	53
Figure IV-3 : Profil temporel de la concentration adimensionnelle en COVT en sortie du couplage plasma-catalyseur pour 5 g de (a) MnO_x/Al_2O_3 non modifié et (b) MnO_x/Al_2O_3 modifié (essais 2).	53
Figure IV-4 : Evolution de la concentration adimensionnelle en O_3 en sortie du couplage plasma-catalyseur pour 5 g de MnO_x/Al_2O_3 (essais 2).	54
Figure IV-5 : X_{COVT} pour 5 g de MnO_x/Al_2O_3 (essais 1 et 2).	54
Figure IV-6 : Profil temporel de la concentration adimensionnelle en O_3 et COVT en sortie du couplage (essai 3b).....	56
Figure IV-7 : Concentration en COVT en fonction de la concentration en O_3 en sortie du couplage (essais 3a et 3b).....	57
Figure IV-8 : Mécanisme de la décomposition catalytique du toluène et de l'ozone sur le catalyseur Mn_2O_3 [39]	58
Figure IV-9 : Profil temporel de la concentration adimensionnelle en NO_x en sortie du couplage (essai 3b).....	59
Figure IV-10 : Schéma et photographie de l'installation expérimentale	60
Figure VI-11 : (a) Schéma du collecteur de 20 cm de long et (b) photographie de l'étage de collecte.	61
Figure IV-12 : (a) Schéma de l'association de l'ioniseur fil-plaque et du collecteur, (b) ioniseur fil-plaque et (c) photographie du fil-plaque.....	62
Figure IV-13 : (a) Schéma de l'association du TIP4 et du collecteur, (b) photographie de l'ioniseur TIP4 et (c) de l'étage d'ionisation.	63
Figure IV-14 : Schéma d'une aiguille de décharge de TIP4.....	63
Figure IV-15 : (a) Schéma de l'association du TIP8 et du collecteur et (b) photographie de l'étage d'ionisation.....	64
Figure IV-16 : Répartition granulométrique de l'aérosol de NaCl pour 4 concentrations de la solution saline mesurée par (a) le NanoScan et (b) le Grimm.....	66
Figure IV-17 : Répartition granulométrique de l'aérosol ambiant mesuré par (a) le NanoScan et (b) le Grimm.	68

Introduction Générale

Introduction Générale

L'étude théorique de l'application de l'association de la décharge couronne et du catalyseur pour le traitement de l'air intérieur constitue un domaine de recherche essentiel dans le contexte de la qualité de l'air intérieur et de la santé humaine. En effet, la pollution de l'air intérieur est devenue une préoccupation majeure en raison de son impact sur la santé, notamment en ce qui concerne les problèmes respiratoires et les maladies liées à la qualité de l'air.

La maîtrise de la QAI dans les bâtiments est principalement assurée par la réduction des sources de pollution (choix des matériaux de construction et mobilier, produits d'entretien, etc.) et par la mise en œuvre d'une ventilation mécanique performante (asservie par exemple à l'occupation des locaux).

Cette étude théorique examinera en détail les mécanismes de réaction impliqués dans l'association de la décharge couronne et du catalyseur, en mettant l'accent sur leur synergie et leurs effets sur la dégradation des polluants atmosphériques. Nous analyserons également les propriétés spécifiques des polluants intérieurs courants et les processus de conversion catalytique qui leur sont applicables, afin de mieux comprendre les performances et les limites de cette approche.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique qui aborde rapidement les enjeux liés à la qualité de l'air intérieur et présente les décharges électriques utilisées pour le traitement de l'air intérieur. Leur application pour la filtration des particules puis pour l'oxydation des COV est ensuite présentée.

Le deuxième chapitre est consacré à la dégradation des COV. Un électrofiltre en configuration fil-cylindre couplé à un catalyseur à base d'oxyde de métaux de transition a été mis en œuvre. Le couplage est réalisé sous forme de post-traitement ou PPC (*post-plasma catalysis*). L'efficacité du plasma est étudiée dans un premier temps et les espèces présentes en sortie sont identifiées. L'émission d'ozone et d'oxydes d'azote est quantifiée dans différentes conditions de fonctionnement pour identifier les paramètres influant sur leur formation.

Enfin, le procédé couplé plasma-catalyse est étudié.

Dans le troisième chapitre, nous présentons une série de catalyseurs à base d'oxyde de métaux de transition a été préparée par une méthode d'imprégnation sous vide pour la décomposition de l'ozone et des NOx.

Introduction Générale

Le quatrième chapitre, c'est le dernier chapitre où nous présentons l'adsorption du toluène par le catalyseur, mis en œuvre seul, dans le but de différencier les mécanismes attribuables uniquement au catalyseur des mécanismes résultant d'éventuels effets de synergie entre le catalyseur et le plasma.

Enfin, ce mémoire se termine par une conclusion générale.

Chapitre I

Etude bibliographique de l'utilisation de la décharge électrique pour le traitement de l'air intérieur

Introduction

Dans ce chapitre nous allons parler de la QAI (qualité de l'air intérieur) qui joue un rôle essentiel dans notre santé et notre bien-être. En prenant des mesures pour surveiller, améliorer et maintenir une QAI optimale, nous pouvons créer des environnements intérieurs plus sains, plus sûrs et plus agréables pour tous, l'utilisation des systèmes à décharge couronne pour la filtration de l'air intérieur s'avère une technique très efficace.

I.1. Qualité de l'air intérieur

I.1.1. La QAI, un enjeu de santé publique

La qualité de l'air intérieur (QAI) est devenue une préoccupation de santé publique ces dernières années, en raison de notre exposition aux polluants présents dans les environnements clos tels que les domiciles, les bureaux, les écoles, les espaces de loisirs et les commerces [1]. Une mauvaise QAI peut avoir des effets sur la santé, le bien-être et l'efficacité du travail [2]. Depuis la description du syndrome du bâtiment malsain (SBM) qui est un état physique dans lequel les habitants sentent des effets aigus sur la santé (maux de tête, irritation des yeux, du nez ou de la peau, etc.) par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) en 1986[3], les maladies liées au bâtiment (MLB) ont été cliniquement diagnostiquées et attribuées à des causes spécifiques liées aux polluants de l'air intérieur dans les bâtiments [4]. Pour améliorer la QAI, plusieurs organisations telles que l'OMS, l'Agence Américaine de Protection de l'Environnement (US-EPA) et l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) ont établi des listes de substances prioritaires [5-6].

I.1.2. Polluant de l'air intérieur

I.1.2.1. Classification et hiérarchisation

Les polluants de l'air intérieur sont généralement classés en trois grandes familles selon leur nature[1] :

– Polluants chimiques : ozone (O_3), composés organiques volatils (COV) et semi-volatils (COSV), oxydes d'azote (NO_x), monoxyde de carbone (CO),etc.

Chapitre I Etude bibliographique de l'utilisation de la décharge électrique pour le traitement de l'air intérieur

– Polluants physiques : particules fines (ex : PM10, PM2,5) et fibres (ex : amiante, fibres minérale artificielles), radon, etc.

– Bio-contaminants : moisissures, allergènes domestiques, etc.

selon le ministère français du logement les polluants sont multiples et différents suivant leur sources qui varie avec le temps et l'espace

– L'extérieur du bâtiment (sol, plantes, véhicules, etc.) : O₃, radon, CO, NO_x, COV, particules fines, pollens, etc.

– Les appareils de combustion (notamment de chauffage et de production d'eau chaude) : CO, NO_x, COV, particules fines, etc.

– Les matériaux et produits de construction, d'ameublement, de décoration, d'entretien et de bricolage : COV, formaldéhyde, particules fines, etc.

– La présence et les activités humaines (tabagisme, activités de cuisine, d'entretien ou de bricolage, etc.) : particules fines, CO, COV, etc.

– Les animaux : allergènes de chat, de chien et d'acariens, etc.

Une hiérarchisation des polluants, fondées sur les connaissances des propriétés toxicologiques de chaque de chaque substance comme illustré dans le Tableau I-1.

Tableau I-1: Hiérarchisation des polluants selon l'OQAI [7].

Groupe de	Hiérarchisation	Exemple
Groupe A	Substances hautement prioritaires	Formaldéhyde, benzène, acétaldéhyde, dichlorvos, particules (PM ₁₀), radon
Groupe B	Substances très prioritaires	Allergènes de chien et de chat, dioxyde d'azote, acariens, toluène, etc.
Groupe C	Substances prioritaires	Parathion, 1,2,4-triméthylbenzène, xylènes, α -pinène, etc.
Groupe D	Substances non prioritaires	trichloroéthane, des biocides, des phtalates, etc.

I.1.2.2. Les composés organiques volatils et semi-volatils

Les COV et les COSV (composés organiques semi-volatils) sont des polluants présents dans l'air intérieur dont la température d'ébullition est inférieure ou égale à 523 K selon l'UE [4], et entre 513/533 et 653/673 K pour les COSV selon l'OMS [8]. Les COV sont émis par de nombreuses sources telles que les émissions de moteurs de véhicules et d'avions, les stations-service, les procédés industriels, les peintures, colles et adhésifs. La concentration de COV dans l'air dépend de la présence ou de l'absence de sources d'émission et varie généralement entre 0,5 et 2 ppmv (partie par million en volume) pour les COV totaux. Environ 200 à 300 COV différents ont été répertoriés dans l'air intérieur, provenant à la fois de sources anthropiques et naturelles [9]

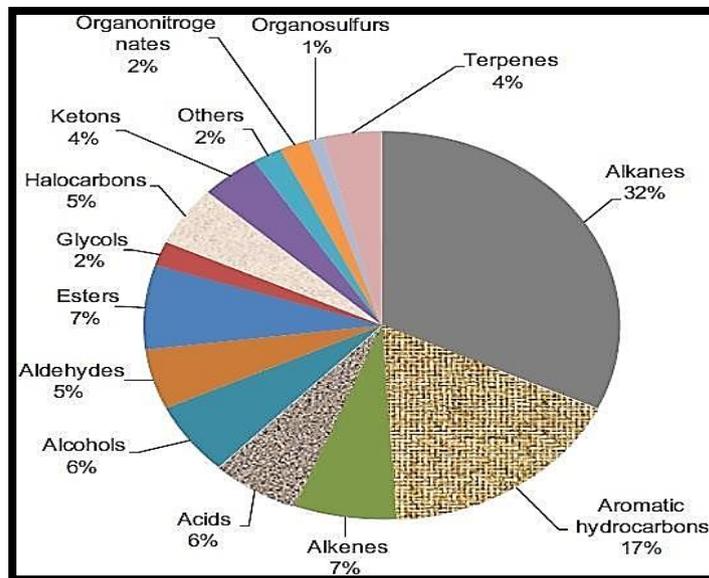


Figure I-1 : Distribution des familles de COV dans l'air l'intérieur [10].

Les sources d'émissions de COV sont diverses, allant des produits de bureau aux produits d'entretien, en passant par les meubles synthétiques et les solvants de peinture [11]. Récemment, Gallego *et al.* [10] ont évalué la distribution des familles de COV dans le bilan massique de carbone de COVT (Figure I-1).

D'ailleurs, le rapport entre les concentrations intérieures et extérieures révèle la source principale des COV dans certains environnements particuliers. Luengas *et al.* [12] ont résumé des rapports intérieure/extérieure pour certains COV dans plusieurs environnements intérieurs, comme présenté dans le Tableau I-2. Par exemple, le rapport intérieure/extérieure

Chapitre I Etude bibliographique de l'utilisation de la décharge électrique pour le traitement de l'air intérieur

supérieur à 30 dans les maisons privées ont été signalés pour l'acétaldéhyde et le xylène, qui sont directement liés au tabac fumée et peintures, respectivement [13].

Tableau I-2 : Rapport entre la concentration intérieure et extérieure pour certains COV

Rapport intérieure/extérieure	Bâtiment public	Ecole	Maison privée	Centre commercial de meubles
Toluène	0,9-4,1	1,2-25,2	1,6-12,8	5,7
Acétaldéhyde	0,7-7,0	2,4-14,8	2,3-31	2,9
Xylène	0,7-11,8	0,9-6,7	1,2-30,4	7,6
Formaldéhyde	0,8-10,7	4,2-10,7	5,0-16,4	6,9
Benzène	0,1-1,2	1,0-3,1	0,6-2,6	7,9
Ethylbenzène	0,9-8,3	1,1-3,4	1,1-24	7

I.1.2.3. Les particules en suspension dans l'air

Effectivement, la dimension des particules a un impact important sur leur comportement dans l'appareil respiratoire humain et donc sur les effets qu'elles peuvent avoir sur la santé. Variant de 0,001 à 10 μm . Les particules sont classées selon leur diamètre aérodynamique comme suit [14]:

Les particules plus grossières, comme les PM₁₀, peuvent être piégées dans les voies respiratoires supérieures (nez, gorge, trachée) et être éliminées par la toux ou l'éternuement.

Les particules plus fines, comme les PM_{2,5}, peuvent pénétrer plus profondément dans les poumons, jusqu'aux bronches et aux alvéoles pulmonaires, et causer des problèmes respiratoires tels que des inflammations, des infections, de l'asthme ou des cancers.

Les particules ultrafines, comme les PM_{0,1}, peuvent même franchir la barrière alvéolo-capillaire et passer dans la circulation sanguine, ce qui peut causer des effets systémiques sur l'ensemble de l'organisme. C'est pourquoi les normes de qualité de l'air fixent des limites d'exposition pour chacune de ces catégories de particules.

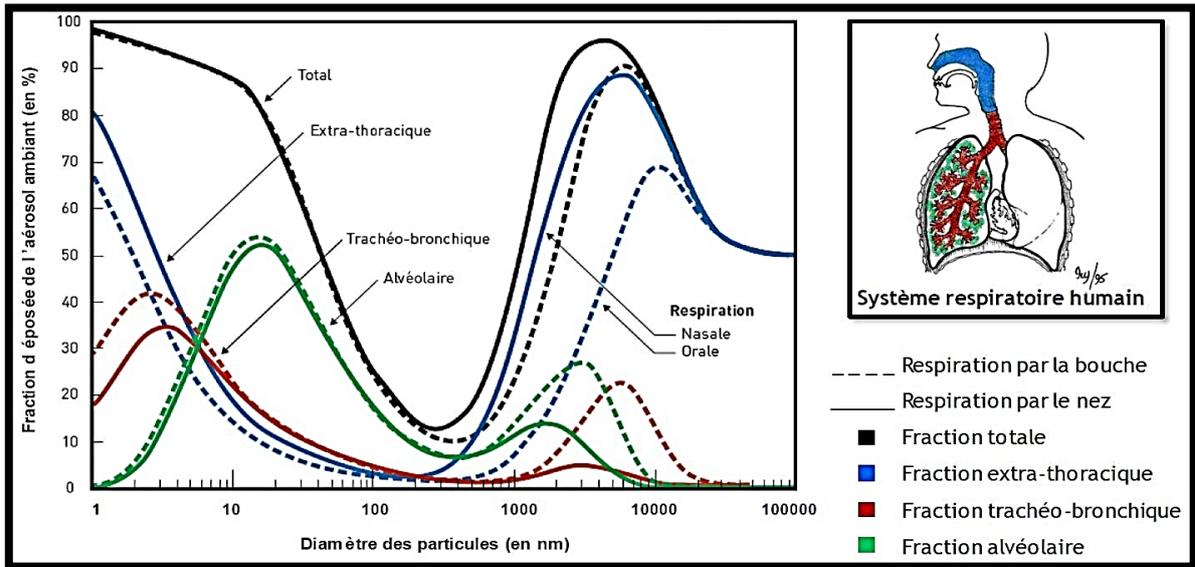


Figure I-2 : Prédiction du dépôt total et régional des particules dans les voies respiratoires chez l'Homme en fonction de la taille des particules [15].

Plus les particules sont petites, plus elles pénètrent profondément dans le système respiratoire. Ainsi en 2012, les particules fines ont été reconnues responsables du cancer du poumon par l'OMS [16].

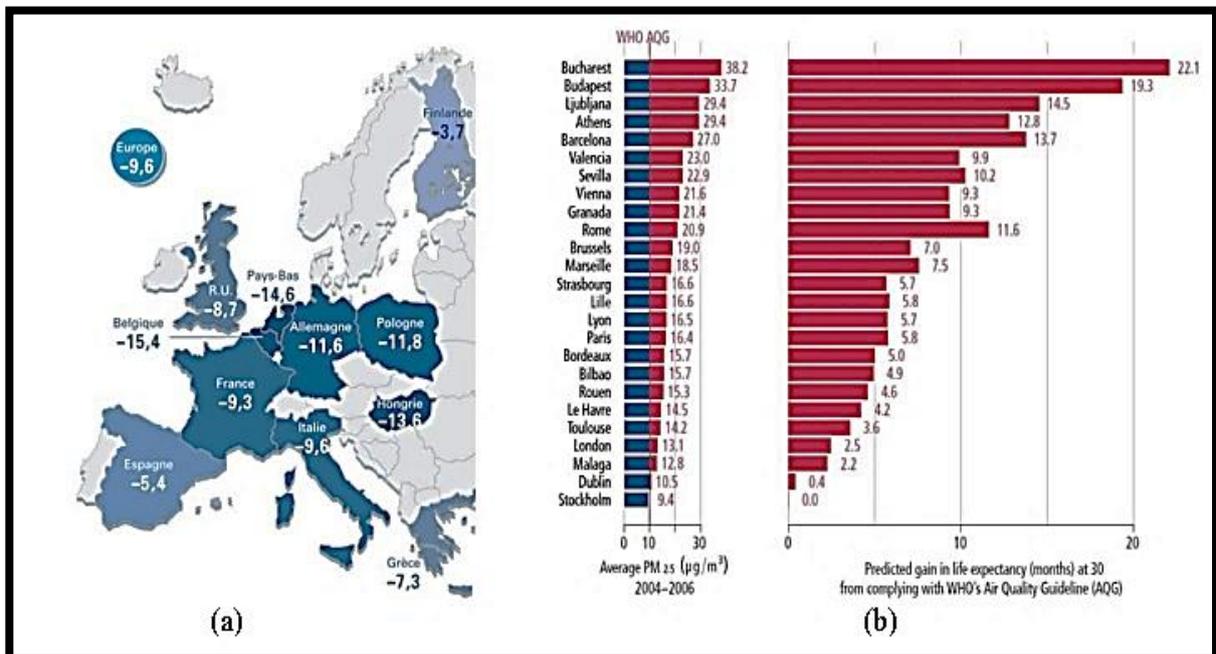


Figure I-3 : (a) Estimation de la diminution de l'espérance de vie (en mois) en Europe [17]; (b) Concentration moyenne annuelle de PM_{2,5} et gain d'espérance de vie [18].

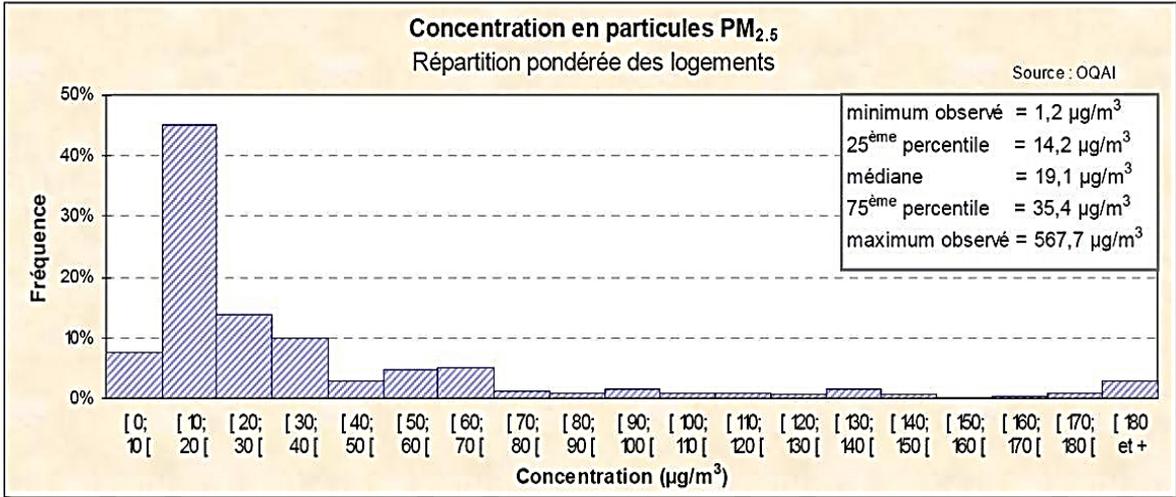


Figure I-4 : Concentrations intérieures en PM_{2,5} dans les résidences principales de France métropolitaine.

Selon les données de l'OQAI (2006) [19] obtenues lors d'une campagne de mesure dans 297 logements pour les PM₁₀ et dans 290 pour les PM_{2,5}, les médianes des concentrations en PM₁₀ et PM_{2,5} dans le séjour sont respectivement égales à 31,3 µg.m⁻³ (maximum de 523) et 19,1 µg.m⁻³ (maximum de 568) (Figure I-4).

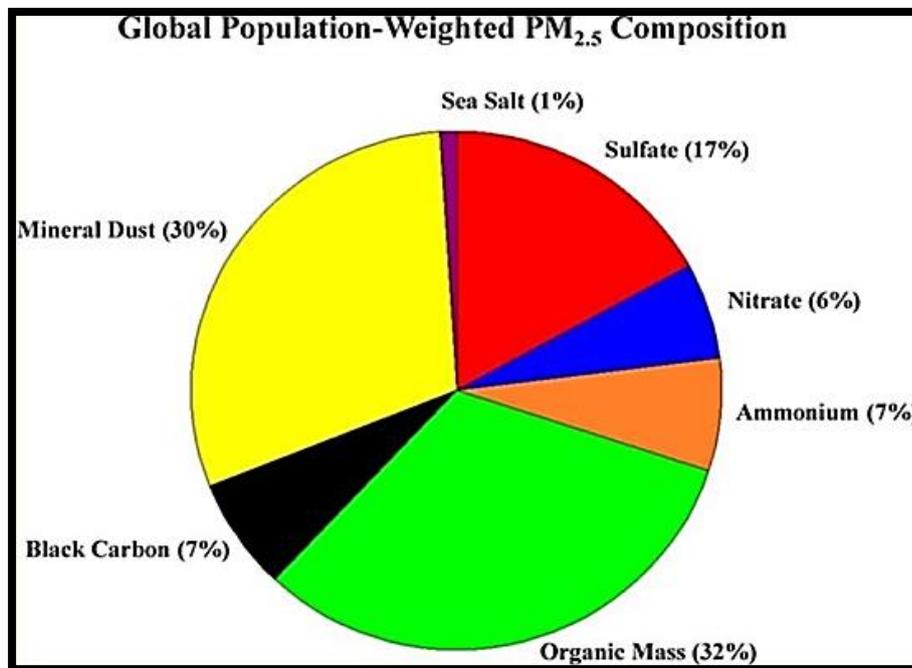


Figure I-5 : Composition chimique des particules PM_{2,5} de l'air atmosphérique [20].

I.1.2.4. L'ozone

L'ozone (O₃) est un gaz présent dans l'air extérieur, mais qui peut également être présent à l'intérieur des bâtiments. Les équipements tels que les appareils de traitement de l'air, les générateurs électriques, les imprimantes laser et les photocopieurs peuvent augmenter le niveau d'ozone dans l'environnement intérieur. Les concentrations d'ozone intérieur peuvent varier entre 10% et 80% de celles mesurées à l'extérieur [21], en absence de sources de génération d'ozone.

I.1.2.5. Les oxydes d'azote

Les oxydes d'azote (NO_x), tels que le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO₂), sont des polluants atmosphériques principalement produits par la combustion de carburant, y compris les émissions des véhicules, les centrales électriques et les industries. Dans les villes avec une forte densité de trafic automobile, les émissions de NO_x peuvent être particulièrement élevées. Les sources intérieures de NO_x comprennent également la combustion de combustibles fossiles, le tabagisme et l'utilisation d'appareils de chauffage.

Les NO_x peuvent réagir avec d'autres composés chimiques dans l'air pour former de la vapeur d'acide nitrique, qui peut causer des dommages aux poumons et aggraver les maladies respiratoires et cardiaques [22]. L'Organisation mondiale de la santé (OMS) a proposé des valeurs guides pour le NO₂ de 40 µg/m³ en moyenne annuelle et de 200 µg/m³ en moyenne sur une heure [5].

