



HAL
open science

Élimination des polluants par plasmas froids et association à la catalyse : acétaldéhyde et phénol

Ouya Koeta

► **To cite this version:**

Ouya Koeta. Élimination des polluants par plasmas froids et association à la catalyse : acétaldéhyde et phénol. Physique des plasmas [physics.plasm-ph]. Université Paris Sud - Paris XI; Université Joseph Ki-Zerbo (Ouagadougou, Burkina Faso), 2015. Français. NNT : 2015PA112131 . tel-01193080

HAL Id: tel-01193080

<https://theses.hal.science/tel-01193080>

Submitted on 4 Sep 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Comprendre le monde,
construire l'avenir®

EDOM

Ecole Doctorale Ondes et Matière



UNIVERSITÉ PARIS SUD

ÉCOLE DOCTORALE 288 :
ONDES ET MATIÈRE

Laboratoire : de Physique
des Gaz et des Plasmas

THÈSE de DOCTORAT

PHYSIQUE

par

Ouya KOETA

**Élimination de polluants par plasmas froids et
association à la catalyse : Acétaldéhyde et Phénol**

soutenue le : 21 Juillet 2015

Composition du jury :

Présidente :	Hélène MESTDAGH	Professeur (LCP, Université Paris Sud)
Rapporteurs :	Emmanuel ODIC Ahmed KHACEF	Professeur (CentraleSupélec) Ingénieur de Recherche CNRS (GREMI, Université d'Orléans)
Examineurs :	Samuel PARÉ	Maître de Conférences (LCAEBio, Université de Ouagadougou)
Directeur de thèse :	Stéphane PASQUIERS	Directeur de Recherche CNRS (LPGP, Université Paris Sud)
Co-directeur de thèse :	Abdouraman BARY	Maître de Conférences (LACARE, Université de Ouagadougou)

UNIVERSITÉ PARIS SUD

ÉCOLE DOCTORALE 288 :
ONDES ET MATIÈRE

Laboratoire : de Physique
des Gaz et des Plasmas

THÈSE de DOCTORAT

PHYSIQUE

par

Ouya KOETA

**Élimination de polluants par plasmas froids et
association à la catalyse : Acétaldéhyde et Phénol**

Soutenue le : 21 Juillet 2015

Composition du jury :

Présidente :	Hélène MESTDAGH	Professeur (LCP, Université Paris Sud)
Rapporteurs :	Emmanuel ODIC	Professeur (CentraleSupélec)
	Ahmed KHACEF	Ingénieur de Recherche CNRS (GREMI, Université d'Orléans)
Examineurs :	Samuel PARÉ	Maître de Conférences (LCAEBio, Université de Ouagadougou)
Directeur de thèse :	Stéphane PASQUIERS	Directeur de Recherche CNRS (LPGP, Université Paris Sud)
Co-directeur de thèse :	Abdouraman BARY	Maître de Conférences (LACARE, Université de Ouagadougou)

*À la mémoire de
ma grand-mère Bintou Bagayma
et de mon père*

*À ma mère
À mon oncle Youssouf Kouon
À toute ma famille*

Remerciements

Ce projet a été réalisé dans le cadre d'une convention internationale de cotutelle entre l'Université Paris-Sud et l'Université de Ouagadougou au LPGP et au LACARE.

J'exprime tout d'abord ma profonde gratitude à M. Abouraman BARY Directeur du LACARE et à M. Stéphane PASQUIERS Directeur Adjoint du LPGP pour m'avoir accueilli dans leurs équipes, pour la confiance qu'ils ont placée en moi et pour avoir co-dirigé mes travaux avec rigueur et disponibilité. J'apprécie énormément les rapports humains qu'ils ont développés à mon égard avec leurs équipes respectives.

J'exprime également toute ma reconnaissance à Son Excellence le Professeur Joseph PARÉ alors ambassadeur du Burkina à Paris pour l'intérêt particulier qu'il a porté à ce projet.

Je tiens à remercier l'Organisation pour l'Interdiction des Armes Chimiques (OIAC ou OPCW en anglais) pour son soutien financier.

J'adresse mes vifs remerciements à Mme Nicole BLIN-SIMIAND, M. Lionel MAGNE au LPGP et M. Issaka GUIGUEMDÉ au LACARE pour leurs appuis et les précieux conseils dont j'ai bénéficié tout au long de ces années.

Merci à M. François JORAND pour sa sollicitude et sa bonne humeur contagieuse. Que Mme Blandine BOURNONVILLE et M. Pascal JANNEY trouvent ici l'expression de ma gratitude pour l'aide soutenue dont j'ai bénéficié de leur part.

Je remercie La direction du LPGP pour sa disponibilité, sa compréhension et son aide. Merci à M. Thierry DEVILLERS, M. Nicolas DESSAINTS et Mme Sophie GRANON pour leur appui.

La collaboration initiée entre le LPGP, le LCP et la société AlyXan a été d'une grande importance pour ce projet. Je tiens donc à remercier les équipes concernées et en particulier Mme Hélène MESTDAGH Professeur au LCP (l'Université Paris-Sud) et par ailleurs présidente de mon jury de thèse, pour avoir permis cette collaboration.

J'adresse également mes remerciements aux membres de jury M. Ahmed KHACEF et M. Emmanuel ODIC rapporteurs et M. Samuel PARÉ examinateur pour avoir accepté de juger ce travail.

La bonne ambiance qui a prévalu au sein de l'équipe DIREBIO, a été un facteur déterminant de mon intégration. Je remercie pour à cet effet Messieurs Gérard BAUVILLE, Marc BISSON, Et-Touhami ES-SEBBAR, Bernard LACOUR, Michel FLEURY, Olivier NEVEU, Vincent PUECH, Joao SANTOS SOUSA, Pierre TARDIVEAU.

Merci à tous ceux avec qui j'ai partagé avec convivialité le désormais "Thesarium" : Wilfrid et tous les stagiaires. À vous Harry, Lise, Xavier, Sara, Wilfrid, Virginie, Sabrina, Ismaël, Katell, Pierre, Claire, Bruno, Frank, Adrien, Sébastien, je vous remercie pour les relations chaleureuses et amicales que nous avons entretenues pendant toute cette période.

Merci à vous membre des "4 fantastiques" Ben Idriss, Fil et Daouda, à Justin, Olivier, chef RAMDÉ, Ladjil SEYNOU, Bertrand, KONFÉ, KAM, Ben Boukary, Zata, Fatou, Alhadji et sa famille, Aziz, Romuald, Boubacar, Rodrigue et sa famille, Elympe, Cheik, Clément, Amine, Nasreddine, Yassine (TEBBAL, BEKRI et HAMMEL) et Slim. Merci également au groupe de la loge Majed, Rami, Djibril, Leslie, Nadine, Siva, Amir, Zakaria, Perrine, Acharf, Sohaïb et Laurine.

À ma famille : je n'aurai jamais pu avancer sans votre soutien ; merci à toi maman, tonton Youssouf, Ephrem, Karfa, tous les tontons et tanties, frères, sœurs et couz.

À tous ceux dont le nom n'a pu être cité, je vous remercie pour votre soutien.

Résumé

L'objectif de ce travail était d'une part d'étudier la dégradation du phénol en milieu aqueux par un plasma GlidArc d'air humide et d'autre part d'étudier la conversion de l'acétaldéhyde dans des gaz atmosphériques par un plasma DBD généré par une haute tension impulsionnelle.

Les résultats de l'étude paramétrique de la dégradation du phénol ont montré une augmentation de l'efficacité en fonction de la concentration initiale et du débit d'air humide. L'augmentation du gap entre les électrodes a occasionné celle de la concentration des ions nitrates. La majeure partie des nombreux produits de réactions est constituée d'acides carboxyliques mais aussi d'hydroquinone, de *para*-nitrophénol et de *para*-nitrosophénol. Cette identification a permis de dresser un schéma réactionnel de la dégradation du phénol.

La conversion de l'acétaldéhyde a été effectuée dans des conditions de température allant de l'ambiante jusqu'à 300°C et dans deux types de mélanges : CH₃CHO/N₂ et CH₃CHO/N₂/O₂ (jusqu'à 10% O₂). Les résultats ont montré que le coût énergétique baisse en présence d'oxygène dans le mélange et également lorsque la température augmente. Les principaux produits identifiés dans CH₃CHO/N₂ sont CO, H₂, CH₄, HCN, C₂H₆, CH₃CN tandis que dans les mélanges oxygénés, CO₂ et CO, CH₂O, CH₃OH sont les produits les plus importants. L'étude cinétique menée à la suite de cette analyse grâce à un modèle 0D simplifié a permis de mettre en évidence le rôle primordial de la dissociation par quenching des états métastables d'azote et de l'oxydation notamment par O et OH dans la conversion de l'acétaldéhyde. La modélisation a aussi permis de comprendre les processus de formation des sous-produits majoritaires.

Des catalyseurs à base de MnO₂ ont été placés en aval de la zone de décharge pour décomposer l'ozone qui se forme abondamment dans les mélanges oxygénés surtout à basse température. L'oxygène atomique produit lors de cette décomposition oxyde l'acétaldéhyde résiduel et ses sous-produits. Le coût énergétique a ainsi été diminué et les concentrations des sous-produits comme CH₂O et CH₃OH ont été réduites.

Mots-clés : COV, DBD impulsionnelle, GlidArc d'air humide, Acétaldéhyde, Phénol, Modélisation cinétique, Catalyse, MnO₂, Coût énergétique.

Abstract

This work aimed to study the degradation of aqueous phenol by humid air GlidArc plasma and to study the removal of acetaldehyde in atmospheric gas by pulsed DBD plasma.

The parametric study of phenol degradation showed an increase in efficiency as a function of the initial concentration and humid air flow. The increase of the inter-electrodes gap has increased nitrate ions concentration. The numerous reaction products formed consist mostly of carboxylic acids. Other byproducts identified are hydroquinone, para-nitrophenol and para-nitrosophenol. By-products identification enabled drawing a reaction scheme of phenol degradation.

The acetaldehyde removal has been achieved in temperature conditions ranging from ambient to 300°C and in two types of mixtures : $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{N}_2$ and $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{N}_2/\text{O}_2$ (up to 10 % O_2). The results showed that the energy cost decreases in the presence of oxygen in the mixture as well as when the temperature increases. In $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{N}_2$, the main by-products are CO , H_2 , CH_4 , HCN , C_2H_6 , CH_3CN whereas in oxygenated mixtures, CO_2 and CO , CH_2O , CH_3OH are the most important by-products. The kinetic study following this analysis, by using a simplified 0D model, has highlighted the key role of the quenching of nitrogen metastables states and that of the oxidation of acetaldehyde, caused in particular by O and OH . The modeling also helped understanding the formation processes of major by-products.

MnO_2 based catalysts were placed downstream of plasma zone in order to decompose ozone that is abundantly formed in oxygenated mixtures especially at low temperature. The atomic oxygen produced during this decomposition is used to oxidize the residual acetaldehyde and its by-products. The energy cost was thus decreased and the concentrations of certain by-products such as CH_2O and CH_3OH have been reduced as well.

Keywords : VOC Pulsed DBD, Humid air GlidArc, Acetaldehyde, Phenol, Kinetic modeling, Catalysis, MnO_2 , Energy cost.

Table des matières

Remerciements	iii
Résumé	v
Abstract	vii
Table des matières	ix
Liste des figures	xii
Liste des tableaux	xviii
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
I CONTEXTE ET ENJEUX DE L'ÉTUDE	3
I.1 LES COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS	4
I.1.1 Les sources naturelles de COV	5
I.1.2 Les sources anthropiques de COV	5
I.1.3 Air extérieur / Air intérieur	7
I.1.4 Impacts des COV	9
I.1.5 Méthodes d'élimination des COV	10
I.2 ÉLIMINATION DES COV PAR PLASMAS FROIDS	17
I.2.1 L'état Plasma	17
I.2.2 Les plasmas froids appliqués à la dépollution	19
I.3 LE PLASMA DE DÉCHARGE À BARRIÈRE DIÉLECTRIQUE	22
I.3.1 Historique	22
I.3.2 Les Décharges à Barrière Diélectrique à pression atmosphérique	24
I.3.3 Applications des Décharges à Barrière Diélectrique	25
I.4 LES DÉCHARGES GLIDARC	28
I.4.1 Le plasma GlidArc	29
I.4.2 Quelques applications	33
I.5 L'ACÉTALDÉHYDE ET LE PHÉNOL	38
I.5.1 Propriétés	38
I.5.2 Rejets dans les effluents liquides et gazeux	41
I.5.3 Traitement de l'acétaldéhyde et du phénol	42
I.6 CONCLUSION ET OBJECTIFS DE LA THÈSE	45

II DISPOSITIFS ET MÉTHODES	47
II.1 LES DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX	48
II.1.1 Le réacteur DBD	48
II.1.2 Le circuit de gaz	49
II.1.3 Les catalyseurs	50
II.1.4 Le réacteur GlidArc et son système	52
II.2 LES MÉTHODES DE DIAGNOSTIC	53
II.2.1 Diagnostic électrique du réacteur DBD	53
II.2.2 La chromatographie en phase gazeuse (CPG)	54
II.2.3 La spectrométrie de masse	59
II.2.4 La spectroscopie infrarouge	61
II.2.5 La demande chimique en oxygène	62
II.2.6 Autres méthodes d'analyse	63
II.3 LA MODÉLISATION CINÉTIQUE	64
II.3.1 Phase de décharge : approximation d'une excitation homogène	65
II.3.2 Post-décharge temporelle et cinétique chimique	68
II.3.3 Description globale	68
II.4 CONCLUSION	70
III DÉGRADATION DU PHÉNOL AQUEUX PAR PLASMA GLIDARC	71
III.1 LA FORMATION D'ESPÈCES OXYDANTES	72
III.1.1 Formation de l'ozone	72
III.1.2 Formation du radical hydroxyle	73
III.1.3 Formation du peroxyde d'hydrogène	74
III.1.4 Influence des espèces sur l'acidité de la solution	74
III.2 LA DÉGRADATION DU PHÉNOL	76
III.2.1 Influence de la concentration initiale du phénol	76
III.2.2 Influence du débit d'air humide	77
III.2.3 Influence de la distance inter-électrodes	78
III.3 IDENTIFICATION DES SOUS-PRODUITS	78
III.3.1 Analyse directe	79
III.3.2 Analyse après dérivatisation	79
III.4 MÉCANISME DE DÉGRADATION DU PHÉNOL	83
III.5 CONCLUSION	88
IV ÉLIMINATION DE L'ACÉTALDÉHYDE PAR PLASMA DBD	89
IV.1 ÉLIMINATION DE L'ACÉTALDÉHYDE DANS L'AZOTE	90
IV.1.1 Influence de l'énergie déposée	90
IV.1.2 Effets thermiques sur la conversion de l'acétaldéhyde dans N ₂	92
IV.1.3 Les produits du traitement de l'acétaldéhyde dans l'azote	95

IV.1.4	Les bilans carbone et hydrogène de la conversion dans l'azote	96
IV.2	ÉLIMINATION DE L'ACÉTALDÉHYDE DANS LES MÉLANGES OXYGÉNÉS	99
IV.2.1	Effet de l'oxygène sur la conversion de l'acétaldéhyde	100
IV.2.2	Effets thermiques sur la conversion dans les mélanges oxygénés	101
IV.2.3	Les produits du traitement de l'acétaldéhyde dans N ₂ /O ₂	102
IV.3	EFFICACITÉ ÉNERGÉTIQUE DU RÉACTEUR DBD	108
IV.4	ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA CONVERSION DE L'ACÉTALDÉHYDE PAR DBD	111
IV.4.1	Cinétique de la conversion de l'acétaldéhyde dans l'azote	111
IV.4.2	Cinétique des produits de la conversion de CH ₃ CHO dans N ₂	115
IV.4.3	Cinétique d'élimination de l'acétaldéhyde dans N ₂ /O ₂	122
IV.4.4	Cinétique des produits dans les mélanges oxygénés	124
IV.5	CONCLUSION	131
V	COUPLAGE PLASMAS FROIDS ET CATALYSE	133
V.1	LA FORMATION DE L'OZONE DANS LA DBD	135
V.1.1	Effet de l'énergie injectée dans le plasma	135
V.1.2	Effet thermique sur la concentration de l'ozone	136
V.1.3	Le pourcentage d'oxygène	137
V.1.4	La décomposition de l'ozone sur catalyseur	138
V.2	ADSORPTION DE L'ACÉTALDÉHYDE SUR LE CATALYSEUR	140
V.2.1	Mélange sans oxygène	141
V.2.2	Effet de l'oxygène dans le mélange	142
V.2.3	Effet de la température	143
V.2.4	Adsorption comparée sur le DOM et le DOD	144
V.3	ÉTUDE DE LA SYNERGIE PLASMA-CATALYSE	145
V.3.1	Conversion de l'acétaldéhyde après saturation du catalyseur	145
V.3.2	Les principaux produits	147
V.3.3	Conversion de l'acétaldéhyde sans adsorption préalable	151
V.3.4	Effet sur les produits	153
V.4	CONCLUSION	156
	CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	157
	ANNEXES	159
A	COV et pollution atmosphérique	161
A.1	Formation de l'ozone	161
A.2	Formation de composés oxygénés et nitrés	161
B	Règlementation sur les COV	163
B.1	Cadre réglementaire international	163

B.2	La réglementation Européenne et française	164
C	De la théorie de Townsend à celle des <i>streamers</i>	165
C.1	La théorie de Townsend	165
C.2	La théorie des <i>streamers</i>	168
C.2.1	Initiation du <i>streamer</i> par les avalanches électroniques	168
C.2.2	Propagation du <i>streamer</i>	168
C.2.3	Jonction à la cathode	169
D	Préparation et caractérisation des catalyseurs	171
D.1	Préparation du catalyseur Pd–MnO ₂ /Al ₂ O ₃	171
D.2	Caractérisation des catalyseurs	171
E	Réactions prises en compte dans la modélisation cinétique	173
	BIBLIOGRAPHIE	186

Table des figures

I.1	Facteurs d'émission naturelle des COV par les plantes (+) indique un facteur favorable, (-) un facteur défavorable et (\pm) un facteur favorable / défavorable selon les conditions [30].	6
I.2	Évolution des émissions de COVNM en France métropolitaine entre 1988 et 2012 (estimations) [38].	8
I.3	Influence du catalyseur sur l'évolution du système réactionnel	14
I.4	Les structures de catalyseurs les plus fréquemment rencontrées dans l'industrie ; a) structure en mousse, b) monolithe et c) billes.	15
I.5	Évolution de la température électronique (T_e) et de la température des espèces lourdes (T_g) en fonction de la pression du plasma [78] pour des décharges DC continues	18
I.6	Principe pour la génération d'un faisceau d'électrons [81]	19
I.7	système de production d'un plasma Micro-Onde [84]	20
I.8	Les différentes configurations du solénoïde RF : un champ magnétique se crée (a) sur l'axe du cylindre (plasma ICP) ; (b) perpendiculairement à l'axe du cylindre (plasma Helicon) [85]	21
I.9	Quelques configurations de réacteurs à effet couronne	22
I.10	Les différentes configurations des réacteurs DBD habituellement utilisés [95]	23
I.11	Photographie des microdécharges entre des électrodes planes (à gauche) et les figures de Lichtenberg qui apparaissent après un agrandissement de la photographie(à droite) [96]	26
I.12	Caractéristiques d'un filament DBD produit dans l'air [103]	26
I.13	Représentation schématique du principe et des principaux domaines d'application des décharges à barrière diélectrique [104]	26
I.14	Les excimères générés par DBD et un exemple d'utilisation des radiations UV émises par ces sources [103].	27
I.15	Représentation schématique du traitement double face d'un film polymère [95]	28
I.16	Les phases de l'évolution du GlidArc (arc transitoire) [137]	30
I.17	Évolution de la tension aux bornes de l'Arc en fonction de sa longueur [138]	30
I.18	Circuit électrique du GlidArc modélisant les alimentations de haute tension et de puissance [137]	32
I.19	Configurations des réacteurs GlidArc de première génération (GlidArc I)	34
I.20	Configurations des réacteurs GlidArc de seconde génération (GlidArc II) [148, 149]	35
I.21	Installations industrielle et semi-industrielle de dispositifs GlidArc pour la dépollution d'effluents gazeux [153]	38

I.22	Présentation des travaux d'élimination de l'acétaldéhyde par plasmas froids [222]. Les références correspondent à : [39] C Klett <i>et al.</i> [223]; [69] I Magne <i>et al.</i> [15]; [132] ces travaux; [133] A S Chiper <i>et al.</i> [134]; [134] J Chaicha- nawong <i>et al.</i> [224]; [135] N Sano <i>et al.</i> [13], [141] H M Lee <i>et al.</i> [12] et [134] T Sano <i>et al.</i> [225]	45
II.1	Le réacteur à décharge à barrière diélectrique.	49
II.2	Représentation schématique du circuit de gaz de la décharge DBD.	50
II.3	Les catalyseurs utilisés en post-décharge dans l'élimination de l'acétaldéhyde par DBD.	51
II.4	Schéma représentatif du réacteur GlidArc ; 1 : la Buse d'injection de gaz (air hu- mide) ; 2 : introduction de la cible (phénol aqueux) ; 3 : électrodes ; 4 : sortie de gaz ; 5 : double paroi ; 6 : prélèvement d'échantillon ; 7 : solution cible ; 8 : eau de refroidissement.	52
II.5	Circuit de l'air et aspect de l'arc formé entre les électrodes pour un débit d'air humide de 800 L.h^{-1}	53
II.6	Évolution temporelle des paramètres électriques enregistrés et évolution de l'éner- gie par impulsion en fonction du nombre d'impulsion pour un mélange N_2/O_2 à 1% O_2 , 20°C et 100 Hz	54
II.7	Évolution des énergies E_p et E_s en fonction de la fréquence d'impulsion lors du trai- tement de 500 ppm de CH_3CHO dans un mélange N_2/O_2 à 2% O_2 et à température ambiante.	55
II.8	structure de la molécule de BSTFA et du TMCS	58
II.9	Chromatogramme d'un échantillon traité par GlidArc, dérivatisé par BSTFA et ana- lysé par le GC/MS Perkin Elmer/Turbomass.	58
II.10	Affinité protonique de quelques composés.	60
II.11	Produits détectés par FTIR dans un mélange à 2% O_2 contenant 860 ppm de CH_3CHO traité à 55 Hz et à température ambiante.	62
II.12	Concentration de l'ozone dans un mélange N_2/O_2 avec 2% O_2 à température am- biente pour une fréquence de 20 Hz	64
II.13	Schéma de l'analyseur $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ (source : licor.com).	64
II.14	Schéma simplifié de la structure du modèle LODKiS.	69
III.1	Évolution temporelle du pH de la solution traitée ($e=4 \text{ mm}$ $Q=600 \text{ L.h}^{-1}$).	75
III.2	Influence de la concentration initiale C_0 du phénol sur la réduction de la DOC pour un traitement de 30 mn ($e=4 \text{ mm}$ $Q=600 \text{ L.h}^{-1}$).	77
III.3	Influence du débit d'air humide sur la DCO de la solution de phénol ($e=4 \text{ mm}$ et $C_0=1\ 000 \text{ mg.L}^{-1}$).	77
III.4	Influence de la distance inter-électrodes sur la DCO de la solution de phénol ($Q=800 \text{ L.h}^{-1}$ et $C_0=1\ 000 \text{ mg.L}^{-1}$).	78

III.5	Influence de la distance inter-électrodes sur la concentration des nitrates formés dans la solution ($Q=800 \text{ L.h}^{-1}$ et $C_0=1\ 000 \text{ mg.L}^{-1}$) [243].	79
III.6	Composés identifiés par analyse directe des échantillons extraits.	79
III.7	Spectre de masse du dérivé TMS de l'acide éthanedioïque réalisé par le spectromètre de masse Perkin Elmer Turbomass ; les ions issus de la perte de CO_2 et de CH_3 à partir de l'ion moléculaire sont respectivement $\text{M}-\text{CO}_2$ et $\text{M}-\text{CH}_3$	80
III.8	Structure des fragments du dérivé TMS de l'acide 2-hydroxyacétique.	81
III.9	Structure des dérivés TMS des deux acides butanedioïques.	82
III.10	Structure des fragments du dérivé TMS de l'acide butanedioïque.	83
III.11	Structure des fragments du dérivé TMS de l'acide 2-hydroxypropanoïque.	84
III.12	Processus chimiques en phase liquide et gazeuse lors du traitement d'une solution aqueuse par un GlidArc d'air humide[239].	85
III.13	Conductivité de la solution en présence et en l'absence du phénol[243].	85
III.14	Formes mésomères du phénol mettant en évidence les sites d'attaque électrophile.	86
III.15	Mécanisme de formation de l'hydroquinone.	86
III.16	Proposition de schéma réactionnel	87
IV.1	Concentration C de l'acétaldéhyde en sortie du réacteur DBD pour un traitement dans l'azote à température ambiante (20°C) et une concentration initiale $C_0 = 500$ ppm. Le trait représente la loi de décroissance exponentielle de l'équation (IV.1).	91
IV.2	Concentration de l'acétaldéhyde résiduel après le traitement de 500 ppm dans N_2 et l'énergie par impulsion (E_p) en fonction de la fréquence d'impulsion pour un temps de traitement entre 10 et 15 mn.	93
IV.3	Effet thermique de la décharge sur la concentration de CH_3CHO résiduel et profil temporel de cette concentration et de la température à la surface d'une électrode.	94
IV.4	Effets de la température du four sur la conversion de l'acétaldéhyde dans l'azote et sur l'énergie par impulsion.	95
IV.5	Les principaux produits issus du traitement de 500 ppm d'acétaldéhyde dans l'azote pur à 20°C et 300°C ; les concentrations sont mesurées après la stabilisation thermique.	97
IV.6	Evolution temporel de la concentration de HCN lors du traitement de 500 ppm de CH_3CHO à 20°C dans l'azote 40 Hz (138 J.L^{-1}), 175 Hz (625 J.L^{-1}) et 200 Hz (703 J.L^{-1}) [231].	98
IV.7	Exemple de chromatogramme d'une analyse GC/MS réalisée lors du traitement de 500 ppm de CH_3CHO à 20°C dans l'azote pour 200 Hz (703 J.L^{-1}) [251].	99
IV.8	Bilan Hydrogène et Carbone de la conversion de l'acétaldéhyde dans l'azote à 20°C et 300°C	99
IV.9	Effet de l'oxygène sur la concentration d'acétaldéhyde résiduel pour des traitements à température ambiante.	100

IV.10 Effet thermique sur la conversion de 500 ppm de CH ₃ CHO dans un mélange à 1% O ₂	101
IV.11 Effet de la température et du pourcentage d'oxygène sur l'énergie caractéristique.	102
IV.12 Effet thermique de la décharge sur l'ozone produit dans un mélange oxygéné contenant 2% O ₂ à 20°C.	103
IV.13 Les produits du traitement de 860 ppm d'acétaldéhyde dans un mélange oxygéné à 2% O ₂ à température ambiante de 20°C (électrode de 5 mm).	103
IV.14 Effet de l'oxygène sur les produits de la dégradation de 500 ppm d'acétaldéhyde à 20°C.	104
IV.15 Influence de la température du gaz sur le formaldéhyde, le méthanol, le monoxyde et le dioxyde de carbone, le méthane et l'hydrogène lors de la conversion de 860 ppm d'acétaldéhyde dans un mélange à 2% d'oxygène.	106
IV.16 Influence de la température du gaz sur les acides formique et acétique, le cyanure d'hydrogène et les nitrates lors de la conversion de 860 ppm d'acétaldéhyde dans un mélange à 2% d'oxygène.	107
IV.17 Effet thermique de la décharge sur le PAN à 20°C et 75°C avec l'électrode de 5 mm (860 ppm de CH ₃ CHO dans un mélange à 2% O ₂ pour 150 Hz/450 J.L ⁻¹ et 94 Hz/260 J.L ⁻¹) et effet thermique sur le formaldéhyde à 20°C avec l'électrode de 2 mm (500 ppm de CH ₃ CHO dans un mélange à 2% O ₂ pour 50 Hz/158 J.L ⁻¹ , 75 Hz/240 J.L ⁻¹ et 100 Hz/300 J.L ⁻¹).	108
IV.18 Bilan carbone déterminé pour un traitement de 860 ppm d'acétaldéhyde dans N ₂ /O ₂ (2% O ₂) à 20°C.	109
IV.19 Facteurs de performance de la DBD pour la conversion de 500 ppm d'acétaldéhyde à 20°C et 300°C. Les motifs creux représentent les valeurs obtenues à température ambiante et les motifs pleins sont des points obtenus à 300°C.	110
IV.20 Exemple de comparaison modèle-expérience pour la conversion de l'acétaldéhyde dans N ₂ à 20°C ; $E/N = 150$ Td et $N_e\Delta t = 2,1.10^3$ cm ⁻³ .s ; les traits représentent les résultats du modèle.	112
IV.21 Exemple de comparaison modèle-expérience pour la conversion de l'acétaldéhyde dans N ₂ à 20°C ; $E/N = 200$ Td et $N_e\Delta t = 1,1.10^3$ cm ⁻³ .s ; les traits représentent les résultats du modèle.	112
IV.22 Exemple de comparaison modèle-expérience pour la conversion de l'acétaldéhyde dans N ₂ à 20°C ; $E/N = 250$ Td et $N_e\Delta t = 7,0.10^2$ cm ⁻³ .s ; les traits représentent les résultats du modèle.	113
IV.23 Comparaison modèle-expérience à 300°C pour $E/N = 250$ Td et $N_e\Delta t = 1,9.10^3$ cm ⁻³	114
IV.24 La Contributions des différentes espèces à la conversion de 500 ppm d'acétaldéhyde dans l'azote à 20° pour 30 Hz (107 J.L ⁻¹).	115
IV.25 Sélectivité du méthane et contribution à 20°C des espèces à la formation du méthane pour un traitement de 500 ppm d'acétaldéhyde dans l'azote.	117

IV.26 Sélectivité du monoxyde de carbone CO pour un traitement de 500 ppm d'acétaldéhyde dans l'azote à 20°C et 300°C.	118
IV.27 Contribution des processus et des espèces promotrices de la formation du CO lors du traitement de 500 ppm d'acétaldéhyde dans l'azote à 20°C ($E_s = 107 \text{ J.L}^{-1}$).	118
IV.28 Sélectivité de l'hydrogène à 20°C et 300°C et contribution des processus pour un traitement de 500 ppm d'acétaldéhyde dans l'azote.	119
IV.29 Sélectivité du cyanure d'hydrogène à 20°C et 300°C et contribution des processus pour un traitement de 500 ppm d'acétaldéhyde dans l'azote.	120
IV.30 Le paramètre $N_e \cdot \Delta t$ et l'énergie par impulsion correspondante pour différents pourcentages d'oxygène à 20°C	123
IV.31 Comparaison entre les mesures expérimentales et les résultats du modèle pour le traitement de 500 ppm d'acétaldéhyde dans un mélange à 1% d'oxygène effectué à 20°C	123
IV.32 Contribution des deux processus dominants à la conversion de 'acétaldéhyde à 20°C.	125
IV.33 La sélectivité du CO ₂ et les contributions des espèces à sa formation	126
IV.34 La sélectivité du CO et les contributions des espèces à sa formation	127
IV.35 La sélectivité du formaldéhyde CH ₂ O pour le traitement de 500 ppm d'acétaldéhyde dans un mélange à 1%, 2% et 3% d'oxygène effectué à 20°C.	129
IV.36 La sélectivité de l'hydrogène H ₂ pour le traitement de 500 ppm d'acétaldéhyde dans un mélange à 1%, 2% et 3% d'oxygène effectué à 20°C.	130
V.1 Concentration de l'ozone produit dans un mélange N ₂ /O ₂ (1% O ₂) à 20°C.	135
V.2 Évolution temporelle de la concentration de l'ozone produit dans un mélange N ₂ /O ₂ (2% O ₂) à 20°C pour différentes valeurs de l'énergie	136
V.3 Evolution de la concentration d'ozone en fonction de la température pour un mélange N ₂ /O ₂ à 2% O ₂	137
V.4 Concentration d'ozone pour différents pourcentages d'oxygène à 20°C.	138
V.5 La concentration de l'ozone en présence de l'acétaldéhyde à 20°C pour une énergie de 250 J.L ⁻¹	138
V.6 Décomposition de l'ozone sur le DiOxyde de manganèse Massique (DOM) pour des mélanges à 2% et 3% d'oxygène.	139
V.7 Un exemple de comparaison des effets des deux catalyseurs sur la décomposition de l'ozone formé dans un mélange à 2% d'oxygène.	141
V.8 Adsorption de l'acétaldéhyde à 100°C sur le DOM pour un mélange exempt d'oxygène.	141
V.9 Effet de l'oxygène sur les concentrations de l'acétaldéhyde non-adsorbé sur DOM et du dioxyde de carbone formé à 100°C.	143
V.10 Influence de la température sur l'adsorption de l'acétaldéhyde sur le DOM pour un mélange à 2% d'oxygène.	143

V.11 Comparaison des deux catalyseurs pour une adsorption de 500 ppm d'acétaldéhyde à 40°C et 100°C.	144
V.12 Conversion de 500 ppm d'acétaldéhyde par plasma couplé aux catalyseurs et le coût énergétique de conversion estimé par la valeur de β pour le traitement des mélanges contenant 2% et 3% d'oxygène à 40°C (SCa = sans catalyseur).	146
V.13 Conversion de 500 ppm d'acétaldéhyde par plasma couplé aux catalyseurs et le coût énergétique de conversion estimé par la valeur de β pour le traitement des mélanges contenant 2% et 10% d'oxygène à 100°C.	146
V.14 Sélectivité du dioxyde de carbone en fonction de l'énergie spécifique et comparaison des deux catalyseurs à 40°C.	147
V.15 Évolution de la sélectivité du dioxyde de carbone en fonction de l'énergie spécifique à 100°C.	148
V.16 Sélectivité du monoxyde de carbone en fonction de l'énergie spécifique et comparaison des deux catalyseurs à 40°C.	148
V.17 Évolution de la sélectivité du monoxyde de carbone à 100°C en fonction de l'énergie spécifique.	149
V.18 Sélectivité du formaldéhyde en fonction de l'énergie spécifique à 40°C et 100°C.	150
V.19 Mesures du méthanol en fonction de l'énergie spécifique à 40°C et 100°C.	150
V.20 Concentration de l'acétaldéhyde résiduel et son evolution temporelle pendant le traitement plasma-catalytique sur le DOD2, à 40°C, des mélanges à 2 et 3% d'oxygène.	152
V.21 Évolution temporelle de la concentration de l'acétaldéhyde en sortie de réacteur après un traitement plasma-catalytique du mélange à 2% doxygène (SCa = Sans Catalyseur).	153
V.22 Évolution de l'énergie caractéristique à 40°C et 100°C en fonction du pourcentage d'oxygène.	153
V.23 Évolution du taux de conversion de l'acétaldéhyde et de la sélectivité de CO et de CO ₂ en fontion de l'énergie E_s à 40°C et 100°C.	154
V.24 Évolution de la sélectivité du formaldéhyde et de l'hydrogène en fontion de l'énergie E_s à 40°C pour les mélanges à 2 et 3% O ₂ et 100°C pour ceux à 2 et 10% O ₂	154
V.25 méthanol mesuré dans différents mélanges traités à 40°C et 100°C.	155
A.1 Modifications du cycle de Chapman dans la troposphère.	162
A.2 Schéma montrant la transformation des COV.	162
C.1 Initiation et progression de l'avalanche électronique	166
C.2 Les différentes phases du développement d'un <i>streamer</i> cathodique montrant l'évolution de l'avalanche électronique, la transition de l'avalanche au <i>streamer</i> et la propagation du <i>streamer</i> [97]	169

Liste des tableaux

I.1	Les COV de l'air interieur regroupés en familles de composés et leurs principales sources [38, 40]	9
I.2	Procédés d'oxydation avancés (hors plasma) rencontrés dans l'industrie	16
I.3	Constantes cinétiques de la réaction du radical hydroxyle avec quelques composés organiques, dont des COV, en milieux aqueux.	16
I.4	Quelques molécules dégradées par GlidArc	37
I.5	Propriétés de l'acétaldéhyde et du phénol	40
II.1	Les caractéristiques du réacteur GlidArc.	52
II.2	Caractéristiques des chromatographes utilisés et de leurs colonnes.	56
II.3	Méthodes développées en micro-GC et GC/MS	57
II.4	Regroupement des états de N ₂ et de O ₂ . Les états vibrationnels(*) ne sont pas regroupés en états effectifs, ils sont pris en compte tels qu'ils sont dans le calcul de la F.D.E.E.	67
III.1	Les principaux pics des spectres des dérivés TMS de l'acide maléique et de l'acide fumarique.	81
III.2	Les sous-produits du phénol identifiés par GC/MS	84
IV.1	Les produits du traitement de 500 ppm d'acétaldéhyde par plasma DBD dans l'azote à 20°C.	96
IV.2	Énergies caractéristiques pour une concentration initiale de 500 ppm d'acétaldéhyde à 20°C.	100
IV.3	Accord modèle-expérience concernant les produits ; (x) non accord, (✓) accord	113
IV.4	Les réactions de conversion de l'acétaldéhyde dans l'azote.	114
IV.5	Réactions de formation et de perte du méthane lors de la conversion de 500 ppm d'acétaldéhyde dans l'azote.	116
IV.6	Les principales réactions de formation du monoxyde de carbone lors de la conversion de 500 ppm d'acétaldéhyde dans l'azote.	118
IV.7	Les principales réactions de formation de l'hydrogène lors de la conversion de 500 ppm d'acétaldéhyde dans l'azote.	119
IV.8	Les principales réactions de formation et de perte du cyanure d'hydrogène lors de la conversion de 500 ppm d'acétaldéhyde dans l'azote.	121
IV.9	Les principales réactions de formation et de perte de l'éthane lors de la conversion de 500 ppm d'acétaldéhyde dans l'azote.	121
IV.10	Réactions de formation du dioxyde de carbone lors de la conversion de l'acétaldéhyde dans l'azote.	122

IV.11 Les réactions de l'acétaldéhyde dans les mélanges oxygénés et leurs parts de contribution estimées pour $E_s = 67 \text{ J.L}^{-1}$	124
IV.12 Les réactions de formation du CO_2 dans les mélanges oxygénés et leurs parts de contribution estimées pour $E_s = 67 \text{ J.L}^{-1}$	127
IV.13 Les réactions de formation du CO dans les mélanges oxygénés et leurs parts de contribution estimées pour $E_s = 67 \text{ J.L}^{-1}$	128
IV.14 Les principales réactions de formation et de perte du formaldéhyde dans les mélanges oxygénés et leurs contributions.	128
IV.15 Les principales réactions de formation et de perte du méthanol dans les mélanges oxygénés.	129
IV.16 Les principales réactions de formation d'hydrogène dans les mélanges oxygénés.	130
D.1 Surfaces spécifiques des catalyseurs	172
D.2 Composition des catalyseur après les deux étapes de préparation	172
E.1 Les réactions chimiques dans N_2/O_2 à température ambiante (20°C)	173

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les activités humaines surtout dans les grandes agglomérations ont mis en évidence les nuisances de la pollution sur la santé et sur l'environnement. Cette pollution est liée à l'émission dans l'atmosphère, de composés chimiques polluants parmi lesquels les Composés Organiques Volatils (COV) occupent une grande place. Plusieurs sources d'émissions naturelles ou anthropiques ont été identifiées pour ces derniers. Les sources naturelles de COV sont constituées par les émissions des végétaux essentiellement. Les sources anthropiques sont nombreuses. Elles sont mobiles ou fixes et comprennent notamment les émissions des transports, de l'industrie et de l'agriculture qui rejettent dans l'environnement d'énormes quantités de COV de nature très variée. En outre, dans l'air intérieur, les concentrations des COV peuvent être élevées du fait que ces espaces confinés accumulent les émissions provenant de plusieurs sources comme les matériaux de construction, les solvants et produits de nettoyage...

L'acétaldéhyde et le phénol sont des COV assez particuliers. Le premier est un polluant de l'air. Il est émis dans l'atmosphère par les transports, l'industrie, les matériaux de construction. Plusieurs études ont montré que l'utilisation de biocarburants augmente les rejets d'acétaldéhyde [1, 2]. Dans l'air intérieur, il est émis par les matériaux de construction principalement.

Le phénol est un polluant de l'eau d'origine industrielle qui contamine souvent des sources d'eau douce [3] les rendant impropres à la consommation.

L'impact négatif des COV sur la santé et l'environnement a motivé l'élaboration d'une réglementation de plus en plus contraignante pour lutter contre leurs rejets. La réduction de ces rejets passe par le développement de techniques innovante avec une bonne efficacité énergétique. Les techniques de traitement conventionnel comprennent la pyrolyse, l'oxydation catalytique, l'adsorption... Plusieurs études ont montré que les techniques de traitement par plasmas froids peuvent être une alternative [4, 5, 6] face à ces techniques conventionnelles qui sont très souvent énergivores et peu efficaces pour des effluents faiblement chargés [7]. En particulier, ces plasmas ont une meilleure efficacité, sont peu onéreux et leur mise en œuvre est aisée. Les études fondamentales permettant de comprendre les processus physico-chimiques qui se déroulent au sein de ces plasmas lors du traitement des molécules polluantes, restent cependant un domaine encore difficile à comprendre du fait de la complexité des plasmas froids (hors équilibre thermodynamique). Pour améliorer les performances des procédés de dépollution par plasmas, il est indispensable d'approfondir les connaissances sur les processus qui ont lieu dans ces plasmas.

Le traitement du phénol et de ses dérivés en phase aqueuse par plasmas froids suscite un intérêt grandissant des chercheurs depuis quelques d'années [8]. La plupart des études utilisent une décharge dans la solution [9, 10] mais rarement au dessus de la solution [11]. Quant à l'acétaldéhyde, peu d'études sur son élimination par plasmas froids ont été effectuées en régime filamentaire par-

ticulièrement par Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) [12] ou par décharge couronne [13, 14] et plasma homogène [15, 16]. Malgré l'efficacité des traitement d'effluents par plasma, il se forme des sous-produits indésirables dont l'élimination nécessite souvent le couplage avec la catalyse.

Le présent travail a pour objectif d'étudier : (i) la dégradation du phénol en milieu aqueux par un plasma d'arc glissant (GlidArc). Le plasma GlidArc est produit, au-dessus de la solution aqueuse à traiter, entre deux électrodes divergentes en forme de lame de couteau ; (ii) la conversion de l'acétaldéhyde par un plasma filamentaire généré par une Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) cylindrique.

Ce travail est organisé en trois parties. Dans une première partie, nous ferons une étude paramétrique de la dégradation du phénol pour déterminer les conditions optimales permettant un traitement efficace. Cette étude nous permettra ensuite d'avancer dans la compréhension du processus de dégradation du phénol par GlidArc.

La seconde partie sera consacrée à l'étude de la dégradation de l'acétaldéhyde par DBD. Nous ferons également une étude paramétrique pour comprendre l'influence de certains facteurs comme la température ou l'énergie du plasma sur l'efficacité du procédé. À travers une étude cinétique, nous nous intéresserons particulièrement aux processus physico-chimiques qui sont à la base de cette dégradation.

Dans la dernière partie, nous nous focaliserons sur l'étude de l'effet du couplage d'un catalyseur au plasma DBD sur la dégradation de l'acétaldéhyde. Le but que nous nous fixons dans cette étude est de détruire l'acétaldéhyde résiduel et ses sous-produits de dégradation par le plasma DBD.

CONTEXTE ET ENJEUX DE L'ÉTUDE

Sommaire

I.1	LES COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS	4
I.1.1	Les sources naturelles de COV	5
I.1.2	Les sources anthropiques de COV	5
I.1.3	Air extérieur / Air intérieur	7
I.1.4	Impacts des COV	9
I.1.4.1	Impacts des COV sur l'environnement	9
I.1.4.2	Impacts des COV sur la santé humaine	10
I.1.5	Méthodes d'élimination des COV	10
I.1.5.1	Méthodes récupératives ou non destructives	11
I.1.5.2	Méthodes destructives	12
I.2	ÉLIMINATION DES COV PAR PLASMAS FROIDS	17
I.2.1	L'état Plasma	17
I.2.1.1	Les plasmas thermiques	17
I.2.1.2	Les plasmas hors équilibre thermodynamique	18
I.2.2	Les plasmas froids appliqués à la dépollution	19
I.2.2.1	Plasma produit par faisceau d'électrons	19
I.2.2.2	Plasmas radio-fréquences et micro-ondes	20
I.2.2.3	Les décharges couronne	21
I.2.2.4	Les décharges à barrière diélectrique et à arc glissant	21
I.3	LE PLASMA DE DÉCHARGE À BARRIÈRE DIÉLECTRIQUE	22
I.3.1	Historique	22
I.3.2	Les Décharges à Barrière Diélectrique à pression atmosphérique	24
I.3.3	Applications des Décharges à Barrière Diélectrique	25
I.3.3.1	La production de l'ozone	25
I.3.3.2	La formation d'excimères	25
I.3.3.3	Les applications environnementales	27
I.3.3.4	Autres applications	28
I.4	LES DÉCHARGES GLIDARC	28
I.4.1	Le plasma GlidArc	29
I.4.1.1	Le régime thermique	29
I.4.1.2	Le régime non-thermique	31

I.4.1.3	Le régime transitoire	31
I.4.2	Quelques applications	33
I.4.2.1	Les différentes configurations des réacteurs GlidArc	33
I.4.2.2	Application des plasmas GlidArc	35
I.5	L'ACÉTALDÉHYDE ET LE PHÉNOL	38
I.5.1	Propriétés	38
I.5.2	Rejets dans les effluents liquides et gazeux	41
I.5.2.1	Rejets classiques	41
I.5.2.2	Biocarburants et les émissions d'acétaldéhyde	42
I.5.3	Traitement de l'acétaldéhyde et du phénol	42
I.5.3.1	Traitement du phénol	42
I.5.3.2	Traitement de l'acétaldéhyde	43
I.6	CONCLUSION ET OBJECTIFS DE LA THÈSE	45

Les Composés Organiques Volatils ou COV sont des polluants d'origine naturelle et anthropique. À l'échelle globale, les COV d'origine naturelle (émis par les végétaux ou lors de processus naturels) sont plus importants. Les émissions d'origine anthropique sont liées aux activités humaines. Elles concernent des sources mobiles (transport notamment) et des sources fixes comme l'industrie ; elles sont plus importantes au niveau local. Les COV constituent un problème de santé publique surtout dans les zones urbaines, péri-urbaines et les zones fortement industrialisées où les sources anthropiques sont les plus importantes. Dans ce chapitre, nous rappelons quelques généralités sur les COV et sur les différentes méthodes utilisées pour contrôler leurs émissions. Nous nous focalisons ensuite sur les plasmas froids utilisés pour oxyder ces polluants. Un intérêt particulier est accordé au plasma de décharge à barrière diélectrique (DBD) et à celui de la décharge à arc rampant ou GlidArc utilisés dans le cadre de ces travaux, ce qui nous permettra de préciser les objectifs de cette thèse.

I.1 LES COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS

Un COV est d'abord un composé organique et à ce titre il renferme l'élément carbone. Les autres éléments sont l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le silicium, le phosphore, le soufre, les halogènes etc. . . . Les oxydes de carbones, les carbonates et bicarbonates considérés comme non organiques, sont exclus de ce grand groupe de composés. À ce critère chimique, il faut adjoindre un critère physique lié à la volatilité du composé (température d'ébullition ou pression de vapeur saturante).

Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), un COV est tout composé organique dont le point d'ébullition, mesuré à la pression standard de 101,3 kPa, est inférieur ou égal à 260°C [17].

Par contre, dans la directive 1999/13/CE du 11 mars 1999 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités

et installations, la définition des COV est basée sur la pression de vapeur. Est considéré comme COV, tout composé organique dont la pression de vapeur est supérieure à 0,01 kPa à 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières [18]. Par ailleurs, le méthane (CH_4) est généralement exclu des COV en raison de sa forte production naturelle et de sa faible participation à la photochimie atmosphérique. On parle alors de COV non méthanique (COVNM).

Certaines définitions ne tiennent compte que de la réactivité de ces composés organiques. En effet, selon la directive 2002/3/CE du 12 février 2002 relative à l'ozone dans l'air ambiant, les COV sont des composés organiques de sources anthropiques ou biogènes capables de produire des oxydants photochimiques par réaction avec les oxydes d'azote sous l'effet du rayonnement solaire [19].

Cette multitude de définitions rend souvent l'inventaire très difficile. Des inventaires faits selon des définitions différentes peuvent donner des résultats très différents. En dépit de cette variété, nous pouvons retenir que les COV sont des composés organiques volatils dans les conditions habituelles.

Ces composés se retrouvent dans l'environnement et participent activement à la pollution à travers des mécanismes de réactions parfois complexes. Leur émission est le résultat d'intenses activités humaines, animales ou végétales.

I.1.1 Les sources naturelles de COV

Tous les végétaux sont des émetteurs de COV qu'ils synthétisent pour diverses utilisations. Des feuilles [20, 21, 22] aux racines, chaque partie d'une plante rejette dans le milieu ambiant, des composés organiques dont la nature et les quantités peuvent lui être spécifiques [23]. Les COV sont ainsi rejetés dans l'atmosphère à des fins de communication, de défense et de protection [24, 25, 26, 27, 28]. Leur émission est liée à des facteurs biologiques (la génétique, l'étape d'évolution [29] ...), au stress (attaques physique ou chimique, blessures) et aux facteurs temporels (la lumière, la température, l'humidité et les vents). Le diagramme de la figure I.1 ci-dessous résume l'ensemble de ces facteurs qui influencent la synthèse et l'émission des COV chez les végétaux. Il existe également d'autres sources naturelles telles que les végétaux en décomposition, certaines activités microbiennes [31], les feux de forêt [32] et les éruptions volcaniques [33].

À l'échelle globale, environ 90% des émissions de COV proviennent de ces sources naturelles [34, 35, 36]. Cependant, dans un environnement à forte activité humaine (centres urbains et zones industrielles), les sources anthropiques sont plus importantes même si celles-ci ne contribuent que pour 10% des émissions au niveau global.

I.1.2 Les sources anthropiques de COV

Les activités humaines produisent un grand nombre de déchets (solides, liquides ou gazeux) qui sont source de COV. L'émission de COV d'origine anthropique est liée à trois facteurs : les pro-

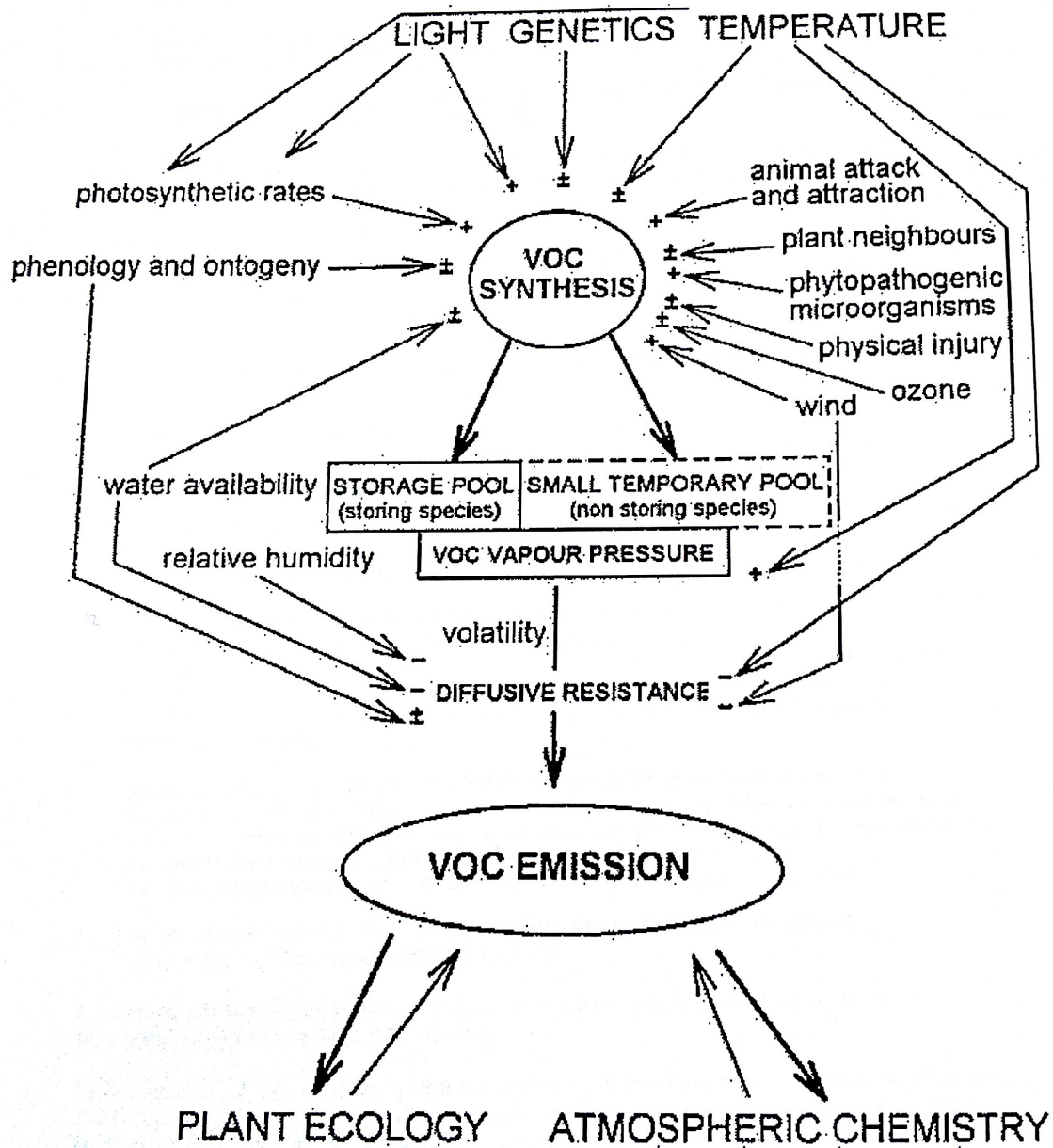


Figure I.1: Facteurs d'émission naturelle des COV par les plantes (+) indique un facteur favorable, (-) un facteur défavorable et (\pm) un facteur favorable / défavorable selon les conditions [30].

cessus de combustion, l'utilisation et la production de matières contenant des COV et les réactions biochimiques [37].

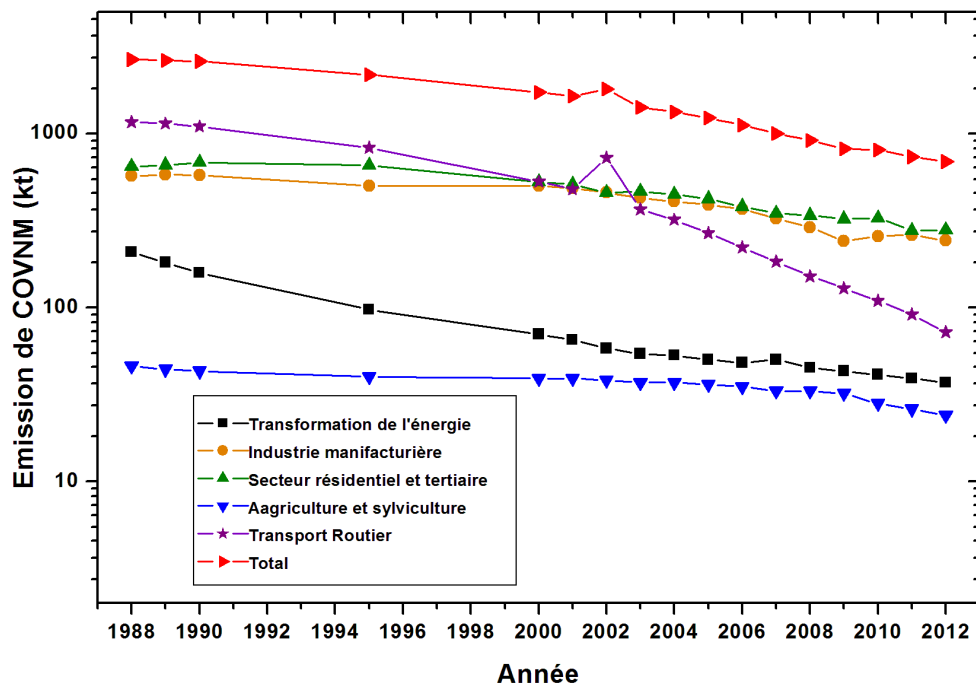
- Les processus de combustion sont de grands émetteurs de COV par suite d'une combustion incomplète. Sont concernées les sources utilisant la combustion comme dans les moteurs thermiques (dans les transport, l'industrie l'agriculture, la production d'énergie...), dans l'utilisation de la biomasse, dans le traitement des déchets, dans la cuisine et le chauffage, la cigarette etc...
- L'utilisation et la production de matières induisent par évaporation ou par suite de réactions, d'importants rejets de COV. On peut citer dans cette catégorie de sources l'industrie (chimique, pétrochimique, pharmaceutique, du bois, alimentaire...), la construction, l'utilisation de solvants et des produits d'entretien domestique ou industriel, transport, commercialisation et stockage des produits pétroliers, l'utilisation des produits cosmétiques...
- Les réactions biochimiques qui ont lieu lors des fermentations ou induites par la moisissure par exemple sont une source non négligeable [31] surtout pour l'air intérieur.

Le Centre Interprofessionnel Technique d'Études de la Pollution Atmosphérique (CITEPA) estime les émissions de COVNM de la France en 2012 à 689 kt soit une baisse de 74.11% par rapport aux émissions de 1988 [38] comme le montre la figure I.2(a). Les secteurs résidentiel et tertiaire ensemble, sont les plus grands contributeurs avec 38%, les autres secteurs émetteurs sont l'industrie manufacturière (36%), les transports (17%), la transformation de l'énergie (5%), l'agriculture et la sylviculture (4%). Ces résultats montrent que les COV sont plus importants dans l'air intérieur que dans l'air extérieur. Ils s'expliquent par le fait que l'air intérieur est un espace confiné. Comme l'air n'est pas renouvelé assez fréquemment, les émissions même faibles s'accumulent et peuvent s'avérer dangereuses pour la santé. Dans l'air extérieur, au fur et à mesure que les émissions s'éloignent des sources, elles diffusent dans l'air et leur concentration baisse. Ainsi à l'échelle globale, les concentrations des COV dans l'air extérieur restent inférieures à celles de l'air intérieur malgré les grandes quantités émises.

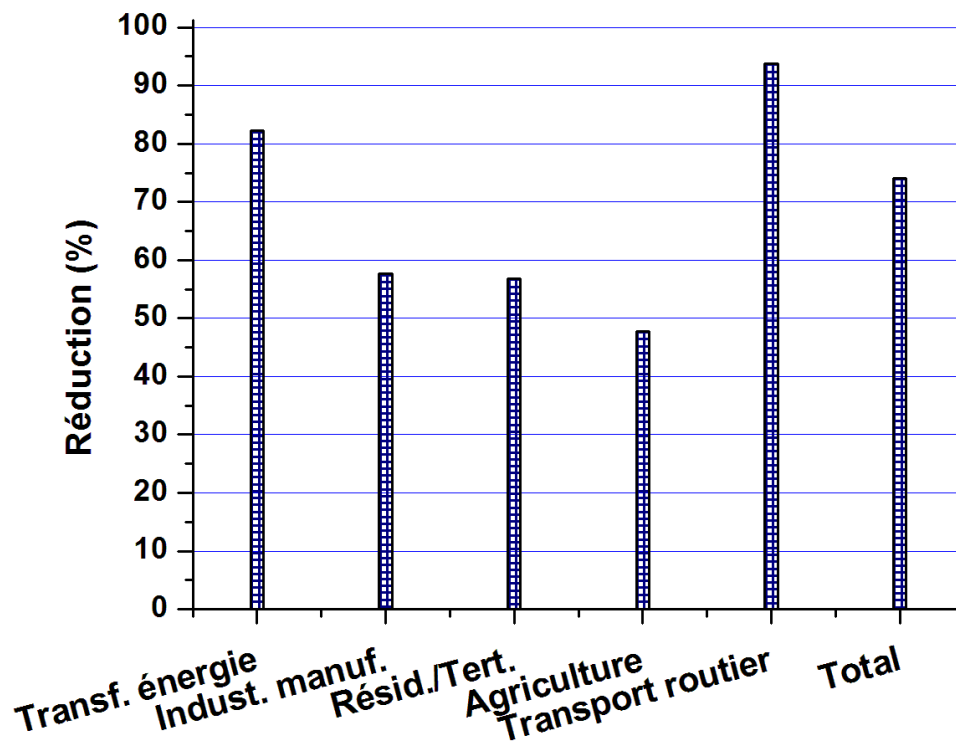
Entre 1988 et 2012, le transport routier est passé de la première place à la troisième après les secteurs résidentiel/tertiaire et industriel suite à une réduction de 93,8%. Dans le même temps, les émissions dues aux processus de transformation de l'énergie sont réduites de 82.21% mais restent toujours faibles devant les émissions des véhicules (figure I.2(b)). Pendant ces dix dernières années, les secteurs résidentiel et tertiaire sont les premiers émetteurs de COV en France. Malgré la baisse des émissions observée, les COV demeurent un problème de santé publique et environnemental.

I.1.3 Air extérieur / Air intérieur

L'air intérieur est tout espace clos excepté les espaces industriels (habitations, bureaux, écoles, transports, centres commerciaux, ...). En moyenne, nous y passons plus de 80% de notre temps et l'air y est souvent plus pollué que l'air extérieur. Les COV sont les polluants les plus importants dans ces espaces confinés. En effets, de nombreuses sources émettrices y sont répertoriées. De la cuisine aux appareils électroménagers en passant par les matériaux de construction, les parfums



(a) Évolution des émissions par secteur d'activité



(b) Baisses des émissions par secteur d'activité

Figure I.2: Évolution des émissions de COVNM en France métropolitaine entre 1988 et 2012 (estimations) [38].

et les produits d'entretien, ces sources émettent une large gamme de COV à des concentrations quelques fois très faibles mais qui s'accroissent rapidement surtout lorsque la ventilation est défaillante (Tableau I.1). L'air extérieur est un contributeur non négligeable [39, 40, 41].

Tableau I.1: Les COV de l'air intérieur regroupés en familles de composés et leurs principales sources [38, 40]

Famille de COV	Exemples	Sources
Hydrocarbures aliphatiques et cycliques	Decane, Cyclohexane	1, 2,4, 5, 7, 9 à 11
Hydrocarbures aromatiques	Benzène, Toluène	1 à 7, 9, 11, 12
Aldéhydes	Formaldéhyde, Acétaldéhyde	1 à 12
Cétones	Acétone, 2-butanone	1 à 4, 6 à 12
Alcools	Éthanol, Phénol	1 à 9, 11
Éthers	Méthyl-Tert-ButylÉther	9
Esters	Acétate d'éthyle	1, 2, 4, 7 à 9
Hydrocarbures Halogénés	Perchloréthylène, PCB	1, 2, 7, 11
Acides organiques	Acides Formique et Acétique	2, 3, 7 à 9, 11
Siloxanes	Hexamethyldisiloxane	11
Terpènes	a -Pinène, d -limonène	1 à 4, 7 à 10
Autres COV	Nicotine, Pentachlorophénol	1, 2, 4, 7, 11

1 : les bâtiments permanents, 2 : bâtiments neufs et rénovés, 3 : école, 4 : intérieur de nouvelles voitures, 5 : tapis, 6 : revêtements de sol, 7 : panneau et meubles en bois, 8 : bois massifs, 9 : peintures, 10 : produits de nettoyage, 11 : chauffage à gaz et fours électriques, 12 : matériel de bureau.

I.1.4 Impacts des COV

I.1.4.1 Impacts des COV sur l'environnement

Les COV participent à un équilibre naturel qui s'établit entre leur formation et leur élimination. La rupture de cet équilibre peut poser d'énormes problèmes environnementaux comme la pollution photochimique, l'acidification et l'eutrophisation.

L'acidification est due à la présence dans l'atmosphère des acides Organiques ou inorganiques. Ils acidifient les eaux de pluie qui dévastent certaines forêts, contaminent les sols et les rendent impropres à certaines cultures. Des eaux qui s'acidifient modifient leur écosystème qui devient hostile à des espèces.

L'eutrophisation est la conséquence d'un apport excessif de nutriments comme le phosphore et l'azote. Cela s'observe surtout dans des eaux qui ne sont pas régulièrement renouvelées. L'excès de nutriments provoque un développement excessif de planctons et plantes aquatiques qui, non seulement cachent la lumière du soleil nécessaire à la photosynthèse mais appauvrissent le milieu en oxygène lorsqu'ils se décomposent.

Certains COV comme les peroxyacyl nitrates, dont le plus fréquemment rencontré est le Peroxy-Acétyle Nitrate (PAN), agissent directement sur la flore. Les blessures, le bronzage de la face inférieure de feuille voire leur chute sont quelques conséquences d'une exposition de plantes au PAN [42].

Indirectement, les COV à travers l'ozone accumulé provoquent des troubles de croissance chez certaines plantes. Par ailleurs, l'ozone est un gaz à effet de serre. Il participe donc au réchauffement climatique. Sa participation est estimée à 18% de l'effet de serre global [7, 43].

I.1.4.2 Impacts des COV sur la santé humaine

Les connaissances des effets des COV sur notre santé évoluent continuellement avec la technologie. Les COV affectent directement ou indirectement la santé humaine par voie cutanée, par inhalation ou par ingestion.

Ils sont impliqués par exemple dans les manifestations du "syndrome des bâtiments malsains" [44].

Leur participation active à la pollution photochimique (voir Annexe A) est source d'accumulation d'ozone troposphérique qui irrite les voies respiratoires [45, 7]. Le brouillard qui apparaît souvent pendant ces épisodes de pollution contient des particules fines qui sont en liens avec l'augmentation de la prévalence des maladies respiratoires (aigües ou chroniques) [46]. R D Brook *et al.* [47] ont montré que ces particules contribuent à la morbidité et à la mortalité liées aux maladies cardiovasculaires.

Les effets directs de COV sur la santé humaine sont encore mal connus faute de données sur le long terme. Néanmoins, des études ont permis d'établir la responsabilité du benzène dans le développement de la leucémie ; d'autres ont montré le caractère cancérigène du 1,3-butadiène et certains produits utilisés pour la fabrication de polymère de l'acrylonitrile et du chlorure de vinyle. De façon générale, on associe un nombre important de COV aux affections de voies respiratoires et aux irritations cutanées, nasales et oculaires [7, 43, 48].

Concernant les autres effets, une classification des produits chimiques est faite au niveau européen et international. On y regroupe les composés suivant leur propriétés physicochimiques (inflammables, explosifs...), nocives, corrosives, irritantes (pour la peau et les muqueuses), sensibilisantes, toxiques, cancérigènes, mutagènes, tératogènes, myélogènes [45, 49].

Pour pallier aux effets néfastes des COV, des textes ont été adoptés au niveaux national et international. L'annexe B fait une revue de ces textes qui permettent de prévenir les émissions et encourage la recherche de technologie d'élimination des COV.

I.1.5 Méthodes d'élimination des COV

Les solutions qui permettent d'éliminer les COV de l'environnement sont de deux types : La modification des équipements (fixes ou mobiles) afin de réduire leurs émissions et le traitement des milieux contaminés. Cette solution est la plus utilisée car la première pose d'énormes difficultés techniques. Une troisième solution consiste à combiner les deux premières, c'est-à-dire qu'on adjoint à l'émetteur un dispositif de traitement des effluents qui élimine les COV des rejets. L'industrie automobile (par exemple) qui est soumise à des réglementations de plus en plus sévères, utilise cette combinaison pour satisfaire aux normes de plus en plus sévères, qui lui sont imposées. En effet, elle est contrainte de fabriquer des moteurs de moins en moins pollués qui sont aussi équipés de dispositifs généralement catalytiques pour traiter les gaz d'échappement [50].

Plusieurs techniques de traitement des COV existent ou sont à l'étude. Elles sont soit destructives (les COV sont transformés en d'autres composés) soit récupératives (transfert dans un autre

milieu).

I.1.5.1 Méthodes récupératives ou non destructives

Elles consistent à concentrer les COV dans une phase en vue de les détruire ou de les valoriser. Les techniques habituelles consistent à condenser les polluants ou à les transférer dans une autre phase par absorption ou adsorption.

L'absorption ou lavage consiste à transférer des polluants d'un gaz à un liquide. Les COV doivent être solubles dans ce liquide (absorbant). Des réactifs peuvent être ajoutés à l'absorbant pour favoriser le transfert ; dans ce cas, des réactions chimiques peuvent se produire et modifier le composé transféré [7, 51, 52]. Le procédé est optimisé grâce au bon choix des réactifs, de l'absorbant et du contacteur gaz/liquide.

L'absorption permet de traiter des gaz dont les flux sont de 3 000 à 20 000 m³/h avec des charges en COV de 500 à 5 000 ppm pour des rendements de l'ordre de 95 à 98%. Elle est par ailleurs applicable à plusieurs polluants organiques ou inorganiques et aux particules fines. Cependant, le traitement de la solution de lavage (l'absorbant) peut engendrer des coûts importants, de sorte qu'on associe souvent à ce procédé un procédé destructif.