I.2. Décharge couronne et décharge barrière diélectrique

I.2.1. Généralité sur les décharges électriques à pression atmosphériques

Les décharges électriques à pression atmosphérique sont des phénomènes physiques qui se produisent lorsqu'une tension électrique est appliquée à un gaz à pression atmosphérique. Elles sont utilisées dans de nombreuses applications, notamment pour la production de plasmas non thermiques ou froids à des fins industrielles ou de traitement de l'air. Les décharges couronne (DC) et les décharges à barrière diélectrique (DBD) sont deux exemples courants de décharges électriques à pression atmosphérique. Les plasmas froids ainsi générés permettent de produire des espèces hautement réactives qui peuvent être utilisées pour détruire les polluants atmosphériques, stériliser les surfaces, ou encore pour des applications médicales et de traitement des cancers [23].

I.2.2. Description phénoménologique de la décharge couronne

La décharge couronne est une forme de décharge électrique qui se produit entre deux électrodes de tailles différentes lorsqu'une haute tension est appliquée à l'électrode ayant le plus petit rayon de courbure. Cette forte courbure provoque un champ électrique réduit autour de l'électrode qui décroît très rapidement au fur et à mesure que l'on s'éloigne. La décharge couronne se produit lorsque le champ électrique est suffisant pour ioniser le gaz. La valeur du champ de rupture dans de l'air sec à pression atmosphérique est d'environ 30 kV/cm, mais elle dépend également du rayon de courbure de l'électrode, de son état de surface, de la température et de la pression.

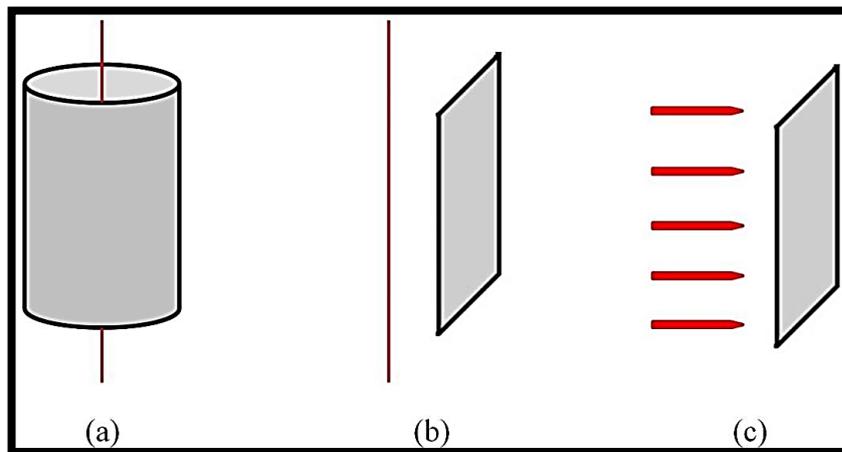


Figure I-6 : Configurations classiques de la décharge couronne : (a)fil-cylindre, (b) fil-plaque et (c) pointes-plaque.

Les géométries les plus courantes pour obtenir la décharge couronne sont le fil-cylindre, le fil-plaque et la pointe-plaque (Figure I-6).

I.2.2.1. Configuration fil-cylindre en tension négative

En haute tension appliquée à l'électrode peut être négative ou positive menant à des comportements différents tels que Chen les a schématisés [24] sur la Figure I-7 et la Figure I-8.

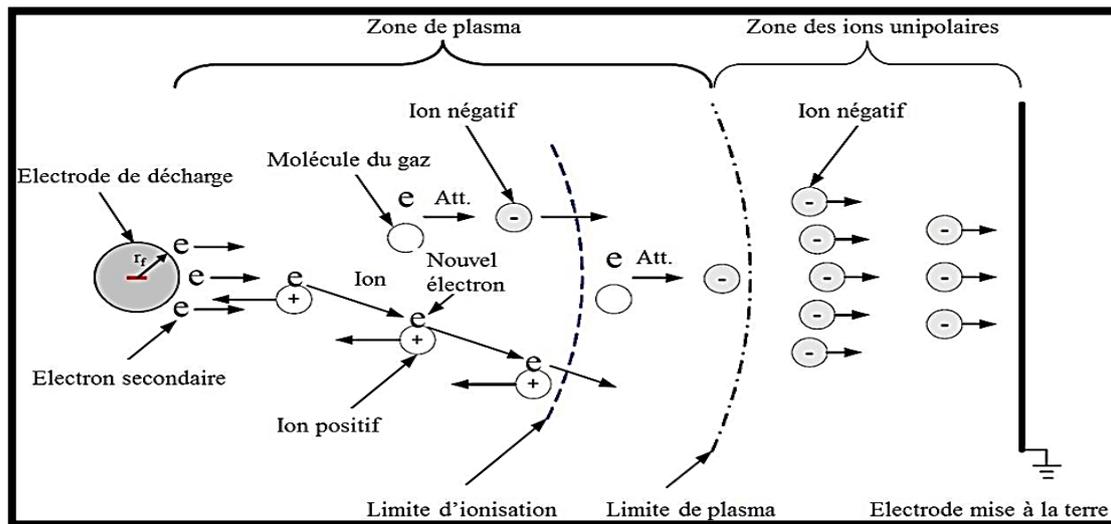


Figure I-7 : Représentation schématique d'une décharge couronne en tension négative.

Lorsque des électrons sont éjectés d'une cathode, ils entrent en collision avec d'autres atomes, créant ainsi des paires électron-ion. Ces collisions entraînent une augmentation exponentielle du nombre d'électrons, grâce à un processus en chaîne appelé avalanche électronique. En plus de cela, des réactions d'excitation électronique ont lieu, conduisant à l'émission de photons. Ces photons extraient également des électrons de la cathode, appelés électrons secondaires, qui permettent de maintenir l'avalanche électronique. La zone d'ionisation se trouve autour de la cathode, où le champ électrique est supérieur à 120 Td. Dans cette zone, la majorité des réactions chimiques ont lieu. Au-delà de cette zone, les réactions d'attachement deviennent plus fréquentes, les électrons se recombinent avec des espèces neutres pour former des ions négatifs. La limite de la zone de plasma est fixée à 80 Td en tension négative, au-delà de laquelle il s'agit de la zone de dérive des ions négatifs ou zone des ions unipolaires

I.2.2.2. Configuration fil-cylindre en tension positive

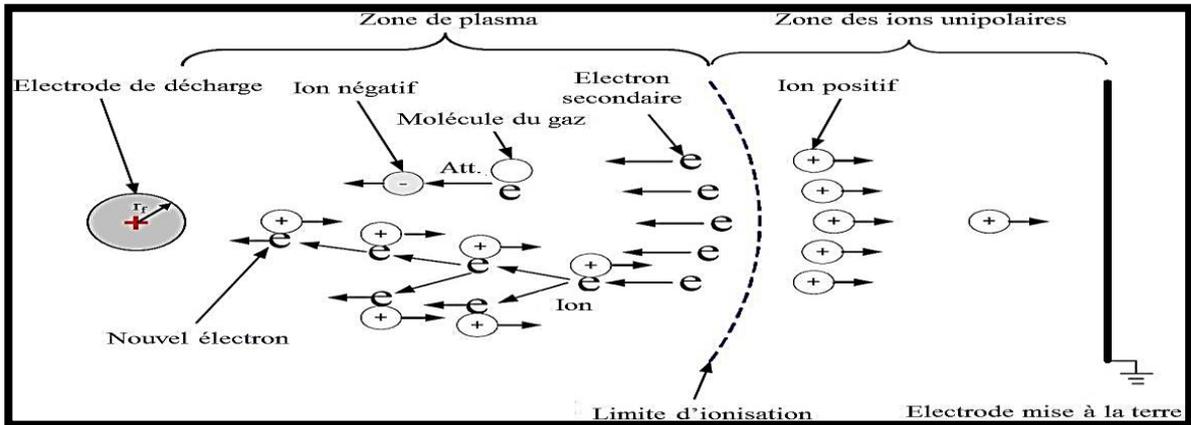


Figure I-8 : Représentation schématique d'une décharge couronne en tension positive.

En tension positive l'électrode active (ici une pointe) est portée à un potentiel positif et l'électrode passive (une plaque) à la terre. Dans ce cas, une zone à champ intense et de forte ionisation est créée autour de la pointe, des électrons sont produits par photo-ionisation et sont accélérés vers celle-ci zone en pointillé sur la (Figure I.8)

I.2.2.3. Configuration pointe-plan

Les mécanismes sont identiques à ceux décrits en configuration fil-cylindre mais dans ce cas la décharge couronne apparaît comme une lueur lumineuse localisée dans un volume autour de la pointe des aiguilles : c'est la zone d'ionisation. Au-delà, le champ électrique est faible, les électrons rentrent en collision avec les espèces neutres pour former des ions qui dérivent sous l'effet du champ.

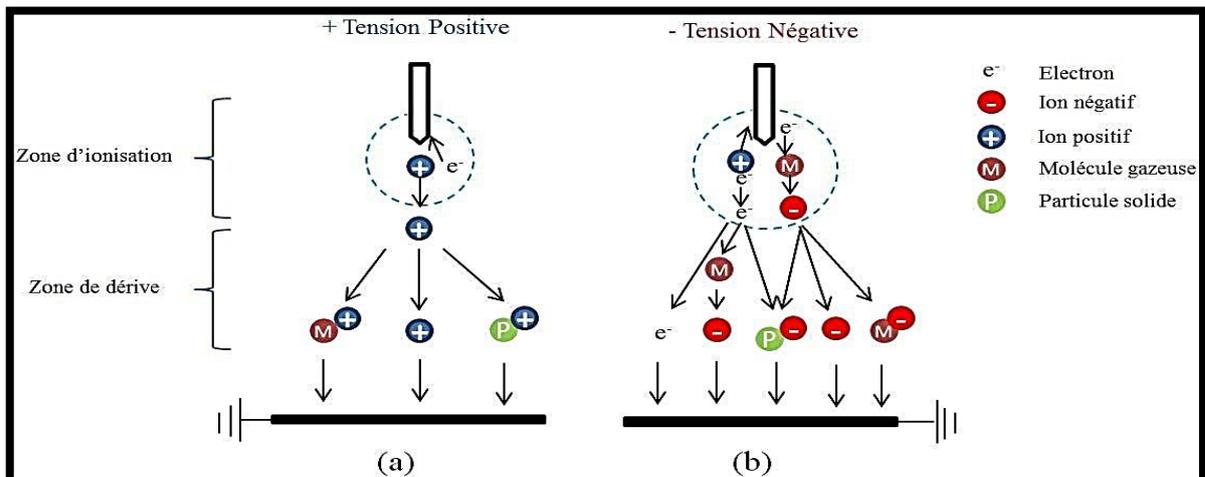


Figure I-9 : Représentation schématique d'une décharge couronne en configuration pointe-plaque : (a) tension positive et (b) tension négative.

I.2.2.4. Caractéristique électrique macroscopique

Le champ de disruptive correspond à une valeur de l'ordre de 30 kV.cm⁻¹ à partir de laquelle apparaît un courant électrique mesurable. Pour des valeurs du champ inférieur à cette valeur, l'air est considéré isolant et sa résistivité est de l'ordre de 10¹⁴ Ω.m. Au-delà de celle-ci, l'air s'ionise et devient conducteur ; sa résistivité est de l'ordre de 10³ Ω.m. Ce gradient peut être calculé à l'aide d'une relation semi-empirique en fonction de la géométrie du système. Il y a peu de différence dans le champ critique entre une décharge négative et une décharge positive. En pratique, on observe cependant que le champ critique correspondant à l'amorçage est généralement un peu plus faible pour une décharge négative que positive. Des formules empiriques ont été développées par Peek en 1929[25] pour calculer le champ critique E₀ exprimé en V.m⁻¹. Ces équations sont valables uniquement si le champ électrique est le même en tout point de l'électrode de décharge. Si l'électrode de décharge est un fil cylindrique :

$$E_c = 3,1 \cdot 10^6 \delta f \left(1 + \frac{0,0308}{\sqrt{\delta} r_f}\right) \quad (\text{I-1})$$

Avec δ la densité de l'air :

$$\delta = \frac{293}{293+t(^{\circ}C)} \cdot \frac{P}{1,01325 \cdot 10^5} \quad (\text{I-2})$$

Où f est le facteur de rugosité de la surface du fil, qui n'intervient qu'en tension négative. Il est égal à 1 pour une surface lisse et inférieure à 1 pour une surface rugueuse. r_f est le rayon de l'électrode émissive (m).

La différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes correspondant au champ de disruptive est appelée tension d'amorçage V_0 . Elle peut être calculée de la manière suivante :

Pour une géométrie fil-cylindre :

$$V_0 = E_0 \cdot r_f \cdot \ln \frac{r_c}{r_f} \quad (\text{I-3})$$

Pour une géométrie fil-plaque et aux faibles courants de décharge :

$$v_0 = E_0 \cdot r_f \cdot \ln \frac{R_{eff}}{r_f} \quad (\text{I-4})$$

Chapitre I Etude bibliographique de l'utilisation de la décharge électrique pour le traitement de l'air intérieur

Où r_c est la distance entre le fil et le cylindre périphérique (m) et R_{eff} un rayon efficace défini par :

$$R_{eff} = \frac{4.b}{\pi} \quad (\text{I-5})$$

Avec b la distance fil-plaque.

Lorsque la tension appliquée augmente et atteint une certaine valeur, il apparaît des arcs électriques entre le fil et le cylindre périphérique. Cette valeur correspond à la tension de claquage V_c . En fait, lorsqu'un arc électrique apparaît, la tension chute brutalement, entraînant un dysfonctionnement de l'électrofiltre. Généralement, la tension de claquage ne peut pas être calculée de manière théorique ; il s'agit plutôt d'une probabilité d'apparition. Néanmoins, Peek [25] a proposé une relation permettant de calculer un ordre de grandeur du champ de claquage E_c en fonction du rayon de la zone d'ionisation r_i :

$$E_c = 3,1 \cdot 10^5 \cdot \delta f \left(\frac{1+0.0308 r_c}{2,718 r_i \sqrt{\delta r_i}} \right) \quad (\text{I-6})$$

Avec

$$r_i = r_f + 0.03 \sqrt{r_f} \quad (\text{I-7})$$

Et ce qui nous donne la tension de claquage équivalente à :

$$v_c = E_c \cdot r_f \cdot \ln \frac{r_c}{r_f} \quad (\text{I-8})$$

La relation entre la tension appliquée et le courant généré est une caractéristique fondamentale d'un électrofiltre. Lorsque la tension appliquée dépasse la tension d'amorçage, le courant augmente progressivement et ce jusqu'à la tension de claquage. Même si la décharge couronne recouvre des phénomènes complexes et le courant généré est une fonction non linéaire de la tension appliquée, il est possible d'obtenir une modélisation approximative du comportement courant-tension de l'électrofiltre en appliquant les équations de Maxwell aux conditions de géométrie choisie. Une relation empirique simple entre le courant généré et la tension appliquée proposée par Townsend [26] est généralement utilisée, qui s'exprime par :

$$I = C^{st} V (V - V_0) \quad (\text{I-9})$$

Chapitre I Etude bibliographique de l'utilisation de la décharge électrique pour le traitement de l'air intérieur

Où C^{st} est une constante qui dépend de la configuration de l'électrofiltre, de la température, de la pression atmosphérique et de la composition du gaz. D'après Townsend [26], la constante C^{st} est donnée par la relation suivante :

Pour une géométrie fil-cylindre :

$$C^{st} = \frac{8\mu_{ion}\epsilon_0}{r_c^2 \ln \frac{r_c}{r_f}} \quad (I-10)$$

Pour une géométrie fil-plaque et aux faibles courants de décharge :

$$C^{st} = \frac{3,12\mu_{ion}\epsilon_0}{b^2 \ln \frac{2b}{r_f}} \quad (I-11)$$

Où μ_{ion} est la mobilité des ions dans l'air ($m^2.V^{-1}.s^{-1}$),

ϵ_0 est la permittivité du vide ($8,85.10^{-12} F.m^{-1}$).

I.2.3. Décharge à barrière diélectrique

En l'absence de barrière, l'établissement d'un canal conducteur entre les deux électrodes métalliques peut conduire à la formation d'un arc. La densité électronique croît alors jusqu'à $10^{17} cm^3$. Si l'on veut éviter le passage à l'arc, on peut intercaler au moins une barrière diélectrique entre les électrodes métalliques. Lorsque la tête a fini de se propager, un canal conducteur est établi entre les deux électrodes. Le courant au travers du canal entraîne une accumulation de charges sur le diélectrique (Figure I-10(a)). Lorsque le champ induit par ces charges écran le champ appliqué, la décharge s'éteint.

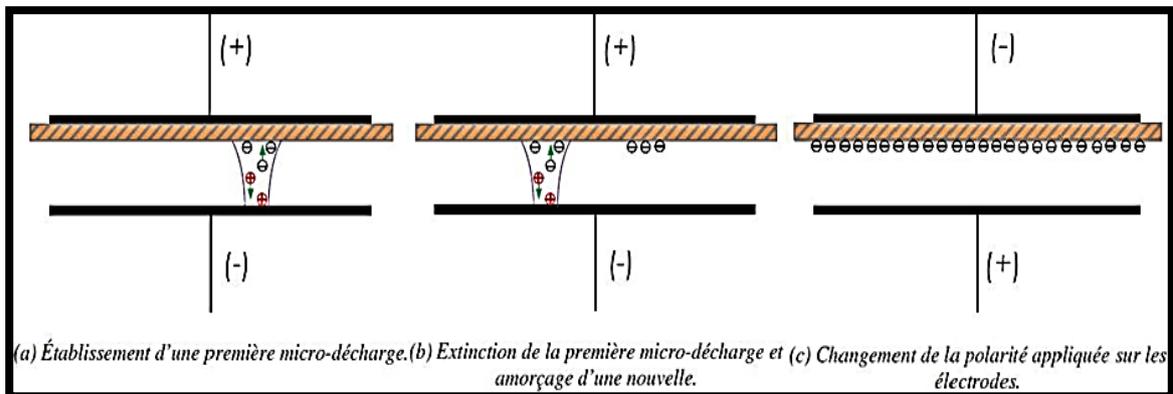


Figure I-10 : Principe de fonctionnement d'une DBD [27].

De nombreuses configurations existent ; les plus courantes mettent en œuvre des électrodes planes parallèles ou cylindriques concentriques

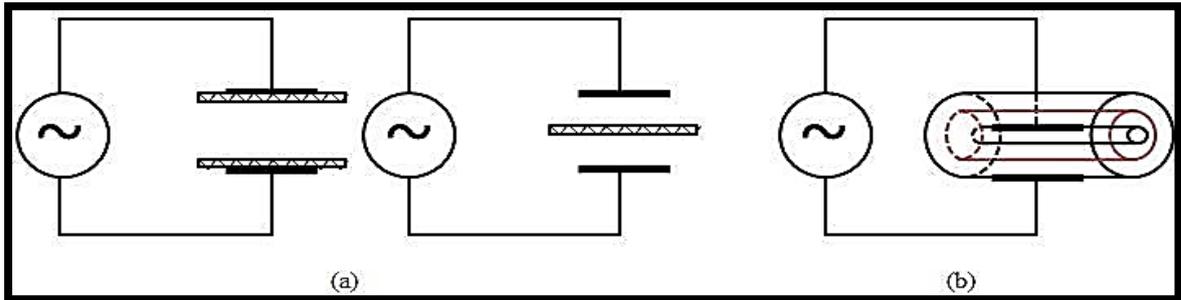


Figure I-11 : Configurations classiques de la DBD : (a) planaire et (b) cylindrique.

Conclusion

Ce chapitre a mis en évidence l'enjeu que représente la qualité de l'air des espaces clos et nous a révélé l'intérêt que peuvent avoir les décharges électriques (décharge couronne ou décharge à barrière diélectrique) tant pour la collecte des particules que pour l'oxydation des COV.

Collecte de particules : les particules sont chargées électriquement par l'ionisation de l'air en présence de la décharge couronne et puis collectées grâce à la force de Coulomb due au champ électrique créé dans l'espace inter-électrodes. Les électrofiltres ont de bonnes efficacités de collecte de particules avec des énergies mises en œuvre peu importantes. Ils présentent un minimum d'efficacité pour les particules dont le diamètre est compris entre 0,1 et 1 μm environ du fait du mécanisme de la charge mixte.

Chapitre II

*Utilisation de la décharge
couronne pour l'oxydation
et la dégradation des
composés organiques
volatils*

Introduction

Dans ce deuxième chapitre on va étudier le processus de collecte de particule et des composés organiques volatile et semi-volatile en utilisant le phénomène de la décharge couronne puis on entamera la dégradation de ces composés organiques par le plasma non thermique.

II.1. Collecte des particules par décharge couronne

II.1.1. Mise en œuvre, technologies existantes

II.1.1.1. Electrofiltres

II.1.1.1.1. Principe de fonctionnement

L'électrofiltration est une méthode mature utilisée depuis plusieurs décennies dans l'industrie pour séparer les particules de petites dimensions dans la séparation gaz/solide, étant un procédé économique et de haute efficacité. Le processus implique trois étapes : la charge des particules, leur migration sous l'effet d'un champ électrique et leur collecte.

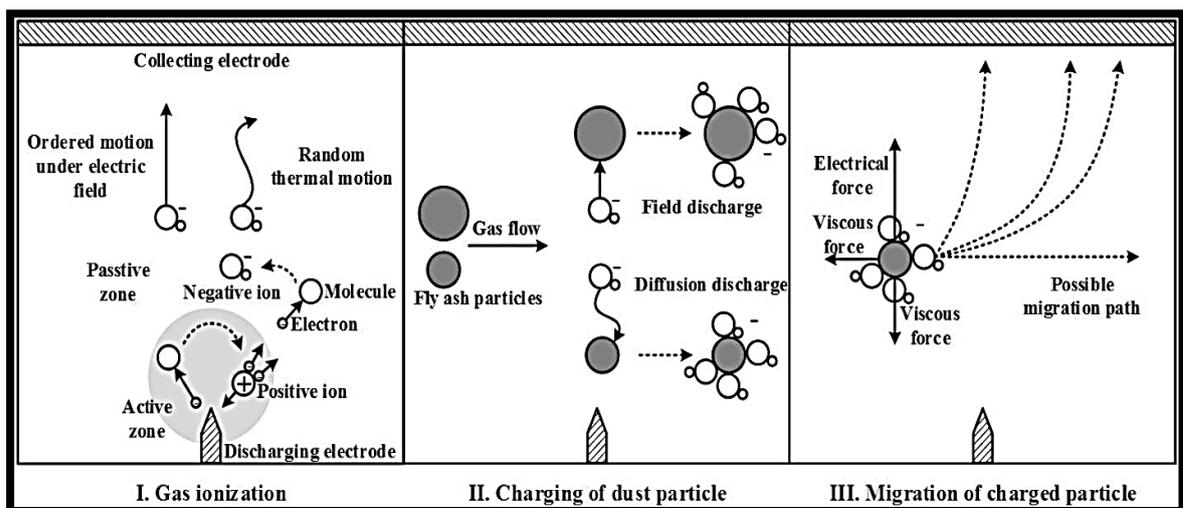


Figure II-1 : Schéma représentatif le fonctionnement d'un ESP [28].

II.1.1.1.2. Electrofiltres à un ou deux étages

Les électrofiltres à un seul étage réalisent la charge et la collecte des particules simultanément dans le même étage. Ils se présentent le plus souvent sous forme de fil-cylindre ou de fil-plaque (Figure II-2). Pour la 1ère configuration, le fil de décharge est tendu le long de l'axe central du cylindre périphérique relié à la masse ; pour la 2ème, les électrodes de collecte sont des plaques parallèles et équidistantes, les électrodes de décharge sont situées dans les plans verticaux à mi-distance entre les plaques.

Chapitre II Utilisation de la décharge couronne pour l'oxydation et la dégradation des composés organiques volatils

L'ESP à un seul étage est le plus utilisé dans les applications industrielles suite à sa simplicité de conception et sa robustesse. Les électrodes de collecte sont périodiquement secouées, afin de décoller et détacher les agrégats de particules sous l'effet de la gravité et les déposer dans une trémie.

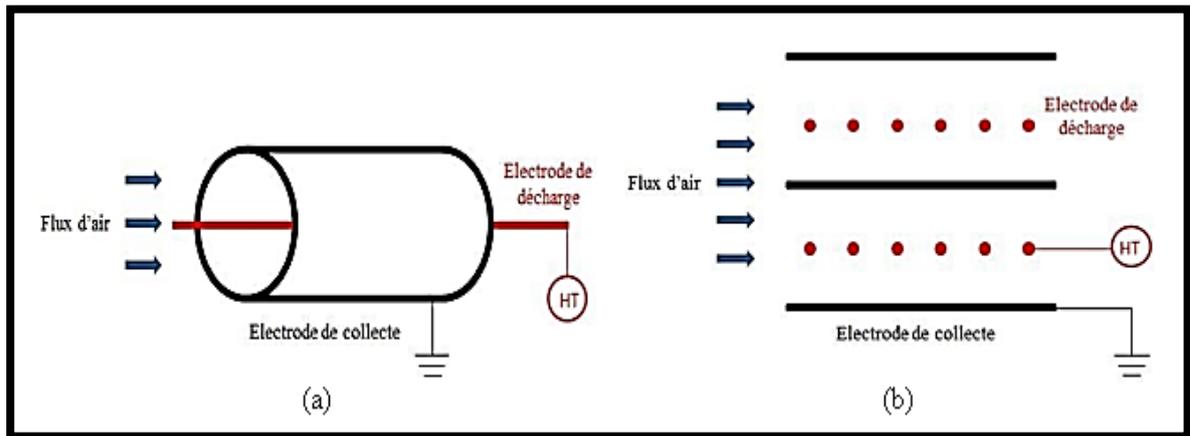


Figure II-2 : Schéma représentatif d'un ESP à un seul étage : (a) fil-cylindre et (b) fil-plaque.

L'ESP à double étage est conçu en deux étages séparés : le premier pour la charge des particules et le deuxième, sans décharge, pour leur migration et collecte (Figure II-3). Leur construction plus compliquée que l'ESP à un seul étage conduit à des coûts de fabrication plus élevés. C'est la principale raison pour laquelle cette configuration a des dimensions réduites et est généralement dédiée aux installations de conditionnement d'air, l'épuration de l'air ambiant, de fumées faiblement chargées, de brume ou de particules adhésives.

L'étage d'ionisation comporte des électrodes de décharge en forme de fil, tandis que l'étage de collecte est constitué d'une alternance de plaques, les unes sont portées à une haute tension et les autres sont reliées à la masse. La différence de potentiel appliquée peut être différente entre les deux étages. Ce type d'ESP ne dispose pas de système de battage par frappe car le risque de réentraînement des particules non chargées est très important [29]. La récupération de particules se fait souvent par lavage des électrodes.

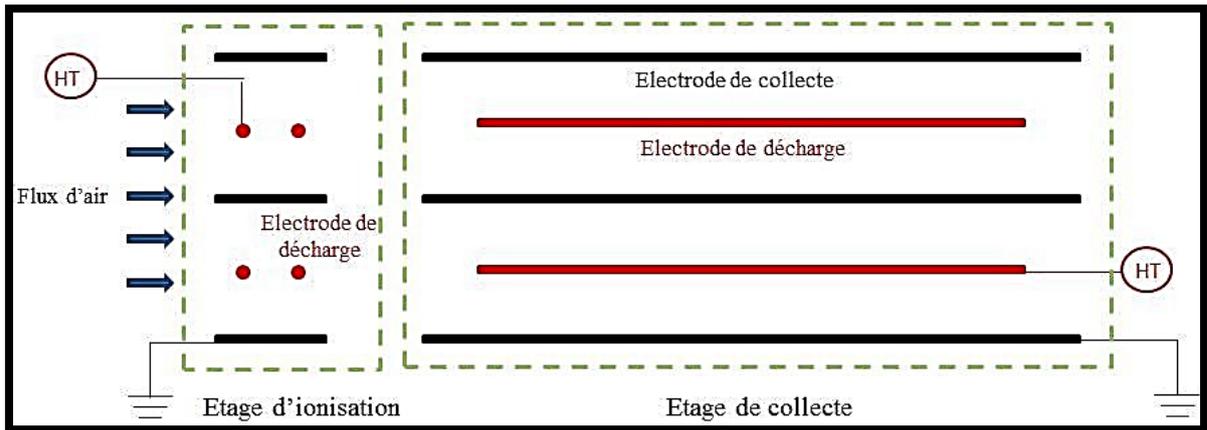


Figure II-3 : Schéma représentatif d'un ESP à double étage.

II.1.1.2. Ioniseurs d'air

II.1.1.2.1. Classification des ioniseurs d'air

La décharge couronne est une méthode efficace pour générer une concentration élevée d'ions dans l'air. Elle utilise des aiguilles émettrices et peut fonctionner avec différents types de courant électrique : alternatif, continu pulsé ou continu permanent [30].

Avec le courant alternatif, une haute tension est appliquée aux aiguilles émettrices à une fréquence de 50 ou 60 Hz. Cela génère à la fois des ions positifs et négatifs à partir des mêmes aiguilles. Cependant, l'efficacité d'ionisation est faible car les aiguilles ne sont soumises à la tension d'amorçage d'ionisation que pendant une petite fraction de temps pour chaque polarité.

Les ioniseurs à courant continu pulsé utilisent des alimentations séparées pour générer des tensions positives et négatives. Généralement, chaque alimentation est associée à ses propres aiguilles émettrices dédiées. L'alimentation alterne entre polarités positives et négatives à une fréquence inférieure à celle des ioniseurs à courant alternatif. Cela réduit la recombinaison ionique et améliore la production d'ions.

En courant continu, la production d'ions semble être plus importante qu'avec le courant alternatif et le courant continu pulsé. Dans ce cas, la recombinaison ionique est négligeable et la densité d'ions est plus élevée en raison du fonctionnement continu de l'alimentation

II.1.2. Principe de la collecte des particules

II.1.2.1. Charge des particules

Dans l'électrofiltre ou l'ioniseur, les particules se chargent en captant les ions gazeux. Deux mécanismes de charge sont impliqués : la charge par champ et la charge par diffusion. La charge par champ est prédominante pour les particules supérieures à environ 1 μm , tandis que la charge par diffusion est plus importante pour les particules de taille proche du libre parcours moyen des ions dans le gaz (inférieur à 0,1 μm). L'importance relative dépend également de la tension et de l'intensité : une tension élevée favorise la charge par champ, tandis qu'une intensité élevée favorise la charge par diffusion [31,32].

II.1.2.2. Dynamique des particules

La trajectoire des particules dans l'espace inter-électrode est conditionnée par l'écoulement de l'air. Pour décrire les champs de vitesse différents modèles sont proposés, allant d'un simple modèle laminaire à des modèles de turbulence de type k- ϵ ,

II.1.2.2.1. Forces agissant sur les particules

Les principales forces agissant sur une particule sont la force de pesanteur, la force de traînée, les forces électrostatiques (force image, force de Coulomb, force de dipôle), les forces de Van de Waals. Généralement, pour décrire la trajectoire de la particule dans un électrofiltre, les forces gravitaires et les forces à courte portée (forces de Van der Waals, image ou de dipôle) peuvent être négligées. Seules la force de Coulomb et la traînée sont prises en compte et décrites ci-dessous.

Force de traînée

L'expression de la force de traînée F_t est :

$$F_t = \frac{1}{2} \rho_g S_p C_d (u_g - u_p)^2 \quad (\text{II-1})$$

Où :

u_g et u_p sont respectivement les vitesses du gaz et de la particule ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$).

S_p le maître couple de la particule (m^2).

ρ_g est la masse volumique des particules ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$).

Chapitre II Utilisation de la décharge couronne pour l'oxydation et la dégradation des composés organiques volatils

C_d est le coefficient de traînée, qui peut être exprimé comme une fonction du nombre de Reynolds particulaire Re_p :

$$C_d = a_1 \cdot \frac{a_2}{Re_p} \cdot \frac{a_3}{Re^2} \quad (\text{II-2})$$

Où a_1 , a_2 et a_3 sont des constantes données par et le nombre de Reynolds particulaire [33] Re_p est défini par :

$$Re_p = \frac{\rho_g d_p |u_g - u_p|}{\mu} \quad (\text{II-3})$$

Où μ est la viscosité dynamique du gaz (Pa.s).

Pour les très petites particules sphériques, le nombre de Reynolds est inférieur à 1. Dans ce cas, le coefficient de traînée C_d se réduit à :

$$C_d = \frac{24}{Re_p} \quad (\text{II-4})$$

La force de traînée peut alors être simplifiée par :

$$F_t = 3\pi\mu d_p (u_g - u_p) \quad (\text{II-5})$$

Par ailleurs, dans le cas des très petites particules, dont les dimensions sont proches du libre parcours moyen des molécules de gaz, le milieu est supposé discontinu (nombre de Knudsen très élevé) et le mouvement brownien des molécules gazeuses doit être pris en compte. Dans ce cas, le coefficient de Cunningham permet de corriger l'expression de la force de traînée comme suit :

$$F_t = \frac{3\pi\mu d_p}{c_c} (u_g - u_p) \quad (\text{II-6})$$

Une expression classiquement utilisée du coefficient de Cunningham est :

$$C_c = 1 + Kn \left[1,257 + 0,4 \exp\left(-\frac{1,1}{Kn}\right) \right] \quad (\text{II-7})$$

Où le nombre de Knudsen Kn décrit la relation entre le libre parcours moyen des molécules d'air λ et la taille de la particule d_p :

$$Kn = \frac{2h}{d_a} \quad (\text{II-8})$$

Chapitre II Utilisation de la décharge couronne pour l'oxydation et la dégradation des composés organiques volatils

Avec le libre parcours moyen égal à 65 nm dans de l'air (CNTP) conditions normales de température et de pression

$$\lambda = \frac{\mu}{0,499P \sqrt{\frac{M_{\text{air}}}{RT}}} \quad (\text{II-9})$$

Où P est la pression atmosphérique (Pa), M_{air} est la masse molaire d'air ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$), T est la température

(K) et R est la constante universelle des gaz parfaits ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

Force de Coulomb

Une particule chargée placée dans un champ électrique est soumise à la force de Coulomb

F_c . C'est une force de répulsion électrostatique qui agit à longue distance. Elle est proportionnelle à la charge de la particule Q_p (A.s) et au champ électrique E ($\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$) :

$$F_c = Q_p E \quad (\text{II-10})$$

II.1.2.2.2. Equation de mouvement des particules

La méthode Lagrangienne est utilisée pour décrire la trajectoire des particules en intégrant les forces et en prenant en compte la dispersion turbulente causée par la turbulence de l'écoulement. Cela permet d'obtenir une représentation plus précise du mouvement des particules dans des situations électrostatiques et turbulentes.

Si l'on suppose que seule la force de Coulomb et la traînée agissent sur la particule, le bilan des forces permet d'écrire :

$$\begin{aligned} \mathbf{m}_p \frac{d\mathbf{u}_p}{dt} &= \mathbf{F}_t + \mathbf{F}_c \\ \mathbf{m}_p \frac{d\mathbf{u}_p}{dt} &= Q_p E - \frac{3\pi\mu d_p}{c_c} (\mathbf{u}_g - \mathbf{u}_p) \end{aligned} \quad (\text{II-11})$$

Cette figure rapporte la vitesse de migration des particules à la charge maximale en fonction du diamètre pour trois valeurs de l'intensité du champ électrique. La forme de cette courbe permet d'expliquer le minimum d'efficacité observé dans un électrofiltre classique pour les particules dont le diamètre est compris entre 0,1 et 1 μm .

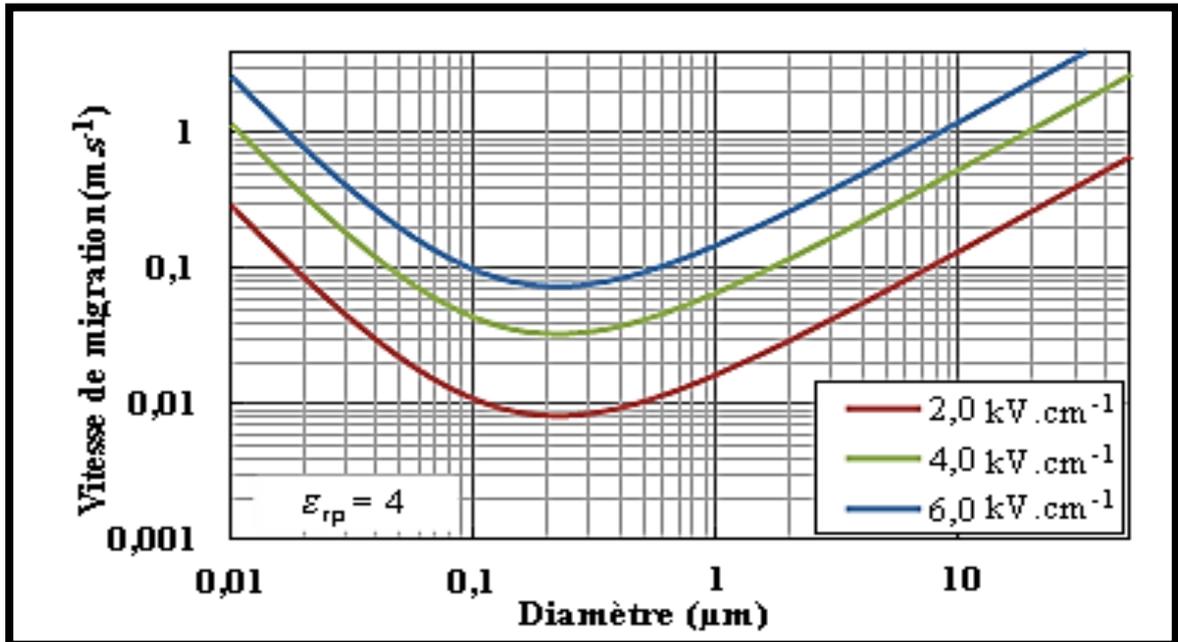


Figure II-4 : Evolution de la vitesse de migration des particules en fonction de leur diamètre

II.2. Dégradation des COV par plasma non-thermique

II.2.1. Chimie du plasma non-thermique dans l'air

II.2.1.1. Réactions primaires et secondaires

Dans le plasma, on distingue généralement les réactions primaires des réactions secondaires telles que représentées par Van Durme [34] sur la **Figure II-5**.

Les espèces réactives telles que les atomes, les radicaux et les espèces excitées se forment grâce à des interactions électroniques directes qui se produisent au sein des avalanches électroniques. Lors de ces collisions, les électrons transfèrent une partie de leur énergie cinétique, ce qui entraîne des processus de dissociation, d'ionisation, d'excitation et d'attachement électronique des molécules. Ces processus sont connus sous le nom de réactions primaires (voir Tableau II-1). Dans l'air, ces collisions se produisent principalement avec les molécules de dioxygène et de diazote. En présence de vapeur d'eau, les collisions peuvent également conduire à la dissociation des molécules d'eau et à la

Chapitre II Utilisation de la décharge couronne pour l'oxydation et la dégradation des composés organiques volatils

formation de radicaux hydroxyles. Par conséquent, le plasma est un milieu qui regorge d'espèces réactives telles que des électrons à haute énergie, des ions, des fragments moléculaires, des atomes excités ou métastables.

Tableau II-1 : Collisions électroniques principales dans l'air humide

Type de collision	Equation de réaction	
Dissociation	$e + O_2 \rightarrow e + O(^3P) + O(^3P, ^1D)$	[R1]
$O(^3P)$ et $N(^4S)$: atomes à état fondamental	$e + N_2 \rightarrow e + N(^4S) + N(^4S, ^2D, ^2P)$	[R2]
$O(^1D)$ et $N(^2D)$: atomes à état métastable	$e + H_2O \rightarrow e + OH + H$	[R3]
Ionisation	$e + O_2 \rightarrow 2e + O^+$	[R4]
	$e + N_2 \rightarrow 2e + N^+$	[R5]
	$e + O_2 \rightarrow 2e + O(^3P) + O^+$	[R6]
	$e + N_2 \rightarrow 2e + N(^4S, ^2D) + N^+$	[R7]
	$e + H_2O \rightarrow 2e + OH + H^+$	[R8]
Excitation	$e + O_2 \rightarrow e + O^*$	[R9]
	$e + N_2 \rightarrow e + N^*$	[R10]
	$e + O_2 + M \rightarrow O^- + M$	[R11]
Attachement électronique	$e + H_2O + M \rightarrow H_2O^- + M$	[R12]
M : O_2 , N_2 ou H_2O	$e + O_2 \rightarrow O(^3P, ^1D) + O^-$	[R13]
	$e + H_2O \rightarrow OH + H^-$	[R14]

Les réactions secondaires impliquent une espèce instable résultant des réactions électroniques primaires et des molécules présentes dans le gaz. Ces réactions de recombinaison ou radicalaires conduisent à la formation d'espèces secondaires telles que des ions, des radicaux et des atomes métastables, ainsi que des espèces à longue durée de vie comme l'ozone (O_3), les oxydes d'azote (NO_x), l'acide nitrique (HNO_3), l'acide nitreux (HNO_2) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Ces différents processus secondaires se produisent à des échelles de temps allant de la nanoseconde à la milliseconde, ce qui est beaucoup plus long que les réactions primaires, comme le montre la **Figure II-5**.

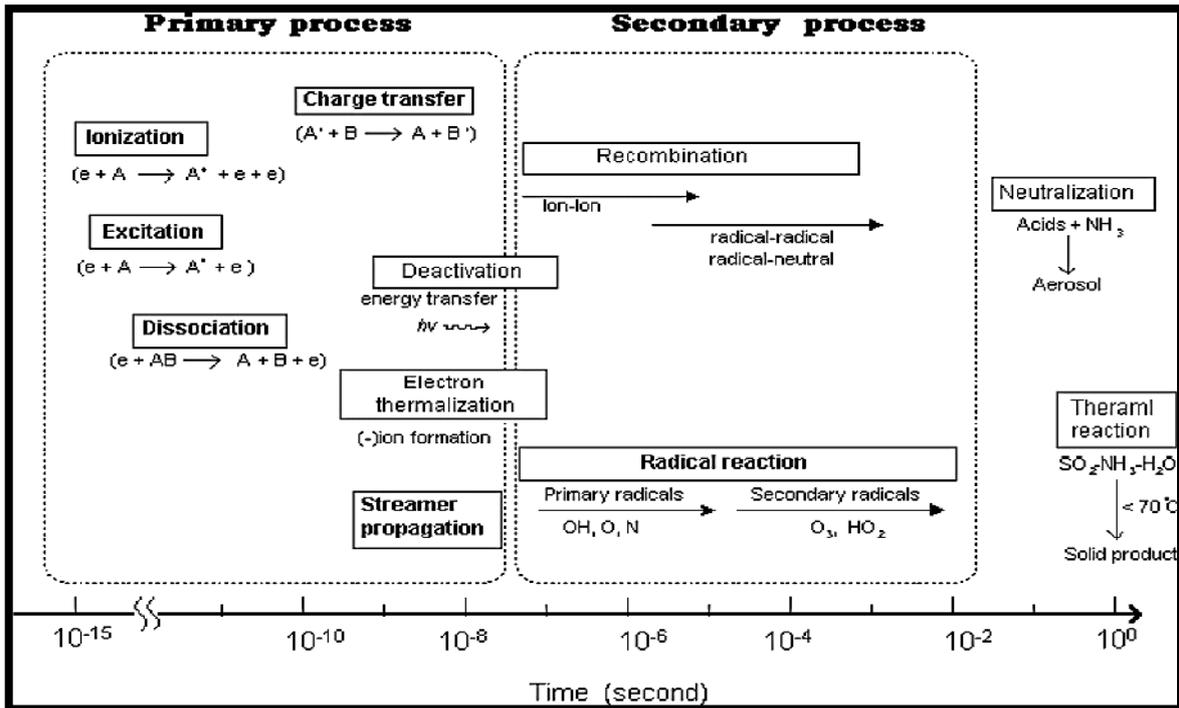


Figure II-5 : Echelle de temps des processus élémentaires dans un plasma [34].

II.2.1.2. Formation de l'ozone

Tableau II-2 : Réactions majoritaires de formation et de destruction de l'ozone dans l'air sec en tension positive [35].

Equation de réaction	Contribution relative (%)	Temps caractéristique (ms)	
Formation de l'atome d'oxygène			
$2N^* + O_2 \rightarrow N_2 + 2O$	62	$7 \cdot 10^{-5}$	[R15]
$2O^* + O_2 \rightarrow O_3 + O$	17	0,04	[R16]
$N + O_2 \rightarrow NO + O$	12	2	[R17]
$e + O_2 \rightarrow O + O + e$	7	$7 \cdot 10^{-8}$	[R1]
$N + NO \rightarrow N_2 + O$	1	3	[R18]
$N^* + O_2 \rightarrow N_2O + O$	1	0,003	[R19]
Formation de l'ozone			
$O + O_2 + N_2 \rightarrow O_3 + N_2$	66	0,02	[R20]
$O + O_2 + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$	19	0,06	[R21]
$2O^* + O_2 \rightarrow O_3 + O$	15	0,04	[R22]

Chapitre II Utilisation de la décharge couronne pour l'oxydation et la dégradation des composés organiques volatils

Destruction de l'ozone			
$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	93	300	[R23]
$\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2$	5	800	[R24]
$\text{e} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O} + \text{O}_2 + \text{e}$	2	$4 \cdot 10^{-4}$	[R25]

Un des sous-produits générés par le plasma qu'il convient de quantifier est l'ozone. Les principales réactions de formation de l'ozone dans l'air sec en tension positive sont résumées par Chen et Davidson [35] (Tableau II-2). Le point de départ de la formation de l'ozone est l'atome d'oxygène. Cet atome est formé par différentes réactions mettant en jeu le dioxygène et le diazote. Habituellement, les molécules excitées sont des espèces de courte durée de vie, de l'ordre de 10^{-8} secondes. Seules celles de haute énergie et d'une durée de vie relativement longue contribuent significativement à la formation de l'ozone, comme les molécules de diazote et de dioxygène à l'état excité (N_2^* et O_2^*), qui sont générées par la collision inélastiques avec les électrons énergétiques ([R9] et [R10]). Elles réagissent rapidement avec les molécules de dioxygène et forment de l'ozone [35,36].

Les réactions [R15] et [R16], qui impliquent des molécules excitées, jouent un rôle important dans la formation de l'ozone. En effet, ces réactions contribuent à hauteur de 80% en tension positive et de 90% en tension négative à la production d'ozone.

Des études théoriques menées par Chen et Davidson [35, 36] ont démontré que plusieurs facteurs influencent la production d'ozone, tels que la polarité de la décharge, la densité de courant, la taille de l'électrode, la température du gaz et l'humidité relative. Ces paramètres jouent un rôle significatif dans la formation d'ozone lors du processus de décharge.

II.2.1.3. Formation des oxydes d'azote

Les oxydes d'azote de longue durée de vie comme le monoxyde et le dioxyde d'azote sont aussi des sous-produits gênants formés dans le plasma suite à la dissociation ([R2]), l'ionisation ([R7]) et l'excitation ([R10]) de diazote. Les processus principaux responsables de leur formation sont [37,38] :

Chapitre II Utilisation de la décharge couronne pour l'oxydation et la dégradation des composés organiques volatils



Une fois que le NO est formé, il est oxydé, en totalité ou en partie, en NO₂ par les différentes espèces hautement oxydantes présentes dans le plasma, telles que l'ozone et l'atome d'oxygène. De plus, des produits intermédiaires tels que le pentaoxyde de diazote (N₂O₅) et le protoxyde d'azote (N₂O) sont également détectés [37]. Ces réactions contribuent à la transformation du NO en NO₂ et à la formation d'autres composés réactifs dans le plasma. En présence de vapeur d'eau, l'acide nitrique est formé à partir de l'oxydation du NO₂ par le radical hydroxyle lors d'une réaction à trois corps :



II.2.2. Dégradation des COV dans l'air intérieur

Dégradation des COV dans l'air intérieur La grande majorité des études concernant la dégradation des COV par le plasma ont été menées à des concentrations en COV très élevées, généralement au-delà de 100 ppmv, avec des densités d'énergie supérieures à 100 J.L⁻¹ [38–39]. La réactivité du plasma a été très peu étudiée à faible concentration ; de l'ordre de quelques centaines de ppbv voire des dizaines de ppbv, qui sont des concentrations représentatives des COV dans l'air intérieur [40]. De ce fait, afin d'atteindre une maturité suffisante pour être employés communément dans le traitement de l'air intérieur, les procédés à plasma froid nécessitent encore des études menées dans des conditions représentatives de l'air intérieur.