L'adsorption : Les COV sont transférés sur la surface d'un solide poreux (adsorbant). Les interactions entre l'adsorbant et les molécules adsorbées (adsorbats) sont de deux ordres : la physisorption qui est en général une interaction électrostatique (processus réversible) et la chimisorption (processus irréversible) au cours de laquelle des liaisons chimiques se forment entre les adsorbats et les sites actifs de la surface de l'adsorbant.

Les propriétés des adsorbants sont très liées à leur porosité (présence, forme, dimension et distribution des pores). Ces caractéristiques déterminent les performances d'un adsorbant dont les plus utilisés sont les charbons actifs (jusqu'à 2 000 m².g⁻¹ de surface spécifique), les zéolites (jusqu'à 900 m².g⁻¹) et les polymères (700 à 1400 m².g⁻¹) [7, 43, 51, 52, 53]. La récupération des adsorbats se fait par désorption thermique, chimique ou biologique [54, 55]

L'efficacité de ce procédé dépend de plusieurs paramètres liés à l'adsorbant (coût, capacité d'adsorption, facilité de régénération et cycle de vie), aux adsorbats (concentrations, débits, propriétés physico-chimiques) ou à l'équipement. Son rendement peut dépasser 95% ; mais il présente plusieurs restrictions : températures d'adsorption inférieures à 40°C, concentrations élevées, grande taille des équipements.

La condensation consiste à transférer le(s) COV d'une phase gazeuse à une phase liquide. Elle nécessite une baisse de la température déterminée en fonction du COV le plus volatil. Il est également possible de condenser des COV en élevant la pression mais en fixant la température [7, 43, 48, 51, 52, 53].

Ce procédé est utilisé pour de fortes concentrations (5 000 ppm) et pour des COV dont la température d'ébullition est supérieure à 38°C. Il permet de valoriser le condensat surtout lorsque

ce dernier présente un grand intérêt économique. Il peut cependant présenter un danger lorsque la concentration approche la limite d'explosivité. Un système de mesure des concentrations doit donc être intégré à l'équipement pour éviter l'explosion du condensat.

Les techniques membranaires dont le principe est basé sur l'affinité des composés d'un effluent pour le matériau d'une membrane, sont variées. Avec une membrane liquide, on peut traiter un effluent liquide [56]; l'ultrafiltration ou la micro-filtration utilisent des membranes poreuses tandis que la perméation gazeuse, la pervaporation et l'osmose inverse utilisent des membranes denses. Dans la micro-filtration, la séparation se fait grâce à la taille des pores. Dans la perméation gazeuse par exemple, le contact est réalisé à la face de la membrane soumise à une force motrice (pression différentielle, potentiel électrochimique...) l'autre face étant sous pression réduite. La membrane laisse passer les espèces de grande taille (COV par exemple) et la séparation se fait grâce à la différence de résistance au transfert. Finalement, le flux en amont s'appauvrit et celui en aval s'enrichit en COV. La perméabilité, qui caractérise l'affinité d'un constituant pour la membrane, et la sélectivité, rapport des perméabilités des constituants du mélange sont les paramètres importants qui déterminent la performance de la séparation. La température doit être la plus basse possible (refroidissement nécessaire pour certaines applications) [43, 51, 52, 57].

Ce procédé est utilisé pour des flux faibles et des concentrations élevées (environ 1%). Il permet de baisser la concentration jusqu'à 100 ppm; malheureusement, cette performance ne suffit pas pour satisfaire les exigences réglementaires qui sont de plus en plus restrictives et tendent vers des concentrations plus faibles. La séparation membranaire doit par conséquent être couplée à une autre technique (récupérative ou destructive).

I.1.5.2 Méthodes destructives

La plupart de ces techniques utilisent des réactions d'oxydation pour détruire complètement le polluant (ou le mélange de polluants). N'obtenir que du CO_2 et de l'eau à la fin du processus est leur ultime but.

La biodégradation utilise les microorganismes comme les bactéries afin de décomposer des substances chimiques absorbées en phase aqueuse. C'est un ensemble de techniques utilisées dans les procédés d'épuration biologique des effluents pollués [58]. Les conditions environnementales telles que la température, le pH, l'humidité (effluent gazeux) et l'apport en nutriments sont les paramètres à contrôler pour permettre un bon développement des souches désirées [43, 51]. Les techniques biologiques de traitement des COV se déclinent en plusieurs procédés :

La biofiltration est la plus ancienne des techniques de dépollution biologique. La biomasse utilisée est immobilisée et forme un biofilm dans une matrice (bois, tourbe, compost, ou charbon actif) qui peut être source de nutriments [59, 60, 61].

Les biofiltres ont une bonne efficacité (80 à 99%) pour des effluents peu chargés, des coûts d'installation et de maintenance faible. Ils sont également peu sensibles aux variations de

concentration et ne produisent presque pas de polluants secondaires.

Dans le biolavage les COV sont d'abord absorbés dans le liquide de lavage (l'eau en général) puis détruits par les microorganismes [59, 60]. Ce procédé est plus stable et plus efficace pour des charges en COV inférieures à 2 g.m^{-3} .

Les procédés biologiques à membrane sont similaires au biolavage, ils consistent à transférer le COV de la phase gazeuse vers la phase liquide où ils sont dégradés par la biomasse.

L'incinération ou oxydation thermique des COV a pour objectif de minéraliser les COV par oxydation totale. Lorsque la molécule de COV contient un hétéroatome (azote, soufre ou halogènes), d'autres produits secondaires comme les oxydes d'azote et de soufre, et les halogénures d'hydrogène (HCl notamment) se forment.

En général, la réaction est incomplète et produit, en plus des substances de minéralisation, d'autres COV qui peuvent être autant sinon plus dangereux que le COV primaire. La température doit être suffisamment élevée (de l'ordre de 750°C) et le temps de résidence suffisamment long (0,2 à 2 s) pour que la cinétique favorable à l'oxydation totale du COV puisse se développer. À des concentrations assez importantes de l'ordre de 10 g.m^{-3} , la chaleur de la combustion est suffisante à l'auto-entretien du système qui n'a alors plus besoin de gaz auxiliaire : on atteint l'autothermie [7, 43, 49, 51].

L'oxydation catalytique : Pour augmenter la vitesse de réaction, trois options sont possibles : augmenter les concentrations, élever la température ou faire baisser E_a l'énergie d'activation qui est la barrière d'énergie (correspondant à la formation de produits intermédiaires) à franchir pour obtenir les produits désirés. En pratique, pour diminuer E_a on utilise un catalyseur (figure I.3) grâce auquel le système réactionnel passe par des états de transition dont les énergies d'activation sont plus faibles ($E_{a2} < E_{a1} < E_a$) [49].

Par définition, toute substance (solide, liquide ou gazeuse) qui permet d'accélérer une réaction sans participer au bilan de celle-ci est un catalyseur. La catalyse est dite homogène lorsque le catalyseur et le milieu réactionnel sont dans la même phase ; elle est dite hétérogène dans le cas contraire. Le traitement catalytique des COV en phase gazeuse se fait en général avec des catalyseurs solides. Alors que la destruction de COV dans des effluents liquides peut se faire aussi bien par des catalyseurs solides que par des catalyseurs liquides.

Les réactions d'oxydation se produisent à la surface du catalyseur solide ; d'où la nécessité d'utiliser des catalyseurs poreux dont les surfaces spécifiques peuvent alors atteindre $1\,000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Les performances d'un catalyseur dépendent de la structure atomique (dispersion des sites actifs à la surface), de la structure cristalline [62], de la porosité (distribution, taille et forme des pores), de sa stabilité, de sa sélectivité et de la nature du COV [63].

Le mode d'activation a un facteur essentiel dans l'évaluation du rendement énergétique. Certains catalyseurs sont activés par une température ($> 250^\circ\text{C}$), d'autres sont activés chimiquement. Les photocatalyseurs comme le TiO_2 sont activés par des photons (UV). L'oxyde de manganèse MnO_2 est un catalyseur dont la température d'activation est bien inférieure à celle de la plupart des

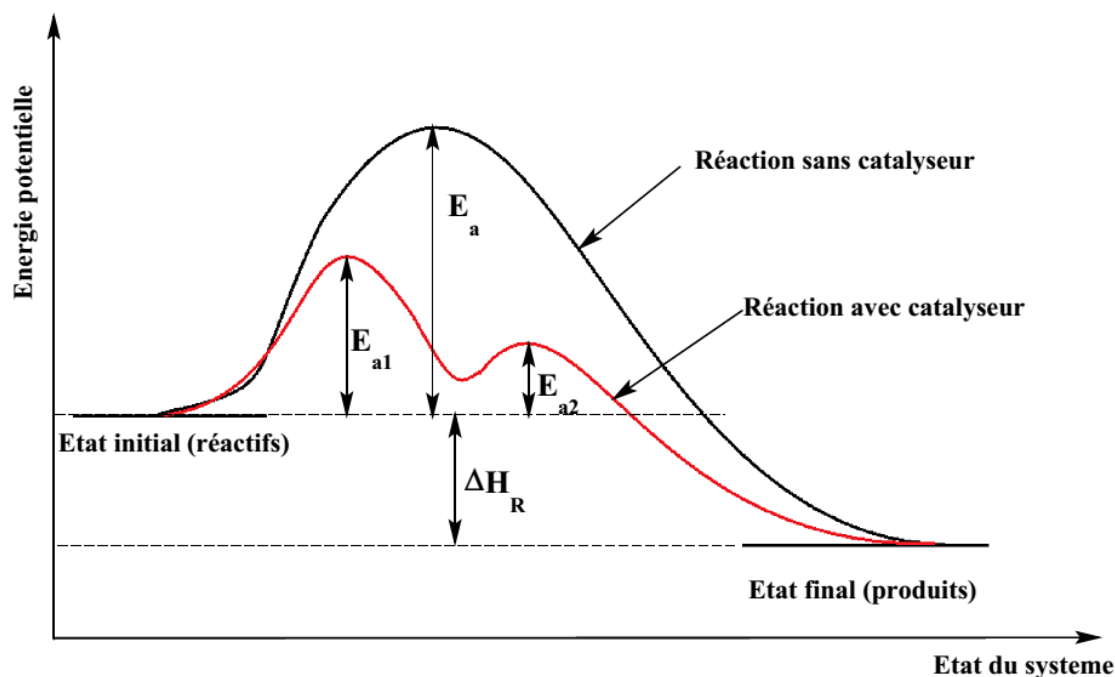


Figure I.3: Influence du catalyseur sur l'évolution du système réactionnel

catalyseurs. R Andreozzi *et al.* [64, 65] ont montré une ozonation catalysée par MnO_2 en phase aqueuse à température ambiante. Y Sekine [66] montre une action directe du catalyseur sur le formaldéhyde en phase gazeuse.

La catalyse homogène utilisée dans l'industrie chimique est un procédé minoritaire. La catalyse hétérogène est la plus utilisée dans l'industrie (80% des procédés chimiques). Disposés en nid d'abeille, en mousse ou en billes (Figure I.4), les catalyseurs solides utilisés dans l'industrie sont métalliques (Pt, Au, Pd, Ni...) ou d'oxydes métalliques (MnO_2 , TiO_2 ...) ou leurs combinaisons.

Dans l'industrie automobile par exemple, le marché des catalyseurs est dominé par les monolithes en nid d'abeille. La cordiérite, qui est utilisée comme matériau de base de ces monolithes, peut supporter plus de 1300°C . Ils ont des taux de transfert massique élevés. En outre, la bonne maîtrise de la technologie de fabrication et la flexibilité dans la construction des réacteurs sont des atouts majeurs qui plaident en leur faveur. Les métaux (Pt, Pd, Rh, Zr, Ce) ou leurs alliages sont aussi présents sur ce marché [50, 67, 68, 69]. L'utilisation de catalyseur a permis de réduire les émissions de polluants de 50 à 99% (catalyse Trois voies) pour les véhicules à essence et de 65 à 85% pour les véhicules diesel [70].

L'oxydation catalytique est une méthode de destruction de COV utilisée dans plusieurs domaines industriels. Elle est efficace pour de faibles concentrations et débits. Les catalyseurs ont souvent besoin d'être activés (par élévation de la température ou par réaction chimique). De plus, la régénération des catalyseurs n'est pas toujours totale, ce qui diminue le nombre de sites actifs après chaque cycle. Le coût élevé de certains catalyseurs métalliques oriente les recherches vers le développement d'autres techniques de synthèse qui combinent plusieurs métaux déposés sur un substrat.

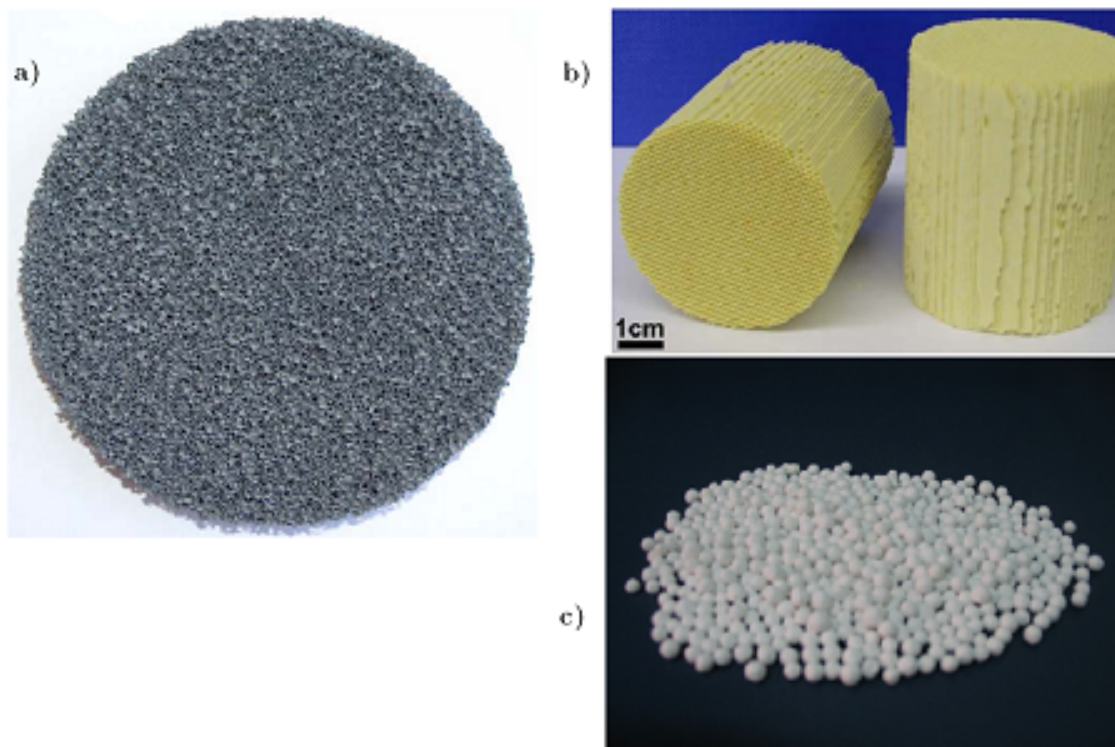


Figure 1.4: Les structures de catalyseurs les plus fréquemment rencontrées dans l'industrie ; a) structure en mousse, b) monolithe et c) billes.

Les procédés d'oxydation avancés (POA) très utilisés dans le traitement de l'eau, consistent à oxyder des COV aux moyens de puissants oxydants tels que le radical hydroxyle OH, l'ozone O₃ et le peroxyde d'hydrogène H₂O₂. Le tableau I.2 présente les POA fréquemment rencontrés. Presque tous ces procédés forment le radical hydroxyle OH, le plus puissant des oxydants habituellement utilisés. Son potentiel d'oxydation à pH = 0 (T = 25°C) est 2,80 V/ENH contre 2,47 ; 2,07 ; 1,78 ; 1,70 et 1,68 pour l'oxygène atomique, l'ozone, H₂O₂, radical HO₂ et l'ion permanganate respectivement [71].

Le procédé Fenton est l'un des POA les plus connus. L'oxydation de l'ion ferreux en ion ferrique par le peroxyde d'hydrogène forme le radical hydroxyle. Cette réaction radicalaire se déroule donc en trois étapes (initiation, propagation et terminaison). Le procédé photofenton est dérivé du procédé Fenton. Il utilise une source UV pour accélérer le recyclage de l'ion ferreux [72, 73]. D'autres métaux comme le chrome, le titane, le cobalt et le manganèse peuvent aussi bien initier la décomposition de H₂O₂ [74].

L'ozonation est aussi bien connue. En milieu aqueux, la dégradation des COV par l'ozone passe par la formation du radical OH sans lequel la réaction est moins efficace. L'ajout de peroxyde d'hydrogène (péroxonation), l'utilisation de rayonnement UV (photo-ozonation) ou l'ajustement du pH (acide ou basique) [75] du milieu réactionnel peuvent être nécessaires pour accroître cette efficacité [74].

La photo-péroxonation couple H₂O₂ et la radiation par UV (190 < λ < 330 nm). Les rayons UV initient l'oxydation en décomposant le peroxyde d'hydrogène en radicaux hydroxyles. Les

rayons UV, et certaines ondes mécaniques telles que les ultrasons, ou électromagnétiques comme les rayons γ , possèdent cette capacité de décomposition de l'eau permettant de former le radical OH.

En catalyse hétérogène, l'oxyde de titane est le photocatalyseur le plus utilisé pour produire OH et dégrader les COV. Ce radical est capable d'oxyder la plupart des COV, même les plus récalcitrants comme les composés halogénés (Tableau I.3).

Tableau I.2: Procédés d'oxydation avancés (hors plasma) rencontrés dans l'industrie

	Procédés	espèces impliquées	réactions de base
non photochimiques	Phase homogène		
	Ozonation	O_3/OH^-	$3O_3 + OH^- + H^+ \rightarrow 2OH + 4O_2$
		O_3/H_2O_2	$2O_3 + H_2O_2 \rightarrow 2OH + 3O_2$
	Fenton	Fe^{2+}/H_2O_2	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH + OH^-$
	Sonochimique	ultrason(20-1 000 Hz)	$H_2O + Ultrason \rightarrow OH + H$
photochimiques	Radiolyse gamma	Rayons γ	$H_2O + hv \rightarrow OH + H$
	Photolyse de l'eau	UV-V/ H_2O	$H_2O + hv \rightarrow OH + H$
	Photo-ozonation	UV/ O_3	formation de H_2O_2 puis peroxydation
	Photo-péroxydation	UV/ H_2O_2	$H_2O_2 + hv \rightarrow 2OH$
	Sonophotochimique	UV/ultrason	$H_2O + Ultrason + hv \rightarrow OH + H$
	Photofenton	UV/ Fe^{2+}/H_2O_2	recyclage de Fe^{2+} par UV plus rapide
	Phase hétérogène		
Photocatalyse	UV/ TiO_2	Réactions à la surface du catalyseur	
Sonophotocatalyse	ultrason/UV/ TiO_2		

Tableau I.3: Constantes cinétiques de la réaction du radical hydroxyle avec quelques composés organiques, dont des COV, en milieux aqueux.

Composés Organiques	Constante cinétique k ($M^{-1}s^{-1}$)	
	OH	O_3
Atrazine	$2,6 \cdot 10^9$ [74]	
Pentachlorophénol	$4,0 \cdot 10^9$ [74]	
Fluorobenzène	$1,0 \cdot 10^{10}$ [74]	
Phénol	$1,4 \cdot 10^{10}$ [74]	
Acétaldéhyde	$7,3 \cdot 10^8$ [74]	
Méthanol	$9,7 \cdot 10^8$ [74]	
Benzène	$7,8 \cdot 10^9$ [72, 74]	2,0 [72, 74]
Toluène	$7,8 \cdot 10^9$ [72, 74]	14 [72, 74]
Tétrachloroéthylène	$1,7 \cdot 10^9$ [72, 74]	< 0,01 [72, 74]
PCBs	$6,0 \cdot 10^9$ [74]	

Toutes les méthodes de traitement des COV présentent des avantages et aussi des limites ; aucune n'est universelle. En effet, chacune présente un domaine d'application lié aux paramètres techniques (débits, nature et concentration des COV, température...). Selon les objectifs poursuivis, le choix de la solution la mieux adaptée au traitement d'un effluent (liquide ou gazeux) donné exige des connaissances approfondies sur le contrôle de ces paramètres techniques mais aussi de bonnes

estimations des coûts de mise en œuvre, de fonctionnement et d'entretien. En général, les procédés d'oxydation avancés et les traitements biologiques sont plus attrayants pour leurs avantages (coûts, mise en œuvre aisée, plus respectueux de l'environnement). Dans ce contexte, l'utilisation des plasmas froids qui, est une des techniques innovantes d'oxydation avancée de polluants (en milieu liquide ou gazeux), est depuis les années 1980 un sujet de recherche de grande importance.

I.2 ÉLIMINATION DES COV PAR PLASMAS FROIDS

Les plasmas froids sont des milieux ionisés avec un densité d'électrons libres plus ou moins importante. Ces électrons libres sont les vecteurs de l'énergie du plasma ; par collision avec les autres espèces ils peuvent former une variété d'espèces chimiques, certaines plus oxydantes que d'autres. L'oxydation d'un COV dans le plasma est fortement dépendante de la nature et des propriétés de ces oxydants. Un plasma froid est un milieu très complexe avec des propriétés électriques et chimiques particulières.

I.2.1 L'état Plasma

La matière est souvent présentée sous trois formes ou états (solide, liquide et gazeux). Pour passer d'un état à l'autre, il faut un apport ou une perte d'énergie. Ainsi, lorsque l'on communique de l'énergie à un gaz, on obtient un nouvel état de la matière moins bien connu mais qui constitue 99% de l'univers visible : c'est l'état plasma reconnu comme étant le 4^e état de la matière. L'énergie reçue par un gaz permet d'exciter ses molécules (modifier leur structure électronique) qui peuvent alors se dissocier (en espèces neutres ou chargées) ou émettre des électrons et des photons. Un plasma est donc un milieu gazeux plus ou moins ionisé mais électriquement neutre où cohabitent des électrons, des photons, des atomes, des radicaux libres, des ions et des molécules. Les espèces lourdes (ions, atomes radicaux et molécules excitées) et les électrons (plus légers) peuvent avoir des énergies sensiblement proches ou très différentes.

Plusieurs caractéristiques peuvent être utilisées pour classifier les plasmas : taux d'ionisation, densité, réactivité, fréquence de collision... L'énergie des particules d'un plasma permet de déterminer l'état thermodynamique de celui-ci. En général, les énergies des espèces lourdes (ions et espèces neutres) sont très voisines. Elles peuvent être très élevées, c'est-à-dire proche de celle des électrons (voir figure I.5) ; ce plasma est alors en équilibre thermodynamique. On rencontre ce type de plasmas à des pressions élevées, généralement au dessus de la pression atmosphérique. En revanche, lorsque l'énergie des espèces lourdes est faible, la température est proche de l'ambiante et l'énergie des électrons reste toujours plus élevée. L'équilibre thermodynamique est alors rompu.

I.2.1.1 Les plasmas thermiques

Lorsque le plasma est à l'équilibre thermodynamique, les espèces lourdes ont une température T_g proche de celle des électrons caractérisée par T_e ($T_g \approx T_e \approx 10^4 K$). Le gaz est fortement ionisé. Les plasmas qui répondent à ce critères sont dits plasmas thermiques. Le plasma généré par

une torche à plasma ou l'arc électrique en sont des exemples. À des températures plus élevées, de quelques eV ($1 eV = 11605 K$) à plusieurs keV voire MeV le plasma est dit chaud. Ce type de plasma ne sera pas décrit ici compte tenu du fait que son champ d'application est différent de celui envisagé dans le cadre de nos travaux. En effet, il peut être utilisé pour la découpe, le soudage et la projection [76, 77], mais il est moins efficace dans l'élimination des COV que les plasmas froids. Car ses applications nécessitent souvent un apport important d'énergie, des systèmes de refroidissement, l'utilisation de matériaux robustes résistant aux grandes températures. Les installations sont par conséquent complexes et coûteuses.

I.2.1.2 Les plasmas hors équilibre thermodynamique

La zone de basse pression de la figure I.5 où $T_e \gg T_g$ est un domaine où le plasma est hors équilibre thermodynamique. La température électronique, bien que très élevée, ne permet pas de chauffer tout le gaz (espèces lourdes) qui garde une température basse entre 10^2 et $10^3 K$. Le plasma hors équilibre thermodynamique est chimiquement très réactif grâce aux radicaux libres et aux atomes formés lors des collisions principalement électroniques. La densité d'électrons et d'ions est réduite avec un taux d'ionisation faible, de l'ordre de 10^{-5} .

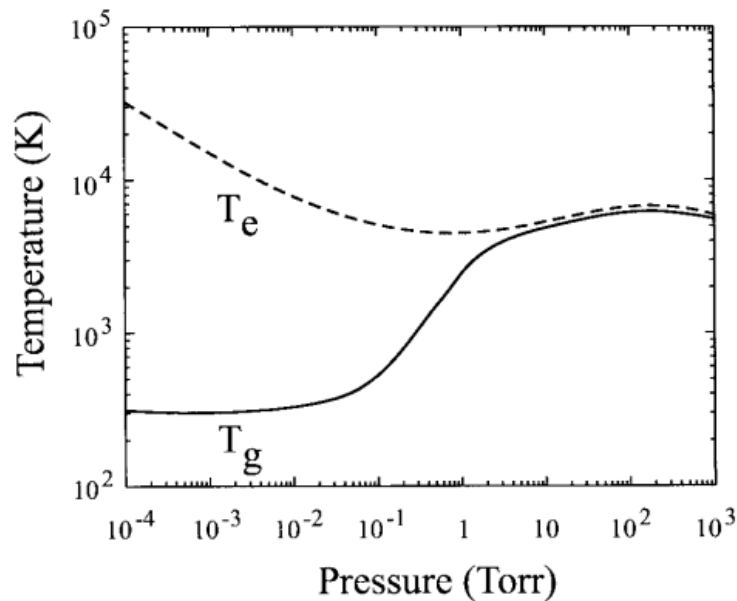


Figure I.5: Évolution de la température électronique (T_e) et de la température des espèces lourdes (T_g) en fonction de la pression du plasma [78] pour des décharges DC continues

À pression atmosphérique, plusieurs sources permettent de générer le plasma froid : décharges DC, micro-ondes, ondes mécaniques (ultrasons), les radio-fréquences, laser... Les plasmas froids ont une multitude d'applications couvrant presque tous les domaines : la mécanique (dépôt de couches anti-usure ou anti-frottement), la métallurgie (dépôt de film protecteur, métallisation de surface isolante, nitruration), l'optique (dépôt de couche antireflet ou protectrice), l'aéronautique, le textile (ennoblissement de tissus, nettoyage, greffage), l'électronique/micro-électronique (dépôt

de couches, micro-systèmes, écran plasma), le domaine médical/biomédical (stérilisation, cicatrisation) [79], la chimie (synthèse, déclenchement de combustion) et la production de lumière (excimère, lampe fluorescente). L'environnement est un domaine où les plasmas froids produits par décharges électriques sont étudiés avec grand intérêt dans la cadre de la dépollution et du nettoyage.

I.2.2 Les plasmas froids appliqués à la dépollution

Les productions de plasmas froids par décharges électriques (DC, AC, micro-onde, ondes acoustiques, radio-fréquences...) constituent les sources les plus utilisées. À chaque source correspond une configuration spécifique du réacteur. Par conséquent, plusieurs réacteurs à décharge sont couramment utilisés aussi bien dans l'industrie que dans les laboratoires de recherche.

I.2.2.1 Plasma produit par faisceau d'électrons

L'apport d'énergie à un gaz pour produire un plasma peut se faire par le biais d'une injection d'électrons très énergétiques (jusqu'à quelques GeV). Les électrons sont par exemple émis dans une enceinte à basse pression par un filament en tungstène chauffé (cathode) et accélérés par un fort champ électrique de l'ordre de la centaine de kV.cm^{-1} . Le faisceau formé sort de la zone de basse pression par une fenêtre métallique mince et interagit avec les molécules du gaz cible par collision. La tension (champ électrique) d'accélération, le courant du faisceau, la pression du gaz cible et la géométrie du faisceau permettent de contrôler les paramètres de ce plasma [80]. La figure I.6 présente le principe du faisceau d'électrons.

Lors des collisions inélastiques entre les électrons énergétiques et les molécules de gaz, des espèces chimiques très réactives sont formées notamment par des collisions dissociatives et vont permettre la dégradation des molécules polluantes. Le plasma (homogène) est initialement utilisé dans les procédés de deSO_x et deNO_x [81, 82] puis par la suite dans les procédés de deCOV pour le traitement d'effluents gazeux industriels [80, 83].

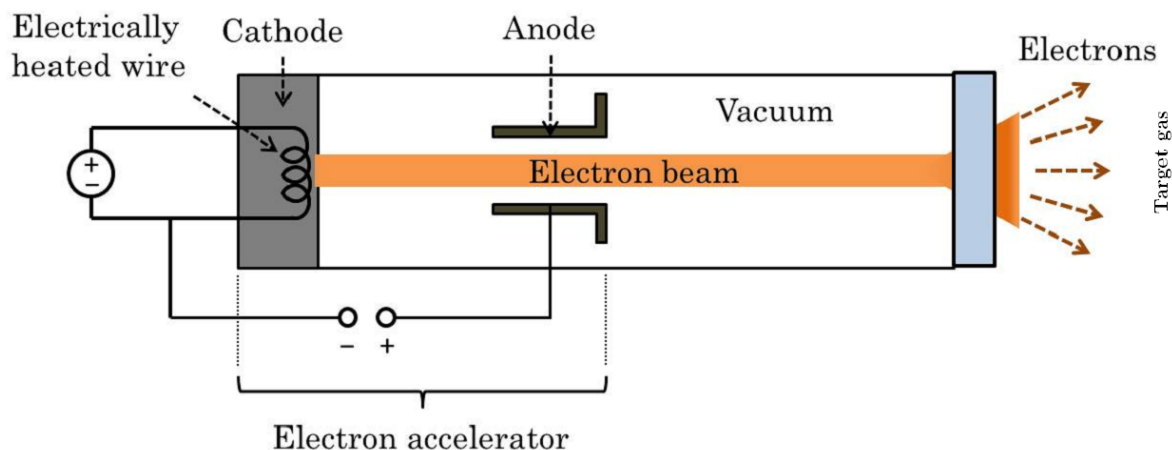


Figure I.6: Principe pour la génération d'un faisceau d'électrons [81]

I.2.2.2 Plasmas radio-fréquences et micro-ondes

L'interaction des ondes électromagnétiques avec la matière peut produire un changement d'état physique ou même provoquer des réactions chimiques. En effet, les rayons UV sont des ondes électromagnétiques qui sont à l'origine des réactions photochimiques dans l'atmosphère. Comme les UV, les ondes Radio-fréquence et micro-ondes sont capables, dans certaines conditions, de créer un plasma. En laboratoire, les plasmas créés par ces ondes sont en général denses en électrons énergétiques.

Un plasma micro-onde est produit par une source de haute fréquence dont la plus connue est le générateur magnétron qui fonctionne à 2,45 GHz. Des dispositifs avec ou sans électrodes (figure I.7) permettent de chauffer les électrons, les seules espèces qui suivent les oscillations du champ électrique [84]. Le plasma obtenu peut être thermique ou non-thermique, homogène en général aux faibles pressions, et filamentaire à la pression atmosphérique. Le plasma froid micro-onde est utilisé dans la production de lumière (laser), dans la microélectronique (dépôt de couches minces) et dans la dépollution d'effluents.

Le plasma Radio-Fréquence (RF) est par exemple produit dans un réacteur fonctionnant à 13,56 MHz. Récemment, des harmoniques de cette fréquence (81,36 MHz) ou des fréquences plus basses (1,76 MHz) ont été utilisées pour obtenir un plasma froid. Le plasma RF peut être produit dans un cylindre diélectrique enveloppé par un solénoïde ou une antenne RF (voir figure I.8). Une des particularités du plasma RF est que, à puissance égale, ses densités d'électrons et d'ions sont plus élevées que celle du plasma micro-onde [85, 86]. Ces densités sont proportionnelles à la puissance injectée [87]

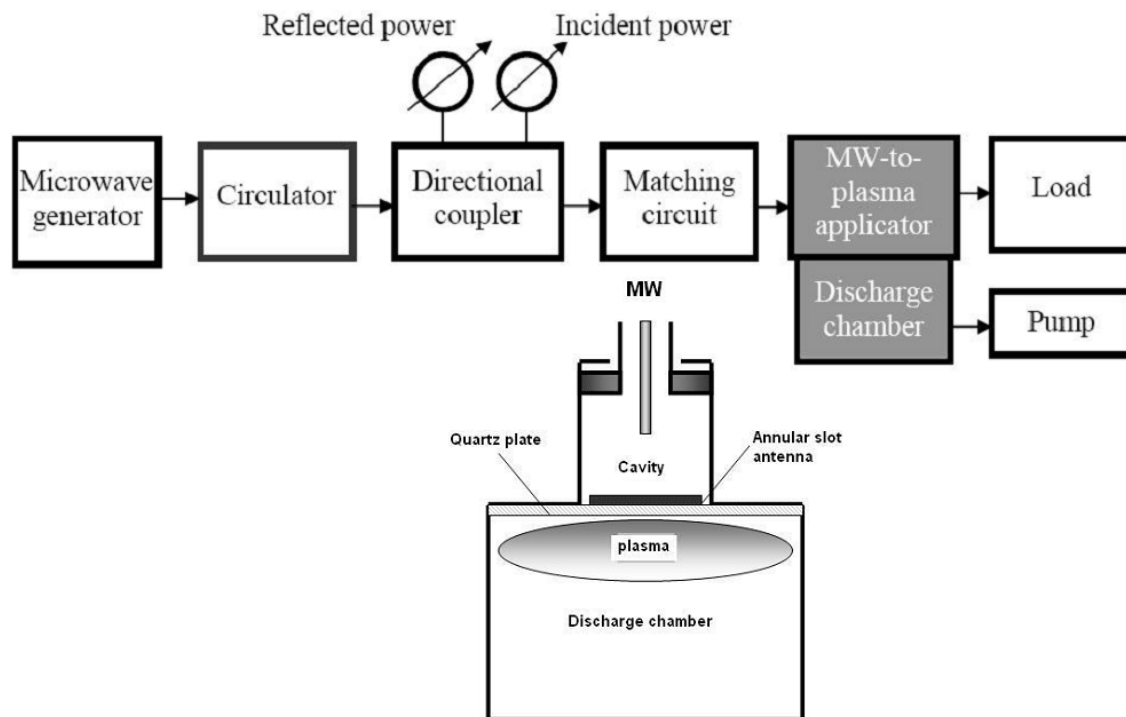


Figure I.7: système de production d'un plasma Micro-Onde [84]

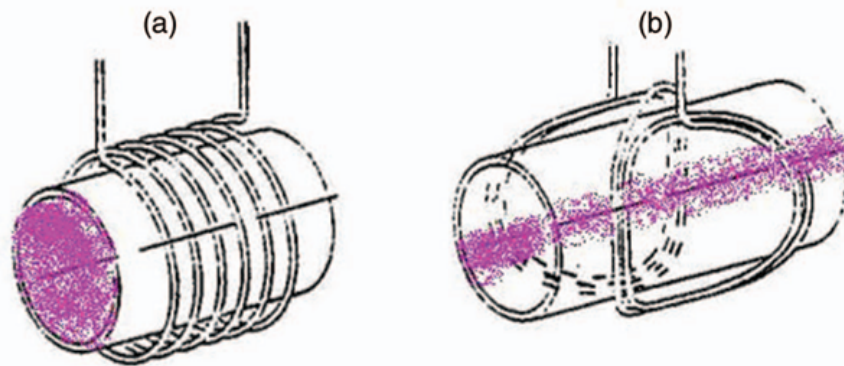


Figure 1.8: Les différentes configurations du solénoïde RF : un champ magnétique se crée (a) sur l'axe du cylindre (plasma ICP) ; (b) perpendiculairement à l'axe du cylindre (plasma Helicon) [85]

Les décharges RF et micro-ondes sont d'importantes sources d'ions. Utilisés conjointement ou séparément, ces deux sources de plasmas ont des applications dans les nanotechnologies, la microélectronique et dans la dépollution [88, 89, 90].