II.2.3. Processus de dégradation des COV dans un plasma

Le plasma d'air humide renferme un grand nombre d'espèces hautement réactives qui jouent un rôle essentiel dans la dégradation des composés organiques volatils (COV). Ces réactions peuvent généralement être classées en quatre voies principales : l'impact électronique direct, la réaction avec des radicaux et des molécules gazeuses telles que l'ozone, ainsi que la collision ionique.

II.2.3.1. Impact électronique direct

L'impact électronique direct est une des voies réactionnelles responsable de la réaction initiale de dégradation des COV [41]. Par exemple, la collision du toluène avec les électrons d'énergie élevée conduit à la création de composés intermédiaires tels que les radicaux phényles et benzyles [42]. L'énergie moyenne des électrons énergétiques varie généralement de 1 à 10 eV [43] alors que l'énergie des liaisons dans les molécules organiques est généralement inférieure à 5,5 eV. Les molécules organiques peuvent donc être dégradées par les électrons énergétiques dans un plasma.

II.2.3.2. Réaction avec des radicaux actifs

Les radicaux O sont un oxydant extrêmement fort. Selon de nombreux auteurs, ils jouent le rôle le plus important pour la décomposition de la plupart des COV [44,45]. Les radicaux O(³P) et O(¹D) à l'état fondamental et métastable, respectivement, sont formés par la dissociation de dioxygène, principalement par l'impact électronique dissociatif, selon la réaction [R1]. Ils peuvent aussi provenir de l'ionisation de dioxygène par collision avec les électrons et/ou attachement électronique (réactions [R6] et [R13]).

Les radicaux hydroxyles OH sont aussi une espèce très réactive pour la dégradation des COV. Ils sont généralement formés par l'impact électronique avec les molécules d'eau de l'air humide (réactions [R3], [R8] et [R14]). La réaction mettant en jeu le dioxygène et le radical H, qui vient de la dissociation des molécules d'eau, peut aussi produire des radicaux hydroxyles.



Par ailleurs, les impacts des radicaux métastable O(¹D) et de diazote à l'état excité N₂^{*} sur les molécules d'eau sont des voies importantes pour la formation des radicaux hydroxyles [46] :



En outre, Les radicaux N(⁴S) et N(²D) à l'état fondamental et métastable, respectivement, sont aussi des radicaux très actifs et peuvent réagir avec certains COV, tels que CH₂Cl₂ et C₂HCl₃ en raison de leur grande quantité créée dans le plasma [47]. Ils sont

Chapitre II Utilisation de la décharge couronne pour l'oxydation et la dégradation des composés organiques volatils

issus de la dissociation par l'impact électronique de N_2 (réaction [R2]) et peuvent aussi provenir de l'ionisation de N_2 par la collision avec les électrons énergétiques (réaction [7]).

II.2.3.3. Réaction avec des molécules gazeuses

L'ozone, un sous-produit indésirable produit par le plasma, est largement reconnu comme un puissant oxydant capable de décomposer les liaisons hydrocarbonées insaturées. Ainsi, il présente une grande réactivité pour la dégradation de ce type de composés organiques volatils (COV). De plus, l'oxygène moléculaire joue également un rôle crucial en tant qu'oxydant pour l'oxydation de certains COV.

II.2.3.4. Collision ionique

D'autres espèces réactives telles les ions moléculaires O_2^+ et N_2^+ , qui sont respectivement formés par l'impact électronique d'ionisation des molécules O_2 (réaction [R4]) et N_2 (réaction [R5]), jouent un rôle également significatif à la dégradation des COV. Dans certains cas, les O_2^+ pourraient former des radicaux hydroxyles OH lors de la collision avec les COV [48]. Pour le traitement de certains COV, la contribution des ions N_2^+ est la plus importante. Selon l'étude de Pénétrante et al. [47], l'impact par les ions N_2^+ est la méthode la plus efficace pour la dégradation de CH_2Cl_2 .

Conclusion

La décharge couronne présente des grandes potentialités pour la dégradation des COV. Cependant, comme le plasma se produit dans l'air, la formation de l'ozone et des oxydes d'azote, qui sont considérés comme des sous-produits toxiques, est inévitable. Cela conduit à des restrictions significatives pour l'application pratique du plasma dans le traitement de l'air intérieur. De ce fait, le couplage de plasma-catalyseur semble être une solution prometteuse et innovante pour retenir les sous-produits et dégrader d'avantage les COV. Le choix d'un catalyseur approprié devient donc un indicateur important pour la performance du procédé. Par ailleurs, la compréhension des mécanismes d'interaction et des effets synergétiques entre le plasma et le catalyseur représente un défi scientifique.

.

.

Chapitre III

Etude et dimensionnement de catalyseur

Introduction

Après avoir étudié la qualité de l'air intérieur et ces caractéristiques, les méthodes de filtrations de l'air intérieur par le phénomène de la décharge couronne, nous aborderons le couplage du plasma et de la catalyse hétérogène et nous étudierons le dimensionnement de type de catalyseur pour le traitement de l'air intérieur tout en citons le principe du couplage plasma-catalyseur.

III.1. Couplage du plasma et de la catalyse hétérogène

L'utilisation du plasma non-thermique pour la dégradation des COV dans le traitement de l'air intérieur est prometteuse. Cependant, l'élimination des sous-produits formés à savoir l'ozone et les oxydes d'azote est obligatoire avant le rejet dans l'air intérieur. Au début des années 2000, les procédés plasma et les catalyseurs ont été couplés afin de proposer des nouveaux procédés plus efficaces et moins énergivores. Ces études ont montré que l'utilisation du catalyseur permet de dégrader l'ozone et les NO_x mais également d'augmenter l'efficacité de dégradation des COV [49,50,51]. De cette manière, le couplage de plasma-catalyseur combine les avantages du plasma (simplicité de mise en œuvre, grande réactivité) et de la catalyse (grande sélectivité) [11].

III.1.1. Choix du catalyseur

Les catalyseurs se distinguent en fonction de leur phase active. Les plus couramment utilisés pour l'oxydation des COV, de l'ozone et des NO_x sont les catalyseurs à base de métaux nobles principalement le platine (Pt) et le palladium (Pd) ou à base d'oxyde de métaux de transition tels que Mn, Co, Cu, Fe, Ni et Ag [52]. Les catalyseurs à base de métaux nobles se caractérisent par une bonne stabilité et une activité élevée à des températures ambiantes [53]. Cependant, leur coût élevé, leur sensibilité à l'empoisonnement et la possible formation de composés toxiques lors de l'oxydation de certaines COV (ex : composés chlorés) ont nécessité la recherche de catalyseurs alternatifs. Ces dernières années, beaucoup d'efforts de recherche ont été déployés pour concevoir des nouveaux catalyseurs à base d'oxyde de métaux de transition qui viendront en remplacement des métaux nobles car moins coûteux et plus résistants à l'empoisonnement [54].

La phase active est généralement déposée sur un support inorganique inerte de grande surface spécifique, tels que Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, zéolithe, etc. [55]. Parmi les différentes alumines, la γ -Al₂O₃ présente la plus grande surface spécifique et est la plus poreuse. De plus, sa grande résistance à l'érosion permet une plus longue durée de vie du catalyseur [56].

III.1.1.1. Catalyseurs à base d'oxydes de métaux de transition

Les différentes études montrent que les oxydes de manganèse, de cobalt et de nickel sont les métaux de transition ayant les meilleures performances de décomposition de l'ozone. Cependant, selon les auteurs et donc les conditions expérimentales le classement de ces trois catalyseurs n'est pas le même. L'activité catalytique diminue avec le temps pour atteindre une valeur constante qui est l'efficacité d'élimination de l'ozone. Selon Dhandapani et Oyama [118], le MnO_2 est le plus efficace avec un taux de conversion de 42% suivi par le Co_3O_4 (39%), le NiO (35%) et le Fe_2O_3 (24%) dans leurs conditions expérimentales. Ceci est confirmé par Guo et al. [43] qui ont démontré que le MnO_x présente la meilleure performance suivie par le CoO_x . A contrario, Long et al. [57] ont obtenu une meilleure efficacité d'élimination de l'ozone avec le NiO qu'avec le MnO_2 .

Par ailleurs, l'étude de Heisig et al. [55] a montré que des combinaisons entre différents oxydes métalliques sont efficaces pour améliorer la stabilité physique et l'activité du catalyseur. Par exemple, les combinaisons $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$, $\text{MnO}_2\text{-NiO}$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ présentent un taux de conversion de l'ozone compris entre 75 et 80% ; le catalyseur $\text{MnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ présente une activité plus élevée (43%) ; par contre, le couple $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NiO}$ est moins actif, avec un taux de conversion de 54% uniquement. Un bon choix pour la combinaison des différents oxydes de métaux est donc très important pour améliorer l'efficacité du catalyseur.

En ce qui concerne les oxydes d'azote, les catalyseurs d'oxydes métalliques semblent également très efficaces en présence d'ozone. Guo *et al* [43] ont montré que l'efficacité d'élimination des oxydes d'azote est supérieure avec le CuO , suivi par le CoO_x et le MnO_x . Parmi tous les catalyseurs testés, le MnO_x a la meilleure activité catalytique pour décomposer l'ozone, mais la concentration de sortie en NO_x est la plus élevée. Ceci est probablement dû au fait que la décomposition de l'ozone génère des radicaux O, qui peuvent se combiner avec des atomes d'azote et former des NO_x . De plus, Lin *et al.* [58] ont étudié l'oxydation catalytique des NO_x par l'ozone sur le catalyseur $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$. Les auteurs ont constaté que la concentration de NO_2 est réduite de 600 à 100 ppmv avec une concentration d'ozone en sortie inférieure à 20 ppmv.

III.1.1.2. Catalyseurs à surface modifiée

L'alumine est de nature hydrophile en raison de la présence de groupes hydroxyles sur sa surface. Les molécules d'eau peuvent donc occuper les sites actifs du catalyseur et rentrer

en compétition avec les molécules de polluants réduisant son activité catalytique. Cependant, certaines études montrent que la présence d'une petite quantité de vapeur d'eau peut améliorer les performances du catalyseur. Einaga et Futamura [59] ont rapporté qu'une humidité de 0,7% peut supprimer la désactivation de catalyseur $\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ lors de l'oxydation du benzène, en favorisant l'oxydation des sous-produits organiques à la surface du catalyseur.

La surface de l'alumine peut être rendue plus hydrophobe en introduisant des groupes ou des chaînes de polymères hydrophobes. Les composés avec un groupe réactif tel que le méthoxy, l'éthoxy ou le chlore actif sont utilisés [61]. Les organosilanes (méthylsilanes, alkylsilanes linéaires, silanes aromatiques et perfluoroalkylsilanes) sont les plus utilisés [60]

Parmi eux, les alkylsilanes linéaires tels que les trichloro(alkyl)silanes (TCAS) sont beaucoup moins onéreux et peuvent créer une surface hydrophobe mécaniquement et thermiquement stable. En fait, les TCAS possèdent trois parties principales : un groupe organo-fonctionnel, un groupe de chaîne carbonée et des groupes hydrolysables, qui peuvent être hydrolysés et condensés en oligomères au cours du processus de modification. Finalement, des liaisons covalentes stables sont créées entre les groupes hydrolysables de l'agent modifiant et les groupes hydroxyles sur le substrat [60].

Esmailirad *et al.* [60] ont utilisé un TCAS comme agent modifiant de la surface de l'alliage d'aluminium. Les auteurs ont constaté que les propriétés hydrophobes de la surface augmentent en utilisant une liaison plus longue et une plus grande quantité de TCAS. Cependant, cela conduit probablement à un effet d'encombrement stérique plus important, ce qui peut empêcher l'accès des molécules gazeuses à la surface du catalyseur et leur contact avec les composants actifs. Par conséquent, un compromis entre la propriété hydrophobe et la performance de décomposition du catalyseur doit être trouvé.

III.1.2. Principe du couplage de plasma-catalyseur

Selon l'emplacement du catalyseur, on distingue deux configurations : le système à un seul étage où le catalyseur se situe dans la zone du plasma appelé IPC (in-plasma catalysis) et le système à deux étages pour lequel le catalyseur est placé après le plasma, appelé PPC (post-plasma catalysis).

Tableau III-1 : Différence d'efficacité de dégradation du toluène entre IPC et PPC.

Configuration	Catalyseur	Densité d'énergie (J.L ⁻¹)	Efficacité de dégradation sans catalyseur (%)	Efficacité de dégradation avec catalyseur (%)	Référence
IPC	MnO _x	180	< 50	> 80	[62]
IPC	Mn ₂ O ₃	700	< 40	> 70	[39]
IPC	MnO _x	160	NP	> 75	[63]
IPC	CuO _x -MnO _x	15	< 30	> 75	[64]
IPC	MnO _x	180	< 20	> 50	[38]
PPC	Mn ₂ O ₃	700	< 40	> 80	[39]
PPC	CuO _x -MnO _x	15	< 30	> 80	[11]
PPC	MnO _x	2,7	< 45	> 70	[9]
PPC	PtO _x	142	< 50	> 90	[65]
PPC	MnO ₂	NP	< 40	> 80	[66]

Le Tableau III-1 reporte l'efficacité de dégradation du toluène pour des procédés IPC et PPC. Nous constatons que pour les deux configurations, l'efficacité de dégradation du toluène est toujours significativement supérieure à celle du plasma mis en œuvre seul. L'utilisation du catalyseur permet d'augmenter de façon très significative le taux d'abattement du toluène. Par ailleurs, il semble que la mise en œuvre du couplage sous forme de PPC ait une meilleure performance par rapport à IPC. Cependant, les résultats ne sont pas directement comparables car les conditions opératoires (ex : la densité d'énergie, les catalyseurs, etc.) sont différents.

III.1.2.1. Catalyseur dans le plasma

Les catalyseurs peuvent être introduits dans le plasma sous la forme de pellets, de mousse, de monolithe en nid d'abeilles ou d'un revêtement sur l'électrode [67]. Le catalyseur peut occuper partiellement ou complètement la zone de plasma. L'avantage principal de cette configuration est l'utilisation d'un seul réacteur mais son inconvénient est la difficulté à introduire le catalyseur dans le plasma, en particulier lorsque le plasma est généré par une décharge couronne.

Dans cette configuration, l'amélioration de la performance du système est délicate à comprendre, en raison de l'existence simultanée du plasma et du catalyseur, qui interagissent l'un avec l'autre. Fondamentalement, la présence du catalyseur peut améliorer les caractéristiques et le comportement du plasma [68]. Les espèces réactives produites par le plasma (OH, O, radicaux, métastables, etc.) peuvent être transportées et participer à la décomposition des COV adsorbés sur la surface du catalyseur, ce qui conduit à abaisser la température de réaction par rapport à la catalyse hétérogène classique. De plus, l'adsorption des COV par le catalyseur augmente leur temps de rétention et leur concentration dans la zone de plasma. Ceci pourrait améliorer l'efficacité de l'élimination et la sélectivité simultanément en raison de la probabilité de collision plus élevée entre les molécules de COV et les espèces réactives.

Des études récentes ont montré que l'introduction des catalyseurs à l'intérieur du plasma conduit à une modification considérable de la morphologie et des propriétés chimiques de la surface du catalyseur [68]. Guo et al. [43] ont trouvé que pour les catalyseurs métalliques, la décharge peut réduire la taille de particules métalliques, ce qui augmente la dispersion et la réactivité des composants actifs sur la surface du catalyseur. Ces auteurs ont aussi noté que l'état d'oxydation des oxydes métalliques peut être modifié lors de l'exposition à une décharge : passage du Mn_3O_4 au Mn_2O_3 par exemple. En conséquence, des particules métalliques actives seraient générées, ce qui conduit à une amélioration de la réactivité du catalyseur. Par ailleurs, Roland et al. [50] ont montré que la surface du catalyseur peut être utilisée pour créer des nouvelles espèces réactives. En fait, les auteurs ont trouvé la présence d'atomes d'oxygène de longue durée de vie sur la surface du catalyseur, sous la forme Al-O ou Al-O-O, qui pourraient être formés par un réarrangement des atomes d'oxygène adsorbés sur la surface du support Al_2O_3 . En 2003, Ogata et al. [69] ont confirmé l'impact positif sur la surface des pores du catalyseur et l'activation catalytique possible sous l'exposition au

plasma, en raison de la diffusion d'électrons d'énergie élevée et d'espèces réactives à l'intérieur de la structure poreuse du catalyseur.

Par ailleurs, la présence du catalyseur peut modifier les caractéristiques de la décharge suite à la courte distance des points de contact entre le catalyseur et les électrodes [68]. L'énergie du plasma a alors tendance à être consommée par les réactions de dissociation et d'ionisation, qui favorisent les processus de dissociation de dioxygène et de formation des radicaux oxydants. Roland *et al.* [70], ainsi que Holzer *et al.* [71] ont montré que la présence des pellets de haute permittivité comme la pérovskite (ex : BaTiO₃) peut modifier la distribution d'énergie des électrons, augmenter le champ électrique local et réduire la tension de claquage du gaz. D'après Liang *et al.* [42,72], lorsque la tension externe est appliquée, le catalyseur BaTiO₃ est polarisé et un champ électrique intense est formé autour de chaque point de contact, ce qui entraîne des décharges partielles et forme des décharges microscopiques. De cette manière, le réacteur est rempli par des électrons d'énergie élevée. Ogata *et al.* [73] ont montré que le catalyseur BaTiO₃/Al₂O₃ en modifiant les caractéristiques de la décharge favorise également la dégradation des COV. En conséquence, dans cette configuration le catalyseur agit sur les propriétés de la décharge et inversement, le plasma modifie l'activité du catalyseur.

III.1.2.2. Catalyseur après le plasma

Dans cette configuration, la majorité des espèces réactives générées par le plasma ont disparu avant d'atteindre le catalyseur en raison de leur forte réactivité et de leur courte durée de vie. Seules les espèces à longue durée de vie telles que l'ozone et les NO_x pourront interagir avec le catalyseur [67]. Le catalyseur, quant à lui, n'agit pas sur la décharge. Le rôle du catalyseur est de décomposer les COV et les sous-produits présents en sortie du plasma. Par ailleurs, un atome d'oxygène étant une espèce chimiquement plus réactive que l'ozone [74], la décomposition de l'ozone sur le catalyseur peut être favorable à la destruction des COV. De ce fait, la décomposition de l'ozone sur la surface du catalyseur joue un rôle crucial pour améliorer la performance du PPC, qui, dans ce cas, peut éliminer les COV et l'ozone simultanément.

Certaines études mettent en évidence des effets synergétiques pouvant avoir lieu dans le PPC. D'après ces études, l'efficacité d'élimination des polluants par le PPC est toujours supérieure à celle obtenue par le plasma seul ou le catalyseur seul. Einaga *et al.* [75] ont utilisé le MnO₂ comme catalyseur pour éliminer du benzène (106 ppmv) à température

ambiante en sortie d'un plasma. Sanscatalyseur, le plasma arrive à un taux d'abattement du benzène de 16% avec une forte génération d'ozone de 398 ppmv. L'utilisation du catalyseur en post-traitement permet d'atteindre un taux d'abattement du benzène de 64% et une élimination totale de l'ozone. Huang *et al.* [39] ont observé le même phénomène avec du toluène, ainsi que Fan *et al.* [76] pour le formaldéhyde.

Par ailleurs, l'humidité a un fort impact sur la performance du PPC. Van Durme *et al.* [56] ont trouvé un effet négatif de la présence de vapeur d'eau sur l'élimination du toluène. Les auteurs ont observé un taux d'abattement du toluène supérieur à 90% dans l'air sec et de 39% avec une humidité relative de 74%. Dans ce cas, la vapeur d'eau empêche l'adsorption du toluène et de l'ozone sur le catalyseur en raison de l'adsorption compétitive des molécules d'eau. La présence de la vapeur d'eau inhibe donc considérablement les processus de décomposition de l'ozone et d'oxydation du toluène par le catalyseur. Néanmoins, avec 74% HR, l'efficacité de dégradation du toluène est encore deux fois supérieure à celle mesurée en absence de catalyseur.

En résumé, les polluants comme les COV peuvent être éliminés non seulement par des espèces réactives de courte durée de vie dans la zone de plasma, mais aussi par des espèces réactives de longue durée de vie qui peuvent atteindre le réacteur catalytique en aval du plasma.

Dans ce qui suit nous allons représenter les travaux réalisés par :

Le critère principal de sélection du catalyseur est sa capacité à éliminer l'ozone et les NOx. Les essais ont été réalisés en plaçant le réacteur catalytique à la sortie de la décharge couronne, afin d'obtenir des concentrations d'ozone et d'oxydes d'azote représentatives du procédé combiné. Il est important de noter que l'air utilisé lors de ces essais ne contient pas de COV (Composés Organiques Volatils). De plus, ces essais ont été effectués avec une décharge négative, ce qui signifie que la concentration en NO à l'entrée du catalyseur est inférieure au seuil de détection de l'appareil utilisé.

Les conditions opératoires et environnementales du réacteur catalytique à lit fixe (RCF) sont résumées dans le Tableau III-2.

Tableau II-12 : Conditions opératoires et environnementales dans le RCF

Paramètres opératoires	Valeur
Température (°C)	25 ± 1
HR (%)	< 2 à 65
Concentration en O ₃ en entrée (ppmv)	6 – 8
Concentration en NO ₂ en entrée (ppmv)	0,2 – 0,8
Masse de catalyseur (g)	2 – 10
Débit de gaz dans le RCF (L.min ⁻¹)	5 ± 0,05
Vitesse du gaz dans le RCF (m.s ⁻¹)	0,18 ± 0,005
Temps résidentiel dans le RCF (s)	0,06 – 0,28

III.2. Choix de l'oxyde métallique

III.2.1. Essais préliminaires : choix de la quantité de catalyseur:

Catalyseur à utiliser dans nos essais, une première série d'expérimentations est réalisée avec le catalyseur contenant 5 % en poids de MnOx/Al₂O₃. En effet, il est essentiel que la quantité de catalyseur soit suffisante pour éviter la formation de chemins préférentiels et permettre d'obtenir une conversion adéquate. Cependant, il est également important de ne pas utiliser une quantité excessive de catalyseur afin de maintenir des temps d'essais raisonnables.

Dans cette étude, on a mesuré les efficacités d'élimination de l'ozone (O₃) et du dioxyde d'azote (NO₂) pour trois différentes quantités de MnOx/Al₂O₃ contenant 5 % en poids de MnOx (2, 5 et 10 g), et on les a comparées à celle de 10 g d'alumine (γ-Al₂O₃). Les expériences ont été réalisées en utilisant de l'air sec, ce qui signifie que l'humidité relative était maintenue en dessous de 2 %. Les résultats des efficacités sont présentés dans la Figure III-1, et les profils temporels de la concentration adimensionnelle (C/C₀) sont affichés dans la Figure III-2. Les barres d'incertitude ont été définies à 5 % de la valeur totale, en tenant compte des incertitudes de mesure. Cette valeur a été estimée à l'issue d'un test de répétabilité.

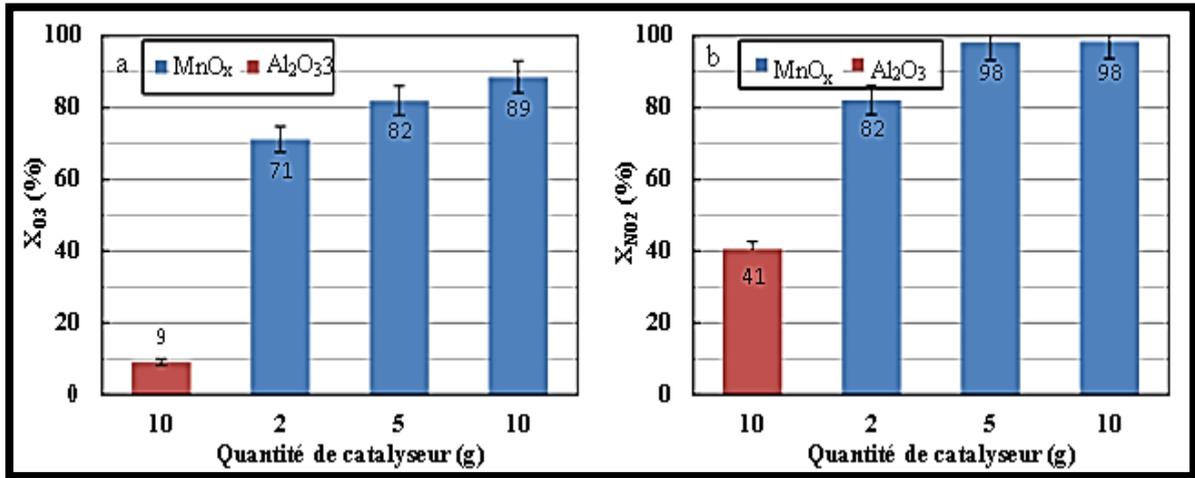


Figure III-1 : (a) X_{O_3} et (b) X_{NO_2} pour 10 g de γ - Al_2O_3 et différentes masses de 5 wt.% MnO_x/Al_2O_3 dans des conditions sèches ($HR < 2\%$).

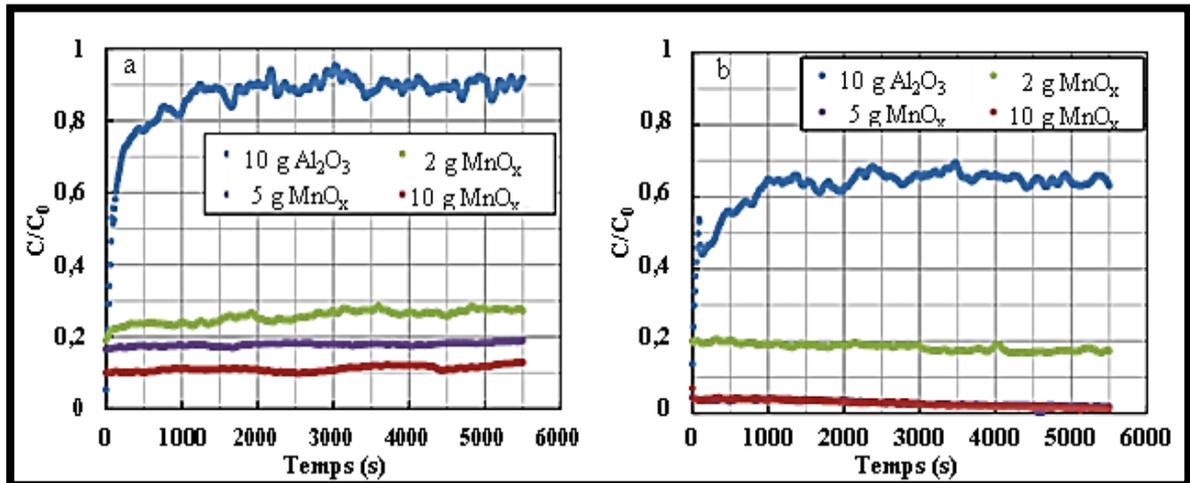
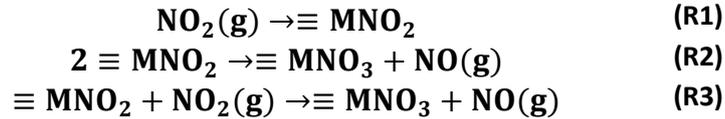


Figure III-2 : Profil temporel de la concentration adimensionnelle en (a) O_3 et (b) NO_2 pour 10 g de γ - Al_2O_3 et différentes quantités de 5 wt.% MnO_x/Al_2O_3 ($HR < 2\%$).

La γ -alumine utilisée seule présente une activité catalytique significative dans la dégradation de l'ozone et du dioxyde d'azote (NO_2). La conversion de l'ozone est de 9 % et celle du NO_2 est de 41 %. Des études antérieures, menées par Dhandapani et Oyama [52], ont également souligné cette capacité d'élimination de l'ozone par la γ - Al_2O_3 . Dans leurs conditions expérimentales (température de 313 K, humidité relative de 40 %, vitesse du gaz de 0,7 m/s dans le réacteur et concentration d'ozone de 2 ppmv en entrée du réacteur), ces auteurs ont obtenu une conversion de 19 % pour la γ - Al_2O_3 .

En ce qui concerne le dioxyde d'azote, Underwood et al. [77] ont mis en évidence les interactions possibles entre ce composé et l'alumine. Le dioxyde d'azote peut être adsorbé à

la surface de l'alumine pour former un nitrite. Deux réactions sont alors possibles : soit deux groupements de surface nitrite réagissent entre eux, suivant une réaction de type Langmuir-Hinshelwood (R1 et R2), soit le groupement nitrite réagit avec un NO_2 en phase gazeuse, suivant une réaction de type Eley-Rideal (R1 et R3). Ces mécanismes sont représentés par les réactions suivantes :



Où M représente l'oxyde minéral,

Dans cette étude, ils ont observé que le dépôt de l'oxyde de métal de transition MnO_x améliore considérablement la performance de décomposition catalytique de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La conversion de l'ozone varie de 71 % à 89 % pour des quantités croissantes de 5 wt.% $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2, 5 et 10 g). Nous avons également observé la même tendance pour le NO_2 , avec des conversions allant de 82 % à 98 % pour les mêmes masses de catalyseur. L'augmentation de la masse du catalyseur, et donc du temps de séjour, permet naturellement d'améliorer les efficacités de dégradation.

Dans les essais, ils n'ont pas détecté d'augmentation de la concentration en NO en sortie de notre catalyseur. Il est très probable que le NO soit oxydé en NO_2 par réaction avec l'ozone présent en concentration élevée.

Pour la suite de l'étude des catalyseurs, une masse de 2 g de catalyseur semble suffisante pour obtenir des efficacités significatives tout en maintenant des temps d'essai raisonnables. C'est pourquoi cette valeur est retenue.

III.2.2. Etude de la nature et du pourcentage de précurseur en air sec

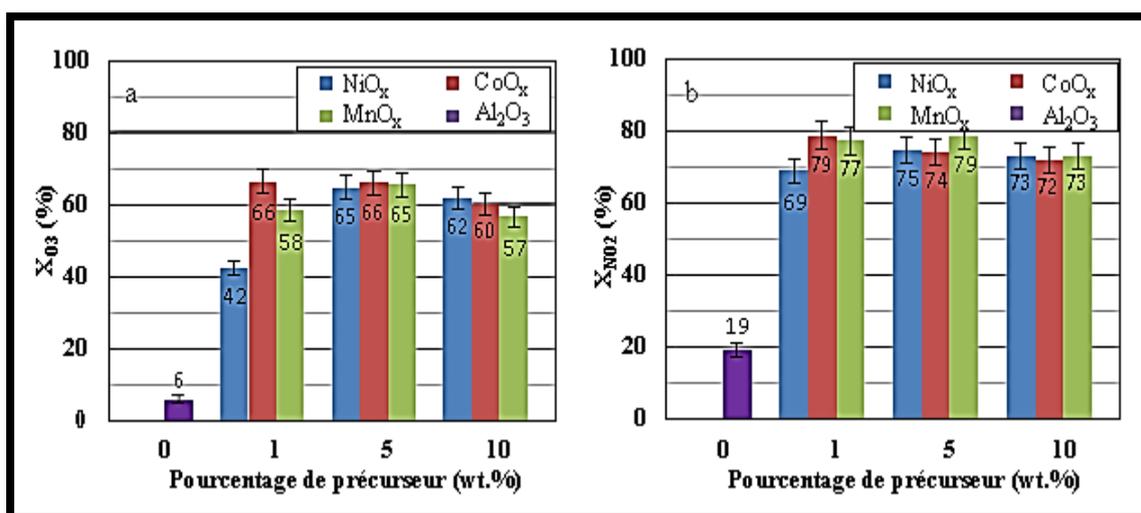


Figure III-3 : (a) X_{O_3} et (b) X_{NO_2} pour γ -Al₂O₃ et NiO_x/Al₂O₃, CoO_x/Al₂O₃, MnO_x/Al₂O₃ pour trois pourcentages de précurseurs ($m = 2$ g, $HR < 2\%$).

Plusieurs études ont déjà démontré l'impact de la nature et du pourcentage de précurseur à base d'oxyde de métaux de transition sur les performances des catalyseurs de décomposition [55]. La Figure III-3 présente les taux d'efficacité obtenus pour différents échantillons, à savoir γ -Al₂O₃ seul, NiO_x/Al₂O₃, CoO_x/Al₂O₃ et MnO_x/Al₂O₃, à des concentrations de 1, 5 et 10 % en poids dans des conditions sèches ($HR < 2\%$). Peu importe la nature et la quantité d'oxyde métallique déposé, sa présence favorise la conversion de l'ozone et du NO₂.

Pour la décomposition de l'ozone, le pourcentage de précurseur optimal est de 5 % en poids pour le NiO_x et le MnO_x, et se situe entre 1 et 5 % en poids pour le CoO_x (Figure III-3(a)). À ce pourcentage, la conversion de l'ozone est d'environ 65 %. Un dépôt de précurseur plus important (10 % en poids) entraîne une diminution de l'activité catalytique. Cette observation peut s'expliquer par le fait que l'augmentation de l'activité catalytique due à une plus grande quantité de précurseur est compensée par une modification de la structure du dépôt, ce qui réduit l'accès aux sites actifs. En effet, certains auteurs ont mis en évidence un changement de la forme cristalline des oxydes de métaux de transition en fonction de la quantité de dépôt [78, 79]. Pour une faible quantité de précurseur, les oxydes déposés présentent une structure très poreuse semblable à un lichen. Avec une augmentation de la quantité de précurseur, la structure de type lichen s'effondre et forme une couche compacte sur le support, ce qui peut considérablement réduire la surface spécifique du catalyseur.

Wang et al. [78] ont observé, par exemple, une morphologie moins poreuse et la formation d'amas plus gros pour un catalyseur à base de MnO_x lorsque la quantité de précurseur augmente de 0,44 à 11 % (Figure III-4). Ainsi, deux mécanismes pourraient expliquer cette réduction de la surface spécifique, comme illustré dans la Figure III-5. D'une part, avec une quantité de précurseur plus élevée, la formation d'amas compacts tend à limiter l'accès aux sites actifs (Figure III-5(a)). D'autre part, les amas de précurseur pourraient obstruer les pores de petite taille du support (Figure III-5(b)), ce qui réduirait considérablement la surface active disponible.

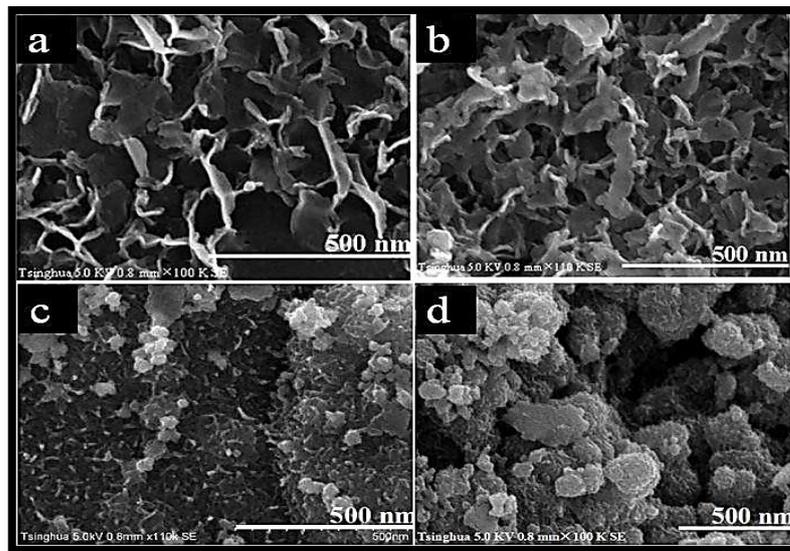


Figure III-4 : Surface du catalyseur à base de MnO_x avec différente quantité de précurseur : (a) 0,44%, (b) 1,1%, (c) 5,5% et (d) 11% [78]

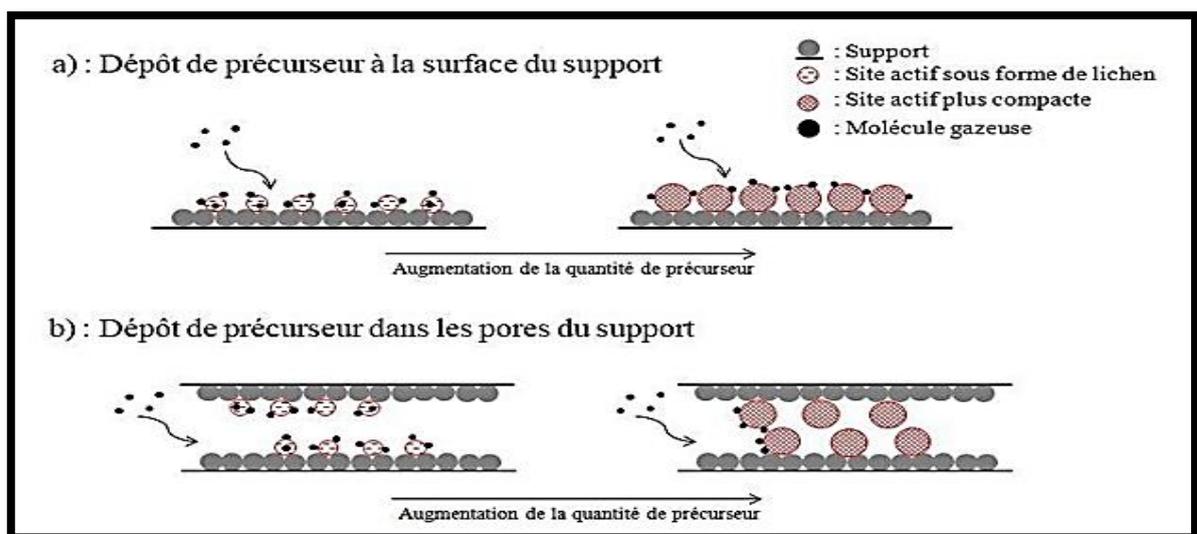


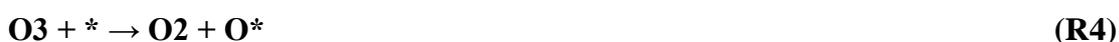
Figure III-5 : Dispersion des sites actifs sur la surface du catalyseur.

Les mesures de la surface spécifique de nos catalyseurs MnO_x/Al₂O₃ pour les trois taux d'imprégnation révèlent ces changements de structure. En effet, la surface spécifique est la même pour les catalyseurs à 1 % et 5 % en poids de précurseur (Tableau II-13). Cependant, l'ajout supplémentaire de précurseur entraîne une diminution significative de la surface spécifique, passant de 240 à 200 m²/g. Par conséquent, le taux de conversion de l'ozone obtenu avec le catalyseur imprégné à 5 % en poids est attribué à un optimum entre la structure poreuse de type lichen et l'activité catalytique du précurseur.

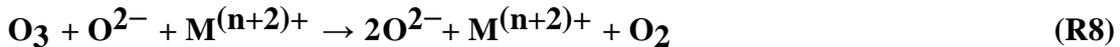
Tableau III-3 : Surface spécifique BET du MnO_x/Al₂O₃ pour trois quantités de précurseur

	γ -Al ₂ O ₃	1 wt.% MnO _x /Al ₂ O ₃	5 wt.% MnO _x /Al ₂ O ₃	10 wt.% MnO _x /Al ₂ O ₃
BET (m².g⁻¹)	250	240	238	200

Le mécanisme de décomposition catalytique de l'ozone sur les catalyseurs à base d'oxyde de métaux de transition est connu et suit la forme suivante :



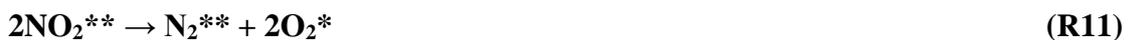
Dans ce mécanisme, * représente un site actif sur la surface du catalyseur. De plus, selon Radhakrishnan et Oyama [80], la décomposition de l'ozone sur le catalyseur MnO_x/Al₂O₃ implique un transfert d'électrons du site Mn vers la molécule d'ozone, ce qui entraîne la réduction du Mn lorsque les espèces oxygénées se désorbent de la surface du catalyseur. Un phénomène similaire a également été proposé pour d'autres oxydes métalliques tels que l'oxyde de fer ou pour des métaux nobles comme l'oxyde de palladium. Par conséquent, un mécanisme général de décomposition de l'ozone sur les catalyseurs à base d'oxyde de métaux de transition, tels que le nickel et le manganèse, est proposé:



Avec M le métal de transition tel que Ni et Mn.

En ce qui concerne l'élimination du NO₂, la Figure II-23(b) révèle que l'efficacité varie de 70 % à 80 % pour tous les catalyseurs, à l'exception du catalyseur 1 wt.% NiOx/Al₂O₃ pour lequel la conversion est légèrement inférieure à 69 %. Le catalyseur 5 wt.% MnOx/Al₂O₃ présente la plus haute efficacité, qui atteint 79 %. Ces légères différences peuvent être attribuées à la concentration relativement faible de NO₂ par rapport à celle de l'O₃ : la quantité de précurseur ne limite pas la réaction.

De nombreux chercheurs ont étudié les mécanismes de décomposition des NO_x sur les catalyseurs à base d'oxyde de métaux de transition en présence d'ozone. Lin et al. [58] ont proposé un mécanisme d'oxydation catalytique des NO_x par l'ozone sur le catalyseur MnOx/Al₂O₃. Selon ce mécanisme, la décomposition de l'ozone sur la surface du catalyseur produit des atomes d'oxygène actifs. Ensuite, le manganèse (II) présent sur la surface du catalyseur est oxydé en manganèse (IV) et manganèse (VII) grâce à la réaction avec les atomes d'oxygène actifs provenant de la décomposition de l'ozone. Le NO₂ adsorbé sur la surface du catalyseur est ensuite oxydé soit par les atomes d'oxygène actifs, soit par les ions de manganèse oxydés, conduisant à la formation de nitrates (NO₃). Enfin, le N₂O₅, résultant de la combinaison du NO₂ et du NO₃, est désorbé de la surface du catalyseur. Cependant, dans cette étude, un mécanisme plus simple est proposé, qui ne tient pas compte des intermédiaires réactionnels et aboutit finalement à la formation de diazote et proposer dans cette étude :



III.3. Effet de l'humidité

Les catalyseurs à base d'oxyde de métaux de transition utilisés sont hydrophiles en raison de la présence de groupes hydroxyles à la surface de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et d'atomes d'oxygène introduits par les oxydes métalliques déposés. Les résultats expérimentaux précédents ont montré que la présence d'eau a un impact significatif et défavorable sur les performances de décomposition catalytique de l'ozone et du NO_2 . Afin de limiter ce phénomène, différentes méthodes de greffage chimique ont été étudiées sur le catalyseur 5 wt.% $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ pour modifier le caractère hydrophile/hydrophobe des matériaux, L'objectif de cette partie était d'étudier l'impact de la longueur des chaînes carbonées et de la quantité d'agents modifiants sur l'efficacité du catalyseur.

Conclusion

D'après les résultats de l'étude expérimentale réalisée par les auteurs précédemment cités dans le tableau III-1 une série de catalyseurs à base d'oxyde de métaux de transition a été préparée par une méthode d'imprégnation sous vide pour la décomposition de l'ozone et des NO_x , qui sont considérés comme des sous-produits toxiques formés dans le plasma. Les effets des différents pourcentages de précurseur pour différents catalyseurs sur l'efficacité d'élimination d'ozone et de NO_x ont été étudiés, ainsi que l'influence de l'humidité.

..

Chapitre IV

Présentation des procédés de dépoussiérage à double étage

Introduction

Ce chapitre est consacré aux résultats de l'étude expérimentale du couplage plasma catalyseur réalisé par Longwen CHEN, préparée au sein du Laboratoire LOCIE, UMR 5271, CNRS-USMB dans l'École Doctorale SISEO, dans le but de concevoir un procédé de dépolluissage innovant, qui pourra être introduit dans le système de ventilation d'un bâtiment ou en tant que système autonome. Ce procédé est constitué d'un premier étage d'ionisation et d'un deuxième étage de collecte sous forme de collecteur à plaques parallèles. Les dispositifs ont été caractérisés d'un point de vue électrique puis les concentrations en ozone émises sont quantifiées.

IV.1. Couplage plasma-catalyseur pour la dégradation du toluène

Dans cette partie, le couplage plasma-catalyseur est étudié en présence de toluène dans des conditions ambiantes. Le catalyseur est placé en aval du plasma (en post-traitement) ; il n'est donc pas directement soumis à la décharge électrique. Cependant, le plasma modifie la composition du gaz en produisant des espèces réactives à longue durée de vie, telles que l'ozone, le diazote ou le dioxygène à l'état métastable, etc. Ces composés peuvent contribuer à la dégradation du toluène à la surface du catalyseur. L'enjeu de cette étude est d'identifier les interactions possibles. Les catalyseurs retenus dans cette partie sont le $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ non-modifié (5 wt.% $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$) et modifié (M-TCMS0.25). Le taux d'oxydation des COVT (X_{COVT}) et les efficacités d'élimination de l'ozone (X_{O_3}) et des NO_x ($\text{NO}_2 + \text{NO}$) (X_{NO_x}) seront étudiés. Les conditions opératoires sont résumées dans le Tableau II-17.

Tableau IV-1: Conditions opératoires et environnementales dans l'installation expérimentale.

Paramètres opératoires	Valeur
Température (°C)	22 ± 2
HR (%)	30 et 50
Polarité de la décharge	Positive
Tension (kV)	$10 \pm 0,1$
Intensité (mA)	1,4
Débit de gaz dans l'électrofiltre ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	150

Concentration en toluène (ppbv)	500
Masse de catalyseur (g)	5
Débit de gaz dans le RCF (L.min ⁻¹)	5 ± 0,05
Vitesse du gaz dans le RCF (m.s ⁻¹)	0,18 ± 0,005
Temps résidentiel dans le RCF (s)	0,14 ± 0,005

L'expérience numéro 1 consiste à étudier les deux catalyseurs individuellement. Les expériences 2 et 3 impliquent la combinaison du plasma et du catalyseur (voir Tableau IV-2). L'expérience 3, réalisée avec le catalyseur dont la surface a été modifiée.

Tableau IV-2 : Conditions opératoires des essais de dégradation du toluène.

N°	Entrée décharge couronne		Décharge positive (kV)	Entrée catalyseur		Catalyseur MnO _x /Al ₂ O ₃	Durée de l'essai (heures)
	Toluène (ppbv)	HR (%)		Ozone (ppbv)	NO ₂ /NO (ppbv)		
1a 1b	C ₀ ≈ 500	50	0	ambient	ambient	non modifié modifié en surface	2,5
2a 2b	C ₀ ≈ 500	50	10	710	non mesurés	non modifié modifié en surface	11
3a 3b 3c	C ₀ ≈ 500	30	10	760 820 850	75/14 73/12 76/9	modifié en surface	12 24 52

IV.1.1. Adsorption du toluène par le catalyseur, mis en œuvre seul

Dans le but de différencier les mécanismes attribuables uniquement au catalyseur des mécanismes résultant d'éventuels effets de synergie entre le catalyseur et le plasma, l'expérience 1 se concentre sur l'étude de la dégradation du toluène uniquement sur le catalyseur. L'électrofiltre n'étant pas opérationnel, l'ozone et les NOx sont présents à une concentration représentative de l'air ambiant, proche des seuils de détection des analyseurs, et ne peuvent donc contribuer que marginalement à la disparition du toluène. L'évolution de la concentration adimensionnelle des COVT (Composés Organiques Volatils Totaux) en sortie du catalyseur est présentée dans la Figure IV-1 pour les deux catalyseurs (essais 1a et 1b) ; C_0 représente la concentration initiale de toluène (500 ppbv). Le Tableau IV-3 répertorie les efficacités atteintes à la fin de l'expérience.