I.2.2.3 Les décharges couronne

La décharge couronne est produite entre deux électrodes de rayons de courbure différents. Les configurations les plus couramment utilisées sont présentées sur la figure I.9. Lorsque l'électrode de faible rayon de courbure (ou électrode active) est soumise à une haute tension, un fort champ électrique se crée au voisinage de celle-ci. Ce champ très inhomogène dans l'espace entre les électrodes (son intensité est faible autour de l'électrode passive et forte autour de l'électrode active), permettant d'accélérer les électrons promoteurs de l'ionisation dans la zone où le champ est suffisamment fort pour provoquer le claquage du gaz [77, 91]. La zone dite passive, située après la zone à fort champ électrique, est le siège d'un grand nombre de réactions chimiques (recombinaison, transfert de charge dissociation...).

Pour éviter le passage à l'arc électrique (plasma thermique), deux moyens sont très souvent employés :

- l'ajout d'une résistance dans le circuit de la décharge pour limiter le courant ;
- l'utilisation d'un générateur haute tension pulsée dont la durée d'impulsion est inférieure au temps de passage à l'arc ;

La première application de la décharge couronne fut dans les précipitateurs électrostatiques utilisés pour filtrer les effluents industriels gazeux. De nos jours, cette décharge est appliquée dans plusieurs domaines. Les décharges couronnes sont largement étudiées dans les applications environnementales.

I.2.2.4 Les décharges à barrière diélectrique et à arc glissant

Ces deux décharges diffèrent l'une de l'autre par leur principe, la mise en œuvre (le réacteur et son alimentation) mais peuvent avoir des applications semblables. Elles sont très utilisées dans la

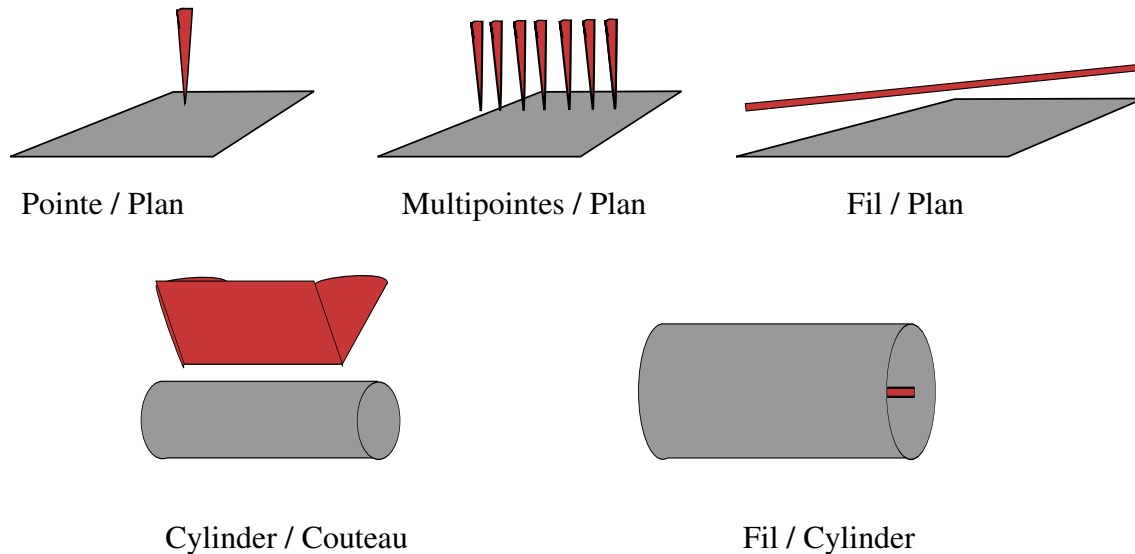


Figure 1.9: Quelques configurations de réacteurs à effet couronne

dépollution des effluents gazeux ou liquides.

Le dispositif GlidArc permet de transformer un arc électrique (canal de plasma thermique) en plasma hors équilibre thermodynamique. L'établissement de l'arc est donc une étape cruciale dans la production de ce plasma. L'alimentation électrique peut être continue, alternative ou pulsée avec des tensions appliquées souvent comprises entre 5 kV et plus de 10 kV.

La Décharge à Barrière Diélectrique ou DBD est caractérisée par la présence d'un diélectrique entre les électrodes qui empêche le passage à l'arc. L'alimentation est soit alternative ou pulsée.

La DBD et le GlidArc sont détaillés ci-dessous dans des parties séparées.

I.3 LE PLASMA DE DÉCHARGE À BARRIÈRE DIÉLECTRIQUE

Le dispositif DBD est l'un des plus anciens réacteurs à plasma froid connus. Il peut produire aussi bien du plasma homogène que filamentaire (inhomogène) à basse et à haute pression.

I.3.1 Historique

Les décharges électriques ont plus de deux siècles d'histoire et leurs effets chimiques sont connus depuis au moins 1796 [5]. C'est en 1857 que W. Siemens a proposé le premier réacteur à décharges à barrière diélectrique composé de deux tubes coaxiaux en quartz et alimenté par une source électrique alternative. La configuration avec les électrodes sans contact avec la décharge, était l'innovation majeure à l'époque de cette invention. En effet, les propriétés des matériaux diélectriques dans des décharges électriques jusqu'alors n'avaient pas été étudiées. A l'origine, le réacteur était destiné à la production d'ozone et la décharge fut nommée « décharge silencieuse » par Andrews et Tait dès 1860 pour marquer la différence avec les arcs. Avec l'utilisation de l'ozone dans le traitement de l'eau, l'ozonateur de Siemens trouvait sa première application mais les proces-

sus physico-chimiques à la base de cette décharge restaient mal connus.

À partir de la fin du XIX^e siècle, plusieurs chercheurs se sont investis dans la caractérisation des décharges électriques. Ainsi, F. Paschen établit une loi empirique qui lie la pression du gaz et la distance inter-électrodes à la tension de claquage. Plus tard dans les années 1900, J. S. Townsend proposa une théorie (qui porte son nom) permettant d'expliquer les phénomènes élémentaires qui se produisent lors des décharges auto-entretenues à basse pression [92]. Dans les conditions de Townsend, le plasma formé est homogène par contre à haute pression, le plasma est inhomogène. En 1932, K. Buss montre qu'à pression atmosphérique la décharge est en fait une succession de nombreuses micro-décharges à courte durée de vie. Il a utilisé un plasma DBD plan-plan dans l'air pour réaliser les premières photographies des traces de ces filaments sur le diélectrique. Dans les années 1940, les travaux menés par H. Raether, J. M. Meek et Leonard B. Loeb aboutissent à une théorie dite de *streamers* qui explique les observation de Buss [93, 94]. En 1943, T. C. Manley proposa une méthode de détermination de la puissance dissipée dans les DBD à partir de la courbe tension-charge transformée en courbe de Lissajous. Bien d'autres contributions à travers le monde ont été apportées et ont permis de mieux connaître la décharge à barrière diélectrique et aussi d'optimiser le réacteur pour la génération de l'ozone. Plus tard, d'autres types de réacteurs feront leur apparition [95]. Les principales configurations DBD que l'on rencontre de nos jours, sont résumées dans la figure I.10. Les générateurs de haute tension qui alimentent ces réacteurs ont eux aussi suivi de grandes évolutions. Des sources pulsées permettent d'injecter, à haute fréquence de répétition, une grande énergie dans le plasma et ce, sur un court intervalle de temps (de l'ordre de quelques nanosecondes à quelques microsecondes).

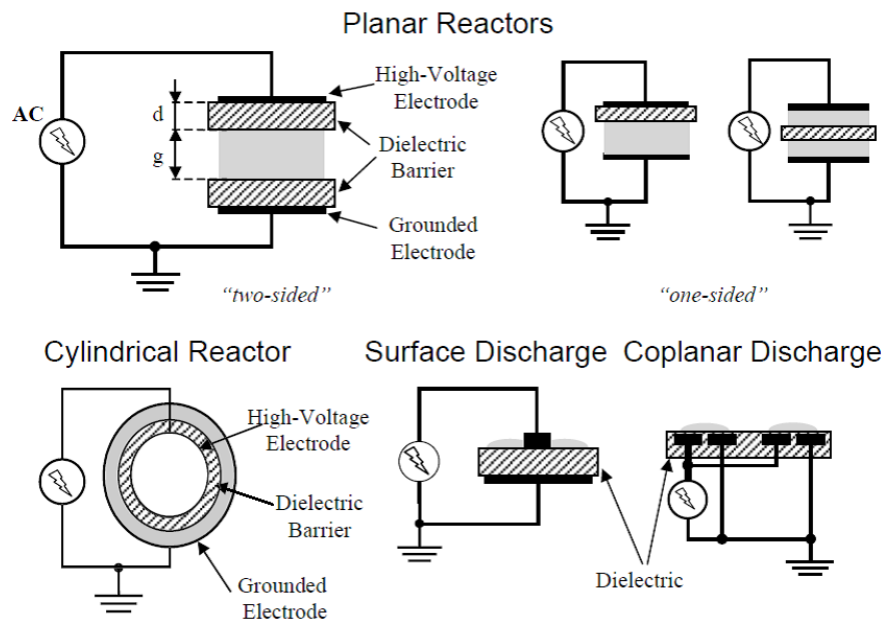


Figure I.10: Les différentes configurations des réacteurs DBD habituellement utilisés [95]

I.3.2 Les Décharges à Barrière Diélectrique à pression atmosphérique

Les décharges à barrière diélectrique sont des décharges produites dans des réacteurs où au moins un diélectrique est intercalé entre les électrodes. Les différentes configurations des réacteurs DBD sont présentées sur la figure I.10. En général, à pression atmosphérique, ces décharges sont filamenteuses. La théorie des *streamers* qui explique la formation de ces filaments est décrite dans l'annexe C.

Le diélectrique a pour rôle d'éviter le passage à l'arc électrique. En effet, lorsque les électrons d'avalanches successives arrivent à l'anode, ils s'y accumulent et diffusent autour du point d'impact entraînant progressivement une baisse du champ électrique dans cette région. Le *streamer* formé à la suite de ces avalanches s'éteint dès lors que le champ électrique n'est pas assez fort pour le maintenir. Ces charges résiduelles réparties autour du point d'impact du *streamer* repoussent les microdécharges suivantes qui vont impacter des points différents. C'est ainsi que les filaments couvrent tout le volume de la décharge en formant des figures de Lichtenberg comme celle présentée sur la figure I.11. Lorsque l'excitation est AC par exemple, change de polarité (seconde moitié de la période), les charges résiduelles facilitent le développement de *streamers* dans le sens opposé et le phénomène se reproduit sur l'autre électrode devenue la nouvelle cathode. D'une période à l'autre les points d'impact restent les mêmes et une observation microscopique de ces microdécharges montre bien que celles-ci sont bien localisées [97].

Par ailleurs, la photographie (figure I.11) montre une organisation régulière des microdécharges. Chirokov *et al.* [97] expliquent cette observation par l'interaction «repulsive» entre les microdécharges. En fait, les électrons dérivent plus rapidement que les ions qui sont plus lourds. Ils diffusent et restent autour du point d'impact du *streamer* même après son extinction empêchant ainsi un nouvel impact en ce point malgré la présence de la charge d'espace (due aux ions) qui favorise la formation de nouvelles avalanches. Aucun *streamer* ne peut donc se propager dans ces «espaces interdits» qui sont définis comme étant les zones d'interaction des microdécharges. Pour une excitation AC par exemple, lorsque la polarité de la tension s'inverse, ces charges résiduelles favorisent la formation d'avalanches et l'initiation d'un nouveau *streamer* qui se propagera dans un sens inverse à celui de premier *streamer*. Le plasma produit dans ces conditions est fortement inhomogène. Pour certaines applications comme le traitement de surface et les dépôt de couches minces, ce type de plasmas est à éviter parce que son inhomogénéité ne permet pas un traitement (ou dépôt) uniforme. Un autre type de plasma DBD plus homogène est à l'étude. Ces décharges sont connues sous le nom de « glow discharge ». Dans certaines conditions, le plasma DBD peut être homogène (diffus). Le mécanisme de décharge mise en jeu est du type Townsend. Elles sont difficiles à maintenir car un changement (même mineur) de la configuration des électrodes, une variation de l'amplitude ou de la fréquence de la tension ou une variation de la composition du gaz peut entraîner la transition vers un régime filamenteux [96, 97, 98, 99, 100, 101, 102]. La physique des DBD diffuses reste un sujet à développer surtout au niveau de la transition vers le mode filamenteux.

Les caractéristiques d'un tel plasma sont présentées dans le tableau de la figure I.12. La durée de vie d'un filament est réduite par la présence du diélectrique. Sa taille (rayon) et le courant qui

le traverse dépendent du gaz utilisé. L'électronégativité du gaz réduit la valeur de chacune de ces caractéristiques. Dans l'ordre, ces valeurs évoluent comme suit : $O_2 < CO_2 < \text{air} < N_2 < Xe < He$ [95].

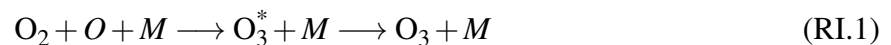
I.3.3 Applications des Décharges à Barrière Diélectrique

Les plasmas DBD sont parmi les plasmas non-thermiques les plus utilisés dans l'industrie. Utilisée au départ pour la production de l'ozone, la décharge à barrière diélectrique a du succès dans plusieurs domaines. La figure I.13 montre une interaction entre la chimie et la physique de cette décharge et liste ensuite et de façon non exhaustive, un ensemble de domaines d'application.

I.3.3.1 La production de l'ozone

C'est la première des applications des DBD. Dès la fin du XIX^e siècle, l'utilisation de l'ozone pour désinfecter l'eau va entraîner le développement de ce procédé. Depuis lors, les installations industrielles ont été perfectionnées pour produire de grandes quantités d'ozone

La formation de l'ozone dans le plasma est basée sur la réaction à trois corps :



M est soit O_2 , soit O ou O_3 . M peut être également N_2 si on utilise l'air comme gaz plasmagène au lieu de O_2 . Les atomes d'oxygène proviennent essentiellement de la dissociation de O_2 par impact électronique ou de N_2^* (qui provoque la dissociation de O_2).

La majorité des installations utilise une configuration cylindrique avec du verre comme diélectrique pour une production qui peut atteindre 100 kg.h^{-1} . Cet ozone produit a plusieurs usages notamment en chimie, dans le traitement des eaux usées et dans l'environnement (contrôle de la pollution). Par exemple, l'ozone est utilisé dans l'automobile pour améliorer le rendement de la combustion, ce qui permet d'économiser sur la consommation et d'éliminer les hydrocarbures imbrulés (y compris les COV) dans les gaz d'échappement [77, 103].

I.3.3.2 La formation d'excimères

Les filaments de DBD dans les gaz rares ou dans les mélanges de gaz rares et halogène, sont des sources de radiations Ultraviolettes (UV). Les états excités des molécules du gaz peuplés lors de ces collisions se relaxent en émettant des photons dont la longueur d'onde se situe dans l'ultraviolet. Par exemple les complexes excimères comme Xe_2^* , $KrCl^*$ et $XeCl^*$ émettent des radiations de longueurs d'onde 172 nm, 222 nm et 308 nm respectivement [77]. X. Xu (2001) [103] donne sur la figure I.14(a) une liste plus étendue des excimères formés par DBD et les longueurs d'onde correspondantes .

Ces sources de radiations UV sont utilisées dans plusieurs domaines. Par exemple les écrans à plasma utilisent le phosphore pour convertir en lumière visible les radiations ultraviolettes générées par les excimères. Les lampes à excimères sont utilisées pour la décontamination de surfaces [105]

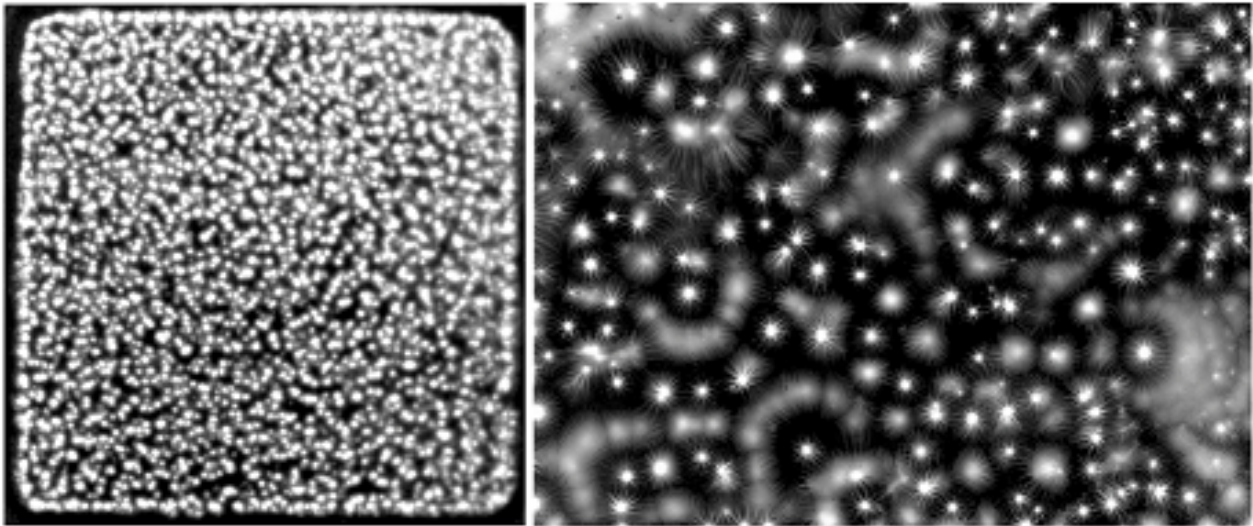


Figure I.11: Photographie des microdécharges entre des électrodes planes (à gauche) et les figures de Lichtenberg qui apparaissent après un agrandissement de la photographie (à droite) [96]

Duration	1–10 ns	Electron density	$10^{14} - 10^{15} / \text{cm}^3$
Filament radius	100 μ	Electron average energy	1–10 eV
Peak current	0.1 A	Gas temperature	300
Current density	100–1000 A/cm ²	Energy density	1–10 mJ/cm ³
Ionization	10^{-4}	Dissipated energy	1 μ J
Total charge	0.1–1 nC		

Figure I.12: Caractéristiques d'un filament DBD produit dans l'air [103]

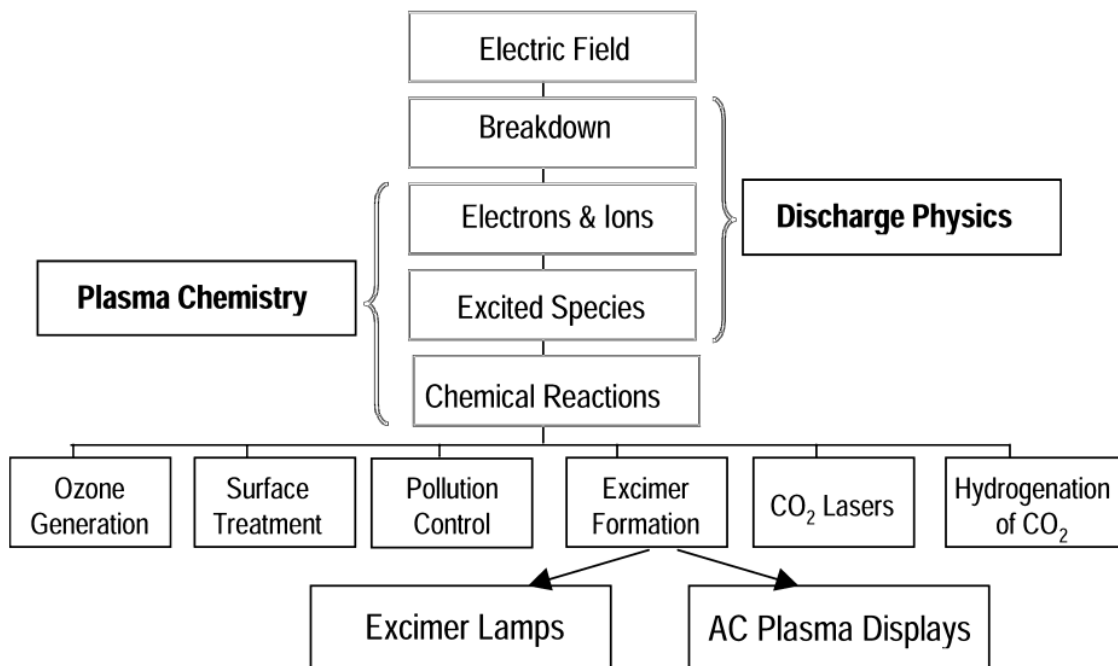


Figure I.13: Représentation schématique du principe et des principaux domaines d'application des décharges à barrière diélectrique [104]

A list of the main excimer bands generated in DBD

Excimer	Wavelength (nm)	Excimer	Wavelength (nm)
NeF*	108	XeI*	253
Ar ₂ *	126	Cl ₂ *	259
Kr ₂ *	146	XeBr*	282
F ₂ *	158	Br ₂ *	289
ArBr*	165	XeCl*	308
Xe ₂ *	172	Kr ₂ Cl*	325
ArCl*	175	I ₂ *	342
KrI*	190	XeF*	354
ArF*	193	HgI*	443
KrBr*	207	Xe ₂ Cl*	450
KrCl*	222	HgBr*	503
KrF*	249	HgCl*	558

(a) Liste des excimères et leur bande d'émission UV

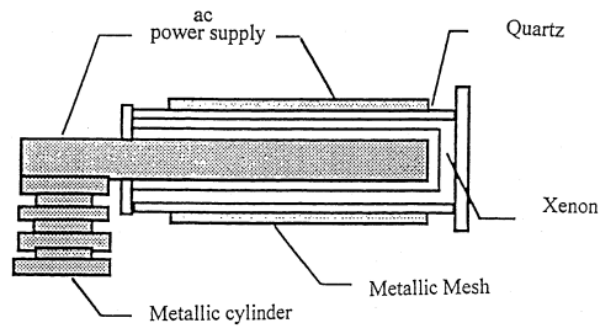


Fig. 7. The construction of an Xenon lamp.

(b) construction d'une lampe à xénon

Figure I.14: Les excimères générés par DBD et un exemple d'utilisation des radiations UV émises par ces sources [103].

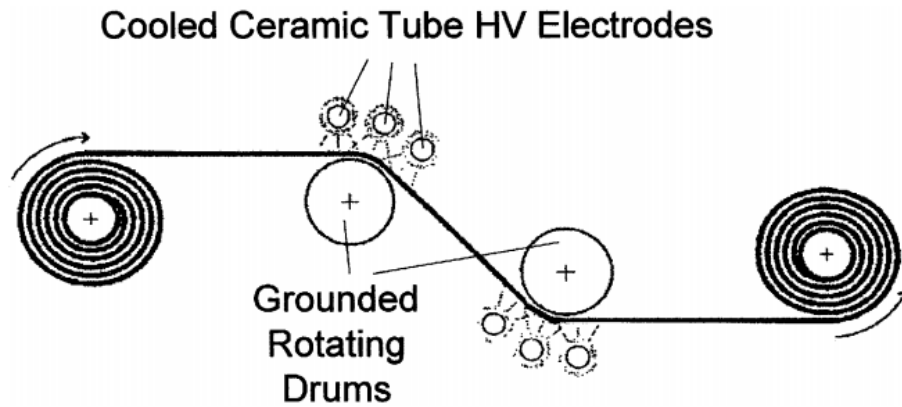
et de l'eau [106]. Elles sont aussi utilisées en chimie, en médecine, en électronique et dans la lutte contre la pollution (photooxydation et oxydation photocatalytique de polluants). Le principe d'une lampe à xénon est présenté sur la figure I.14(b). Leur succès dans ces applications vient du fait de la simplicité de mise en œuvre, leur efficacité et leur rentabilité économique.

I.3.3.3 Les applications environnementales

Le développement des DBD à pression atmosphérique a favorisé la multiplication des applications environnementales depuis les années 1990, notamment le traitement des effluents gazeux ou liquides faiblement chargés. Dans l'air ou dans les mélanges N_2/O_2 , les espèces excitées N_2^* et O_2^* , les atomes d'azote ($N(^4S)$) et d'oxygène ($O(^1D)$ et $O(^3P)$), le radical hydroxyle OH et d'autres oxydants (H_2O_2 , O_3 et HO_2) sont les principales espèces impliquées dans la dégradation des polluants.

L'élimination des oxydes d'azote et de soufre par plasma a été pendant longtemps une préoccupation pour plusieurs chercheurs [107, 108, 109]. De nos jours, un grand nombre de polluants font l'objet de travaux de recherche. Un intérêt particulier a été accordé à la conversion du méthane par plasma DBD [110, 111, 112, 113, 114, 115]. La conversion en présence de CO_2 donne du gaz de synthèse (CO et H_2) tandis que sans CO_2 , on obtient des hydrocarbures supérieurs (éthane éthylène...). L'éthane [116], l'éthylène [117], l'acétylène [118], le propane [119] et le butane [120] sont également en étude mais avec moins d'intérêt que le méthane. Depuis l'adoption de réglementation sur le benzène et certains composés aromatiques, de plus en plus d'équipes s'intéressent à ce groupe de composés [5, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129]. L'éthanol [113, 130, 131], l'isopropanol [6] et le méthanol [113] sont parmi les alcools les plus étudiés tandis que le formaldéhyde [116, 132, 133] et l'acétaldéhyde [134] sont les aldéhydes qui attirent le plus d'attention.

Suite à la formation de nombreux sous-produits pendant le traitement de polluants par plasma, les recherches se dirigent progressivement vers le couplage de ces plasmas froids avec des cataly-



Continuous double-sided foil treatment with dielectric-barrier discharges

Figure I.15: Représentation schématique du traitement double face d'un film polymère [95]

seurs. En DBD, deux configurations sont possibles. La première est le lit fixe où le catalyseur est placé dans la zone de décharge. Dans la seconde, le catalyseur est placé après la zone de plasma.

I.3.3.4 Autres applications

À pression réduite (5 à 20 kPa), une DBD opérant à une fréquence entre 50 et 200 kHz sur un mélange composé de 60% H₂, 28% He, 8% CO₂ et 4% CO, produit une décharge silencieuse homogène dans laquelle est générée une radiation infrarouge de longueur d'onde $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$. Cette source est utilisée pour les lasers CO₂ de grande puissance employés dans le soudage de précision et la découpe de tôle métalliques épaisses [135].

Avec un arrangement adéquat des électrodes, une DBD est capable de traiter de grandes surfaces de matériaux. La stérilisation et la décontamination de surfaces, la fonctionnalisation en vue de modifier l'adhésion et la mouillabilité sont des exemples de traitement de surface par DBD. La figure I.15 représente schématiquement un dispositif des traitement des deux faces d'un film polymère.

I.4 LES DÉCHARGES GLIDARC

Les dispositifs vus jusque là permettent de générer du plasma froid directement tout en évitant la formation de plasma thermique. Le plasma GlidArc est produit à partir d'un plasma en quasi-équilibre thermodynamique donc thermique. En effet, c'est un arc électrique déclenché entre au moins deux électrodes et poussé par un flux gazeux qui se transforme en filament de plasma non thermique. Le dispositif développé à la fin des années 1980 par Albin Czernichowski et son équipe du GREMI à l'Université d'Orléans comportait une paire d'électrodes divergentes en forme de lame de couteau (figure I.16). L'arc s'amorce au point où la distance entre les électrodes est la plus faible et se déplace jusqu'aux extrémités en passant par deux régimes de décharge. Pendant le premier régime l'arc est en équilibre thermodynamique. Le second régime commence après une

brutale augmentation de la longueur de l'arc. Le plasma formé est hors équilibre car la température des neutres est faible devant celle des électrons. La rupture de l'arc aux extrémités des électrodes est immédiatement suivie de l'établissement d'un autre arc au point d'amorçage du précédent. Le processus se répète à un rythme de 20 à 100 Hz en fonction de la puissance, du flux de gaz et de la géométrie des électrodes. La tension aux bornes des électrodes peut aller de quelques volts à plus de 10 kV avec un courant qui peut atteindre 50 A dans l'air [136, 137].

I.4.1 Le plasma GlidArc

Les régimes de l'évolution d'un arc GlidArc dépendent de la puissance électrique injectée. Mutaf-Yardimci *et al.* (2 000) [138] ont montré qu'avec une puissance élevée on produit un arc dont le plasma est thermique avec des températures électroniques entre 7.10^3 et 10^4 K. Lorsque la puissance fournie est plus faible, on obtient un GlidArc à régime transitoire (thermique puis non-thermique) ou non-thermique caractérisé par deux températures : la plus basse, celle des espèces lourdes (800 - 2 100 K) et celle des électrons, relativement élevée (12 000 K). Les régimes observés dépendent aussi du flux de gaz. Pour A Czernichowski [136], la vitesse du gaz doit être supérieure à 10 m.s^{-1} ce qui implique un débit minimum à atteindre suivant le diamètre de la buse d'injection. L'arc obtenu pour ses conditions était transitoire. Mutaf-Yardimci *et al.* (2 000) [138] ont aussi montré que la fréquence de l'arc augmente avec le flux.

I.4.1.1 Le régime thermique

Le régime thermique est commun aux plasmas d'arc et ils nécessitent des puissances élevées. La figure I.17 (a) montre qu'à l'amorçage du GlidArc, la tension est faible (quelques volts) et augmente linéairement avec la longueur de l'arc soit entre 10 et 40 V.mm^{-1} (champ électrique constant). La chute de tension est provoquée par l'amorçage de l'arc et dure environ $1 \mu\text{s}$ [137]. L'intensité peut atteindre 1 A au départ. Tout comme la tension, la puissance dissipée croît linéairement avec la longueur de l'arc jusqu'à la puissance maximale fournie par l'alimentation. Tant que la puissance de l'arc est inférieure à la valeur maximale (correspondant à la longueur critique de l'arc), la colonne de plasma reste thermique car les pertes par chaleur sont compensées par l'alimentation. Lorsque cette valeur maximale est dépassée, les pertes de chaleur ne sont plus compensées et la transition vers le régime non-thermique se produit avec une baisse de la température des espèces lourdes ($T_g < T_e$). Lorsque le débit est fort (400 L.min^{-1}) et la puissance injectée assez élevée (de l'ordre de 10 kW), l'extinction de l'arc advient avant cette phase de transition. Le plasma ainsi formé est thermique [138].

Ce plasma dense en énergie (densité d'électrons énergétiques élevée) entraîne un chauffage important du dispositif qui doit alors être refroidi en permanence pendant le fonctionnement du réacteur.

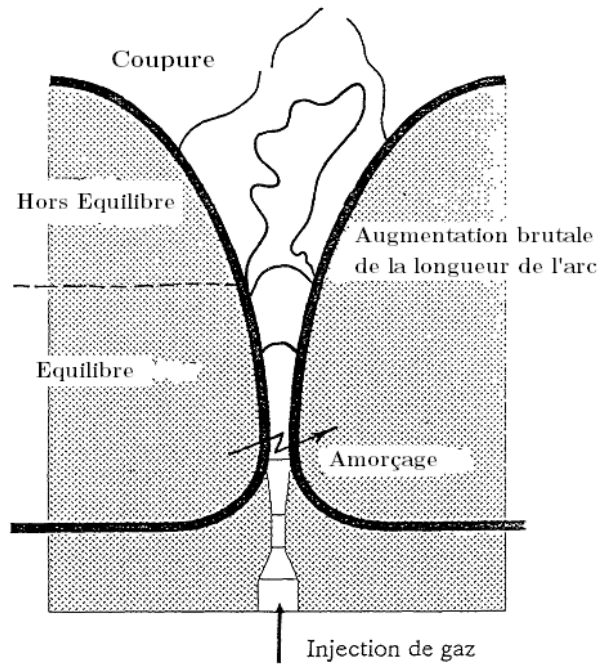
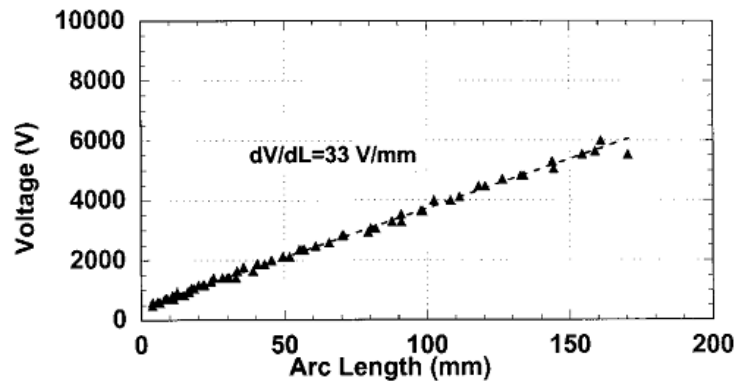
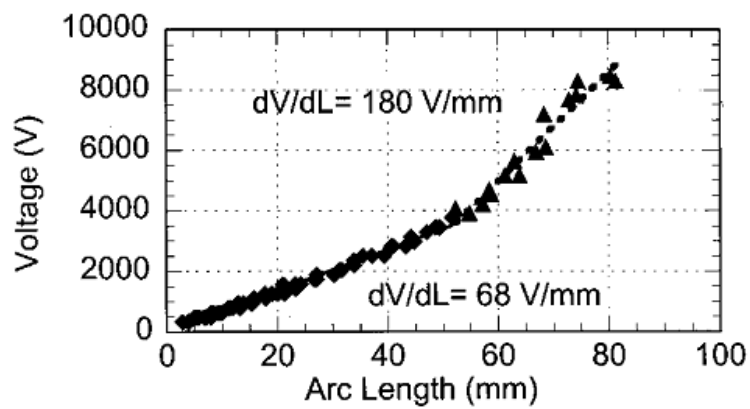


Figure I.16: Les phases de l'évolution du GlidArc (arc transitoire) [137]



(a) en régime thermique



(b) en régime transitoire

Figure I.17: Évolution de la tension aux bornes de l'Arc en fonction de sa longueur [138]

I.4.1.2 Le régime non-thermique

Avec une puissance de quelques dizaines de watts et une vitesse de gaz inférieure à 10 m.s^{-1} , il est possible de former un GlidArc de plasma hors équilibre thermodynamique. L'arc obtenu est moins long et sa fréquence est plus grande que celui du régime thermique. Par contre, la tension aux bornes de l'arc, l'intensité de son courant et la puissance qu'il dissipe ont une évolution semblable au cas du régime thermique [138].