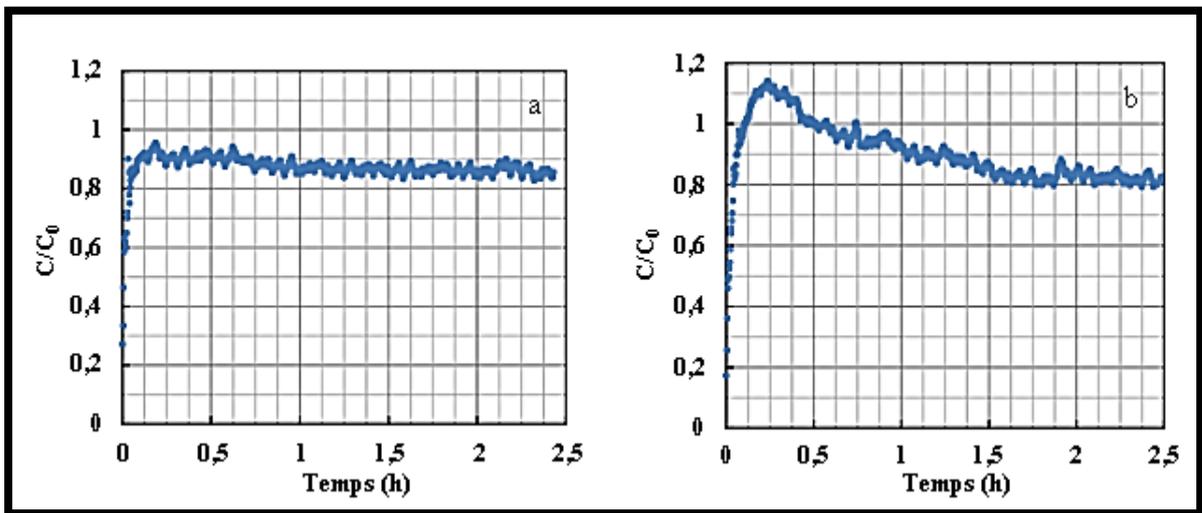


Figure IV-1 : Profil temporel de la concentration adimensionnelle en COVT en sortie du catalyseur seul pour 5 g de (a) MnO_x/Al_2O_3 non modifié et (b) MnO_x/Al_2O_3 modifié en surface (essais 1).

Tableau IV-3 : Concentrations en COVT pour le catalyseur seul à 50% HR.

N°	Catalyseur MnO _x /Al ₂ O ₃	COVT entrée catalyseur (ppbv)	COVT sortie catalyseur (ppbv)	Efficacité (%)
1a	non modifié	505	436	14
1b	modifié en surface	505	417	17

En présence du catalyseur non modifié en surface, la concentration de COVT en sortie augmente rapidement pour atteindre une valeur stable dans le temps, ce qui est cohérent avec un comportement réactionnel catalytique (Figure II-34). En revanche, avec le catalyseur modifié, la concentration en sortie du réacteur augmente rapidement au début de l'expérience. Elle dépasse la concentration d'entrée d'environ 15% avant de diminuer lentement et de se stabiliser à une valeur proche de celle observée avec le catalyseur non modifié. Ce comportement peut être attribué à un dégazage du catalyseur modifié. Pendant sa préparation, le catalyseur est immergé dans une solution d'hexane pour effectuer la modification de surface. Malgré le dégazage thermique préalable du matériau, il est possible que des traces d'hexane persistent. En présence d'air humide, les molécules d'eau pourraient se substituer à l'hexane par adsorption compétitive, entraînant ainsi l'émission de COV.

En ce qui concerne les taux de traitement, pour une concentration d'entrée de 500 ppbv et une humidité de 50%, les taux d'oxydation des COVT sont de 14% et 17% respectivement pour le catalyseur non modifié MnO_x/Al₂O₃ et le catalyseur modifié. Les efficacités sont donc pratiquement identiques. Cependant, ces taux de dégradation sont relativement faibles par rapport à ceux obtenus par d'autres auteurs utilisant des catalyseurs similaires à base de manganèse. Cette différence est principalement attribuée à la température de réaction. En effet, les études mentionnées ont été réalisées à des températures d'environ 200°C, comme indiqué dans la Figure II-35. Un autre paramètre opératoire défavorable dans notre cas est le temps de séjour dans le réacteur, qui est de 0,14 s, inférieur à celui utilisé dans les autres études où il est d'au moins 0,42 s.

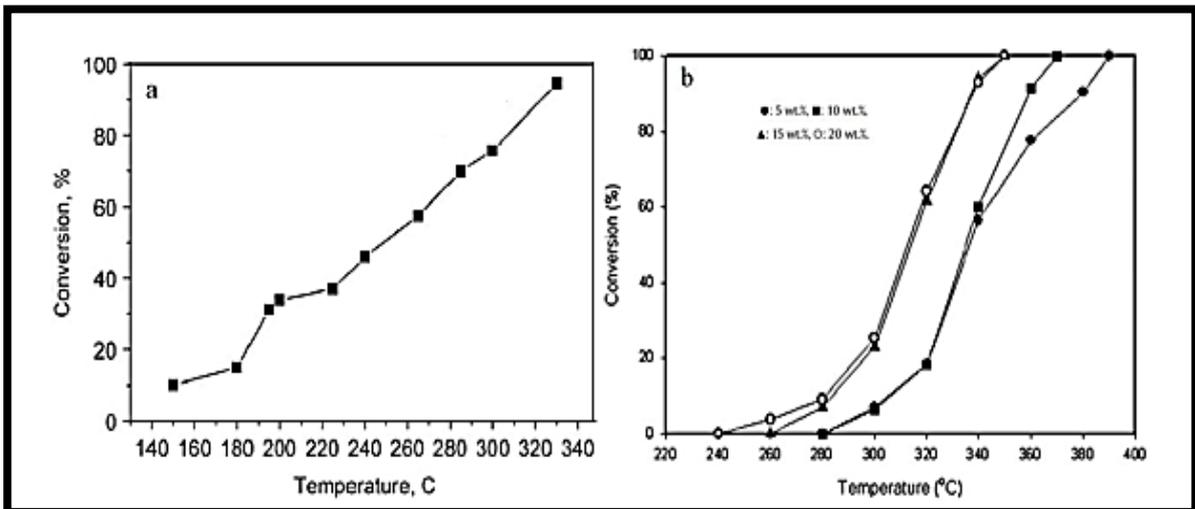


Figure IV-2 : Dégradation du toluène en fonction de la température par (a) 7 wt.% MnO₂/Al₂O₃ [189] et (b) différents pourcentages de MnO₂/Al₂O₃ .

IV.1.1.1. Etude du couplage plasma-catalyseur

IV.1.1.2. Ozone et COVT

Cette partie présente les essais 2 et 3 réalisés avec le couplage plasma-catalyseur. L'électrofiltre est en fonctionnement avec une décharge positive ; il y a donc une présence d'ozone, de NO₂ et de NO en entrée du catalyseur

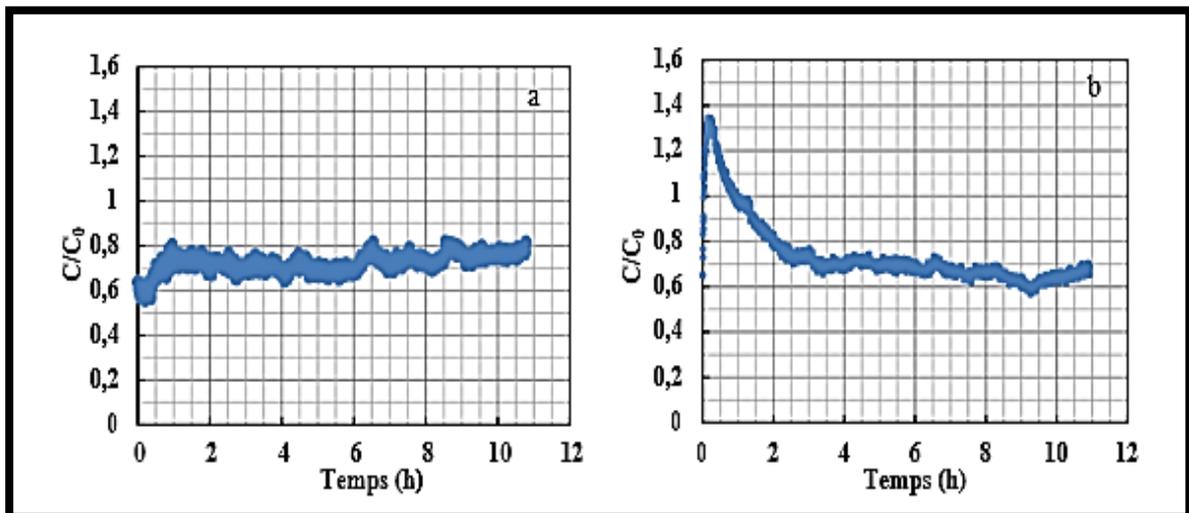


Figure IV-3 : Profil temporel de la concentration adimensionnelle en COVT en sortie du couplage plasma-catalyseur pour 5 g de (a) MnO_x/Al₂O₃ non modifié et (b) MnO_x/Al₂O₃ modifié (essais 2).

L'évolution des concentrations adimensionnelles en COVT et en O₃ en sortie du procédé pour les essais 2a et 2b sont présentés sur la Figure IV-3 et la Figure IV-4. Pour le calcul des concentrations adimensionnelles, la concentration C₀ est celle mesurée en entrée du procédé pour le toluène (500 ppbv); pour l'ozone, elle est égale à celle mesurée en entrée du RCF (710 ppbv pour l'essai 2).

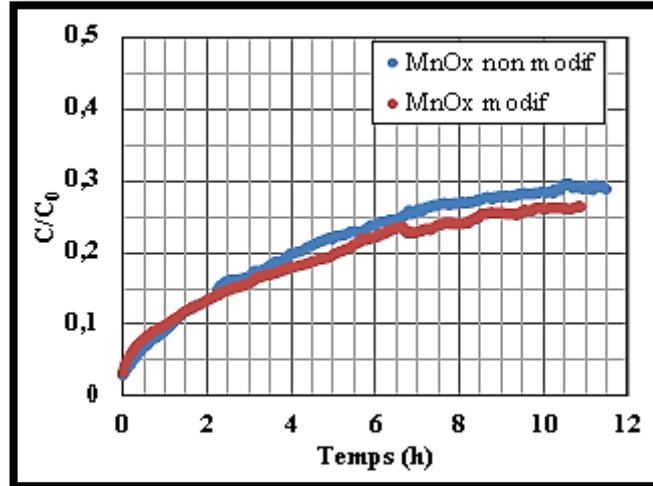


Figure IV-4 : Evolution de la concentration adimensionnelle en O₃ en sortie du couplage plasma-catalyseur pour 5 g de MnO_x/Al₂O₃ (essais 2).

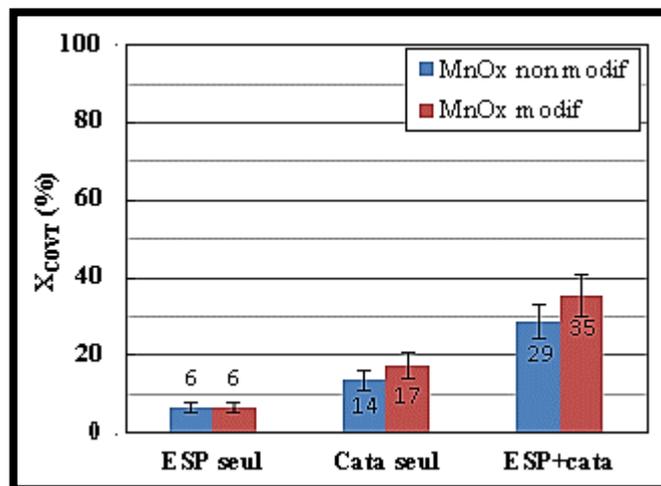


Figure IV-5 : X_{COVT} pour 5 g de MnO_x/Al₂O₃ (essais 1 et 2).

Les profils temporels des COVT sont similaires à ceux décrits précédemment (Figure IV-3). En effet, alors que la concentration en sortie du catalyseur non modifié se stabilise rapidement, on observe à nouveau le phénomène de dégazage avec le catalyseur modifié. Ce

phénomène semble plus intense avec le catalyseur modifié : la concentration en sortie atteint 1,4 fois la concentration d'entrée et revient à la concentration d'entrée après environ 1 heure de fonctionnement. Cela peut s'expliquer par un conditionnement légèrement moins efficace du catalyseur. Après 11 heures, la concentration de toluène ne semble pas encore avoir atteint un état stable avec le catalyseur modifié en surface ; cette observation sera discutée ultérieurement.

En ce qui concerne la décomposition de l'ozone (Figure IV-4), aucun état stationnaire n'est atteint à la fin de l'expérience pour les deux catalyseurs. De plus, la très faible différence d'efficacité entre les deux catalyseurs est surprenante : le taux d'élimination de l'ozone (XO_3) à 11 heures est de 74% pour le catalyseur modifié et de 71% pour le catalyseur non modifié.

Un calcul rapide permet d'estimer l'efficacité des deux processus en série s'il n'y a pas d'interactions entre eux.

$$\eta_{\text{couplage}} = 1 - (1 - \eta_{\text{ESP}}) \cdot (1 - \eta_{\text{adsorbant}})$$

Les efficacités calculées sont de 19% pour le catalyseur non modifié et de 22% pour le catalyseur modifié. Cependant, il est important de noter que ces calculs supposent que l'efficacité du catalyseur ne soit que légèrement affectée par la diminution de 6% de la concentration en toluène en entrée. En revanche, le couplage plasma-catalyseur permet d'atteindre des efficacités d'élimination plus élevées, soit 29% pour le catalyseur non modifié et 35% pour le catalyseur modifié, ce qui suggère la présence d'effets de synergie entre le plasma et le catalyseur.

Les essais 3a, 3b et 3c, réalisés avec le catalyseur modifié à une humidité de 30%, ont permis de vérifier la bonne reproductibilité de nos tests et de constater que même après 52 heures, l'état stationnaire n'est pas atteint. La Figure IV-6 présente les profils temporels des concentrations en COVT et en ozone pour l'essai 3b. La rupture des courbes à 12 heures est due à l'interruption nocturne d'environ 14 heures.

Après 24 heures de réaction, la concentration en ozone en sortie du couplage continue d'augmenter tandis que la concentration en COVT continue de diminuer. Ce même phénomène est observé après 52 heures. L'augmentation de l'ozone au fil du temps est attribuée à une désactivation lente du catalyseur. En revanche, la diminution des COVT peut être liée à l'augmentation de la concentration en ozone : plus la concentration en ozone en sortie du catalyseur est élevée, plus le taux d'oxydation des COVT dans le catalyseur est élevé (Figure IV-7). Cela confirmerait la participation de l'ozone dans les mécanismes de dégradation des COV dans le catalyseur. Lors de l'interruption nocturne à 12 heures, on observe une rupture de la courbe de concentration en ozone, qui est due à la libération de sites actifs causée par la désorption de certains composés pendant la nuit. La concentration en COVT augmente à ce moment-là, ce qui confirme le lien existant entre les COVT et l'ozone.

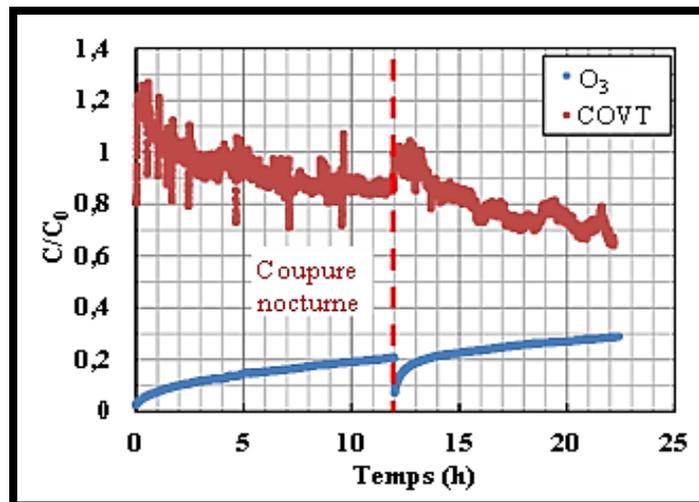


Figure IV-6 : Profil temporel de la concentration adimensionnelle en O_3 et COVT en sortie du couplage (essai 3b).

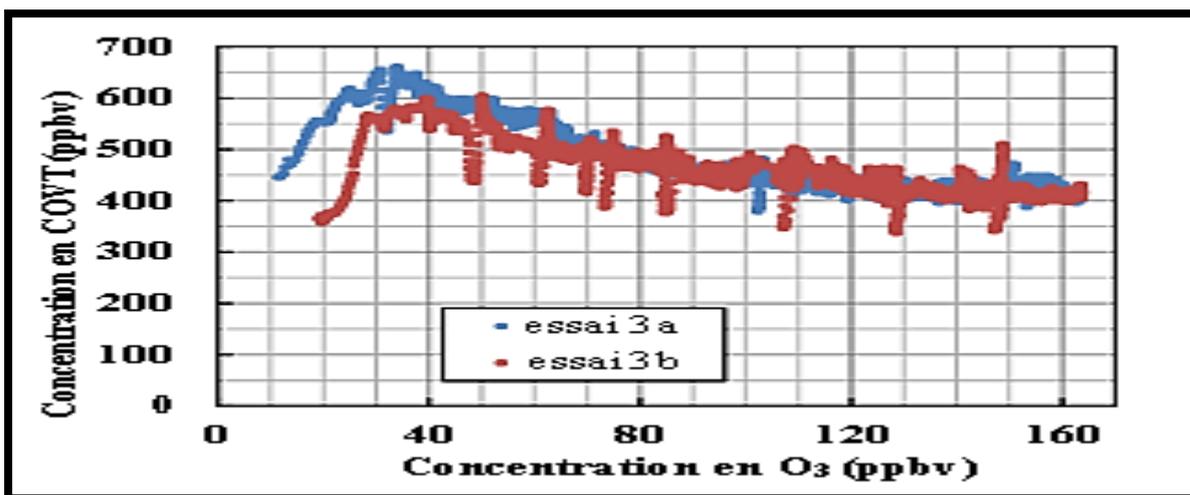


Figure IV-7 : Concentration en COVT en fonction de la concentration en O₃ en sortie du couplage (essais 3a et 3b).

Les concentrations en polluants en sortie du couplage plasma-catalyseur sont résumées dans le **Tableau IV-4**.

Tableau IV-4: Concentrations en polluants en sortie du couplage plasma-catalyseur

N°	Entrée décharge couronne		Catalyseur	Efficacité totale (%)	Durée de l'essai
	Toluène (ppbv)	HR(%)		COVT O3 NOx	(heures)
2a	≈ 500	50	non modifié	29 71 non	11
2b	≈ 500	50	modifié	35 74 mesuré	11
3a	≈ 500	30	modifié	13 78 20	12
3b	≈ 500	30	modifié	34 71 18	24
3c	≈ 500	30	modifié	43 64 18	52

Dans une étude antérieure, Van Durme et al. [56] ont exploré la dégradation du toluène en utilisant un couplage plasma-catalyseur en post-traitement. Dans leur recherche, ils ont associé une décharge couronne en polarité positive à divers catalyseurs, notamment des catalyseurs à base de métaux nobles tels que le palladium (Pd), ainsi que des catalyseurs à

base d'oxyde de métaux de transition comme le fer (Fe), le cuivre (Cu) et le manganèse (Mn). L'objectif était de dégrader du toluène à une concentration de 500 ppbv et une humidité relative de 50%. La quantité de catalyseur utilisée dans l'étude était de 15 g. Malgré une densité d'énergie de $5,6 \text{ J.L}^{-1}$, similaire à celle de notre propre recherche, les auteurs ont obtenu des taux de dégradation du toluène inférieurs à 35% pour tous les catalyseurs testés.

Il est important de souligner que, bien que le plasma généré en polarité positive ne permette pas une dégradation efficace du toluène, une molécule complexe en raison de son noyau benzénique, il génère de nombreuses espèces réactives à longue durée de vie, notamment de l'ozone, des molécules d'azote métastable et des radicaux hydroxyles. Ces composés sont connus pour favoriser la dégradation des composés organiques sur certains catalyseurs [89–39,56]. Huang et al. [39] ont comparé le taux de conversion du toluène sur un catalyseur à base de Mn_2O_3 placé en aval d'un plasma (post-traitement) avec celui obtenu sur le même catalyseur disposé en aval d'un générateur d'ozone. Les chercheurs ont constaté que les deux cas présentaient des taux de conversion du toluène pratiquement identiques. De plus, ils ont observé une augmentation du taux de conversion avec la concentration initiale d'ozone, ce qui confirme le rôle de l'ozone dans les mécanismes de dégradation du toluène sur le catalyseur. Huang et al. [39] ont proposé un mécanisme de décomposition catalytique du toluène en présence d'ozone sur le catalyseur Mn_2O_3 (voir Figure IV-8) : le toluène adsorbé sur le catalyseur est oxydé par l'atome d'oxygène provenant de la décomposition catalytique de l'ozone. D'autre part, Futanura et al. [74] suggèrent que la décomposition catalytique de l'ozone conduit à la formation d'oxygène actif $\text{O}(^3\text{P})$, un atome à l'état fondamental qui contribue à la dégradation du toluène. Cependant, comme l'ont souligné Huang et al. [39], la durée de vie de cette espèce n'étant que de quelques dizaines de nanosecondes, son rôle dans le processus de dégradation est peu probable

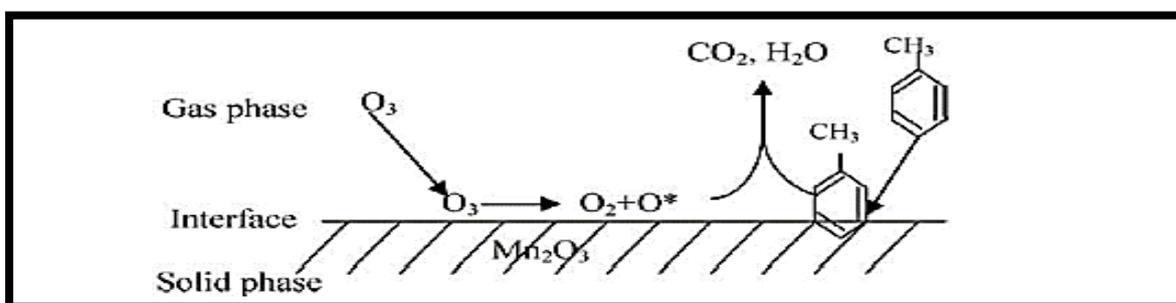


Figure IV-8 : Mécanisme de la décomposition catalytique du toluène et de l'ozone sur le catalyseur Mn_2O_3 [39]

IV.1.1.3. Oxydes d'azote

Les concentrations en entrée du RCF en NO_2 et NO sont égales à 73 et 12 ppbv. Comme pour l'ozone, les augmentations de concentration observées à 12 h correspondent à l'arrêt nocturne de l'essai. Contrairement aux essais effectués dans la partie précédente (4. Choix du catalyseur), une augmentation de NO peut être observée en début de l'essai (Figure IV-9). Cette augmentation peut être corrélée à l'efficacité observée sur les NO_2 . En effet, les mécanismes proposés précédemment proposent la réduction du NO_2 en NO . En présence d'ozone, et plus particulièrement lorsqu'il est à forte concentration, ce NO peut être oxydé en NO_2 : en conséquence, aucun NO n'avait pu être observé précédemment. Dans cette essai, la concentration en ozone étant moins importante, l'oxydation des NO générés l'est également, ils sont alors détectables en sortie du RCF. Au fur et à mesure de la désactivation des réactions réduisant les NO_2 , la concentration en NO diminue. Le même comportement peut être observé après le redémarrage de l'essai : la dégradation du NO_2 est associée à l'augmentation de la concentration en NO .

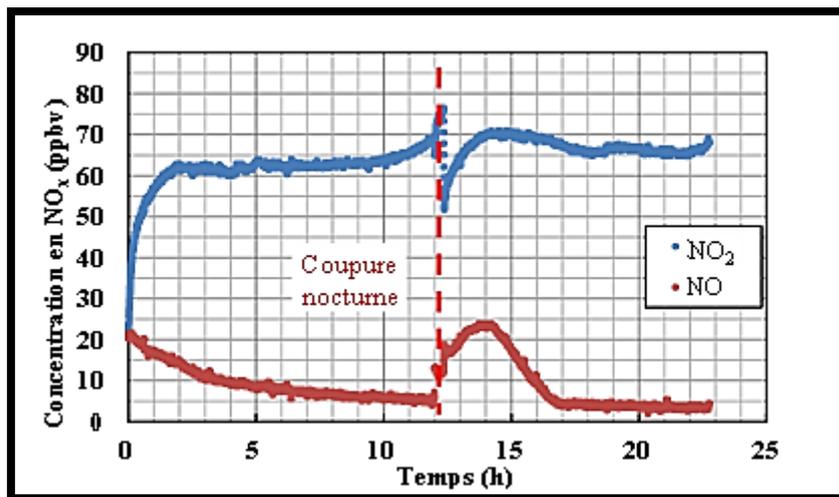


Figure IV-9 : Profil temporel de la concentration adimensionnelle en NO_x en sortie du couplage (essai 3b).

IV.2. Dispositifs expérimentaux et techniques de caractérisation

IV.2.1. Le pilote

Le pilote utilisé permet de mesurer l'efficacité de nos procédés de dépolluissage dans des conditions contrôlées de débit, d'humidité et de concentration en particules. Il se compose de trois parties : la génération des particules, l'introduction et l'homogénéisation des particules et le procédé de dépolluissage (Figure III-1). Le pilote est équipé de la

métrie nécessaire au suivi des paramètres et à la mesure de l'efficacité de collecte des particules

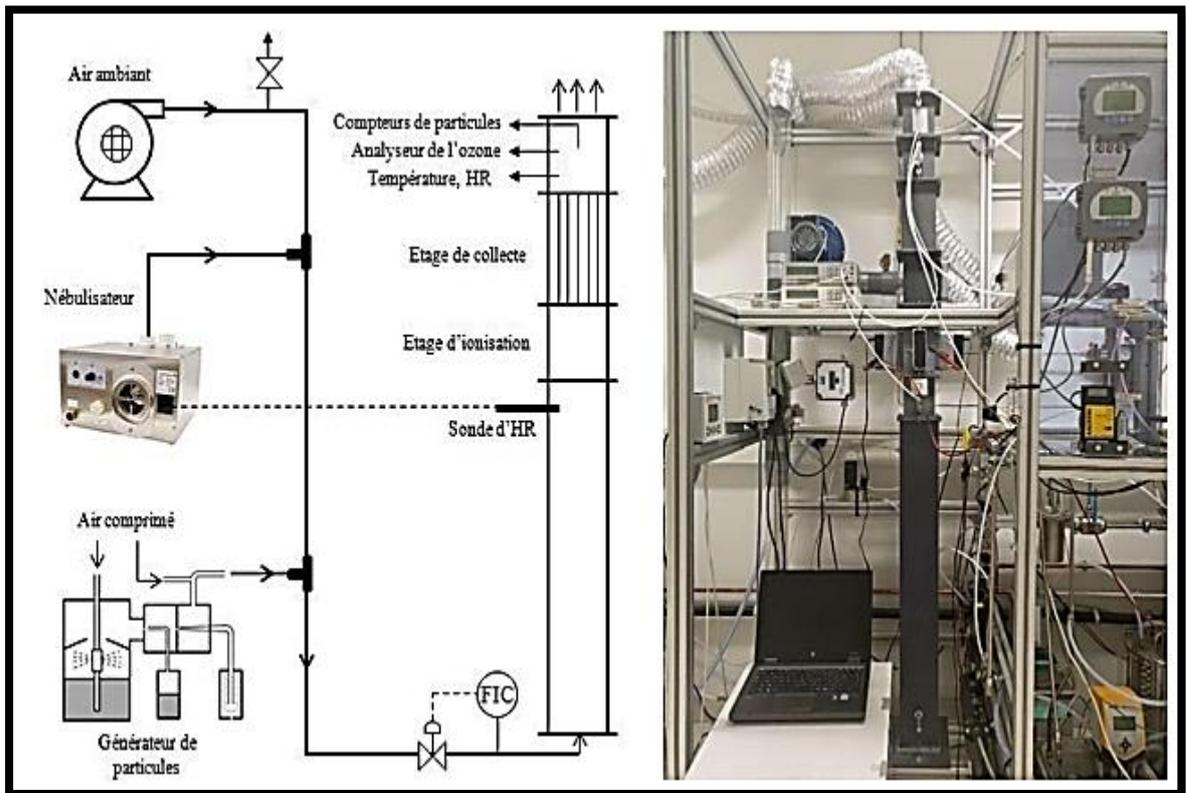


Figure IV-10 : Schéma et photographie de l'installation expérimentale

Le système utilise l'air ambiant de la pièce comme gaz porteur, qui est introduit dans la canalisation à l'aide d'un ventilateur de modèle MA18M2 de Casals, en Espagne. Pour contrôler l'humidité de l'air, un nébulisateur à ultrasons (modèle HU-25 de Teddington, France) et une sonde hygrométrique (modèle HS-91 de Teddington, France) sont positionnée dans la canalisation. Les particules de NaCl sont ensuite introduites dans l'air à l'aide d'un générateur de particules (modèle GP92 de Setra, France). Le débit total du gaz (allant de 25 à 72 m³.h⁻¹) est réglé par un régulateur de débit massique (modèle Master-Touch 800-321 d'Eldridge Products, USA), ce qui correspond à des vitesses de 0,7 à 2,0 m.s⁻¹ dans la canalisation. Le conduit, d'une section carrée de 10 cm de côté, est fabriquée en PMMA. Une longueur droite de 1 m en amont du filtre est utilisée pour homogénéiser la concentration en particules et établir un écoulement turbulent stabilisé. La température et l'humidité relative sont mesurées en continu en aval du conduit à l'aide de thermocouples de type K et d'un hygromètre capacitif (modèle TH300 de Kimo, France) connectés à l'unité d'acquisition

de données. Pour toutes les expérimentations, la température de l'air est maintenue à $22 \pm 3^\circ\text{C}$.

IV.2.2. Procédés de dépolluissage

Trois procédés ont été testés. Les trois mettent en œuvre un étage d'ionisation des particules suivie d'un étage de collecte. L'étage de collecte est identique pour les trois procédés.

IV.2.2.1. L'étage de collecte

Le dispositif de collecte des particules présente une section carrée de 10 cm de côté (voir Figure IV-11). Il est constitué de 15 plaques en acier inoxydable d'une épaisseur de 0,5 mm. Parmi ces plaques, 7 sont reliées à une haute tension positive (modèle SR10-P-300 de Technix, France) ou négative (modèle SR10-N-300 de Technix, France), tandis que les 8 autres sont reliées à la masse. La distance entre chaque paire de plaques est de 6,8 mm. Des expérimentations ont été menées en utilisant différentes tensions allant de 1,5 à 5,5 kV, ainsi que trois longueurs de collecteur (10, 15 et 20 cm).

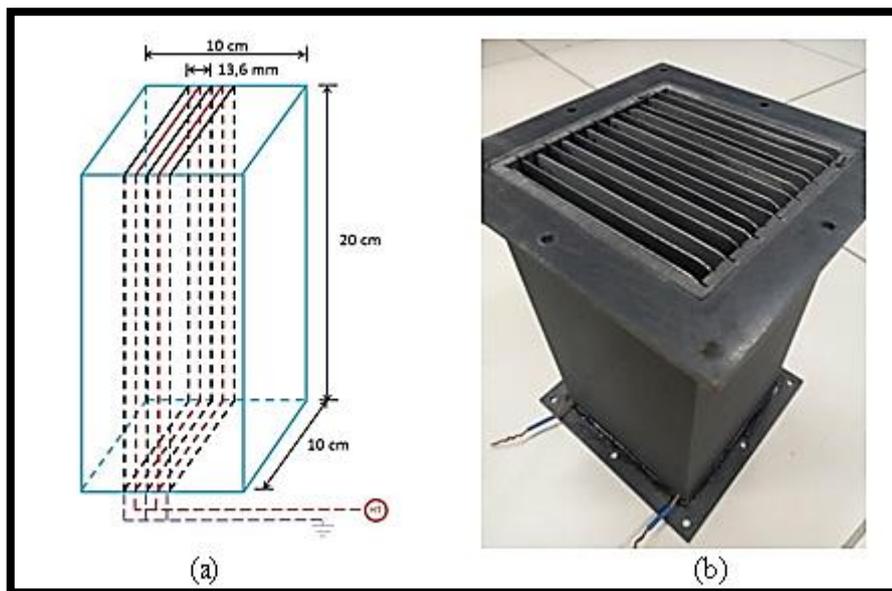


Figure VI-11 : (a) Schéma du collecteur de 20 cm de long et (b) photographie de l'étage de collecte.

IV.2.2.2. L'étage d'ionisation

IV.2.2.2.1. Ioniseur fil-plaque

L'ioniseur fil-plaque à une section carrée de 10 cm de côté et une hauteur de 5 cm (voir Figure IV-12(b)). Il est composé de 7 électrodes émissives en tungstène ayant un diamètre de 0,1 mm, ainsi que de 8 contre-électrodes en acier inoxydable d'une épaisseur de 0,5 mm. La distance entre un fil et une plaque est de 6,8 mm. La Figure III-4(a) illustre sa connexion avec l'étape de collecte ; dans cette configuration, le procédé est un précipitateur électrostatique à double étage classique, noté ultérieurement par "ESP". Afin de réduire la production d'ozone, la majorité des essais a été réalisée en appliquant une tension positive à l'étage d'ionisation. Lorsque l'ionisation et la collecte sont réalisées avec la même polarité (positive ou négative), le même générateur de haute tension alimente les deux étages, ce qui signifie que la même tension est appliquée.

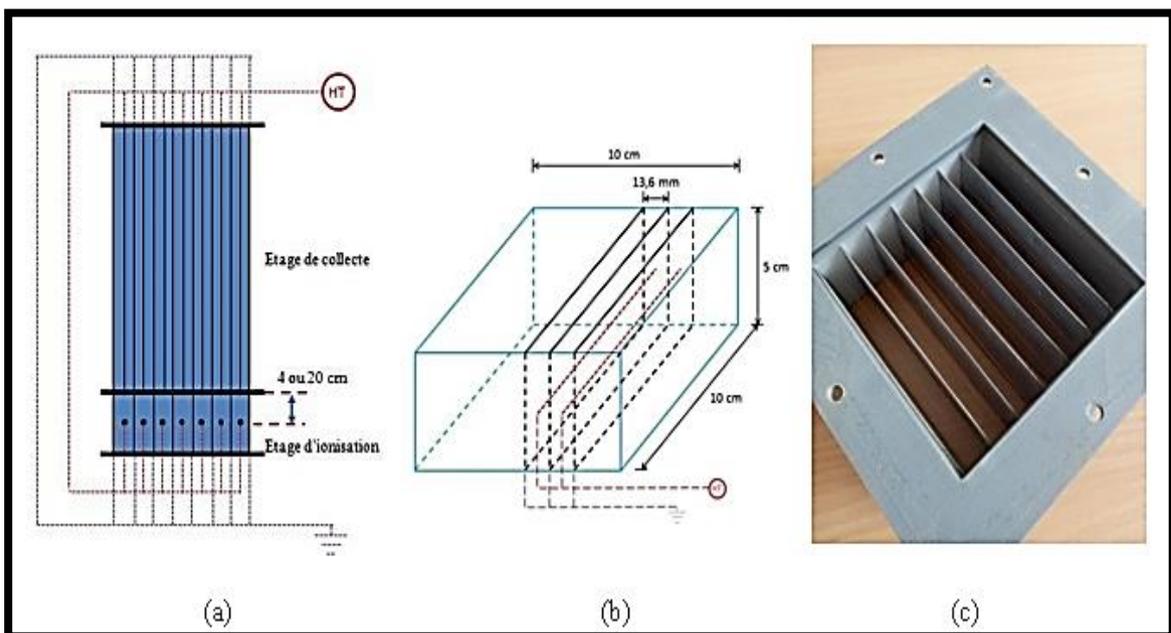


Figure IV-12 : (a) Schéma de l'association de l'ioniseur fil-plaque et du collecteur, (b) ioniseur fil-plaque et (c) photographie du fil-plaque.

IV.2.2.2.2. Ioniseur TIP4 monté en paroi

L'ioniseur TIP4 est un appareil commercial de la société TEQOYA située au 14 avenue Jean Perrin, 92330 Sceaux, France (voir Figure IV-13(b)). Il est équipé de quatre aiguilles de décharge qui sont alimentées par une tension négative de -4, -5 ou -6 kV. La distance entre deux aiguilles est de 20 mm. Le couplage entre le TIP4 et le collecteur est représenté sur la Figure IV-13(a) et sera désigné par la suite sous le nom de "TIP4". L'ioniseur est

intégré verticalement au centre de la paroi du conduit. La canalisation peut être recouverte ou non d'une feuille d'aluminium reliée à la masse ; dans ce cas, la paroi est conductrice.

Le schéma d'une aiguille de décharge de l'ioniseur TIP4 est illustré sur la Figure IV-6. Les aiguilles de décharge, qui sont connectées à la haute tension, sont entourées de matériaux diélectriques. Une feuille de matériau conducteur est insérée dans le diélectrique et connectée à la masse pour former un circuit électrique complet. Lorsqu'une haute tension négative est appliquée, des ions d'air négatifs se forment autour de la pointe de l'aiguille et sont ensuite émis dans l'air.

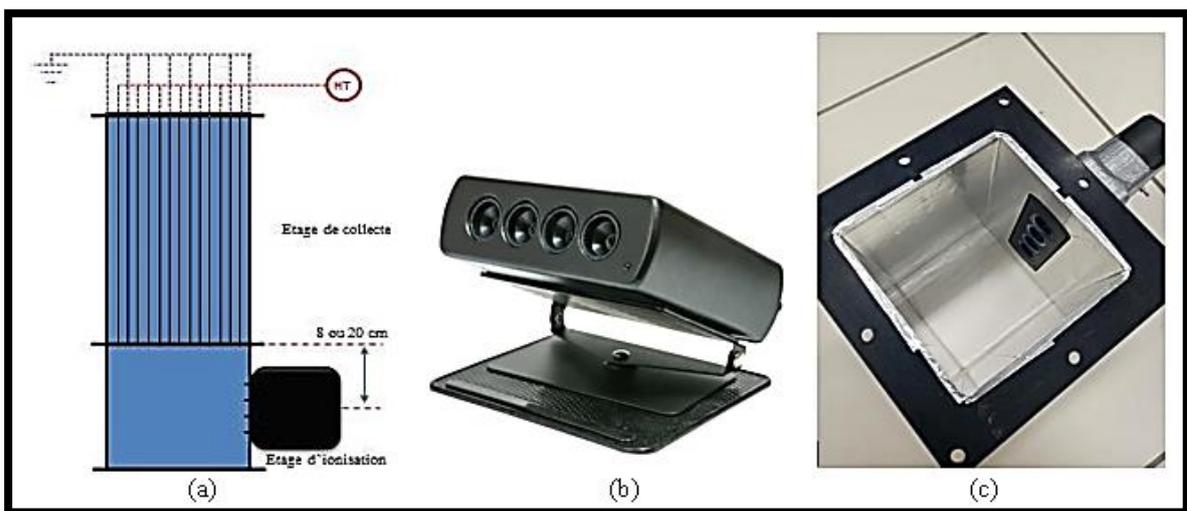


Figure IV-13 : (a) Schéma de l'association du TIP4 et du collecteur, (b) photographie de l'ioniseur TIP4 et (c) de l'étage d'ionisation.

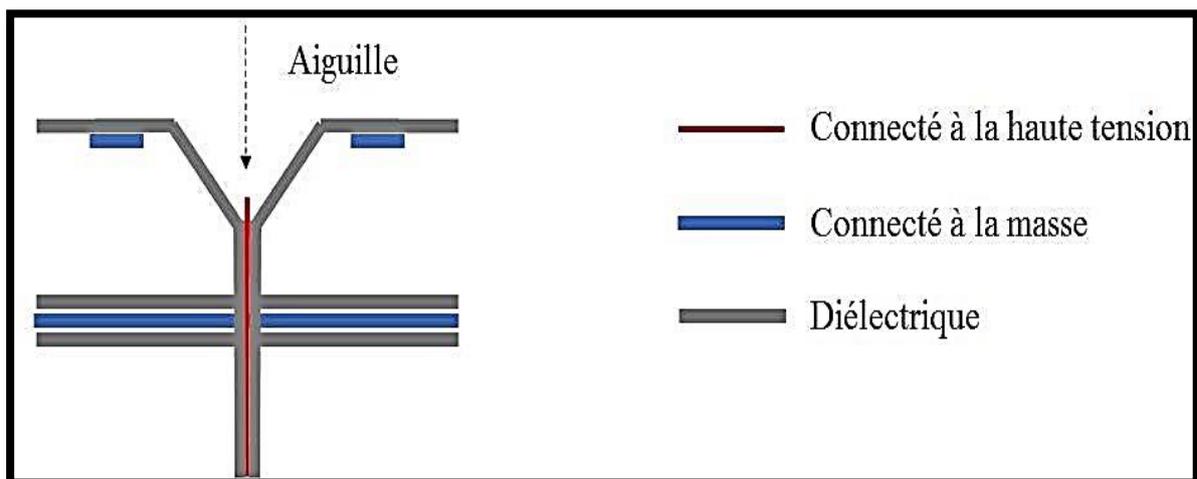


Figure IV-14: Schéma d'une aiguille de décharge de TIP4.

IV.2.2.2.3. Ioniseur TIP8 monté au centre de la canalisation

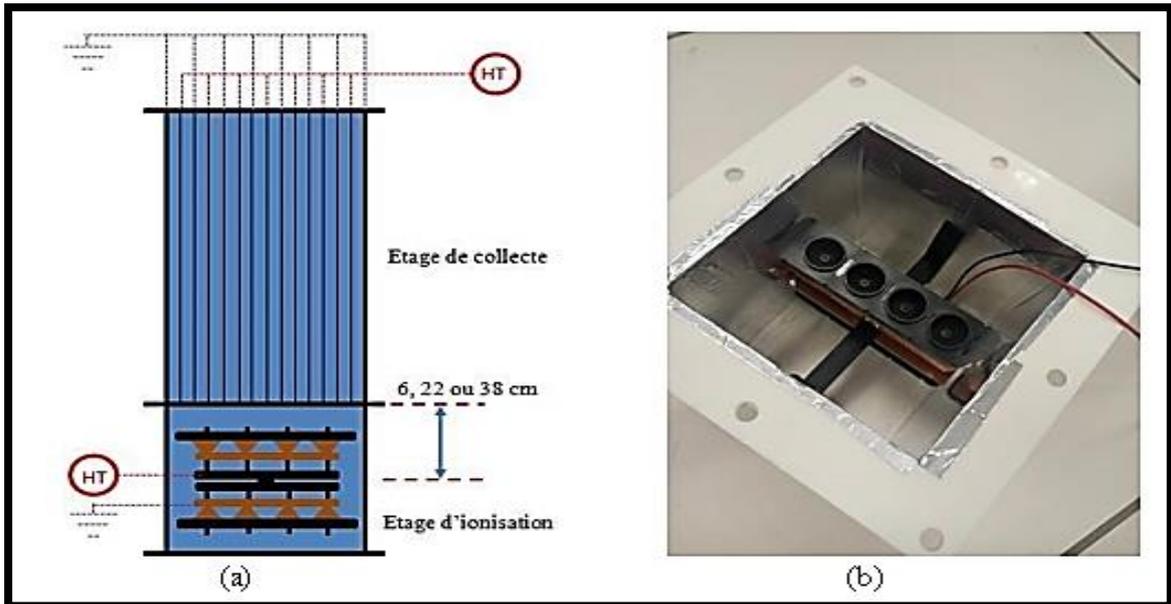


Figure IV-15 : (a) Schéma de l'association du TIP8 et du collecteur et (b) photographie de l'étage d'ionisation.

L'ioniseur TIP8 est une modification du dispositif TIP4. Il consiste en l'association de deux TIP4 disposés dos à dos au centre de la canalisation. Les 8 aiguilles de décharge sont alimentées par une tension négative de -5, -6 ou -7 kV. Le couplage entre le TIP8 et le collecteur est représenté sur la Figure IV-15(a) et sera désigné par la suite sous le nom de "TIP8". L'ioniseur est intégré horizontalement au centre de la canalisation à l'aide de deux supports reliés à la paroi (Figure IV-15(b)). Quatre aiguilles sont donc orientées vers le bas et les quatre autres vers le haut. La canalisation est recouverte d'une feuille d'aluminium reliée à la masse.

Tableau IV-5 : Récapitulatif des conditions opératoires

	ESP	TIP4	TIP8
Tension d'ionisation (kV)	4,3 et 5	4, 5 et 6	5, 6 et 7
Polarité de l'ionisation	P ou N	N	N
Tension de collecte (kV)	1,5 à 6,0	1,5 à 6,0	5
Polarité de collecte	P ou N	P ou N	P ou N
Longueur du collecteur (cm)	20	10, 15 et 20	20
Vitesse d'air (m.s ⁻¹)	1	0,75, 1 et 2	1 et 2

Distance entre l'ionisation et le collecteur (cm)	4 ou 20	8 ou 20	6, 22 ou 38
Propriété de la paroi entre l'ioniseur et le collecteur	Isolante	Isolante ou conductrice	Conductrice

IV.3. Compteurs et générateurs de particules

IV.3.1. Compteurs de particules

Une canne de prélèvement disposée au centre de la canalisation en sortie du procédé de dépoussiérage permet un prélèvement iso cinétique en continu. Trois cannes ont été réalisées en fonction de la vitesse d'air dans la canalisation (0,75, 1 et 2 m.s⁻¹). Le comptage est réalisé à l'aide d'un compteur optique Grimm pour les particules microniques et d'un compteur SMPS Nano Scan pour les particules nanométriques. Ce dernier est disposé en aval d'un neutraliseur de particules.

- **Compteur optique Grimm**
- **Compteur SMPS NanoScan, TSI**
- **Neutraliseur TSI**

L'utilisation d'un neutraliseur en amont du NanoScan s'est révélée nécessaire. En effet, les particules en sortie des procédés de dépoussiérage sont fortement chargées négativement. Le NanoScan peut donc avoir des difficultés à les charger positivement jusqu'à leur charge de saturation, ce qui se traduit par un décalage de la répartition granulométrique. Ce neutraliseur à rayon X (modèle 3088, TSI, USA) neutralise les particules à leur charge de Boltzmann pour des concentrations jusqu'à 10⁷ part.cm⁻³

IV.3.2. Les aérosols

Les procédés de filtration électrostatique ont été évalués dans la gamme de particules allant de 10 nm à 10 µm. Ces particules paraissent les plus pertinentes au vu de leurs effets sanitaires. En effet, les plus grosses particules (> 10 µm) peuvent être expulsées des voies respiratoires et présentent donc un moindre risque. Les particules de 3 à 10 µm se déposent dans la trachée et les bronches et les plus petites (< 3 µm) atteignent les alvéoles pulmonaires et peuvent pénétrer dans le sang.

IV.3.2.1. Aérosol de chlorure de sodium

Les particules solides de chlorure de sodium (NaCl) sont largement utilisées comme référence pour évaluer l'efficacité des filtres et des procédés de dépolluissage. L'aérosol de NaCl est généré à partir d'une solution liquide à l'aide d'un générateur de particules (GP92, Setra, France). De l'air comprimé est introduit à travers une tête étalée, ce qui crée de petites gouttelettes de NaCl liquide en suspension dans l'air. Ensuite, l'air chargé de gouttelettes traverse un impacteur pour ne conserver que les plus petites. Initialement, le générateur GP92 est équipé de deux impacteurs, mais nous en avons retiré un pour augmenter la concentration des particules de plus grande taille. Le flux est ensuite dilué avec un autre flux d'air comprimé pour sécher les gouttelettes de liquide, ce qui permet de produire des particules solides de NaCl complètement sèches. La distribution en nombre de l'aérosol de NaCl obtenu est présentée dans la Figure IV-16 pour quatre concentrations initiales de la solution saline. Cette distribution suit une loi log-normale.

$$\frac{\Delta N}{\Delta \log d_p} = \frac{\Sigma N}{\sqrt{2\pi} \log \sigma_g} \exp \left[-\frac{(\log d_p - \log d_g)^2}{2(\log \sigma_g)^2} \right]$$

Où N est la concentration totale de particules (part.cm⁻³), dp est le diamètre (nm), est le diamètre moyen géométrique (nm) et σg est l'écart type géométrique.