Le plasma GlidArc totalement non-thermique est limité dans ses applications (surtout pour des procédés chimiques) du fait des faibles énergies mises en jeu. Pour pallier ces insuffisances, le régime transitoire qui regroupe les caractéristiques des deux régimes (thermique et non-thermique) est généralement utilisé.

I.4.1.3 Le régime transitoire

En général, les GlidArc utilisés dans les applications plasma sont des arc transitoires. Avec des puissances modérées (quelques kW), on obtient cet arc qui est, dès son amorçage, un plasma thermique puis évolue rapidement vers un plasma froid lorsque sa longueur atteint la valeur critique ℓ_{cr} . Les phases importantes de l'arc transitoire sont la transition entre les régimes thermique et non-thermique et l'extinction de l'arc aux extrémités des électrodes. La transition est généralement associée à une brutale augmentation ou «explosion» de la longueur ℓ de l'arc qui reste jusque là le paramètre clé de cette phase. Quelques fois, cette «explosion» n'a pas lieu ; comme le montre la figure I.17 (b), le changement de pente (qui est en réalité le champ électrique à travers l'arc) est progressif. Des changements de couleurs peuvent être visibles lors de la transition. Les couleurs observées dépendent du gaz plasmagène.

A. Fridman *et al.* [137, 139] ont utilisé le circuit présenté sur la figure I.18 pour expliquer la transition et l'extinction du GlidArc par modélisation numérique.

Le régime thermique est caractérisé par une compensation des pertes de chaleur dues à la conduction thermique par l'énergie électrique dissipée par effet Joule. La loi d'Ohm permet d'écrire (sans tenir compte de l'inductance) :

$$V_0 = RI + \frac{W\ell}{I} \text{ ou } V_0.I = RI^2 + W\ell \quad (\text{I.1})$$

où V_0I est la puissance délivrée par l'alimentation, RI^2 est la puissance dissipée par effet Joule dans la résistance R et W celle dissipée par unité de longueur de l'arc. Les solutions de l'équation I.1 s'écrivent :

$$I_1 = \frac{V_0 + \sqrt{V_0^2 - 4RW\ell}}{2R} \text{ et } I_2 = \frac{V_0 - \sqrt{V_0^2 - 4RW\ell}}{2R} \quad (\text{I.2})$$

I_2 correspond au courant dans un fonctionnement instable de la décharge. La longueur critique ℓ_{cr} de l'arc est la valeur de ℓ pour laquelle $V_0^2 - 4RW\ell = 0$. Elle vaut $\ell_{cr} = \frac{V_0^2}{4RW}$ et correspond à une tension critique $V_{cr} = \frac{V_0}{2}$, une puissance critique dissipée dans l'arc $P_{cr} = \frac{V_0^2}{4R}$ et un courant critique

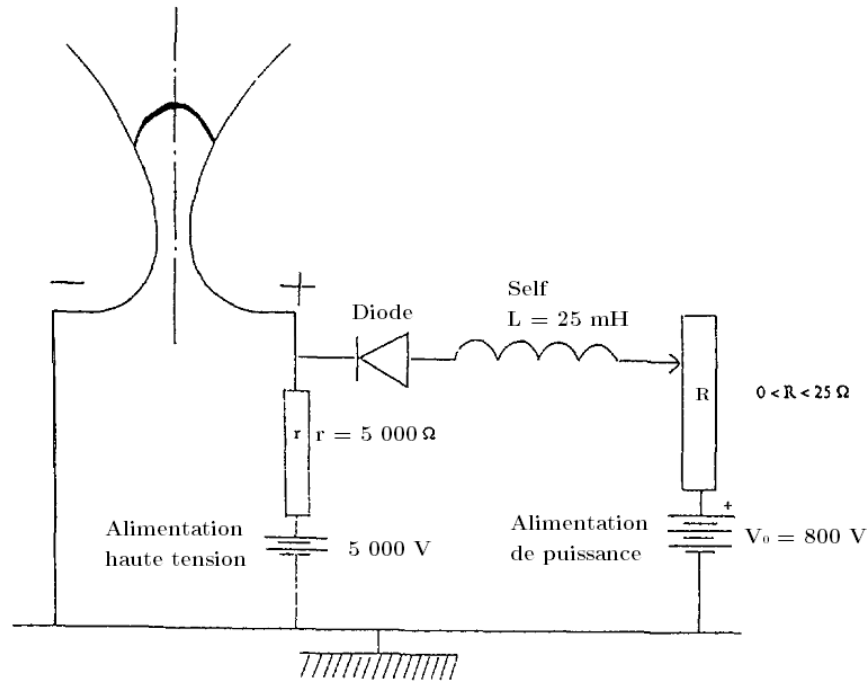


Figure 1.18: Circuit électrique du GlidArc modélisant les alimentations de haute tension et de puissance [137]

qui chute à $I_{cr} = \frac{V_0}{2R}$. Cette baisse du courant est due au fait que la colonne de plasma se comporte comme une résistance au point critique.

P_{cr} est la valeur maximale de la puissance que peut délivrer la source ; lorsque $\ell > \ell_{cr}$, les pertes de chaleur par conduction thermique ne sont plus compensées par la source électrique (effet Joule dans l'arc) et l'équilibre thermodynamique se rompt. L'arc est refroidi par le flux de gaz. T_g passe de 7 000 - 10 000 K en régime thermique à 1 500 - 3 000 K avec une température électronique de l'ordre de 12 000 K. La conductivité électrique est assurée par ces électrons énergétiques. La perte de chaleur par unité de longueur de l'arc devient plus faible mais l'arc continue à s'allonger. Les auteurs montrent que la longueur maximale est atteinte lorsque les pertes sont à nouveau égales à la puissance électrique fournie à l'arc.

$$\ell_{max} = \frac{V_0^2}{64\pi\chi k T_0^2 R / E_\infty^*} = \frac{V_0^2}{4RW_{cr}} \quad (I.3)$$

où $W_{cr} = 16\pi\chi(T_0)(kT_0/E_\infty^*)T_0$, $T_0 = T_g$ est la température du gaz sur l'axe de la décharge, E_∞^* est le potentiel critique d'ionisation, χ et k sont respectivement la conductivité thermique et le coefficient d'ionisation.

Le calcul numérique a montré que $\frac{\ell_{max}}{\ell_{cr}} \approx 3 - 4$ avec $T_0 \simeq 2\,000\text{K}$ et $T_e \simeq 10\,000\text{K}$. Dans ces conditions, 75 à 80% de l'énergie injectée est dissipée pendant le régime non-thermique.

L'arc transitoire est a priori le bon compromis entre le GlidArc thermique et le GlidArc non-thermique. Les énergies y sont suffisamment élevées pour produire un plasma hors équilibre ther-

modynamique dans lequel des espèces hautement réactives se forment. Le plasma GlidArc est souvent qualifié de plasma tiède car sa température macroscopique ($T_g = T_0$) est relativement élevée par rapport à celle habituellement observée dans les plasmas froids. Cette température favorise certaines réactions comme la décomposition du CO_2 , la production de l'hydrogène à partir de l'eau, la production de gaz de synthèse à partir d'hydrocarbures. La sélectivité du GlidArc est assez élevée dans les opérations de purification de gaz (H_2 , CO_2 , O_2 , ...) surtout lorsque le mélange à traiter ne contient pas des espèces susceptibles de former des composés nocifs. Le coût énergétique des traitements est faible par rapport aux autres plasmas froids. Par conséquent, les applications du GlidArc dans le traitement de polluants liquides ou gazeux se sont multipliées depuis la conception du premier réacteur.

La température macroscopique du GlidArc constitue néanmoins un facteur favorable à la formation d'oxydes d'azote dans un mélange contenant N_2 et O_2 . De plus, le plasma formé a un volume peu important ce qui limite l'efficacité du procédé.

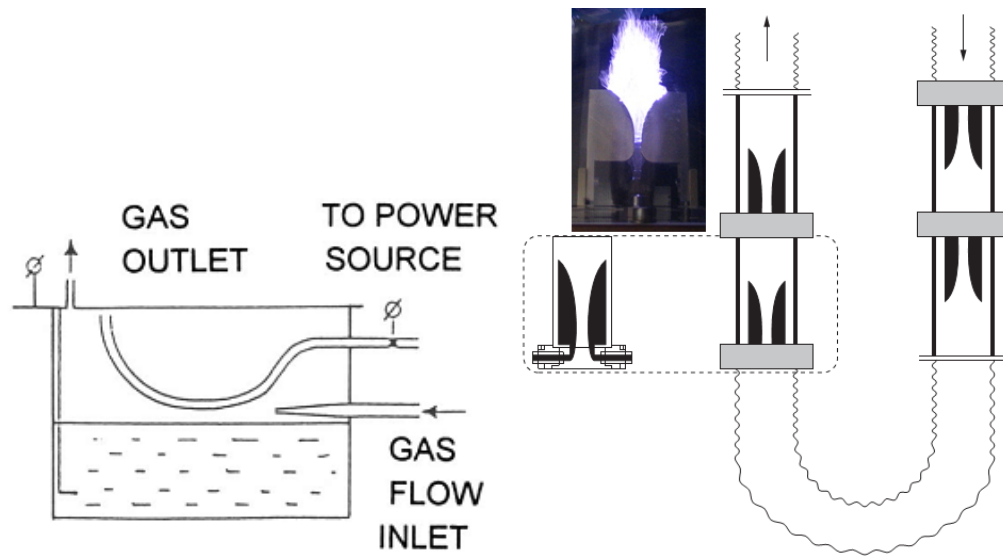
I.4.2 Quelques applications

La dépollution (traitement d'odeur due au H_2S et aux mercaptans) [140], la synthèse chimique, la purification de gaz et dans une moindre mesure, la stérilisation ont été les premières applications du plasma d'arc transitoire rampant. Depuis la conception de la première configuration (GlidArc I), plusieurs modifications ont été apportées au réacteur pour augmenter le volume de plasma afin d'améliorer son efficacité.

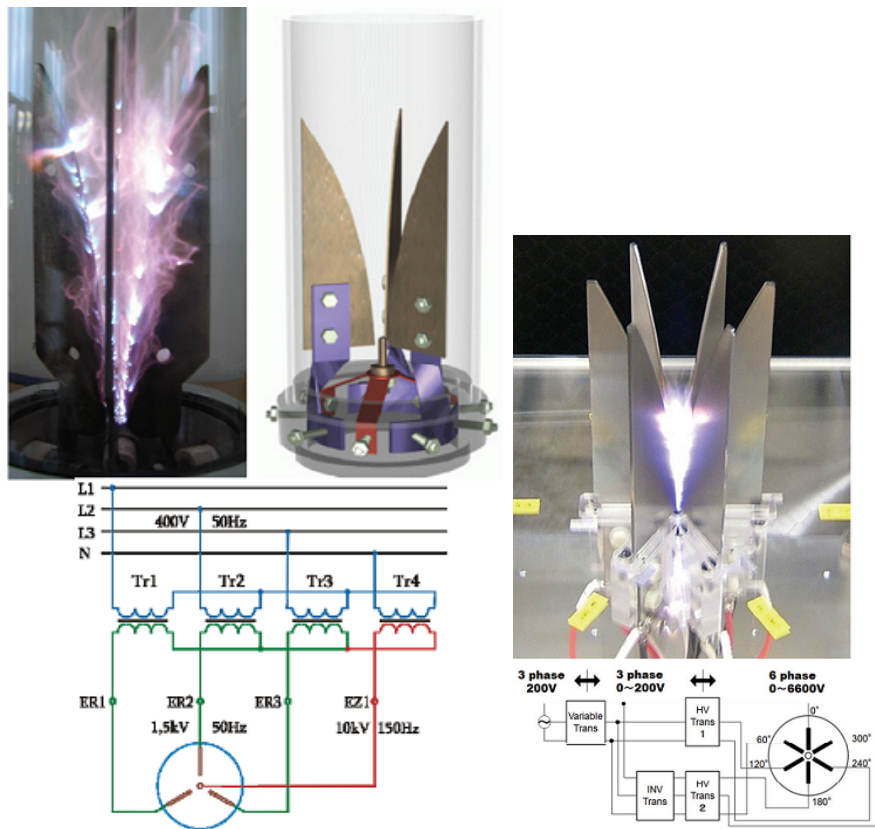
I.4.2.1 Les différentes configurations des réacteurs GlidArc

Le GlidArc conventionnel ou GlidArc I (figure I.19) est formé d'au moins deux électrodes divergentes entre lesquelles se forme(nt) un ou plusieurs arc(s). Le réacteur à une paire d'électrodes (figure I.19(b)) est le plus connu. Les réacteurs à trois électrodes (figure I.19(c)) ou plus sont utilisés par A. Czernichowski [141] en France et d'autres équipes comme celle de L. Jaroszyński [142] et M. Młotek [143] en Pologne et celle de Bruce R. Locke aux États Unis [144]. Dans le réacteur utilisé par T. Baba *et al.* [145] (figure I.19(d)), six électrodes sont disposées autour d'un axe sur lequel est dirigé un flux de gaz. Dans la version la plus améliorée du réacteur GlidArc I les électrodes sont disposées en plusieurs hexagones réguliers.

Dans les réacteurs de seconde génération (GlidArc II), l'électrode en forme de lame de couteau a disparu au profit d'électrode disque denté (tournant), circulaire ou en spirale. L'arc se forme comme dans le GlidArc I et glisse sur une électrode rotative ou en spirale. Une spirale connectée à l'électrode rotative peut être utilisée pour faciliter l'amorçage de l'arc (figure I.20(a)). Un flux tourbillonnaire inverse Reverse Vortex Flow (RVF) est souvent utilisé pour créer un plasma «GlidArc in Tornado» (GAT) (figure I.20(b)). Le flux RVF entre dans le réacteur suivant un axe tangent au corps de celui-ci de façon à former un tourbillon (trajectoire hélicoïdale près des parois) qui descend au fond et remonte vers la sortie en suivant l'axe du réacteur grâce à un flux secondaire



(a) Une électrode en forme de lame de couteau (b) Paires d'électrodes disposée en étages [140] au-dessus d'un liquide [146]



(c) réacteur à trois électrodes [147]

(d) réacteur à six électrodes [145]

Figure I.19: Configurations des réacteurs GlidArc de première génération (GlidArc I)

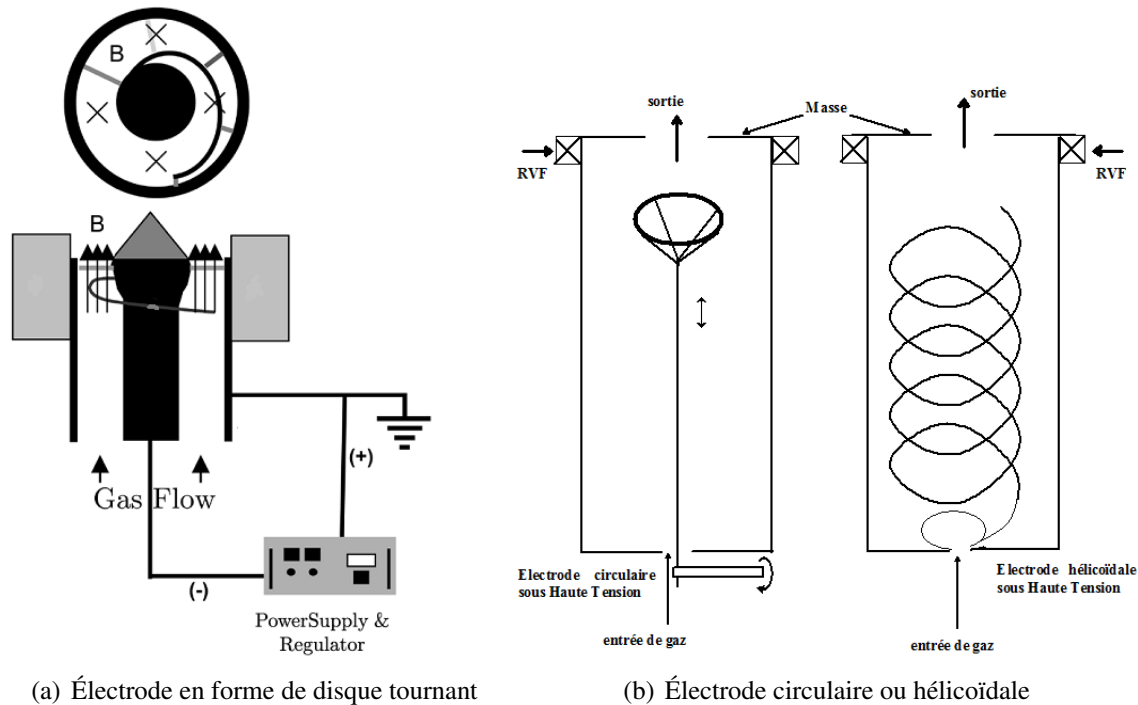


Figure 1.20: Configurations des réacteurs GlidArc de seconde génération (GlidArc II) [148, 149]

axial. Le plasma dans ce type de réacteur se présente sous forme de colonne de «tornade». Les différentes configurations sont présentées sur la figure I.20.

Une troisième génération de réacteurs (GlidArc III) basée sur le principe de flux tourbillonnaires a été conçue par A Czernichowski *et al.* [141]. Les deux flux sont de type vortex et de la même manière que le flux RVF du GlidArc II. Mais le flux est ainsi divisé en deux : 5 à 20% de l'air passe en aval de la zone de plasma et le reste de l'air est mélangé au gaz à traiter et envoyé directement dans la zone de plasma. Ce dispositif permet de protéger l'électrode centrale contre d'éventuels dépôts constatés dans les autres réacteurs.

I.4.2.2 Application des plasmas GlidArc

Le GlidArc est un plasma qui a les qualités des plasmas thermiques et non-thermiques

- une grande densité d'électrons de haute énergie ;
- une température T_g des espèces lourdes élevée devant l'ambiante mais largement inférieure à la température électronique ;
- le fonctionnement à pression atmosphérique permet d'éviter les dispositifs coûteux et encombrants de maintien du vide ;
- une mise en œuvre aisée donc facilement transposable à l'échelle industrielle

Ces propriétés permettent d'initier des réactions chimiques spécifiques et améliorent la sélectivité de ce plasma. Ainsi le Glidarc peut décomposer le CO_2 , former des gaz de synthèse (H_2 et CO) à partir d'hydrocarbures, permettre de valoriser des composés à effet de serre, malodorants ou toxiques [136]. De nos jours, le plasma GlidArc est appliqué dans plusieurs domaines mais les applications environnementales sont les plus importantes.

La valorisation : A. Czernichowski [136, 140] a montré que le GlidArc peut traiter efficacement le sulfure d'hydrogène H_2S en l'oxydant en SO_2 moins malodorant ou en soufre et hydrogène. Il a également étudié la valorisation du méthyl-mercaptan CH_3SH , du dioxyde de soufre SO_2 , du protoxyde d'azote et même des fréons avec une efficacité comparable à celle de la valorisation de H_2S .

La production de gaz de synthèse [136] : L'oxydation des hydrocarbures dans les conditions idéales donne CO_2 et H_2O . En général, ces conditions ne sont pas remplies ce qui, par conséquent, donne lieu à la formation du CO en plus de ces sous produits. Grâce à la sélectivité du GlidArc, on peut favoriser les réactions formant CO et H_2 , gaz utilisés en synthèse organique, faire la synthèse de l'acétylène à partir du méthane ou dissocier CO_2 .

Applications environnementales [136] : le GlidArc est principalement utilisé pour des applications environnementales (traitement d'effluents liquides ou gazeux, traitement de sols. . .). Le tableau I.4 montre une liste non exhaustive de composés traités par différents réacteurs GlidArc. Les composés halogénés, très difficiles à éliminer, sont traités avec une grande efficacité. Dans la majorité des cas, la synergie avec un catalyseur n'est pas nécessaire. Certains réacteurs sont plus efficaces (GAI-6E ou 3E) que d'autres (GAI-2E). Les applications industrielles et semi-industrielles concernent les effluents gazeux (figures I.21).

Autres applications [136] : Reformage de résidus pétroliers, purification de gaz (N_2 , O_2 , CO_2), génération de rayonnement UV, application aérodynamique [150]. . .

Tableau I.4: Quelques molécules dégradées par GlidArc

Composés	Réacteur	Débit	Gaz	Concentration	Taux de conversion	énergie/puissance	Réf
Phénol	GA-12 ^a	3,4 L.min ⁻¹	air humide	1878 mg.L ⁻¹	91,80%	0,234 kW	[151]
	GA-12 ^a	800 L.h ⁻¹	air humide	120 μM	100%	1,5 kW	[152]
reactive blue 137	GA-12 ^a	10 L.min ⁻¹	O ₂ /H ₂ O	20 mg.L ⁻¹	50%	0,25 kW	[144]
	GA-13 ^b	28 L.min ⁻¹	N ₂ /H ₂ O		83-90%	0,5 kW	
TNT	3xGA-12 ^c					3,2 kW	
o-xylène sarin	GA-12 ^a	32-110 L.min ⁻¹	air	160 ppm	81,25%	0,12 kWh.m ⁻³	[153]
	GA-12 ^a			1,38 ng.m ⁻³	97%		
Heptane toluene		1800 L.h ⁻¹		2200 ppm	100%	0,94 kW	
		2000 L.h ⁻¹		1800 ppm	92,22%	0,84 kW	
tétrachloroéthylène méthyl-éthylcétone	GA-16 ^d	1900 L.h ⁻¹	air	500 ppm	100%	0,9 kW	[136, 139]
		3200 L.h ⁻¹		2000 ppm	66%	0,89 kW	
Methylmercaptan		16200 L.h ⁻¹		12000 ppm	100%	0,06kWh.m ⁻³	

a. Réacteur GlidArc I à 2 électrodes

b. Réacteur GlidArc I à 3 électrodes

c. 3 Réacteurs GlidArc I à 2 électrodes disposés en étage

d. Réacteur GlidArc I à 6 électrodes

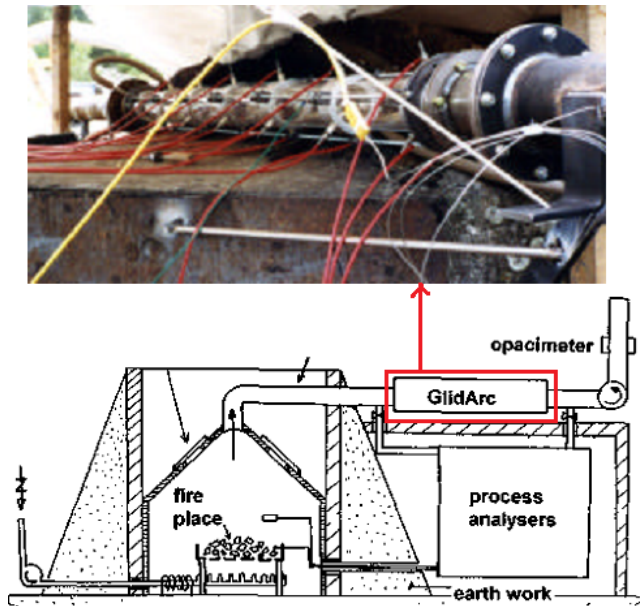


Fig. 2. Pilot plant for TNT burning and Flue Gas cleanup



Fig. 6. Industrial-size GlidArc Oxidizer

Figure I.21: Installations industrielle et semi-industrielle de dispositifs GlidArc pour la dépollution d'effluents gazeux [153]

I.5 L'ACÉTALDÉHYDE ET LE PHÉNOL

L'acétaldéhyde et le phénol sont des COV qui appartiennent à des familles différentes. Ils peuvent avoir des sources d'émissions communes mais les émissions de phénol sont presque exclusivement d'origines anthropiques. Leurs effets sur l'environnement et la santé sont différents du fait de la différence de propriétés. En effet, les dommages causés et les organes (ou espèces) affectés sont différents.

I.5.1 Propriétés

L'acétaldéhyde est un Composé Organique très volatil selon la définition de l'OMS [17] ; son point d'ébullition à la pression atmosphérique est de 20,16°C et sa pression de vapeur saturante à 50°C est de 279,4 kPa. Dans les conditions ambiantes, l'acétaldéhyde est un liquide incolore avec une odeur de pomme verte. Son seuil olfactif est de 0,05 ppm ; au delà de cette concentration, l'odeur devient suffocante et piquante [154, 155]. Chimiquement très réactif, il se polymérise facilement en paraldéhyde et en métaldéhyde par combinaison de trois et quatre molécules respectivement. Il s'oxyde dans l'air pour donner de l'acide acétique.

Dans l'environnement, l'acétaldéhyde n'a pas d'effets directs connus. Il est miscible à l'eau où il est décomposé assez rapidement. Il est également décomposé par certains microorganismes dans l'eau et le sol. Néanmoins il peut se retrouver dans les eaux souterraines. Sa durée de vie est plus élevée dans l'air [34]. Les effets de l'acétaldéhyde sur la santé dépendent des quantités impliquées et du temps d'exposition. Les effets à long terme sont mal (ou pas) connus. Une courte exposition peut causer des irritations des voies respiratoires, de la peau et des yeux. Il est classé dans le

groupe 2B depuis 1999 par le CICRC [156]. Selon l'agence américaine pour la protection de l'environnement (US EPA fact sheet 1994), des expositions répétées à une atmosphère contaminée peuvent causer le cancer chez l'homme. Les conséquences d'une exposition aiguë peuvent affecter la peau, les voies respiratoires, les systèmes cardiovasculaire et nerveux et causer des maux de tête [154]. Talhout *et al.* [157] suspectent l'acétaldéhyde issu de la combustion de la cigarette de renforcer l'addiction au tabac.

Le phénol est un solide cristallin dans les conditions ordinaires. Son odeur est à la fois âcre et douceâtre avec une limite olfactive de 0,05 ppm. Il est moins volatil que l'acétaldéhyde ($T_{eb} = 181.8^{\circ}\text{C}$ et $P_{vapeur}(20^{\circ}\text{C}) = 0,2$ hPa). Le phénol est très réactif surtout avec des espèces oxydantes. À chaud, il attaque certains plastiques et même certains métaux.

Le phénol est corrosif, irritant et caustique. Par ingestion, inhalation ou contact cutané, le phénol peut provoquer des maux de tête, des troubles de la vision et de l'audition, une faiblesse musculaire et des troubles gastro-intestinaux [3]. Il peut également provoquer des affections cardiovasculaires, respiratoires, rénales, hépatiques, musculaires, pulmonaires et neurologiques. La mort peut survenir suite à une défaillance respiratoire [158]. Les données disponibles sur le phénol ne permettant pas de conclure sur son effet cancérigène, le CICRC le classe dans le groupe 3

L'ensemble des propriétés de l'acétaldéhyde et du phénol sont regroupées dans le tableau I.5

Tableau I.5: Propriétés de l'acétaldéhyde et du phénol

	Acétaldéhyde	Phénol
Autre nom	éthanal	monohydroxybenzène
Formule	CH ₃ CHO	C ₆ H ₆ OH
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	44,05	94,11
Apparence	liquide incolore	cristalline (aiguilles) incolore
Odeur	pomme verte	acre et douceâtre
Limite olfactive (ppm)	0,05	0,05
N° CAS	75-07-0	108-95-2
Température de fusion (°C)	-123,5	40,9
Température d'ébullition (°C)	20,16	181,8
Densité (air et eau)	0,778 et 1,52	1,07 et 3,24
Pression de vapeur	279,4 kPa (50°C)	0,02 kPa (20°C)
Limite d'explosivité dans l'air (%)	4 à 60,5	1,7 à 8,6
Solubilité (g.L ⁻¹)	miscible à l'eau et au solvants organiques	80 (eau), soluble dans les solvants organiques
Réactivité chimique	Très réactif : polymérisation, condensation et addition. S'oxyde facilement dans l'air en anhydride et acide acétique Précurseur de radicaux libres. Se décompose à 400°C.	Peut réagir violemment avec des oxydants. A chaud il attaque Plomb, Zinc Aluminium
Durée de vie dans l'air	8,8 h (OH), 17 jrs (NO ₃) > 4,5 ans (O ₃), 6 jrs (photolyse)	5,3 h (OH) 9 min (NO ₃)
Valeur limite d'exposition 8h/j(ppm)	100 (France) 25 (États-Unis)	2 (Union Européenne) 5 (États-Unis)
Toxicité	irritation	Irritation, trouble digestif, nerveux et cutanée
Cancerogénèse	groupe 2B (CICRC) suspecté	groupe 3 (CICRC) voies respiratoires avec co-exposition

I.5.2 Rejets dans les effluents liquides et gazeux

I.5.2.1 Rejets classiques

Les sources des aldéhydes et phénols émis dans l'environnement sont nombreuses. Les émissions d'acétaldéhyde ont des origines naturelles et anthropiques tandis que le phénol est presque exclusivement d'origine anthropique. Dans l'air extérieur, les sources primaires de ces polluants comprennent l'industrie, les plantes, les transports, et les processus biologiques. Dans l'air intérieur, les sources de l'acétaldéhyde sont plus importantes que celles du phénol. Les concentrations y sont quelquefois plus élevées que celles de l'air extérieur du fait du confinement de l'air dans ces espaces.

L'acétaldéhyde est naturellement produit par certaines plantes (pins, chênes) pour des raisons de défense contre les attaques d'insectes ou des polluants comme l'ozone et de protection (effet anti-biotique). Il est ainsi émis à travers les feuilles, les racines et les fleurs [23, 24, 25, 159]. Les contributions d'autres sources comme les feux de forêt [32] peuvent être localement très importantes. Selon les travaux de Possanzini M *et al.* [160], 35 à 90% (suivant la saison) de l'acétaldéhyde dans l'air sont produits par photochimie. Sur le plan global, les quantités émises par les sources naturelles sont plus élevées que celles émises par les sources anthropiques ; mais localement, les sources naturelles émettent moins d'acétaldéhyde.

Parmi les sources anthropiques, les transports sont les plus grands émetteurs. En effet, plusieurs études menées sur la composition des gaz d'échappement ont montré la présence d'aldéhydes, notamment le formaldéhyde et l'acétaldéhyde dans ces rejets gazeux quel que soit le carburant utilisé (diesel ou essence) [70, 161]. Ban-Weiss *et al.* [2] conclut dans ses études que les véhicules Diesel émettent plus de carbonyles que les véhicules à essence. Mais la composition de ces émissions dépend en général du mode d'allumage du moteur (système d'injection), du carburant utilisé et du régime de fonctionnement du moteur (puissance, couple moteur). Roy M M *et al.* [162] notent que la mauvaise odeur des gaz d'échappement, qui est due en grande partie aux aldéhydes (formaldéhyde acétaldéhyde et acroléine), est plus importante pour les engins diesel à injection directe que pour les engins essence à injection multi-point et à injection directe. Kumar S *et al.* [163] estime à 19% la proportion qu'occupe l'acétaldéhyde dans les aldéhydes émis par les moteurs à essence et à 26% pour ceux émis par les moteurs diesel.

Les sources naturelles du phénol sont moins nombreuses que celles de l'acétaldéhyde. Les végétaux en décomposition et les feux de forêt sont les sources naturelles les plus importantes. Le phénol est essentiellement d'origine anthropique : ses rejets proviennent de la production et de l'utilisation de phénol et de ses dérivés (résines, pesticides...), des gaz d'échappement [164] et de la fumée de tabac. Les sources industrielles du phénol et de ses dérivés (crésols, résorcinols...) sont nombreuses. Ce sont des sous-produits des industries chimiques, pétrochimiques, pharmaceutiques, des métaux et des pâtes à papier [165]. Le phénol est essentiellement un polluant de l'eau. On le retrouve aussi bien dans les eaux de surface que dans les eaux souterraines. Ainsi, des quan-

tités non négligeables de phénol peuvent se retrouver dans l'eau de boisson et dans la nourriture. Étant moins réactif que l'acétaldéhyde, le phénol persiste pendant longtemps dans l'environnement. Sous-produit de combustion, on le retrouve dans la fumée du feu de cheminée, de cigarette. Le phénol est aussi produit indirectement par l'oxydation du benzène [166].

Dans l'air intérieur, en plus des sources habituelles, l'ozone peut réagir avec le matériaux pour produire des COV oxygénés notamment de l'acétaldéhyde. Le phénol y est produit à travers les feux de bois (cheminée, la cuisine) (voir I.1.3).

I.5.2.2 Biocarburants et les émissions d'acétaldéhyde

Depuis les années 1980, l'utilisation des énergies renouvelables prend de l'ampleur pour faire face à la pénurie annoncée des énergies fossiles [167]. Ainsi, les biocarburants qui ambitionnent remplacer les carburants dérivés du pétrole ont fait leur entrée dans les transports. Dès lors, des investigations ont aussi été entreprises pour évaluer l'impact de ces biocarburants sur notre environnement et sur notre santé. Plusieurs mélanges (carburant fossile + additif) ont été étudiés.