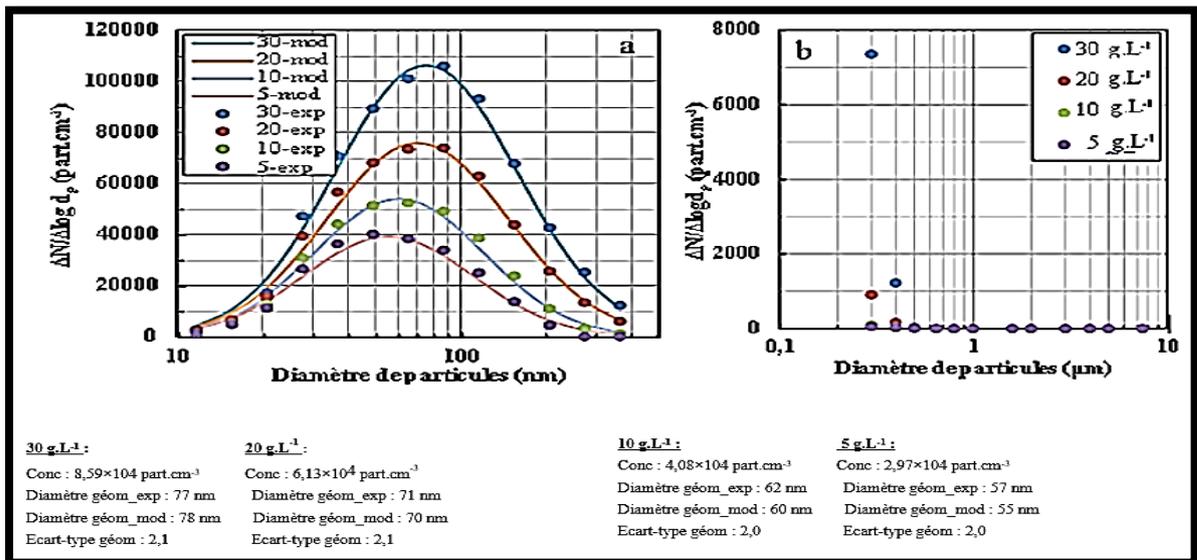


Figure IV-16 : Répartition granulométrique de l'aérosol de NaCl pour 4 concentrations de la solution saline mesurée par (a) le NanoScan et (b) le Grimm.

Lorsque la concentration initiale de la solution saline est augmentée de 5 à 30 g.L⁻¹, la concentration d'aérosol augmente de $3,0 \cdot 10^4$ à $8,6 \cdot 10^4$ particules par centimètre cube, et le diamètre moyen géométrique mesuré par le NanoScan augmente légèrement de 57 à 77 nm. Cette augmentation du diamètre moyen est attribuable au principe de fonctionnement du générateur et est rapportée dans d'autres études. Selon Hinds [81], le diamètre de l'aérosol est directement lié au diamètre des gouttes liquides formées, et donc proportionnel à la racine cubique de la fraction massique du soluté.

IV.3.2.2. Aérosol d'air intérieur

Des tests ont également été réalisés avec l'air ambiant de la pièce, comme illustré dans la Figure IV-17. Les concentrations de particules dans l'air sont très faibles, environ 950 particules par centimètre cube pour les particules ayant une taille comprise entre 11,5 et 365,2 nm, et seulement 7 particules par centimètre cube pour les particules entre 0,3 et 20 μm . Les niveaux de PM_{2.5} et PM₁₀ sont respectivement de 1,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et 2,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Ces valeurs sont considérablement plus faibles que celles observées dans les logements français (voir Figure I-4). En raison de ces concentrations très faibles, les incertitudes de mesure sont importantes, notamment pour les plus petites particules (10 à 30 nm) et les plus grandes (> 1 μm). Cependant, ces mesures permettent de confirmer les observations faites avec l'aérosol de NaCl et de quantifier l'efficacité de notre procédé en se rapprochant des conditions réelles de fonctionnement. De plus, dans l'air intérieur, le diamètre moyen géométrique mesuré par le NanoScan est d'environ 114 nm, une valeur logiquement légèrement supérieure à celle de l'aérosol de NaCl (57 à 77 nm).

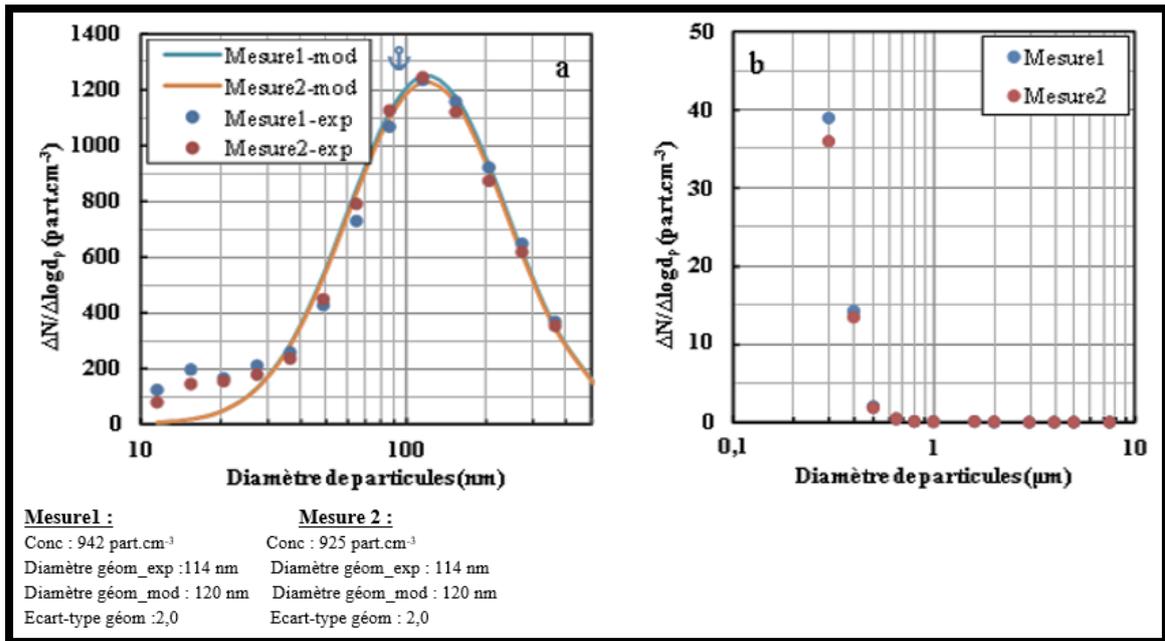


Figure IV-17 : Répartition granulométrique de l'aérosol ambiant mesuré par (a) le NanoScan et (b) le Grimm.

Conclusion

Ce chapitre a été consacré à L'étude du couplage plasma-catalyseur pour la décomposition conjointe de l'ozone et des oxydes d'azote issus du plasma et d'un COV.

On constate que les COV en particulier le toluène, est à ce jour un enjeu majeur pour la possible mise en œuvre de tels procédés dans des environnements réels et le procédé de filtration électrostatique développé au cours de ce travail associe des aiguilles portées à une tension de quelques kilovolts pour l'ionisation de l'air et la charge des particules avec un collecteur développant un champ électrique pour la migration et la collecte des particules.

L'efficacité fractionnelle de filtration du dispositif a un étage est mesurée dans la gamme de 10 nm à 10 μm grâce à un aérosol de NaCl et comparée à celle d'un électrofiltre fil-plaque à double étage.

..

Conclusion Générale

Conclusion Générale

En conclusion, l'étude théorique de l'application de l'association de la décharge couronne et du catalyseur pour le traitement de l'air intérieur offre des perspectives prometteuses pour améliorer la qualité de l'air intérieur et préserver la santé des individus. Cette approche synergique permet d'éliminer efficacement les polluants atmosphériques présents dans nos espaces intérieurs, contribuant ainsi à réduire les risques pour la santé respiratoire et à améliorer le bien-être général.

Au cours de cette étude, nous avons examiné les mécanismes de réaction spécifiques impliqués dans l'association de la décharge couronne et du catalyseur, mettant en évidence leur synergie et leur impact sur la dégradation des polluants. Nous avons également analysé les propriétés des polluants intérieurs courants et les processus de conversion catalytique qui leur sont applicables, afin de mieux comprendre les performances et les limites de cette approche.

L'association de la décharge couronne et du catalyseur présente de nombreux avantages, tels que l'amélioration de l'efficacité de traitement, la dégradation plus rapide des polluants et la conversion en composés moins nocifs. De plus, cette approche offre des possibilités d'optimisation des paramètres opérationnels et des matériaux catalytiques pour maximiser les performances du système de purification de l'air intérieur.

Cependant, il est important de noter que des recherches supplémentaires sont nécessaires pour explorer davantage les aspects théoriques de cette application et pour évaluer sa faisabilité pratique à grande échelle. Des considérations telles que la durabilité environnementale, la consommation d'énergie et les coûts associés doivent être prises en compte lors du développement et de la mise en œuvre de ces technologies.

En fin de compte, l'étude théorique de l'application de l'association de la décharge couronne et du catalyseur pour le traitement de l'air intérieur constitue une avancée importante dans le domaine de la purification de l'air intérieur. En comprenant les mécanismes de réaction, les performances et les défis de cette approche, nous serons en mesure de développer des solutions plus efficaces, respectueuses de l'environnement et bénéfiques pour la santé publique..

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

- [1] Qualité de l'air intérieur, (n.d.). <https://www.anses.fr/fr/content/qualité-de-l'air-intérieur> (accessed March 9, 2016).
- [2] Enjeux autour de la qualité de l'air | Anses - Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail, (n.d.). <https://www.anses.fr/fr/content/enjeux-autour-de-la-qualité-de-l'air>(accessed March 9, 2016).
- [3] US EPA, Indoor Air Facts No. 4 Sick Building Syndrome, (n.d.).
<http://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/indoor-air-facts-no-4-sick-building-syndrome>
(accessed December 10, 2015).
- [4] European Communities, European Concerted Action Indoor Air Quality and its Impact on Man : -Sick Building Syndrome, 1989.
- [5] World Health Organization, ed., Air quality guidelines for Europe, 2nd ed, World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen, 2000.
- [6] L. Mosqueron, V. Nedellec, Revue des enquêtes sur la qualité de l'air intérieur dans les logements en Europe et aux Etats-Unis, Obs. Qual. Air Intér. (2004).
- [7] L. Mosqueron, V. Nedellec, Hiérarchisation sanitaire des paramètres mesurés dans les bâtiments par l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur, Obs. Qual. Air Intér. (2002).
- [8] World Health Organization, ed., WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants, WHO, Copenhagen, 2010.
- [9] M. Magureanu, N.B. Mandache, P. Eloy, E.M. Gaigneaux, V.I. Parvulescu, Plasma-assisted catalysis for volatile organic compounds abatement, Appl. Catal. B Environ. 61 (2005) 12–20.
- [10] E. Gallego, X. Roca, J.F. Perales, X. Guardino, Determining indoor air quality and identifying the origin of odour episodes in indoor environments, J. Environ. Sci. 21 (2009) 333–339.
- [11] J. Van Durme, J. Dewulf, W. Sysmans, C. Leys, H. Van Langenhove, Efficient toluene abatement in indoor air by a plasma catalytic hybrid system, Appl. Catal. B Environ. 74 (2007) 161–169.
- [12] A. Luengas, A. Barona, C. Hort, G. Gallastegui, V. Platel, A. Elias, A review of indoor air treatment technologies, Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 14 (2015) 499–522.

Références bibliographiques

- [13] D.A. Sarigiannis, S.P. Karakitsios, A. Gotti, I.L. Liakos, A. Katsoyiannis, Exposure to major volatile organic compounds and carbonyls in European indoor environments and associated health risk, *Environ.Int.* 37 (2011) 743–765.
- [14] I. Annesi-Maesano, G. Aymoz, D. Bley, Pollution par les particules dans l'air ambiant, Haut Conseil de la Santé Publique, 2012.
- [15] O. Witschger, J.F. Fabriès, Particules ultra-fines et santé au travail – 1. Caractéristiques et effets potentiels sur la santé, *Hygiène Sécurité Au Trav.* ND 2227-199-05 (2005) 15.
- [16] OMS | Qualité de l'air ambiant et santé, WHO. (n.d.) <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/fr/> (accessed October 24, 2017).
- [17] M. Amann, I. Bertok, J. Cofala, Baseline Scenarios for the Clean Air for Europe Programme, Laxenburg,
- [18] S. Medina, Summary report of the Aphekom project 2008-2011, INSTITUT DE VEILLE ANITAIRE, SAINT-MAURICE, FRANCE, 2012. <http://www.endseurope.com/docs/110302b.pdf> (accessed October 23, 2017).
- [19] HCSP, Valeurs repères d'aide à la gestion dans l'air des espaces clos : les particules, 2013.
- [20] S. Philip, R.V. Martin, A. van Donkelaar, Douglas J. Macdonald, Global Chemical Composition of Ambient Fine Particulate Matter for Exposure Assessment, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 13060–13068.
- [21] C.J. Weschler, New Directions: Ozone-initiated reaction products indoors may be more harmful than ozone itself, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 5715–5716.
- [22] EPA, How nitrogen oxides affect the way we live and breathe, 2008. <http://nepis.epa.gov/> (accessed March 9, 2018).
- [23] J. Van Durme, J. Dewulf, W. Sysmans, C. Leys, H. Van Langenhove, Abatement and degradation pathways of toluene in indoor air by positive corona discharge, *Chemosphere.* 68 (2007) 1821–1829.

Références bibliographiques

- [24] J. Chen, Direct current corona-enhanced chemical reactions, PhD Thesis, UNIVERSITY OF MINNESOTA, 2002.
- [25] F.W. Peek, Dielectric Phenomena In High Voltage Engineering, McGraw-Hill Book Company, Inc., 1929.
- [26] K.R. Parker, Applied Electrostatic Precipitation, Blackie Academic and Professional, 1997
- [27] A.C.A. Ndong, Décharges à barrière diélectrique pulsées de volume et de surface appliquées à la précipitation électrostatique et à la régénération de surface, (n.d.) 209.
- [28] Y. Huang, S. Li, Q. Zheng, X. Shen, S. Wang, P. Han, Z. Liu, K. Yan, Recent Progress of Dry Electrostatic Precipitation for PM_{2.5} Emission Control from Coal-fired Boilers, *Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol.* 9(2015) 27.
- [29] A. Jaworek, A. Krupa, T. Czech, Modern electrostatic devices and methods for exhaust gas cleaning: A brief review, *J. Electrostat.* 65 (2007) 133–155.
- [30] A. STEINMAN, The Basics of Air Ionization for High-Technology Manufacturing Applications, (n.d.) 5.
- [31] C.L. Chang, H. Bai, Effects of Some Geometric Parameters on the Electrostatic Precipitator Efficiency at Different Operation Indexes, *Aerosol Sci. Technol.* 33 (2000) 228–238.
- [32] B. Navarrete, L. Cañadas, V. Cortés, L. Salvador, J. Galindo, Influence of plate spacing and ash resistivity on the efficiency of electrostatic precipitators, *J. Electrostat.* 39 (1997) 65–81.
- [33] C.U. Böttner, The role of the space charge density in particulate processes in the example of the
- [34] J. Van Durme, Development of heterogeneous plasma catalysis for the abatement of health damaging organic micropollutants in indoor environments, PhD Thesis, Ghent University, 2008.

Références bibliographiques

- [35] Chen, J.H. Davidson, Ozone Production in the Positive DC Corona Discharge: Model and comparison to Experiments, *Plasma Chem. Plasma Process.* 22 (2002) 495–522.
- [36] J. Chen, J.H. Davidson, Ozone production in the negative DC corona: The dependence of discharge polarity, *Plasma Chem. Plasma Process.* 23 (2003) 501–518.
- [37] K. Skalska, J.S. Miller, S. Ledakowicz, Trends in NO_x abatement: A review, *Sci. Total Environ.* 408 (2010) 3976–3989.
- [38] Y. Guo, X. Liao, M. Fu, H. Huang, D. Ye, Toluene decomposition performance and NO_x by-
- [39] H. Huang, D. Ye, X. Guan, The simultaneous catalytic removal of VOCs and O₃ in a post-plasma, *Catal. Today.* 139 (2008) 43–48.
- [40] M. Ondarts, W. Hajji, J. Outin, T. Bejat, E. Gonze, Non-Thermal Plasma for indoor air treatment: Toluene degradation in a corona discharge at ppbv levels, *Chem. Eng. Res. Des.* 118 (2017) 194–205.
- [41] H.M. Lee, M.B. Chang, Abatement of Gas-phase p-Xylene via Dielectric Barrier Discharges, *Plasma Chem. Plasma Process.* 23 (2003) 541–558.
- [42] W. Liang, L. Ma, H. Liu, J. Li, Toluene degradation by non-thermal plasma combined with a ferroelectric catalyst, *Chemosphere.* 92 (2013) 1390–1395.
- [44] M.B. Chang, C.C. Chang, Destruction and removal of toluene and methyl-ethyl-ketone from gas streams with silent discharge plasma, *AIChE J.* 43 (1997) 1325–1330.
- [45] M.B. Chang, C.C. Lee, Destruction of formaldehyde with dielectric barrier discharge plasmas, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 181–186.
- [46] B.M. Penetrante, R.M. Brusasco, B.T. Merritt, G.E. Vogtlin, Environnement applications of low-temperature plasmas, *Pure Appl. Chem.* 71 (1999) 1829–1836.
- [47] B.M. Penetrante, M.C. Hsiao, J.N. Bardsley, B.T. Merritt, G.E. Vogtlin, A. Kuthi, C.P. Burkhardt, J.R. Bayless, Identification of mechanisms for decomposition of air pollutants by non-thermal plasma processing, *Plasma Sources Sci. Technol.* 6 (1997) 251–259.

Références bibliographiques

- [48] B.M. Penetrante, J.N. Bardsley, M.C. Hsiao, Kinetic Analysis of Non-Thermal Plasmas Used for Pollution Control, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) 5007–5017
- [49] J. Niu, X. Yang, A. Zhu, L. Shi, Q. Sun, Y. Xu, C. Shi, Plasma-assisted selective catalytic reduction of NO_x by C₂H₂ over Co-HZSM-5 catalyst, *Catal. Commun.* 7 (2006) 297–301.
- [50] U. Roland, F. Holzer, F.-D. Kopinke, Combination of non-thermal plasma and heterogeneous catalysis for oxidation of volatile organic compounds, *Appl. Catal. B Environ.* 58 (2005) 217–226.
- [51] J. Van Durme, J. Dewulf, C. Leys, H. Van Langenhove, Combining non-thermal plasma with heterogeneous catalysis in waste gas treatment: A review, *Appl. Catal. B Environ.* 78 (2008) 324–333.
- [52] B. Dhandapani, S.T. Oyama, Review: Gas phase ozone decomposition catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 11 (1997) 129–166.
- [53] K. Everaert, J. Baeyens, Catalytic combustion of volatile organic compounds, *J. Hazard. Mater.* 109 (2004) 113–139.
- [54] S. Behar, N.A. Gómez-Mendoza, M.Á. Gómez-García, D. Świerczyński, F. Quignard, N. Tanchoux, Study and modelling of kinetics of the oxidation of VOC catalyzed by nanosized Cu–Mn spinels prepared via an alginate route, *Appl. Catal. Gen.* 504 (2015) 203–210.
- [55] C. Heisig, W. Zhang, S.T. Oyama, Decomposition of ozone using carbon-supported metal oxide catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 14 (1997) 117–129.
- [56] J. Van Durme, J. Dewulf, K. Demeestere, C. Leys, H. Van Langenhove, Post-plasma catalytic technology for the removal of toluene from indoor air: Effect of humidity, *Appl. Catal. B Environ.* 87 (2009) 78–83.
- [57] L. Long, J. Zhao, L. Yang, M. Fu, J. Wu, B. Huang, D. Ye, Room Temperature Catalytic Ozonation of Toluene over MnO₂/Al₂O₃, *Chin. J. Catal.* 32 (2011) 904–916.
- [58] F. Lin, Z. Wang, Q. Ma, Y. Yang, R. Whiddon, Y. Zhu, K. Cen, Catalytic deep oxidation of NO by ozone over MnO_x loaded spherical alumina catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 198 (2016) 100–111.

Références bibliographiques

- [59] H. Einaga, S. Futamura, Effect of water vapor on catalytic oxidation of benzene with ozone on alumina-supported manganese oxides, *J. Catal.* 243 (2006) 446–450.
- [60] A. Esmailirad, M.V. Rukosuyev, M.B.G. Jun, F.C.J.M. van Veggel, A cost-effective method to create physically and thermally stable and storable super-hydrophobic aluminum alloy surfaces, *Surf. Coat. Technol.* 285 (2016) 227–234.
- [61] J. Kujawa, W. Kujawski, S. Koter, A. Rozicka, S. Cerneaux, M. Persin, A. Larbot, Efficiency of grafting of Al₂O₃, TiO₂ and ZrO₂ powders by perfluoroalkylsilanes, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 420 (2013) 64–73
- [62] Y. Guo, X. Liao, J. He, W. Ou, D. Ye, Effect of manganese oxide catalyst on the dielectric barrier discharge decomposition of toluene, *Catal. Today.* 153 (2010) 176–183.
- [65] V. Demidiouk, J.O. Chae, Decomposition of volatile organic compounds in plasma-catalytic system, *Plasma Sci. IEEE Trans. On.* 33 (2005) 157–161.
- [66] R. Sun, Z. Xi, F. Chao, W. Zhang, H. Zhang, D. Yang, Decomposition of low-concentration gas-phase toluene using plasma-driven photocatalyst reactor, *Atmos. Environ.* 41 (2007) 6853–6859.
- [67] H.L. Chen, H.M. Lee, S.H. Chen, M.B. Chang, S.J. Yu, S.N. Li, Removal of Volatile Organic Compounds by Single-Stage and Two-Stage Plasma Catalysis Systems: A Review of the Performance Enhancement Mechanisms, Current Status, and Suitable Applications, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 2216–2227.
- [68] F. Thevenet, L. Sivachandiran, O. Guaitella, C. Barakat, A. Rousseau, Plasma-catalyst coupling for volatile organic compound removal and indoor air treatment: a review, *J. Phys. Appl. Phys.* 47 (2014) 224011.
- [69] A. Ogata, H. Einaga, H. Kabashima, S. Futamura, S. Kushiya, H.-H. Kim, Effective combination of nonthermal plasma and catalysts for decomposition of benzene in air, *Appl. Catal. B Environ.* 46 (2003) 87–95.
- [70] U. Roland, F. Holzer, F.-D. Kopinke, Improved oxidation of air pollutants in a non-thermal plasma, *Catal. Today.* (2002) 315–323.

Références bibliographiques

- [71] F. Holzer, F.-D. Kopinke, U. Roland, Influence of Ferroelectric Materials and Catalysts on the Performance of Non-Thermal Plasma (NTP) for the Removal of Air Pollutants, *Plasma Chem. Plasma Process.* 25 (2005) 595–611.
- [72] W. Liang, J. Li, J. Li, Y. Jin, Abatement of toluene from gas streams via ferro-electric packed bed dielectric barrier discharge plasma, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 633–638.
- [73] A. Ogata, K. Yamanouchi, K. Mizuno, S. Kushiya, T. Yamamoto, Oxidation of dilute benzene in an alumina hybrid plasma reactor at atmospheric pressure, *Plasma Chem. Plasma Process.* 19 (1999) 383–394.
- [74] S. Futamura, A. Zhang, H. Einaga, H. Kabashima, Involvement of catalyst materials in nonthermal plasma chemical processing of hazardous air pollutants, *Catal. Today.* 72 (2002) 259–265.
- [75] H. Einaga, T. Ibusuki, S. Futamura, Performance evaluation of a hybrid system comprising silent discharge plasma and manganese oxide catalysts for benzene decomposition, *IEEE Trans. Ind. Appl.* 37 (2001) 1476–1482.
- [76] S. Behar, N.A. Gómez-Mendoza, M.Á. Gómez-García, D. Świerczyński, F.
- [77] G.M. Underwood, T.M. Miller, V.H. Grassian, Transmission FT-IR and Knudsen Cell Study of the Heterogeneous Reactivity of Gaseous Nitrogen Dioxide on Mineral Oxide Particles, *J. Phys. Chem. A.* 103 (1999) 6184–6190.
- [78] M. Wang, P. Zhang, J. Li, C. Jiang, The effects of Mn loading on the structure and ozone decomposition activity of MnO_x supported on activated carbon, *Chin. J. Catal.* 35 (2014) 335–341.
- [79] L. Wang, H. He, C. Zhang, Y. Wang, B. Zhang, Effects of precursors for manganese-loaded Al₂O₃ catalysts on plasma-catalytic removal of o-xylene, *Chem. Eng. J.* (2016) 406–413.
- [80] W.C. Hinds, *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*, second edition, John Wiley & Sons, New York, 1998

Références bibliographiques

[81]R. Radhakrishnan, S.T. Oyama, Ozone Decomposition over Manganese Oxide Supported on ZrO₂ and TiO₂: A Kinetic Study Using in Situ Laser Raman Spectroscopy, *J. Catal.* 199 (2001) 282–290.

*Etude théorique de l'application de l'association de la décharge couronne
et de catalyseur pour le traitement de l'air intérieur*

Résumé

.....

Abstract

.....

Keywords

.....