Sur le plan des émissions des véhicules, la grande majorité des auteurs s'accordent pour dire que l'utilisation de ces sources d'énergie augmente les émissions de carbonyles particulièrement les aldéhydes (formaldéhyde, acétaldéhyde, acroléine, propanaldéhyde...) dans les gaz d'échappement. Dans les rejets des véhicules à carburant fossile (surtout les véhicules diesel), le formaldéhyde est prédominant. L'utilisation de gaz liquéfiés ne modifie pas cette tendance [168]. L'addition du Methyl-Tert-Butyl Éther (MTBE), du diméthyl éther (DME) ou du méthanol accroit l'émission de cet aldéhyde tandis que l'utilisation de l'éthanol (additif ou carburant) ou autres additifs (huiles végétales ou animales) augmente l'émission d'acétaldéhyde [70, 2, 169]. L'amplitude de ces variations de la concentration de l'acétaldéhyde dépend des conditions de fonctionnement des moteurs utilisés. Elle peut aller de quelques ppm à plus de 1 000% (augmentation relative par rapport au carburant ordinaire) [170, 171, 172, 173, 174, 175]. Selon Magnusson *et al.* [1], les émissions d'acétaldéhyde sont multipliées par plus de 40 lorsque l'éthanol pur est utilisé comme carburant.

L'utilisation de catalyseurs élimine certains polluants mais peine à éliminer complètement l'acétaldéhyde et même le formaldéhyde dans certaines conditions [176, 177]. Par ailleurs, considérant que les catalyseurs ne peuvent être efficaces qu'après leur activation, de grandes quantités de polluants (carbonyles compris) sont émises lors des premiers instants du démarrage. Par conséquent, pour satisfaire la réglementation de plus en plus contraignante, de nouvelles méthodes de réduction de COV sont à développer.

I.5.3 Traitement de l'acétaldéhyde et du phénol

I.5.3.1 Traitement du phénol

Le phénol est un polluant important de l'eau. Depuis plusieurs décennies, des études sont menées sur son élimination des eaux usées. Le traitement chimique des eaux usées ou de l'eau de boisson est l'ozonation. Par cette méthode, le phénol subit une ozonolyse (oxyda-

tion par l'ozone) [178, 179]. V Komissarov *et al.* [180] ont fait des investigations sur le mécanisme de dégradation. Ils ont privilégié des réactions radicalaires qui aboutissent à l'ouverture du cycle. H R Devlin *et al.* [181] a, quant à eux, utilisé directement l'oxygène dissous dans l'eau. La grande majorité des études menées concernent l'oxydation catalytique ou photocatalytique. L'oxydation photocatalytique utilise TiO_2 activé par irradiation UV comme catalyseur [182, 183, 184, 185]. MnO_2 [186], Pt, Al_2O_3 , CuO CoO et ZnO ou leurs combinaisons [187] sont les catalyseurs utilisés dans les procédés catalytiques. Les procédés biologiques ont des résultats prometteurs [188, 189, 190, 191]. Les procédés Fenton sont aussi rapportés comme procédés de bonne efficacité [191]. Selon les études menées par S Esplugas *et al.* [192], parmi toutes ces techniques non plasmatiques, l'ozonation apparait la moins couteuse tandis que les procédés Fenton semblent être plus efficaces.

La dégradation du phénol par plasma prend de l'ampleur avec les travaux de B. R. Locke *et al.* [8, 193] et de N. Sano *et al.* [194, 195] et leur équipe. Sano utilise une décharge couronne avec deux flux : l'un d'eau et l'autre d'air. La décharge est produite dans l'air à la surface de l'eau. par contre, B R Locke produit la décharge couronne directement dans l'eau. D'autres équipes comme celles de M. Dors [196], de J. Li [10] et de J. Shi [197] s'y sont intéressés par la suite. Dans la littérature, les expériences de dégradation du phénol par DBD ou par GlidArc sont plus rares. J-H Yan *et al.* [151] sont l'une des premières équipes à utiliser le GlidArc pour oxyder le phénol en faisant circuler la solution et la pulvériser (sous la pression d'air) entre les électrodes. Les efficacités des dégradations par plasmas sont variables. Selon J. Zhang *et al.* [198], la décharge couronne dans l'air réduit le phénol de 45% (solution de 100 mL à 10^{-3} mol.L⁻¹) en 5 min, 86,6% dans le liquide en 60 min et à l'interface gaz/liquide 96% pour le GlidArc (3 mm de gap inter-électrode) avec Fe^{2+} comme catalyseur. Dans la plupart des cas ci-dessus, la benzoquinone, l'hydroquinone, les catéchols et les nitrophénols sont cités parmi les produits intermédiaires identifiés.

I.5.3.2 Traitement de l'acétaldéhyde

La dégradation de l'acétaldéhyde a été étudiée par C. N. Hinshelwood et W. K. Hutchison [199] dès 1926. Ils ont constaté que comme l'acétone, l'acétaldéhyde se décompose à haute température (entre 430° et 592°C) mais notent que le mécanisme de réaction est plutôt bimoléculaire alors qu'il est unimoléculaire pour l'acétone. Le méthane et le CO sont identifiés comme produits de cette réaction. Le traitement de l'acétaldéhyde inclut aussi l'adsorption sur carbone activé et d'autres métaux comme le platine et l'oxydation catalytique et photocatalytique.

Robert W. McCabe *et al.* [200] aboutissent aux mêmes produits de réaction que Hinshelwood en utilisant le platine (Pt(S)-[6(111)X(100)]) comme adsorbant. H Zhao *et al.* [201] ont également utilisé du platine (111) mais aussi un alliage de Pt/Sn(111). Ils ont confirmé les résultats de McCabe et Hinshelwood mais notent la présence d'hydrogène en plus du méthane et du CO lors de la phase de thermodésorption. Cette décomposition compte pour 52% de l'acétaldéhyde adsorbé sur Pt(111). Y. El-Sayed *et al.* [202, 203] note que l'adsorption sur carbone activé est influencée par la taille des pores et la chimie à la surface de cet adsorbant. E. D. Dimolakis *et al.* [204] montrent

que pour des concentrations comprises entre 10 et 1 000 ppm, on multiplie par 6 la capacité d'adsorption lorsque la surface du carbone activé est oxydée. La solution de l'imprégnation du carbone activé est utilisée par Hayashi *et al.* [205]. Ils remarquent que la structure stérique et l'acidité influent sur l'adsorption. En effet, la présence de noyau aromatique est un facteur défavorable et paradoxalement, l'acide aminobenzenesulfonique catalyse sa propre réaction avec l'acétaldéhyde.

De nombreuses études se sont intéressées à la dégradation catalytique et photocatalytique de l'acétaldéhyde. Son oxydation catalytique a été étudiée par N. Watanabe *et al.* [206] en utilisant plusieurs catalyseurs (Ag, Mn₂O₃, CuO, PdO, Pt, Fe₂O₃, NiO et Co₂O₄). Ils ont obtenu plus de 90% de conversion à 473°C avec Mn₂O₃. L'oxydation photocatalytique de l'acétaldéhyde est assurément le sujet qui a attiré le plus d'attention des chercheurs. J. Rasko et J. Kiss [207] ont montré que l'adsorption de l'acétaldéhyde sur TiO₂, CeO₂ et Al₂O₃ est de nature dissociative. La majorité des études ont utilisé TiO₂ seul ou associé à d'autres catalyseurs. I. Sopyan *et al.* [208, 209, 210] ont montré que le film a une activité plus importante que celle de la poudre commerciale Degussa P-25. L'association TiO₂ et Pt révèle une synergie augmentant l'activité de ce nouveau catalyseur qui de plus peut être utilisé de façon continue contrairement à TiO₂ seul qui se désactive plus rapidement [211, 212, 213, 214]. D'autres associations avec notamment les zéolites [215, 216] ou le dopage de TiO₂ par des éléments comme le carbone, le vanadium [217] et le fluor [218, 219] améliorent son activité photocatalytique sur l'acétaldéhyde.

L'efficacité de ces procédés photocatalytiques peut varier selon les conditions expérimentales. C Shifu *et al.* [220] note une décomposition totale de l'acétaldéhyde en CO₂ et H₂O sur TiO₂ après 35 min de traitement. T Sano *et al.* [214] obtient 93% de réduction sur 400 ppm à 200°C.

Selon la littérature, les premières expériences d'élimination de l'acétaldéhyde par plasma froid ont été réalisées par l'équipe de Noriaki Sano au Japon [13]. Se servant d'un réacteur de décharge couronne, elle a pu évaluer que un électron-volt pouvait détruire jusqu'à 40 molécules d'acétaldéhyde. L'ozone produit dans un premier réacteur ne semblait pas avoir un effet notable sur l'oxydation de l'acétaldéhyde. Plus tard, elle a utilisé un autre réacteur qui permet de traiter deux effluents dans deux phases différentes (liquide et gaz) [221, 195]. Depuis ces premiers travaux, l'acétaldéhyde est de plus en plus étudié à cause de son implication dans la pollution atmosphérique. Le réacteur de décharge couronne reste le plus utilisé. Les tableaux de W. Faider [222] présentés sur la figure I.22, nous donnent un aperçu des travaux sur la dégradation de l'acétaldéhyde par plasma. .

Décharges	T(K)	Mélange	% O ₂	C ₀ (ppm)	Efficacité	Réf.
Couronne	298	N ₂ /O ₂ /CH ₃ CHO	0-5	500	>95% (200 J/L)	[39]
DBD	298	N ₂ /CH ₃ CHO	0	500	>90% (700 J/L)	[132]
DBD	298	N ₂ /O ₂ /CH ₃ CHO	5-20	343	90% (250 J/L)	[133]
Préionisée	298	N ₂ /O ₂ /CH ₃ CHO	5	275-4960	-	[69]
Couronne	300 - 600	N ₂ /O ₂ /CH ₃ CHO/NH ₃	0-20	150	>90%	[134]
Couronne	298	N ₂ /O ₂ /CH ₃ CHO	0-20	95	>90%	[135]

Tableau 9 bibliographie sur le traitement de l'acétaldéhyde par plasmas froids (sans catalyseur)

Réacteur	T(K)	% O ₂	C ₀ (ppm)	Efficacité	Réf.
DBD en lit fixe (γ -Al ₂ O ₃)	300	3-10%	1000	> 99	[141]
DBD TiO ₂	300	0-20%	100	-	[142]
Décharge Couronne en lit fixe(SiO ₂ /TiO ₂)	300	5 %	500	-	[39]

Tableau 10 Bibliographie sur la destruction de l'acétaldéhyde par plasma et par catalyse

Figure I.22: Présentation des travaux d'élimination de l'acétaldéhyde par plasmas froids [222]. Les références correspondent à : [39] C Klett et al. [223]; [69] l Magne et al. [15]; [132] ces travaux; [133] A S Chiper et al. [134]; [134] J Chaichanawong et al. [224]; [135] N Sano et al. [13], [141] H M Lee et al. [12] et [134] T Sano et al. [225]

I.6 CONCLUSION ET OBJECTIFS DE LA THÈSE

Les COV sont un des groupes de polluants les plus vastes qui ont des effets néfastes sur la santé humaine et sur l'environnement. Ils sont des composés organiques répartis dans toutes les familles chimiques et émis par des sources fixes ou mobiles naturelles ou anthropiques. Cette diversité rend leur traitement complexe. Il existe cependant plusieurs méthodes de traitement que nous avons passé en revue dans ce chapitre. Les critères de choix d'une technique pour un traitement donné sont très souvent liés à sa mise en œuvre, aux coûts d'installation et de fonctionnement, à son efficacité et à certains paramètres propres à la sources d'émission. Par conséquent pour être attractive, une méthode doit être flexible pour s'adapter aux sources émettrices et économiquement rentable. C'est pourquoi certaines techniques font l'objet d'intenses recherches. Dans ce contexte, les plasmas froids apparaissent comme une méthode innovante. Ils ont montré leur capacité à réduire efficacement les COV quelle que soit leur nature. Certains de ces procédés plasma, à l'image des décharges DBD et GlidArc, sont déjà appliqués dans l'industrie et fonctionnent avec des rendements satisfaisants. Néanmoins avec une réglementation de plus en plus sévère, les recherches doivent se poursuivre en vue d'améliorer ces procédés.

Dans ce chapitre nous avons rappelé le principe et la physique des décharges à barrière diélectrique et d'arc rampant que nous avons employés dans le cadre de cette thèse pour traiter l'acétaldéhyde et le phénol. Ce sont des décharges qui fonctionnent à pression atmosphérique et leur mise en œuvre est assez simple.

Le choix du phénol comme modèle tient au fait qu'il est un polluant aromatique de structure simple. Il est plus stable que la plupart des composés aliphatiques et plus soluble que le benzène dans l'eau. Étant donné la rareté des travaux sur le sujet, une partie de cette étude avait pour but de montrer que le GlidArc est suffisamment efficace pour dégrader ces molécules difficiles à oxyder. Puisque les transports sont une des sources de pollution les plus importantes, les études sur le carburant mais surtout celles faites sur les biocarburants montrant une émission d'acétaldéhyde de plus en plus importante, nous alertent sur ses effets. Il est à noter que l'émission d'acétaldéhyde n'est pas spécifique au transport. Dans l'air intérieur, les matériaux de construction sont la première source. Cette omniprésence dans presque toutes les émissions de COV a guidé notre choix sur cet aldéhyde.

Les études sur la destruction par plasma de ces molécules sont récentes et la cinétique des processus chimiques qui ont lieu pendant le traitement diffère d'un réacteur à l'autre. Comprendre cette cinétique et la distribution de l'énergie du plasma dans les différents processus sont la clé qui permettra d'agir efficacement sur les autres paramètres du dispositif.

DISPOSITIFS ET MÉTHODES

Sommaire

II.1	LES DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX	48
II.1.1	Le réacteur DBD	48
II.1.2	Le circuit de gaz	49
II.1.3	Les catalyseurs	50
II.1.4	Le réacteur GlidArc et son système	52
II.2	LES MÉTHODES DE DIAGNOSTIC	53
II.2.1	Diagnostic électrique du réacteur DBD	53
II.2.2	La chromatographie en phase gazeuse (CPG)	54
II.2.2.1	Les caractéristiques des chromatographes	55
II.2.2.2	Que faire lorsque les composés sont peu volatils ?	56
II.2.2.3	La silylation par BSTFA	57
II.2.3	La spectrométrie de masse	59
II.2.3.1	La méthode d'ionisation du MS-BTrap	59
II.2.3.2	La détection	60
II.2.4	La spectroscopie infrarouge	61
II.2.5	La demande chimique en oxygène	62
II.2.6	Autres méthodes d'analyse	63
II.2.6.1	Mesure de l'ozone par absorption UV	63
II.2.6.2	Mesure de CO ₂ et H ₂ O par absorption IR	64
II.3	LA MODÉLISATION CINÉTIQUE	64
II.3.1	Phase de décharge : approximation d'une excitation homogène	65
II.3.2	Post-décharge temporelle et cinétique chimique	68
II.3.3	Description globale	68
II.4	CONCLUSION	70

Le chapitre précédent nous a permis de décrire de façon concrète les problèmes sanitaires et environnementaux posés par les COV. Les études que nous proposons s'inscrivent dans le cadre de la recherche de solutions durables (efficaces, peu onéreuses et respectueuses de l'environnement).

Dans ce chapitre, nous décrivons les dispositifs et les méthodes utilisés pour ces études. Il s'agit de deux réacteurs à plasma froid autour desquels sont déployés des dispositifs de diagnostics

électrique et physico-chimiques. Le diagnostic électrique permet de déterminer l'énergie déposée dans le volume de plasma tandis que les diagnostics physicochimiques nous permettent de connaître la composition chimique du milieu après traitement.

Pour la caractérisation chimique en phase aqueuse, la Demande Chimique en Oxygène (DCO) est devenue un paramètre incontournable. Elle permet d'évaluer le niveau de pollution d'une eau par des composés organiques. Dans notre étude de dégradation du phénol aqueux par GlidArc, elle nous a ainsi permis d'évaluer l'oxydation du phénol. Nous avons également utilisé la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) pour identifier les sous-produits formés lors de cette oxydation.

En phase gazeuse, nous avons utilisé la Chromatographie en Phase Gazeuse, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), et des détecteurs pour des composés particuliers comme l'ozone, l'eau et le CO_2 , pour caractériser les mélanges issus du traitement de l'acétaldéhyde par plasma DBD. Dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire de Chimie Physique (LPC) de l'Université Paris-Sud et Alyxan, une société spécialisée dans l'instrumentation, nous avons réalisé des analyses en temps réel avec le spectromètre de masse MS-BTrap en plus du GC/MS.

Nous décrivons également dans ce chapitre, le modèle que nous avons utilisé pour étudier la cinétique de conversion de l'acétaldéhyde dans les deux types de mélanges ($\text{CH}_3\text{CHO}/\text{N}_2$ et $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{N}_2/\text{O}_2$). Ce modèle, développé par l'équipe DIREBIO du LPGP, nous permet de calculer la composition du mélange après son traitement.

II.1 LES DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

Le premier dispositif, formé d'un réacteur DBD cylindrique alimenté par une source impulsionnelle, est utilisé pour le traitement de flux gazeux. Le réacteur est placé dans un four dont la température est régulée, ce qui nous permet d'étudier son effet sur le traitement. Nous injectons dans le réacteur des flux de mélanges gazeux de composition bien précise. Des moyens de diagnostic en temps réel ou par prélèvement d'échantillons nous permettent de déterminer la composition du gaz à la sortie du réacteur.

Le second dispositif est utilisé dans le cadre du traitement d'une solution aqueuse de phénol. Il est formé d'un réacteur à décharge glissante ou GlidArc et de son système. Le réacteur est une enceinte cylindrique en pyrex à double enveloppe fermée par une coupole placée au dessus. Sur cette enceinte sont fixées (dans la partie supérieure) les électrodes en forme de lames de couteau. L'alimentation en gaz est assurée par un compresseur et l'alimentation électrique par un transformateur.

II.1.1 Le réacteur DBD

Le réacteur DBD a une géométrie cylindrique. Il est formé d'un tube de diélectrique (en verre pyrex), de 14,2 mm de diamètre interne et d'épaisseur 1,8 mm autour duquel est enroulée une feuille de cuivre (de 145 mm de long) reliée à la masse. Une tige de tungstène de 2 ou 5 mm de

diamètre est disposée sur l'axe du diélectrique et reliée à la haute tension positive. Le volume total du réacteur est de $22,5 \text{ cm}^3$ pour l'électrode de 2 mm et 20 cm^3 pour celle de 5 mm de diamètre. La figure II.1 ci-dessous présente une vue schématique du réacteur. L'ensemble est placé dans un four GERO modèle SR-A 150-750/11 de longueur totale 1000 mm, celle de son unité de chauffage (par convection) est de 750 mm pour 150 mm de diamètre. Sa température est réglable pouvant atteindre jusqu'à 1100°C avec une rampe de $300^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$. Le réacteur DBD est placé à 230 mm de l'entrée du four ; le point de mesure se situe alors à 700 mm du réacteur (60 mm de la sortie du four).

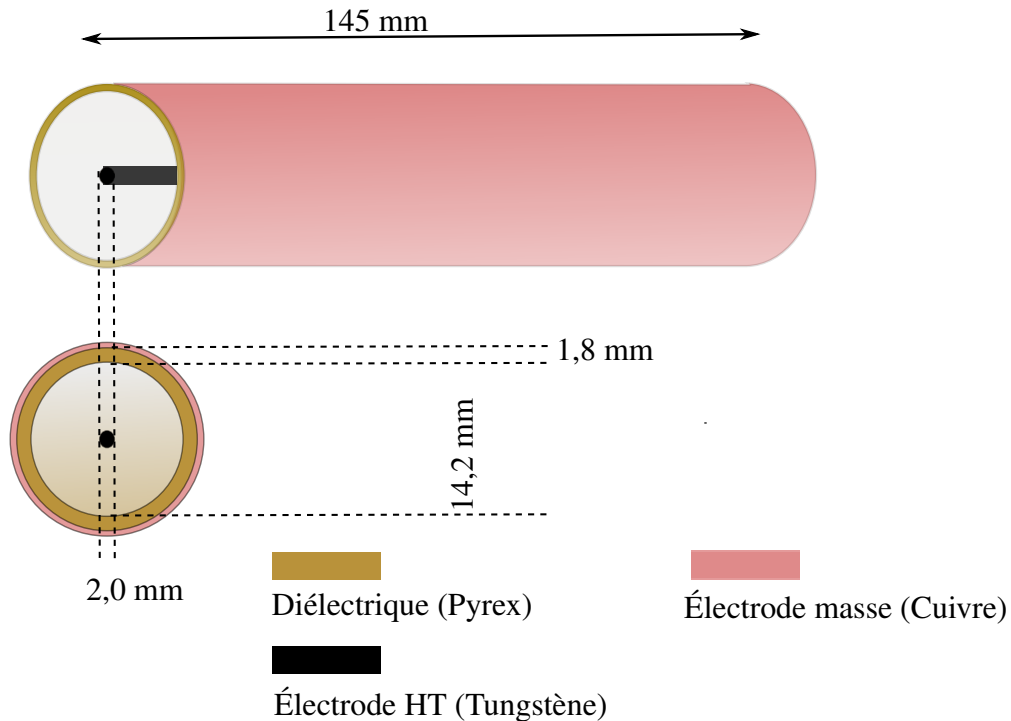


Figure II.1: Le réacteur à décharge à barrière diélectrique.

L'alimentation électrique du réacteur DBD est un générateur capacitif de haute tension impulsionnelle qui délivre + 40 kV avec des fréquences d'impulsion atteignant 300 Hz. Son temps de montée, entre 5 kV et la tension de claquage, est de 55 ns pour une durée effective d'impulsion de 500 ns.

II.1.2 Le circuit de gaz

Le circuit est schématisé sur la figure II.2. Nous formons un mélange gazeux dont le pourcentage d'oxygène est au maximum 10% (comme il est souvent le cas dans les gaz d'échappement par exemple). Trois régulateurs de débit massique MKS modèle 1179B reliés à un seul boîtier de contrôle à quatre voies MKS 247C, nous aident à contrôler les débits et la composition du mélange injecté dans le réacteur. Le flux principal a un débit maximum fixé à $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ dans les conditions standard. Le temps de séjour du mélange dans la zone de décharge dans ces conditions est donc de 1,35 seconde. L'acétaldéhyde est dilué dans l'azote à une teneur de $1000 \pm 20 \text{ ppm}$

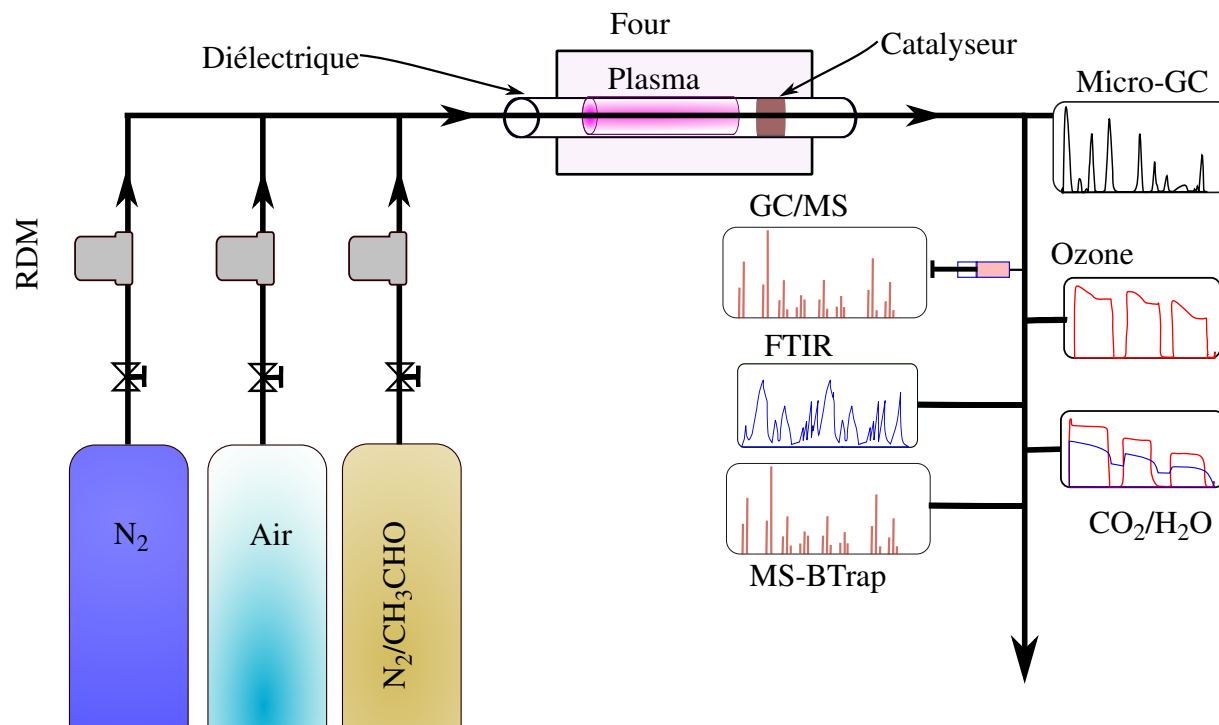


Figure II.2: Représentation schématique du circuit de gaz de la décharge DBD.

Pour chauffer le gaz, le four est mis en marche avec une consigne fixée à la température désirée. Le temps de stabilisation de la température dépend de la consigne. Il est plus long lorsque la température de consigne est basse. En effet, la température sur l'axe du four est soumise à des variations du fait du flux de gaz qui le traverse. Ces variations ne sont détectées qu'au bout d'un certain temps nécessaire pour l'établissement d'un équilibre thermique après que la consigne soit atteinte. Ce temps est allongé par le fait que la sonde de mesure du four soit localisée sur sa paroi. Ainsi, il est estimé à 5 heures pour 100°C contre 3 à 4 heures pour 300°C par exemple. Par ailleurs, une étude de K. Bouamra [226] réalisée pendant sa thèse a montré que la température d'équilibre varie selon la position sur l'axe. Elle est égale à la consigne au milieu du four incluant le réacteur ; mais baisse lorsque l'on approche des deux extrémités du four. Ce résultat a été vérifié en utilisant un thermomètre infrarouge (impact IN 11). Nous avons obtenu au niveau du réacteur, des écarts avec la consigne acceptables de l'ordre de 5% et 10% pour 300°C et 50°C respectivement, lorsque l'équilibre thermique est atteint.

II.1.3 Les catalyseurs

Généralement, le traitement par plasmas froids d'un mélange oxygéné produit une quantité importante d'ozone qui réagit très peu avec les sous-produits formés. La vitesse de réaction de l'ozone avec la plupart des composés organiques est plus faible que celle de l'oxygène atomique. Pour réduire voire éliminer le polluant résiduel et ses sous-produits, nous utilisons un catalyseur à base de dioxyde de manganèse (MnO₂) qui décompose l'ozone en produisant de l'oxygène atomique. Les performances de ce dioxyde sont bien connues dans ce domaine [227, 228].

Dans ce travail, nous utilisons deux types de catalyseurs : le dioxyde de manganèse massif

réduit en petit grains de 1 à 2 mm de diamètre d'une part et d'autre part, des billes d'alumine de 2 mm de diamètre imprégnées de dioxyde de manganèse dopé au palladium (1%). La surface spécifique des billes est de $197 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. La figure II.3 montre les deux catalyseurs utilisés pour l'élimination de l'acétaldéhyde.

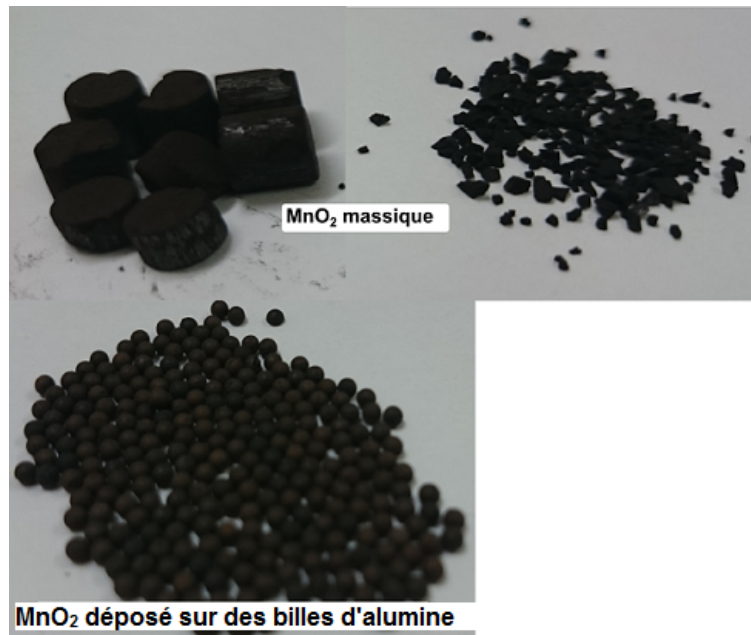


Figure II.3: Les catalyseurs utilisés en post-décharge dans l'élimination de l'acétaldéhyde par DBD.

Le module du catalyseur est formé d'un tube en verre pyrex où est introduit 0,8 g de catalyseur. Cette masse correspond à une Vitesse Volumique Horaire VVH (représentant l'inverse du temps de séjour) de 108620 h^{-1} pour le DiOxyde de manganèse Massique (ou DOM) et 57530 h^{-1} pour le Dioxyde de manganèse Dopé (ou DOD). La longueur du module est de 10 mm, son diamètre extérieur est égal au diamètre interne du tube diélectrique (14 mm) et son diamètre interne vaut 11 mm. Pour augmenter le temps de séjour, un autre module de 20 mm de long a été préparé et on y a introduit 1,6 g de DOD. Ce catalyseur avec lequel le flux a été réduit de moitié est le DOD2 et sa masse correspond à une VVH de 14380 h^{-1} .

En couissant dans le tube diélectrique, ce module est placé 50 mm après la zone de décharge. À cette distance, les densités de $\text{O}(^3\text{P})$, OH et celles des autres radicaux sont faibles. Ainsi, les espèces qui arrivent sur le catalyseur sont des espèces moléculaires, ce qui permet de mieux étudier l'effet catalytique sur leur oxydation. La sortie du four est alors à 590 mm (pour le DOM et le DOD) et le premier point de mesure (celui du μGC) est à 650 mm du catalyseur.

Avant chaque utilisation, le catalyseur est nettoyé soit en produisant une décharge dans un mélange N_2/O_2 , soit en chauffant à l'aide du four jusqu'à 300°C ; On peut aussi combiner ces deux méthodes. Le catalyseur est considéré propre lorsque le dioxyde de carbone n'est plus détecté dans le gaz sortant du réacteur.

II.1.4 Le réacteur GlidArc et son système

Le réacteur qui est au centre du dispositif GlidArc a une paroi latérale constituée de deux enveloppes entre lesquelles circule l'eau de refroidissement. La partie supérieure du corps du réacteur porte les électrodes tandis que la coupole, placée au dessus du corps du réacteur, porte la buse d'injection de gaz plasmagène comme le montre le schéma présenté sur la figure II.4. Ce schéma n'est pas à l'échelle. Les caractéristiques du réacteur sont résumées dans le tableau II.1 ci-dessous.

Tableau II.1: Les caractéristiques du réacteur GlidArc.

Paramètres	Valeurs
Volume réacteur (mL)	750
Épaisseur électrodes (mm)	2
Longueur des électrodes (mm)	60
Distance inter-électrodes (mm)	3 à 4
Diamètre de la buse (mm)	1

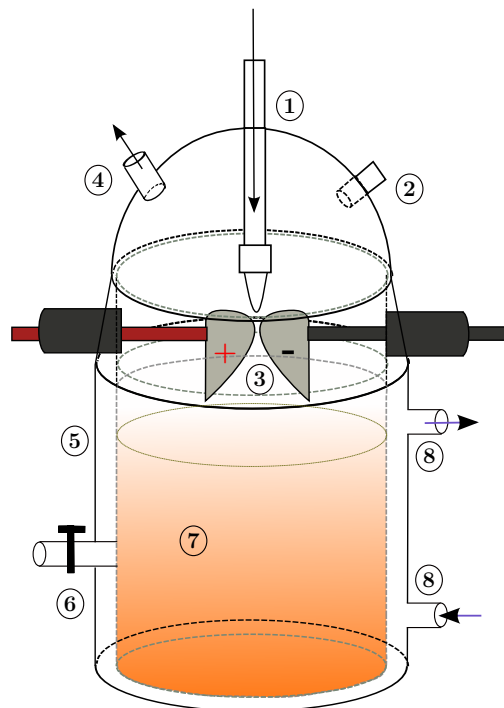


Figure II.4: Schéma représentatif du réacteur GlidArc ; 1 : la Buse d'injection de gaz (air humide) ; 2 : introduction de la cible (phénol aqueux) ; 3 : électrodes ; 4 : sortie de gaz ; 5 : double paroi ; 6 : prélèvement d'échantillon ; 7 : solution cible ; 8 : eau de refroidissement.

Le réacteur GlidArc est alimenté par un générateur qui délivre une tension continue de 4,5 kV. Ce générateur est un transformateur 220 V/4500 V de chez AUPEM SEFLI modèle 9000-100. Le gaz plasmagène est de l'air humide provenant d'un compresseur Atlas Copco modèle LX 111 avec un réservoir de 50 litres. L'air est humidifié par barbotage avant d'être injecté dans le réacteur entre les deux électrodes. Le débit est mesuré par un débitmètre à bille. Le circuit de l'air est présenté sur la figure II.5 où on peut voir également l'aspect du GlidArc pour un débit de 800 L.h⁻¹.

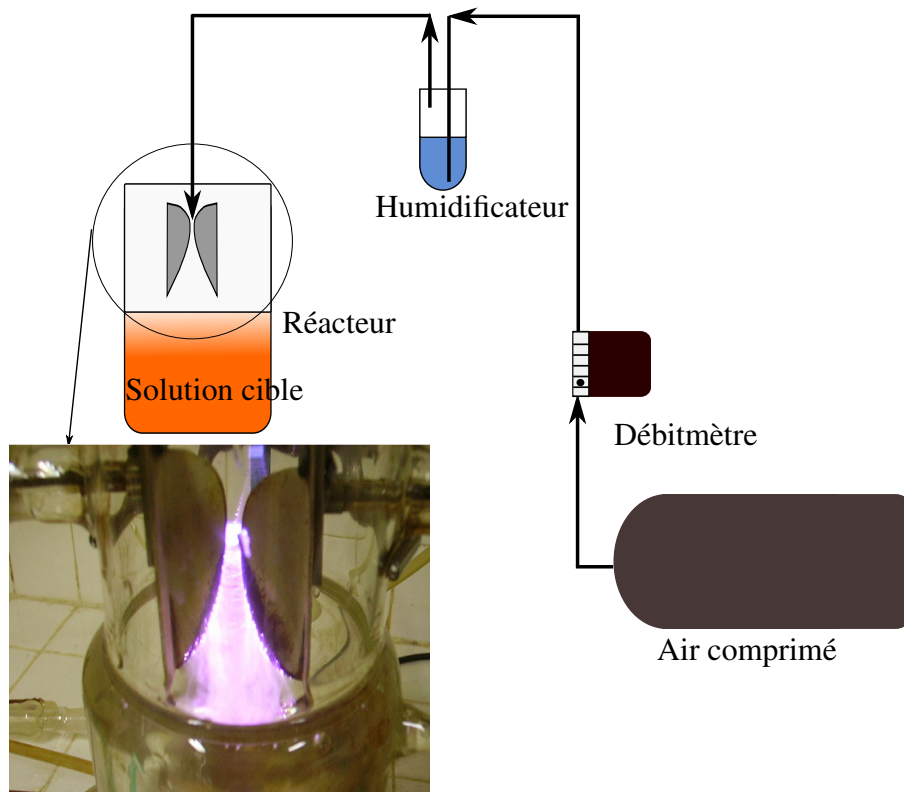


Figure II.5: Circuit de l'air et aspect de l'arc formé entre les électrodes pour un débit d'air humide de 800 L.h^{-1} .

II.2 LES MÉTHODES DE DIAGNOSTIC

II.2.1 Diagnostic électrique du réacteur DBD

Les mesures de la tension et du courant se font à l'aide de sondes adéquates. Elles permettent de déterminer la puissance consommée et l'énergie injectée dans le plasma formé. Pour ces mesures, nous disposons d'une sonde de tension Lecroy modèle PMK-14KVAC, d'une sonde de courant qui est un shunt de résistance $4,955 \cdot 10^{-2} \Omega$ et d'un oscilloscope numérique Lecroy LT584 1GHz 4GS/s. Les évolutions temporelles de la tension et du courant sont mesurées avec une résolution de 1 ns (figure II.6(a)). Chaque impulsion dure 500 ns. La tension de claquage dépend de la température, de la nature du gaz, de la distance entre les électrodes et du rayon de courbure de l'électrode centrale. Dans nos conditions, la tension de claquage varie entre 16 et 24 kV. Elle croît avec la teneur en oxygène du mélange mais baisse lorsque la température du four croît. L'énergie déposée dans le plasma par unité de volume de gaz, encore appelée énergie spécifique E_s , est calculée selon la formule II.1 ci-dessous,

$$E_s = \frac{E_p \times f}{Q} \quad (\text{II.1})$$

où f est la fréquence d'impulsion, E_p l'énergie par impulsion et Q le débit volumique du mélange gazeux. E_p se calcule par intégration de la puissance électrique sur toute la durée d'impulsion

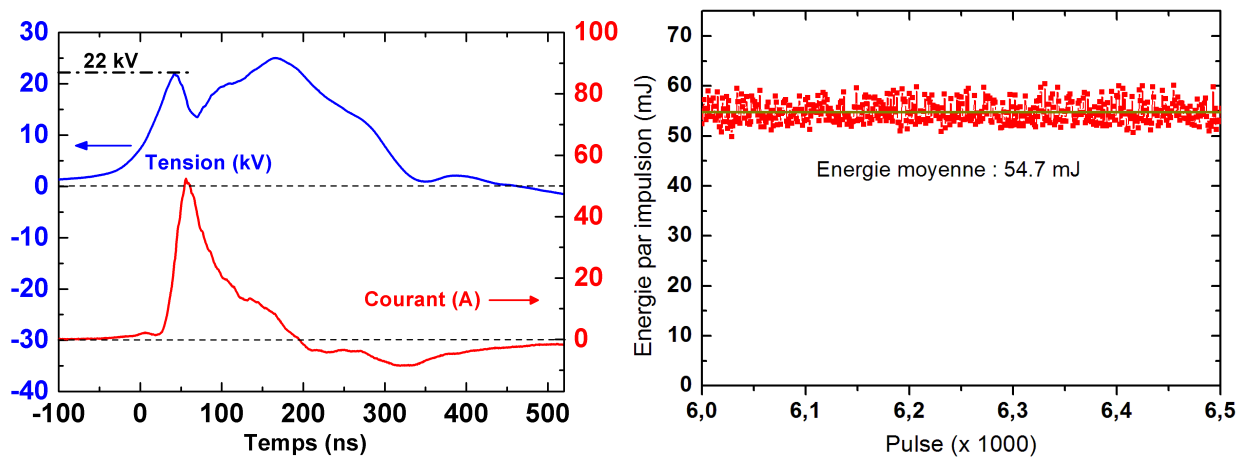
(équation II.2b). Cette puissance est donnée par :

$$P(t) = u(t) \times i(t)dt \quad (\text{II.2a})$$

$$E_p = \int_{t_i}^{t_p} P(t)dt \quad (\text{II.2b})$$

t_i et t_p sont respectivement les temps de début et de fin d'impulsion.

Un exemple d'évolutions de E_p en fonction du nombre d'impulsions est présenté sur la figure II.6(b). Après l'impulsion principale, une montée en tension (de 0 à 11 kV en 100 ns environ) survenant autour de 1 100 ns peut entraîner, selon la composition du mélange et la température du gaz (température de consigne du four), une montée du courant provoquant une augmentation de E_p de 3 à 5%. La plus grande partie de l'énergie est déposée dans l'impulsion principale. Sur la courbe expérimentale représentant E_s (figure II.7), nous observons une croissance linéaire en fonction de la fréquence : E_p est quasi constante. Cependant, aux hautes fréquences (>50 Hz), des déviations apparaissent suite à un chauffage occasionné par l'accumulation de décharges. Nous discuterons des effets dus au chauffage au chapitre suivant. Finalement, l'énergie E_s injectée dans la décharge est déterminée à l'aide de l'équation II.1 en faisant varier la fréquence d'impulsion.



(a) Évolution temporelle de la tension et du courant au cours d'une impulsion

(b) Évolution de l'énergie par impulsion en fonction du nombre d'impulsions

Figure II.6: Évolution temporelle des paramètres électriques enregistrés et évolution de l'énergie par impulsion en fonction du nombre d'impulsion pour un mélange N_2/O_2 à 1% O_2 , 20°C et 100 Hz.

II.2.2 La chromatographie en phase gazeuse (CPG)

La chromatographie est une technique de séparation d'espèces chimiques basée sur la différence de rétention des constituants d'un mélange à l'égard de deux phases : l'une stationnaire ou fixe déposée sur un support et l'autre, mobile. La seconde phase qui peut être liquide, gazeuse ou

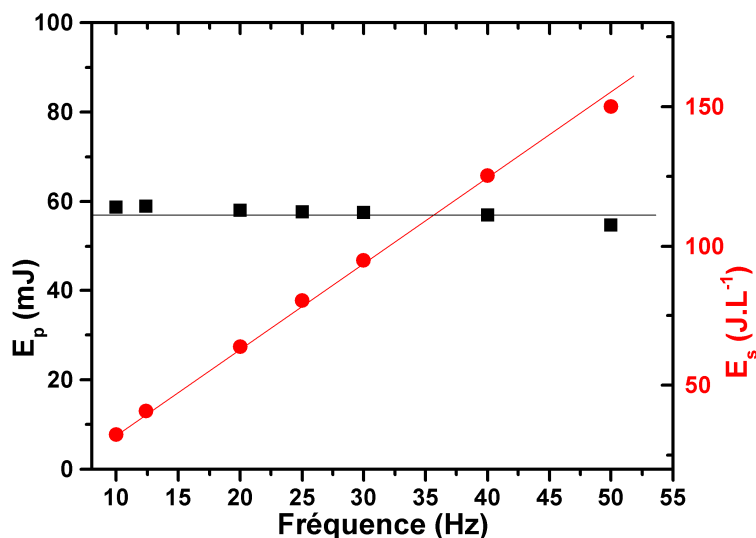


Figure II.7: Évolution des énergies E_p et E_s en fonction de la fréquence d'impulsion lors du traitement de 500 ppm de CH_3CHO dans un mélange N_2/O_2 à 2% O_2 et à température ambiante.

supercritique, entraîne le mélange à travers la première. La vitesse d'entraînement d'une espèce varie selon que celle-ci soit plus ou moins fortement retenue par la phase stationnaire. La séparation a donc lieu pendant cette migration. La chromatographie est souvent utilisée soit pour identifier ou quantifier des composés chimiques. La chromatographie en phase gazeuse est la technique analytique la mieux indiquée pour les COV qui sont en général à l'état gazeux ou s'évaporent facilement.

II.2.2.1 Les caractéristiques des chromatographes

Au cours de nos travaux, nous avons utilisé trois chromatographes : un micro-GC à quatre colonnes avec un détecteur à conductivité thermique TCD (Thermal Conductivity Detector) aussi appelé catharomètre, et deux GC/MS (GC couplés à des spectromètres de masse). Le tableau II.2(a) résume les caractéristiques de ces chromatographes.

En GC, les colonnes sont capillaires et la plupart de leur phase stationnaire contient du polysiloxane substitué. Les caractéristiques des colonnes qui équipent les GC sont regroupées dans le tableau II.2(b) ; il y est également indiqué les températures maximales supportées. L est la longueur de la colonne en mètre, ID est son diamètre intérieur en millimètre et e (en micromètre) est l'épaisseur de la phase stationnaire. La colonne est placée dans un four à température fixe ou variable pour éviter la condensation des vapeurs. La température du four (aussi appelée température de la colonne) en micro-GC est constante (tableau II.3(a)), tandis qu'en GC/MS, elle varie (tableau II.3(b)).

Deux types de détecteurs équipent les chromatographes. Il s'agit du catharomètre pour le micro-GC et du spectromètre de masse pour les GC CP 3800 et Turbomass (tableau II.2(a)). Leur seuil de quantification est de l'ordre de 1 ppm.

Tableau II.2: Caractéristiques des chromatographes utilisés et de leurs colonnes.

(a) Caractéristiques des chromatographes en phase gazeuse utilisés

Marque modèle	Colonne	Détecteur	Gaz vecteur	Composés détectés
VARIAN CP-4900 (Micro GC)	N° 1 : Molsieve 5Å		He	O ₂ , N ₂ , CO, CH ₄
	N° 2 : PoraPlot Q		He	CO ₂ , NO _x , N ₂ O CH ₃ OH*, CH ₃ CHO* C _x H _y O _z N _w * (x ≤ 3)
	N° 3 : Molsieve 5Å	TCD	Ar	O ₂ , N ₂ , H ₂ , CO, CH ₄
	N° 4 : CP-SIL 5 CB		He	C _x H _y O _z N _w (x ≤ 3) CO ₂ , NO _x , N ₂ O
VARIAN CP 3800	Porabond Q	VARIAN MS-EI** Satrun 2000	He	C _x H _y O _z N _w
Perkin Elmer Turbomass	SE-50	MS-EI**		

* Selon la méthode chromatographique
**Spectromètre de Masse à ionisation par Impact Électronique

(b) Caractéristiques des colonnes utilisées en chromatographie

Colonne	L(m)×ID(mm)×e(μm)	Phase stationnaire	Temp max (°C)
Molsieve 5A	10×0,53×50	tamis moléculaire	300
CP-Sil 5 CB	8×0,53×5	diméthylpolysiloxane	350
Poraplot Q	10×0,53×20	méthylpolysiloxane	< 290
Porabond Q	25×0,25×3	méthylpolysiloxane	320
SE-50	28×0,25×0,25	(5% phényl)-méthylpolysiloxane	325

II.2.2.2 Que faire lorsque les composés sont peu volatils ?

Dans le traitement de l'eau, les analyses par GC peuvent être fastidieuses car les polluants de l'eau (surtout ceux qui présentent un fort caractère acide) sont en général peu volatils et très polaires. Pour rendre ces composés plus volatils et moins polaires, on a généralement recours à la dérivation qui consiste à remplacer l'atome d'hydrogène actif d'un groupe -OH (alcool, acide...), -SH ou -NH d'une molécule peu volatile par un groupe alkyle ou triméthylsilyle (TMS). Par exemple, la méthylation (substitution de l'hydrogène actif par un méthyle) de l'acide acétique (réaction RII.1) donne l'acétate de méthyle qui est moins polaire et plus volatil que l'acide dont il est dérivé.

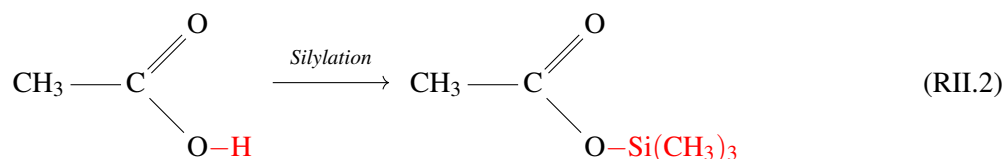
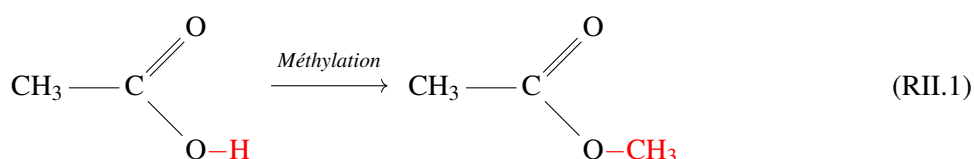


Tableau II.3: Méthodes développées en micro-GC et GC/MS

(a) Détails de la méthode utilisée en micro-GC

	Colonne N° 1	Colonne N° 2	Colonne N° 3	Colonne N° 4
Température de la colonne (°C)	40	40	65	35
Température de l'injecteur (°C)	50	70	90	44
Temps d'injection (ms)	100	150	600	150
Temps de backflush (s)	9,9	10	9,9	-
Temps d'acquisition (s)	350	350	350	350
Délai d'acquisition (s)	0	0	0	0
Fréquence de prélèvement	100	100	100	100
Pression dans la colonne (kPa)	80	85	100	80
Température de l'insert (°C)		100		
Temps de prélèvement (s)		20		
Temps de stabilisation (s)		5		

(b) Détails de la méthode utilisée en GC/MS

	Perkin Elmer/Turbomass	Varian CP 3800/Saturn 2000
Débit	1 mL.min ⁻¹	1 mL.min ⁻¹
Injection	Splitless (0,75 min)	3 min
Température Injecteur	250°C	250°C
Température du four	40°C (1 min), 10°C.min ⁻¹ , 280°C (5 min)	40°C (1 min), 10°C.min ⁻¹ , 280°C (5 min)
Ionisation		Impact électronique
Délai d'acquisition		splitless 3 min
Énergie électronique		70 eV
Polarité des ions		positive
Masse (m/z)		40-500

Dans certains cas, particulièrement lorsqu'un méthyle est sur une position qui peut aussi être occupée par un hydrogène actif, une méthylation ne permet pas d'identifier le composé de départ. Par exemple, l'acide méthoxyacétique $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ et le glycolate de méthyle $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ donnent après méthylation, le méthoxyacétate de méthyle $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$. Le meilleur choix est alors la silylation à condition que le TMS ne soit pas présent dans la molécule de départ. Nous avons par conséquent opté pour ce choix qui est beaucoup plus efficace dans le cas du traitement du phénol par GlidArc où les sous-produits présentent presque tous (au moins) un groupe hydroxyle OH (acide ou alcool). Le principe est le même que celui de la méthylation : l'hydrogène actif est remplacé par le groupe triméthylsilyle (réaction RII.2). Les dérivés TMS sont thermiquement et chimiquement stables et ont, de ce fait, un bon comportement chromatographique [229].

II.2.2.3 La silylation par BSTFA

Plusieurs réactifs de silylation existent sur le marché. Les grands groupes sont les triméthylsilyl-éthers (TMS-éthers), les TMS-esters, les TMS-amines et les TMS-amides dont fait partie la N,O-bis-triméthylsilyl-trifluoroacétamide ou BSTFA (figure II.8). La silylation est une réaction de substitution nucléophile. Elle est plus rapide avec le BSTFA qu'avec la plupart des réactifs commu-

nément employés. Les sous-produits qui se forment sont très volatils ce qui permet d'obtenir des chromatogrammes et des spectres MS de bonne qualité. En outre, les résultats GC/MS peuvent être améliorés en sélectionnant des ions caractéristiques.

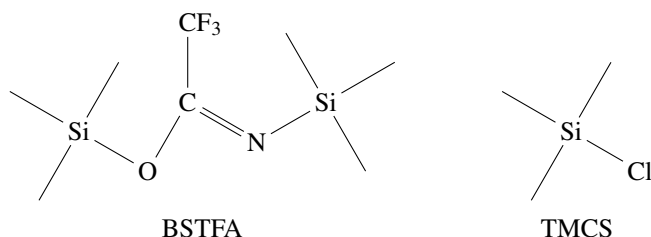


Figure II.8: structure de la molécule de BSTFA et du TMCS

La procédure de silylation que nous avons développée est basée sur celle qu'utilise le Laboratoire VERIFIN (Finlande) [230]. L'échantillon aqueux est introduit dans un rotavapor Buchi Labo R210 dont la température du bain-marie est réglée à 50°C. Ce rotavapor est couplé à une pompe à vide dont la pression est fixée à 32 mbar. Toute l'eau est ainsi vaporisée et les résidus de l'échantillon sont dissous dans l'acétonitrile et concentrés à l'aide d'un flux d'azote pour obtenir 1 mL. On y ajoute alors 0,5 mL de BSTFA contenant 1% (v/v) de triméthylchlorosilane (TMCS). Le TMCS augmente la vitesse et le rendement de la réaction. Après sonication, l'échantillon est chauffé à l'étuve à 60°C pendant 30 minutes puis refroidi à la température ambiante. L'analyse GC/MS de cet échantillon donne un chromatogramme présenté sur la figure II.9 et des spectres MS caractéristiques contenant le signal à $m/z = 73$ qui est celui de l'ion provenant du TMS.

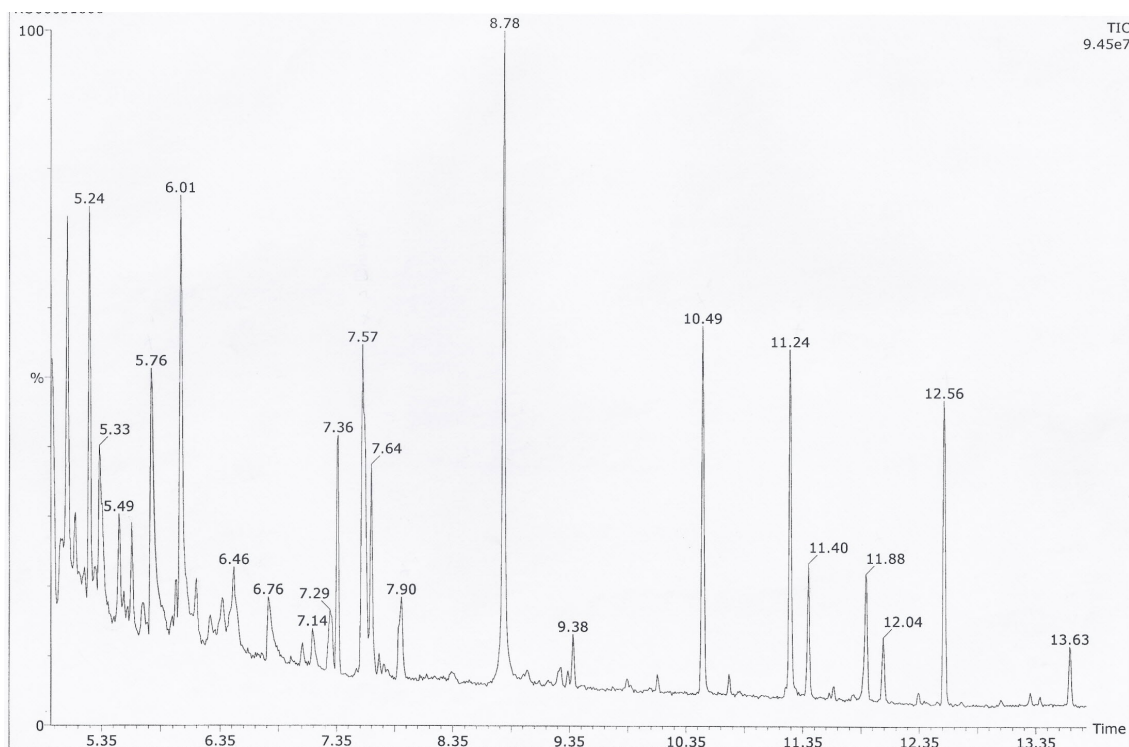


Figure II.9: Chromatogramme d'un échantillon traité par GlidArc, dérivatisé par BSTFA et analysé par le GC/MS Perkin Elmer/Turbomass.

II.2.3 La spectrométrie de masse

En collaboration avec Alyxan et le LCP, nous avons utilisé un spectromètre de masse MS-BTrap pour des analyses (qualitatives et quantitatives) en temps réel qui nous ont permis de dresser un profil temporel de la concentration des constituants du gaz traité. La protonation par H_3O^+ est le mode d'ionisation utilisé par ce spectromètre. Pour obtenir des résultats fiables, l'affinité protonique des composés analysés doit donc être élevée. Les hydrocarbures, les oxydes d'azote et les oxydes de carbone dont l'affinité protonique est faible sont par conséquent difficiles à analyser.

Le MS-BTrap est un spectromètre de masse par résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier (FT-ICR). Son principe est détaillé ci-dessous.

II.2.3.1 La méthode d'ionisation du MS-BTrap

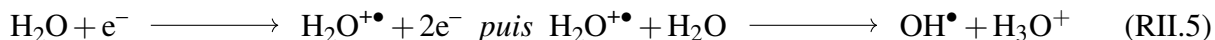
Les spectromètres de masse ont généralement deux parties : une source d'ions et un détecteur. La source d'ions est une chambre dans laquelle les molécules sont ionisées soit par impact électronique ou par des photons soit chimiquement. Le BTrap utilise une ionisation chimique plus douce que celles utilisées couramment. Les réactions d'ionisation sont en fait des réactions de protonation (transfert de proton) qui ne dissocient pas les molécules de départ. L'ionisation douce est également possible par transfert de charge, par abstraction d'hydrure. . . Dans le cas des réactions de transfert de proton, un précurseur noté PH^+ porte initialement le proton à transférer. Si A est l'analyte, le transfert se fait selon la réaction [RII.3](#)



Le paramètre déterminant de cette méthode est l'affinité protonique E_{AP} qui désigne la variation d'enthalpie de la réaction [RII.4](#)



La réaction [RII.3](#) est exothermique si $E_{AP}(\text{A}) > E_{AP}(\text{P})$. Sur la figure [II.10](#) sont indiquées les valeurs d'affinité protonique de quelques précurseurs (flèche noire) et quelques COV. L'ion H_3O^+ est le précurseur le plus utilisé. Il est formé par impact électronique sur une molécule d'eau. L'ion radicalaire qui est produit juste après l'impact électronique réagit très rapidement avec une autre molécule d'eau pour former H_3O^+ selon les réactions suivantes :



L'ion H_3O^+ ionise par transfert de proton selon la réaction [RII.3](#). Si l'affinité protonique $E_{AP}(\text{A})$ de l'espèce A est inférieure à celle de l'eau ($E_{AP}(\text{H}_2\text{O}) = 690 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), la réaction de protonation (qui est endothermique) ne peut avoir lieu dans les conditions utilisées dans l'instrument où l'énergie des ions est faible. Elle est plus aisée lorsque $E_{AP}(\text{A}) > E_{AP}(\text{H}_2\text{O})$. Ainsi, H_3O^+ peut réagir avec la plupart des COV et les ioniser (à l'exception des alcanes). En outre, il n'ionise pas les molécules de l'air [[231](#)].

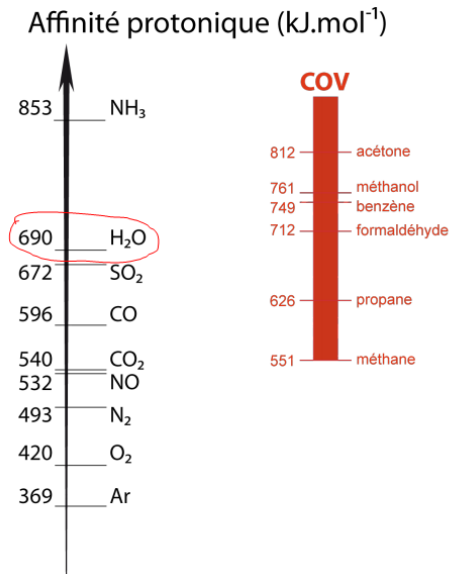


Figure II.10: Affinité protonique de quelques composés.

II.2.3.2 La détection

Les ions produits sont dirigés vers le détecteur au moyen d'un champ électrique (quadripôle) ou magnétique. Les spectromètres FT-ICR utilisent les deux champs. Le champ magnétique appliqué crée, grâce à la force de Lorentz (équation II.3a), un mouvement cyclotronique de fréquence ν_c exprimé par l'équation II.3b.

$$\vec{F} = q \cdot \vec{v} \wedge \vec{B} \quad (\text{II.3a})$$

$$\nu_c = \frac{q \cdot B}{2\pi m} \quad (\text{II.3b})$$

\vec{v} étant la vitesse de l'ion, q sa charge électrique, m sa masse et \vec{B} le champ magnétique dans lequel il se trouve.

On réalise ensuite un piégeage dit de Penning des ions en leur appliquant un champ électrostatique. Un mouvement de piégeage de fréquence ν_t (équation II.3c) se couple ainsi au mouvement cyclotron.

$$\nu_t = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2zeU_t \alpha}{ma^2}} \quad (\text{II.3c})$$

z est le nombre de charge, e la charge élémentaire, a la distance entre les plaques de piégeage, α le facteur géométrique et U_t désigne le potentiel plaque de piégeage.

Avec ces mouvements (et les combinaisons qui en découlent) les ions sont déphasés les uns par rapport aux autres. Pour rendre leur mouvement cohérent et donc mettre ces ions en résonance, on les excite avec un champ radio-fréquence. Lorsque les ions entrent en résonance, ils arrivent au détecteur sous forme de paquet d'ions de même m/z dont le courant est proportionnel à leur nombre. Le détecteur mesure ce courant d'ions et le signal est ensuite traité pour obtenir le spectre de masse [231].

Si la protonation est le mode d'ionisation choisi, on a : $m/z = M + 1$ avec M la masse de

l'analyte. Le MS-BTrap a une précision suffisamment élevée pour différencier des analytes de m/z proches : la masse exacte mesurée permet de déterminer la formule brute de l'ion détecté. Grâce à sa rapidité, il peut enregistrer un spectre toute les secondes.

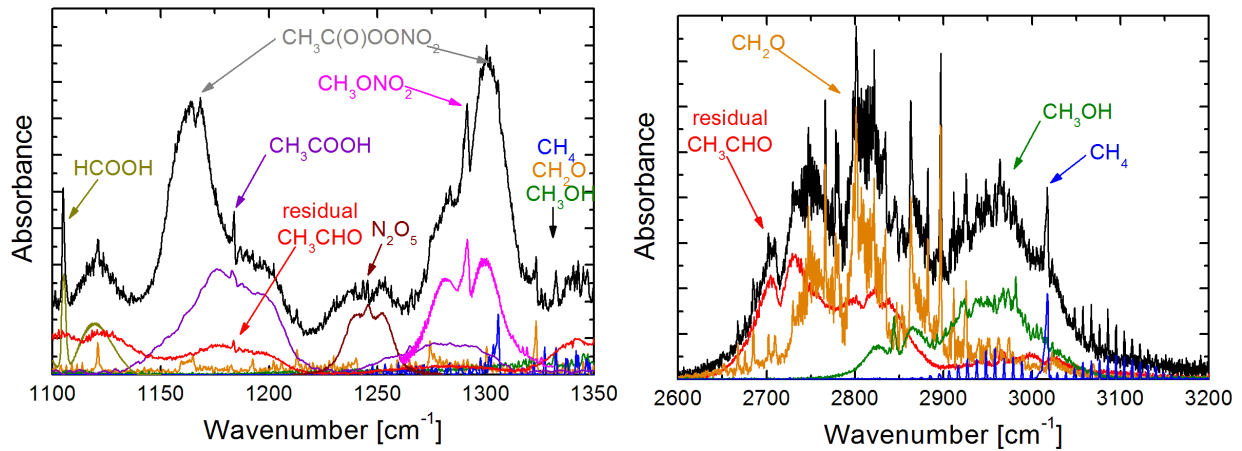
II.2.4 La spectroscopie infrarouge

La spectroscopie d'absorption infrarouge est une technique spectroscopique permettant de déterminer les densités absolues des molécules absorbantes grâce à la loi de Beer-Lambert. Elle utilise les radiations situées dans la zone du spectre électromagnétique comprise entre 0,7 et 500 μm (14 300 à 20 cm^{-1}) [232]. Cette zone est subdivisée en trois régions :

- la région de proche infrarouge allant de 0,7 à 2,5 μm (14 300 à 4 000 cm^{-1}) est la plus énergétique. Les rayonnements de cette région sont peu absorbés par les molécules.
- le rayonnement infrarouge moyen se situe entre 2,5 à 25 μm (de 4 000 et 400 cm^{-1}) où les transitions vibrationnelles et rota-vibrationnelles des molécules sont observées.
- le rayonnement infrarouge lointain est entre 25 et 500 μm (400 à 20 cm^{-1}). On observe les transitions rotationnelles des molécules dans cette région.

Les rayonnements infrarouges moyens, en raison de leur forte absorption par les molécules, ont largement été utilisés pour développer la spectroscopie infrarouge. La spectroscopie infrarouge met en évidence les groupes fonctionnels présents dans un composé chimique (ou mélange de composés chimiques). Les bandes caractéristiques d'absorption de ces groupes permettent d'identifier et de quantifier les molécules qui les portent. Le spectre d'un mélange fait apparaître les bandes associées à toutes les fonctions. Pour identifier les constituants de ce mélange, on superpose les spectres de référence des molécules du mélange (voir figure II.11(a)) Comme la spectrométrie de masse, la spectroscopie d'absorption infrarouge peut être utilisée séparément ou couplée à une technique chromatographique. Pendant ces travaux, nous avons utilisé un spectroscope infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) Oriel MIR 8000 pour identifier et quantifier des sous-produits. Il est utilisé séparément (non couplé à une technique de séparation). Sa cellule d'absorption (Infrared Ananlysis model V-16) a un volume de 2,3 L avec une longueur optique de 12 m et sa résolution spectrale est de 0,5 cm^{-1} . La figure II.11(a) montre un spectre réalisé à 20°C dans un mélange oxygéné contenant 860 ppm d'acétaldéhyde traité à 55 Hz. Le spectre en noir est celui du mélange et les autres sont des spectres de référence. Lorsque des spectres de référence ne sont pas disponibles (cas du PAN $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$ par exemple), on utilise les sections efficaces d'absorption pour déterminer les fréquences d'absorption.

Seules les quelques bandes caractéristiques sont utilisées pour l'identification et la quantification. La figure II.11(a) montre la partie du spectre entre 1 100 et 1 350 cm^{-1} où par exemple l'acide formique HCOOH absorbe à 1 110 cm^{-1} , le méthylnitrate CH_3ONO_2 à 1 280 cm^{-1} le PAN à 1 175 et 1 300 cm^{-1} . Ces bandes sont bien identifiées sur le spectre du mélange et peuvent donc être utilisées pour l'analyse quantitative. Par contre la bande de l'acétaldéhyde à 1 180 cm^{-1} et celles du méthane, du formaldéhyde et du méthanol, toutes autour de 1 325 cm^{-1} , ne sont pas assez isolées pour nous permettre de quantifier avec une bonne précision. Ces composés sont identifiés dans une



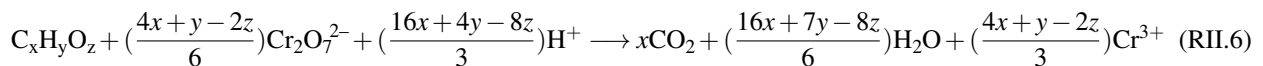
(a) zone d'identification du PAN, du nitrate de méthyle et (b) zone d'identification de l'acétaldéhyde, du méthane, du méthanol et du formaldéhyde

Figure II.11: Produits détectés par FTIR dans un mélange à 2% O₂ contenant 860 ppm de CH₃CHO traité à 55 Hz et à température ambiante.

autre zone présentée sur la figure II.11(b).

II.2.5 La demande chimique en oxygène

La demande chimique en oxygène ou DCO (exprimée en mg de O₂ par litre d'échantillon) correspond à la masse d'oxygène nécessaire à l'oxydation totale de la matière organique présente dans l'eau. Tout comme la DBO (Demande Biologique en Oxygène) et le COT (Carbone Organique Total), la DCO est un paramètre qui permet d'évaluer le niveau de contamination des eaux (eaux usées, eaux de boisson) par les composés organiques. Elle est préférée pour son court temps d'analyse et son taux d'oxydation plus élevé. La DCO est un paramètre très utilisé dans le contrôle et le traitement de l'eau. Son principe est basé sur l'oxydabilité de la matière organique par de puissants oxydants comme l'ion permanganate MnO₄⁻, l'ion bichromate Cr₂O₇²⁻ ou l'ion cérium Ce⁴⁺. La voie la plus répandue utilise l'oxydation des composés organiques par le bichromate en milieu acide (acide sulfurique concentré) et à chaud selon la réaction suivante :



Le sulfate d'argent (Ag₂SO₄) joue le rôle de catalyseur dans cette réaction.

Les ions chlorure sont facilement oxydables par cette technique ; pour éviter leur interférence, on ajoute des ions mercure qui forment des complexes stables avec ces chlorures[233].

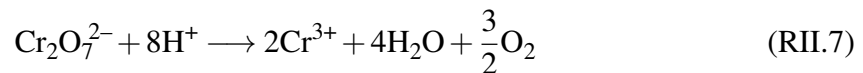
Le mode opératoire :

Le protocole de détermination de la DCO passe par la préparation de deux solutions :

- une solution A dite de digestion qui est un mélange de 10,216 g de K₂Cr₂O₇, 167 mL d'acide sulfurique H₂SO₄ et de 33,3 g de HgSO₄ par litre ;
- une solution B dite catalytique formée par une mélange de 272 mL d'acide H₂SO₄ et 2,25 g de sulfate d'argent Ag₂SO₄ par litre.

L'échantillon à analyser est un mélange de 2,5 mL de l'échantillon brut, 1,5 mL de la solution A et 3,5 mL de la solution B. Dans le commerce, on peut trouver des tubes prêts à l'usage contenant des réactifs et dans lesquels on introduit l'échantillon brut.

Le mélange est ensuite chauffé à reflux à 150°C pendant 2 heures et refroidi à la température ambiante. Un spectrophotomètre HACH DR2500 préalablement étalonné avec une solution d'hydrogénophthalate de potassium ($K_2C_8H_5O_4$) de concentration comprise entre 0 et 1 000 $mg.L^{-1}$, permet de déterminer la DCO. La longueur d'onde de ce spectromètre peut varier entre 600 et 420 nm et permet de déterminer soit l'excès de bichromate à $\lambda = 420$ nm (voisine de la longueur d'onde d'absorption des ions $Cr_2O_7^{2-}$) soit la quantité d'ions Cr^{3+} à $\lambda = 600$ nm (le maximum d'absorption est à 590 nm). La valeur de la DCO est lue sur la courbe d'étalonnage. L'équation ci-dessous nous permet de retrouver la quantité d'oxygène consommée à partir de celle de bichromate ou d'ions chrome.



Nos analyses ont été réalisées en utilisant la méthode directe ($\lambda = 600$ nm). En France, la norme AFNOR NFT90-101 préconise une procédure normalisée dans laquelle le sel de Mohr est utilisé pour doser l'excès de bichromate.

II.2.6 Autres méthodes d'analyse

Dans le traitement de l'acétaldéhyde, nous avons utilisé des analyseurs en résolution temporelle pour les mesures de l'ozone, du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau. Leur principe est basé l'absorption optique et la loi de Beer-Lambert :

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon.l.C$$

où I_0 est l'intensité du faisceau de photons incident et I celle du faisceau sortant, l est la longueur du trajet optique dans l'échantillon, ε est l'absorptivité et C la densité absolue des molécules absorbantes.

II.2.6.1 Mesure de l'ozone par absorption UV

L'analyseur que nous avons utilisé est un analyseur à absorption UV modèle BMT 964 de Messtechnik dont la longueur d'onde d'absorption est de 254 nm. Sa fréquence maximale d'échantillonnage est d'une mesure par seconde. Il supporte des flux allant jusqu'à 1 $L.min^{-1}$ (conditions standard) et mesure des concentrations comprises entre 1 ppm et 2500 ppm. L'analyseur est piloté grâce à une interface Labview. La figure II.12 montre le résultat de mesures faites lors du traitement d'un mélange azote-oxygène à température ambiante.

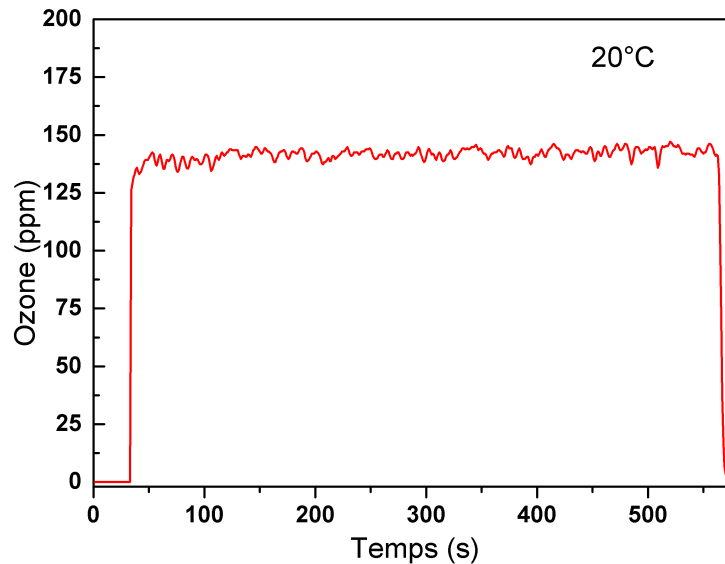


Figure II.12: Concentration de l'ozone dans un mélange N_2/O_2 avec 2% O_2 à température ambiante pour une fréquence de 20 Hz.

II.2.6.2 Mesure de CO_2 et H_2O par absorption IR

La vapeur d'eau est un sous produit du traitement en milieu oxygéné ; elle est identifiable en micro-GC mais difficilement quantifiable. Nous disposons d'un analyseur LI-COR modèle Li-840 qui mesure aussi bien la vapeur d'eau que le dioxyde de carbone formés pendant le traitement de l'acétaldéhyde. Son principe est basé sur l'absorption infrarouge (figure II.13). Le flux maximal toléré est de $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Dans ces flux, l'analyseur peut mesurer jusqu'à 20 000 ppm de CO_2 avec une précision d'environ 1% et 60 000 ppm de vapeur d'eau avec une précision inférieure à 1,5%.

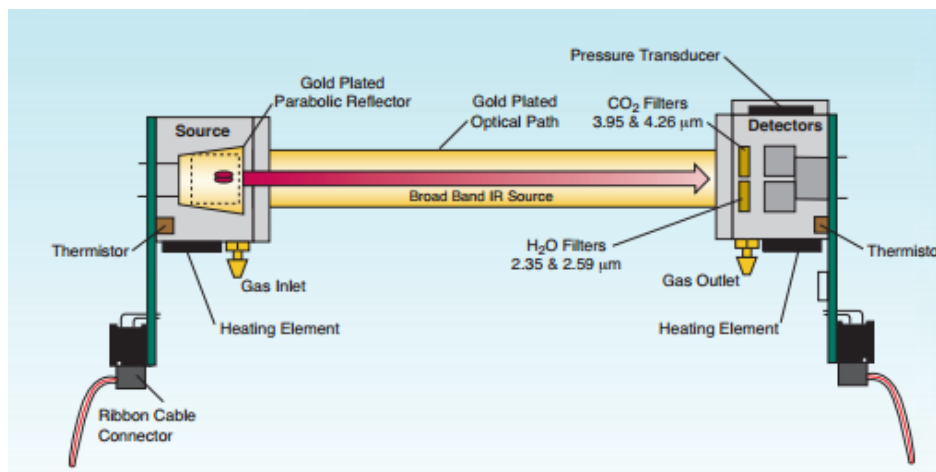


Figure II.13: Schéma de l'analyseur CO_2/H_2O (source : licor.com).

II.3 LA MODÉLISATION CINÉTIQUE

Nous nous intéressons à présent à la cinétique de la dégradation de l'acétaldéhyde par le plasma de la DBD. L'étude cinétique permettant d'expliquer les processus chimiques qui ont lieu au cours

du traitement est basée sur la comparaison des résultats expérimentaux avec ceux d'un modèle. Ce dernier permet de prédire les résultats d'une expérience à partir des conditions de celle-ci, dans le cadre d'hypothèses simplificatrices et en supposant un schéma réactionnel pour le mélange de gaz concerné. Ainsi, la comparaison expériences-calculs permet de déterminer les principaux mécanismes réactionnels menant à la destruction de l'acétaldéhyde et à la production des principaux sous-produits.

Le modèle que nous avons utilisé pour notre étude est la seconde version du programme Loo-ped 0D KInetics Solver (L0DKiS) développé dans l'équipe DIREBIO par Lionel Magne. Avec ce modèle, nous calculons la modification de composition d'un flux de mélange gazeux à traiter, au cours de son passage à travers la zone de décharge où il est traversé par un ensemble de filaments de plasma. Deux phases peuvent être définies : la première est la phase de décharge pendant laquelle le gaz estensemencé par une multitude de filaments et la seconde une phase de post-décharge temporelle qui se produit après l'extinction des microdécharges.

La phase de décharge est très difficile à modéliser rigoureusement du fait de l'inhomogénéité du milieu excité. Cette phase est le siège du transfert inhomogène d'énergie des électrons vers le mélange gazeux. Le modèle mis au point traite de façon très simplifiée cette phase de décharge. La section suivante précisera les hypothèses simplificatrices formulées pour calculer la création des espèces excitées et des atomes pendant la décharge.

Lorsque le champ électrique devient nul, les électrons perdent leur énergie très rapidement à cause des collisions inélastiques. La post-décharge temporelle suit alors la décharge. Durant celle-ci, la création d'états excités par collisions électroniques est inexistante car la fonction de distribution en énergie des électrons s'est refroidie et les électrons n'ont plus assez d'énergie. Cette phase est donc surtout le siège de collisions entre particules lourdes et de la recombinaison des électrons avec les ions et leur attachement aux espèces électronégatives comme O_2 par exemple.

Le gaz arrivant à la sortie du réacteur a subi une succession de décharges et de post-décharges. Le modèle prend en compte l'effet cumulatif de ces successions d'impulsions sur la composition du mélange.

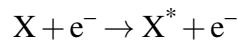
II.3.1 Phase de décharge : approximation d'une excitation homogène

La modélisation rigoureuse des *streamers* produits dans le volume de décharge est un sujet de recherche à part entière [234]. Pour notre étude, nous considérons que l'ensemencement du milieu par les *streamers* en espèces excitées est équivalent à une excitation homogène du volume de gaz entre les électrodes. Nous supposons que ce volume V_d est soumis à un champ électrique réduit E/N , constant et uniforme pendant un intervalle de temps Δt . Pendant cet intervalle de temps, nous supposons que la densité électronique est constante et uniforme et de valeur N_e . Dans ce plasma, supposé homogène, le mélange de gaz est ionisé, excité, dissocié par des collisions électroniques. Les coefficients de ces processus dépendent de sections efficaces et de l'énergie des électrons dont la répartition est décrite par la Fonction de Distribution en Énergie de Électrons (F.D.E.E.). La F.D.E.E. est déterminée en résolvant l'équation de Boltzmann pour les électrons et

dépend de la valeur du champ électrique réduit E/N (qui accélère les électrons), et des collisions avec les constituants du milieu. C'est au cours de ces collisions qu'une partie de l'énergie cinétique des électrons est transférée au gaz, principalement en ionisant, excitant ou dissociant les molécules.

Les états excités de l'azote et de l'oxygène pris en compte dans notre modèle sont rassemblés sur le tableau II.4. Les états réels sont regroupés en états effectifs afin de simplifier les calculs tout en représentant de façon satisfaisante les transferts d'énergie électrons-mélange gazeux. Les jeux de sections efficaces et ce groupement en états effectifs des états moléculaires ont été validés par le calcul des paramètres de transport, comparés aux valeurs mesurées dans la littérature. Cette étude a été faite dans le cadre de la thèse de M. Rozoy [235]. L'ajout de l'acétaldéhyde pour des concentrations inférieures à 500 ppm ne modifie pas significativement la F.D.E.E.

La F.D.E.E. étant déterminée, les coefficients des processus électroniques sont calculés en moyennant le produit de la section efficace concernée par la vitesse des électrons sur la F.D.E.E. par exemple pour un processus de type :



Le coefficient de la réaction K est défini par :

$$K = \langle \sigma \cdot V_e \rangle_{FDEE} \quad (\text{II.4})$$

Où σ est la section efficace du processus (dépend de l'énergie de l'électron incident) et V_e est la vitesse de l'électron. Le programme résolvant l'équation de Boltzmann et calculant les coefficients des processus électroniques est le code FTOUL développé par P. Ségur et M.F. Bordage [236]. Il nous permet de constituer une base de données des valeurs des coefficients en fonction de la composition du mélange initial (proportion de O_2 dans N_2), de la température du gaz et du champ réduit E/N . Ayant déterminé les coefficients des processus électroniques nous pouvons alors calculer la densité des états excités au bout d'un temps Δt en présence d'une densité électronique N_e . Par exemple pour le processus précédent, la variation au cours du temps de la densité d'état excité $[X^*]$ est donnée par :

$$\frac{d[X^*](t)}{dt} = K \cdot N_e \cdot [X](t) \quad (\text{II.5})$$

Ce qui donne la variation de densité d'espèce excitée X^* entre le début et la fin de la décharge par le processus considéré :

$$\Delta[X^*]_1 = K \cdot N_e \cdot \Delta t \cdot [X]_0 \quad (\text{II.6})$$

Ici, $[X^*]_1$ est la densité de l'espèce excitée X^* à la fin de la première décharge et $[X]_0$ la densité initiale de l'espèce X . Nous en déduisons que les variations de la densité de X^* dues à l'excitation pendant la décharge n , $\Delta[X^*]_n$, est égal à :

$$\Delta[X^*]_n = K \cdot N_e \cdot \Delta t \cdot [X]_{n-1} \quad (\text{II.7})$$

$[X]_{n-1}$ est la densité de X après la post-décharge $n-1$. Ici, le produit $N_e \cdot \Delta t$, comme E/N , est

un paramètre d'entrée qui doit être déterminé d'après des comparaisons modèle-expérience. Les densités d'états excités et d'atomes à la fin de la décharge sont ainsi calculées. Les valeurs de ces densités servent de conditions initiales pour résoudre les équations de bilan des espèces pendant la phase de post-décharge temporelle.

Tableau II.4: Regroupement des états de N_2 et de O_2 . Les états vibrationnels(*) ne sont pas regroupés en états effectifs, ils sont pris en compte tels qu'ils sont dans le calcul de la F.D.E.E.

Etats d'excitation	Seuils d'excitation (eV)	Etats effectif
États de l'azote		
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v=0)$	0	$N_2(X)$
$N_2(\text{rot})$	0,02	$N_2(\text{rot})$
$N_2(X^1\Sigma_u^+, v=1 \dots 8)$	0,02 à 2,35	$N_2(X, 1 \text{ à } 8)^*$
$N_2(A^3\Sigma_u^+, v=0 \dots 4)$	6,17	$N_2(A1)$
$N_2(A^3\Sigma_u^+, v=5 \dots 9)$	7	$N_2(A2)$
$N_2(B^3\Pi_g)$	7,35	$N_2(B)$
$N_2(W^3\Delta_u)$	7,36	
$N_2(A^3\Sigma_u^+, v>9)$	7,8	
$N_2(B'^3\Sigma_u^-)$	8,16	
$N_2(a'\Sigma_u^-)$	8,4	$N_2(a')$
$N_2(a^1\Pi_g)$	8,55	
$N_2(W^1\Delta_u)$	8,89	
$N_2(C^3\Pi_u)$	11,03	$N_2(C)$
$N_2(E^3\Sigma_g^+)$	11,88	$N_2(E)$
$N_2(a''^1\Sigma_g^+)$	11,25	
$\Sigma \text{ singlets} \rightarrow \text{dissociation}$	13	
$N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$	15,6	N_2^+
États de l'oxygène		
$O_2(X^3\Sigma_g^-, v=0)$	0	$O_2(X)$
$O_2(X^3\Sigma_g^-, v=1 \dots 4)$	0,193 à 0,754	$O_2(X, 1 \text{ à } 4)^*$
$O_2(a^1\Delta_g)$	0,977	$O_2(a1)$
$O_2(b^1\Sigma_g^+)$	1,627	$O_2(b1)$
$O_2(c^1\Sigma_u^-)$	4,05	$O_2(C)$
$O_2(C^3\Delta_u)$	4,255	
$O_2(A^3\Delta_u)$	4,34	
$O(^3P)$	2,55	O
$O(^1D)$	4,55	$O(^1D)$
$O_2^+(X^2\Pi_g)$	12,7	O_2^+
O^-	1,05	O^-

II.3.2 Post-décharge temporelle et cinétique chimique

La post-décharge temporelle est traitée aussi à 0 dimension. Tout effet de diffusion ou de convection est négligé. La durée de la post-décharge est égale à $1/f$ où f est la fréquence des impulsions du générateur. Un schéma réactionnel du mélange $N_2/O_2/CH_3CHO$ a été établi grâce à une étude bibliographique (une grande partie provenant du NIST) et aussi, en ce qui concerne le rôle des états métastables de l'azote dans la dissociation de CH_3CHO , grâce à des études menées en décharge photo-déclenchée dans le cadre de la thèse de W. Faider [222]. Les réactions prises en compte dans notre modèle sont rassemblées dans le tableau E.1 de l'annexe E où nous avons établi une liste aussi exhaustive que possible pour permettre de mieux comprendre la conversion de l'acétaldéhyde. Pour les mélanges N_2/CH_3CHO , le schéma est constitué de 257 réactions impliquant 73 espèces chimiques. Pour les mélanges $N_2/O_2/CH_3CHO$ le schéma comporte 382 réactions pour 84 espèces.

Le système des équations de bilan des espèces est élaboré d'après le schéma réactionnel et est résolu en utilisant la version de 2003 de la routine DLSODA fournie dans le package ODE-PACK [237, 238]. Nous obtenons ainsi les évolutions temporelles des espèces et des vitesses de réactions pendant la période $1/f$.

II.3.3 Description globale

Le mélange arrivant à la sortie du réacteur a vu une succession de N_d décharges et post-décharges. Le nombre d'impulsions N_d est donné par :

$$N_d = \frac{V_d \times f}{Q}$$

où Q est le débit volumique de mélange et V_d le volume du réacteur. La succession des N_d impulsions subie par le mélange est simulée en utilisant comme conditions initiales de la post-décharge n les densités obtenues en fin de la post-décharge $n-1$ additionnées des variations de densités due à la décharge n précédemment définie. Finalement nous obtenons ainsi la composition du mélange à la sortie du réacteur après avoir fait boucler le système N_d fois. Le point de mesure des espèces en aval du réacteur étant parfois éloigné de la décharge, le programme permet également de calculer la réactivité pendant le temps de transit du mélange entre la sortie de la décharge et le point de mesure.

La figure II.14 présente une description globale du modèle LODKiS. Les conditions initiales nécessaires pour une prédiction, sont de trois types :

- Les paramètres du réacteur. Il s'agit du volume $V_d = 22 \text{ cm}^3$, de la température du four (jusqu'à 300°C) et de la fréquence F des impulsions de tension (jusqu'à 300 Hz).
- Les paramètres liés au mélange gazeux. Ce sont la composition (concentration de N_2 , de O_2 et de CH_3CHO), le débit volumique Q qui est généralement fixé à $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ et la pression (conditions standard).
- Les paramètres physico-chimiques se composent des sections efficaces, de E/N , de $N_e \cdot \Delta t$,

du schéma réactionnel et des coefficients de réactions associées.

Lorsque la fréquence de répétition est élevée, de la chaleur s'accumule dans le volume de décharge provoquant une augmentation de la température du gaz. Cependant dans ce modèle, la température est maintenue car les comparaisons avec les résultats expérimentaux se font aux basses énergies où ces effets sont négligeables.

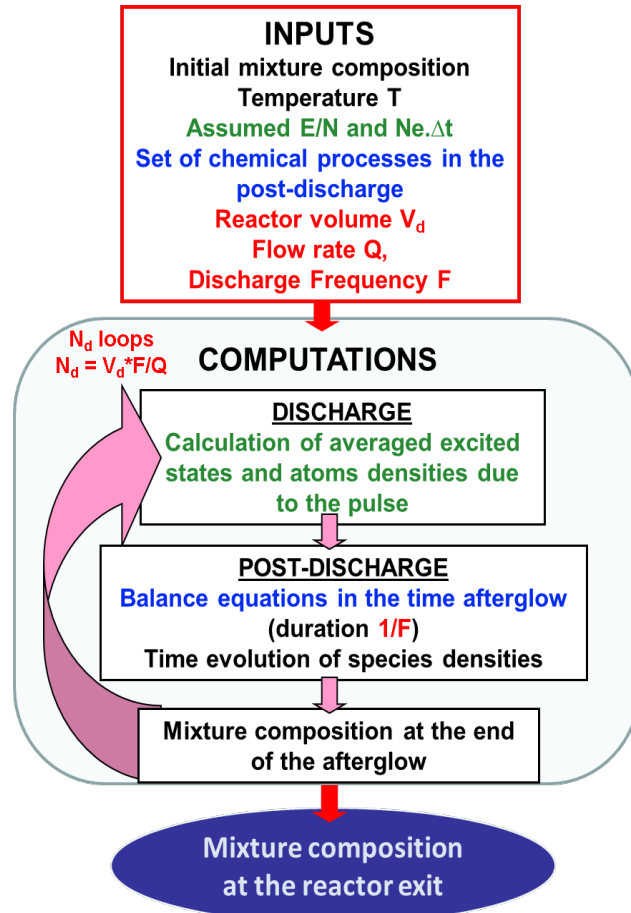


Figure II.14: Schéma simplifié de la structure du modèle LODKiS.

II.4 CONCLUSION

L'étude de l'élimination de deux composés organiques, l'acétaldéhyde et le phénol, par plasmas froids est effectuée à l'aide de réacteurs dédiés autour desquels est déployé un ensemble de dispositifs de diagnostic.

Pour le présent travail, nous disposons de deux réacteurs à décharge produisant deux types de plasmas froids. Il s'agit d'un réacteur GlidArc (à deux électrodes en forme de lame de couteau) et d'un réacteur DBD cylindrique.

Le réacteur GlidArc est utilisé pour la dégradation du phénol aqueux. Les méthodes de diagnostic développées dans cette partie du travail sont essentiellement des méthodes chimiques permettant d'analyser des solutions prélevées pendant le traitement.

Le réacteur DBD cylindrique, utilisé pour l'élimination de l'acétaldéhyde dans des gaz atmosphériques, a bénéficié d'un diagnostic plus complet que le GlidArc. En effet, un diagnostic aussi bien chimique qu'électrique a été réalisé dans cette partie. Le diagnostic électrique réalisé grâce à un oscilloscope numérique a permis de déterminer l'énergie électrique transférée au gaz pour détruire l'acétaldéhyde. Les analyses chimiques sont réalisées au moyen de plusieurs techniques pour déterminer avec la meilleure précision, la composition du mélange en sortie de réacteur. Nous avons ainsi utilisé la chromatographie en phase gazeuse, la spectroscopie infrarouge et la spectrométrie de masse (MS-Btrap). Pour le traitement de l'acétaldéhyde, la plupart de ces analyses nous ont permis de déterminer la composition du mélange de gaz en sortie de réacteur et de dresser un schéma cinétique en utilisant le modèle cinétique basé sur le code LODKiS développé au LPGP. Vu la complexité de la décharge filamentaire, nous avons considéré que la décharge consistait à exciter et à dissocier des molécules en milieu homogène et les paramètres électriques ont été estimés avec une valeur moyenne de champ électrique réduit et une densité moyenne d'électrons. Pour valider ces valeurs, nous avons comparé les résultats du calcul avec les mesures expérimentales.

À faible énergie (quelques centaines de joules par litre), le traitement d'effluents par plasma froid est efficace si nous ne considérons que le polluant de départ. Il se forme cependant un nombre important de sous-produits pendant ce traitement. Pour détruire les sous-produits polluants, on couple souvent ce plasma avec un catalyseur en lit fixe ou en zone post-décharge. Dans ce présent travail, nous avons utilisé un catalyseur à base de MnO_2 placé en zone post-décharge et qui décompose l'ozone formé en grande quantité dans la décharge pour produire de l'oxygène atomique capable d'oxyder les sous-produits issus de la décomposition de l'acétaldéhyde par la DBD.

DÉGRADATION DU PHÉNOL AQUEUX PAR PLASMA GLIDARC

Sommaire

III.1 LA FORMATION D'ESPÈCES OXYDANTES	72
III.1.1 Formation de l'ozone	72
III.1.2 Formation du radical hydroxyle	73
III.1.3 Formation du peroxyde d'hydrogène	74
III.1.4 Influence des espèces sur l'acidité de la solution	74
III.1.4.1 Influence du peroxyde d'hydrogène sur l'acidité	74
III.1.4.2 Les oxydes d'azote et les acides nitrés	75
III.2 LA DÉGRADATION DU PHÉNOL	76
III.2.1 Influence de la concentration initiale du phénol	76
III.2.2 Influence du débit d'air humide	77
III.2.3 Influence de la distance inter-électrodes	78
III.3 IDENTIFICATION DES SOUS-PRODUITS	78
III.3.1 Analyse directe	79
III.3.2 Analyse après dérivatisation	79
III.3.2.1 Les acides 2-hydroxyacétique et oxalique	80
III.3.2.2 Les acides maléique et fumarique	80
III.3.2.3 Les acides butanedioïque et 2-hydroxybutanedioïque	82
III.3.2.4 L'acide 2-hydroxyproanoïque	82
III.3.2.5 Tableau récapitulatif	83
III.4 MÉCANISME DE DÉGRADATION DU PHÉNOL	83
III.5 CONCLUSION	88

Cette étude traite de la dégradation du phénol en milieu aqueux par un plasma d'arc glissant ou GlidArc. Ce plasma est un arc transitoire qui passe du plasma thermique au plasma froid où des espèces très réactives sont produites à partir de l'air humide.

La plupart des procédés utilisés pour le traitement des effluents liquides sont généralement des procédés avancés d'oxydation qui se servent d'espèces oxydantes comme l'ozone, le peroxyde d'hydrogène et le radical hydroxyle pour oxyder les polluants. Les plasmas froids ont l'avantage de pouvoir produire ces espèces avec des moyens peu onéreux. Par la dissociation des molécules

d'eau de l'air humide, le GlidArc peut produire plus efficacement le radical hydroxyle et augmenter ainsi le rendement du procédé.

Au cours de ce travail, nous avons d'abord fait une étude paramétrique pour déterminer l'influence de l'écart entre les électrodes, du débit d'air humide et de la concentration initiale sur la dégradation du phénol. Nous avons ensuite identifié les sous-produits de cette dégradation ce qui nous permet de dresser un schéma réactionnel que nous proposons en dernière partie.

III.1 LA FORMATION D'ESPÈCES OXYDANTES

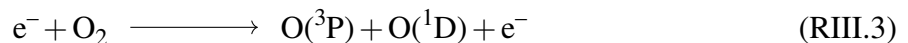
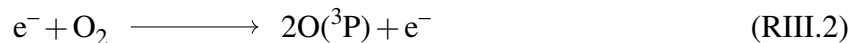
La capacité du plasma froid, en particulier le GlidArc, à dégrader les COV tient au fait que des espèces oxydantes y sont formées. Ces espèces très réactives réagissent ensuite avec les COV pour l'oxyder. Dans un plasma GlidArc d'air humide, les espèces oxydantes le plus abondamment produites sont l'ozone, le peroxyde d'hydrogène et les radicaux libres principalement l'hydroxyle OH. Nous décrivons ci-dessous le mécanisme de formation de ces espèces.

III.1.1 Formation de l'ozone

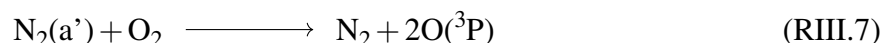
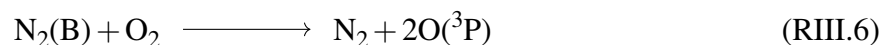
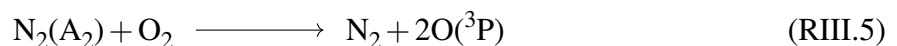
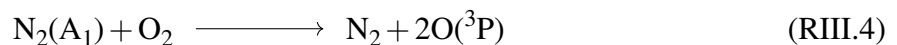
L'ozone est formé en quantité importante par la plupart des décharges dans l'air. la molécule d'ozone est formée par la réaction de l'oxygène atomique avec l'oxygène moléculaire en présence d'un troisième corps qui peut être N₂ ou O₂ (voir réactions 178 et 179 Annexe E) :



L'oxygène atomique provient de la dissociation, en phase gazeuse, de molécules d'oxygène par collision électronique selon les réactions ci-dessous :



Il peut aussi être produit par quenching des états métastables de l'azote suivant les réactions ci-après qui correspondent respectivement aux réactions (32), (35), (38) et (43) de l'annexe E :



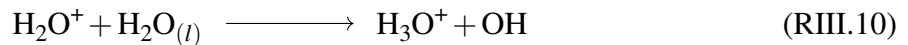
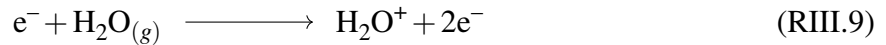
L'ozone se dissout ensuite dans la solution pour oxyder le polluant ou former des espèces oxydantes comme le radical OH.

III.1.2 Formation du radical hydroxyle

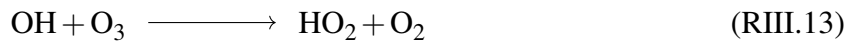
Le radical OH est une des espèces majoritaires qui se forment dans les plasmas d'air humide. La décomposition des molécules d'eau par impact électronique est, dans ces conditions, sa principale source de production [198, 239]. Deux issues sont envisagées à savoir la rupture homolytique de la liaison O–H de la molécule d'eau en phase gazeuse suivant la réaction :



La seconde issue passe par l'ionisation en phase gazeuse de la molécule d'eau (qui exige une énergie plus élevée de 12,6 eV) suivie de la réaction en phase aqueuse de cet ion avec une autre molécule d'eau comme le montre les réactions ci-dessous :



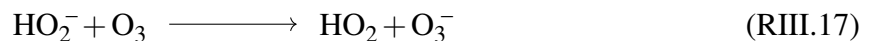
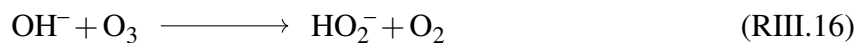
La réaction de l'oxygène atomique avec l'eau (réaction RIII.11) et la décomposition de l'ozone par réaction avec l'atome d'hydrogène (réaction RIII.15) peuvent aussi conduire à la formation du radical hydroxyle.



Le bilan de la décomposition de l'ozone s'écrit alors :

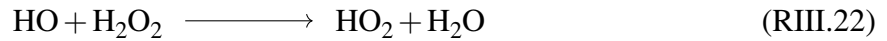


La décomposition de l'ozone en phase aqueuse a été décrite par D. Moussa [240]. Elle procède par un ensemble de réactions radicalaires impliquant plusieurs ions aqueux que nous pouvons résumer aux réaction suivantes [72] :





D'autres sources de OH moins importantes sont également mentionnées. La première d'entre elles est la décomposition du peroxyde d'hydrogène en phase aqueuse [198, 239] par l'hydroxyle :

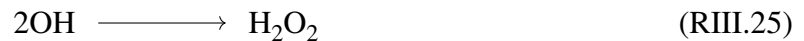


par le rayonnement UV :



III.1.3 Formation du peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène se forme en phase aqueuse par recombinaison des radicaux hydroxyle et hydroperoxyde suivant les réactions :



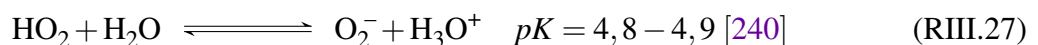
D'autres réactions aboutissent à la formation du peroxyde d'hydrogène mais celles-ci sont moins importantes car liées à la formation d'espèces minoritaires.

III.1.4 Influence des espèces sur l'acidité de la solution

Le mesure de pH de la solution nous a montré une acidification importante au cours du traitement. La figure III.1 montre une baisse brutale du pH de la solution dans les premières minutes de la décharge qui se stabilise autour de 2,3 au bout de 30 minutes de traitement. Les mesures de la conductivité montrent par contre, une augmentation de la conductivité électrique de la solution due à la formation d'ions en solution. La participation des espèces oxydantes à l'acidification de la solution, en plus de celle de la molécule d'eau ionisée (réaction RIII.10), est très importante surtout dans les premières minutes de traitement. Certaines ont un fort caractère acide et contribuent directement à la baisse du pH. D'autres participent indirectement à travers la formation d'acide.

III.1.4.1 Influence du peroxyde d'hydrogène sur l'acidité

Les réactions de l'ozone (RIII.13) et du peroxyde d'hydrogène (RIII.22) avec le radical hydroxyle forment le radical hydroperoxyde qui est un acide.



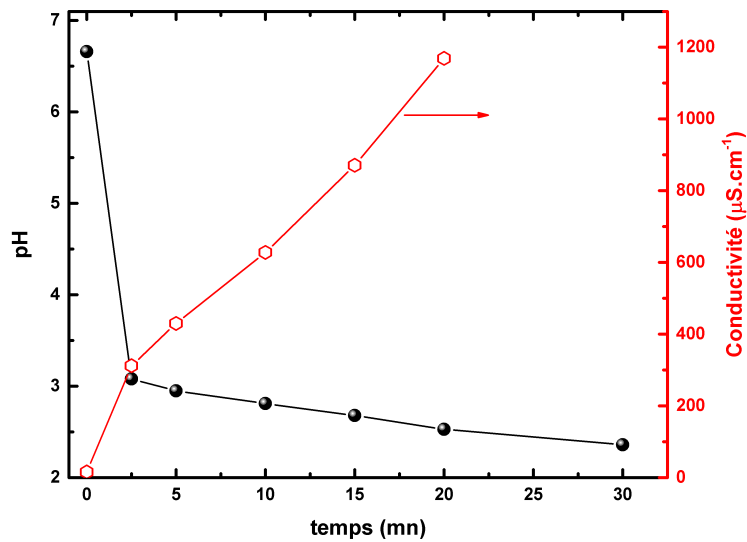
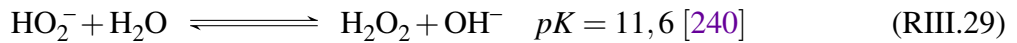
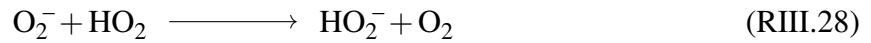


Figure III.1: Évolution temporelle du pH de la solution traitée ($e=4\text{ mm}$ $Q=600\text{ L.h}^{-1}$).

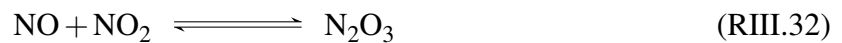
L'ion superoxyde O_2^- peut se réagir avec HO_2 pour former le peroxyde d'hydrogène :



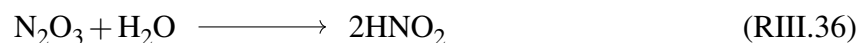
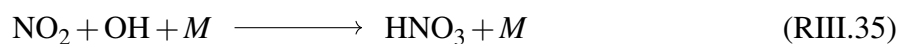
La baisse du pH est surtout due à la formation d'acides forts tels que les acides nitrés. Leur formation est liée à celle des oxydes d'azote et du radical hydroxyle.

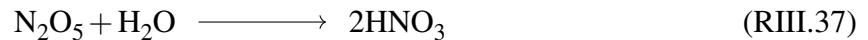
III.1.4.2 Les oxydes d'azote et les acides nitrés

La plupart des oxydes d'azote formés en phase gazeuse s'hydratent en solution pour former des acides nitrés. Les oxydes d'azote se forment selon les réactions suivantes [240] :

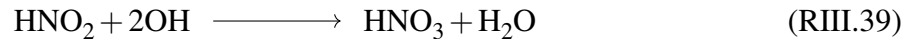
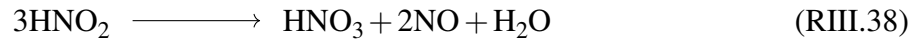


Leur hydratation se fait suivant les réactions [239, 240] :





L'acide nitreux évolue rapidement vers l'acide nitrique selon les réactions suivantes [240] :



HNO_3 est un acide fort dont la dissociation dans l'eau est totale. Le pH de la solution est donc fortement influencé par la concentration de cet acide dans la solution.

III.2 LA DÉGRADATION DU PHÉNOL

La dégradation du phénol a été faite selon un protocole assez simple : 500 mL de solution de phénol de concentration initiale C_0 sont introduits dans le réacteur. Le traitement dure entre 30 et 45 minutes. Des échantillons de 8 à 10 mL sont prélevés à intervalle de temps régulier pour des analyses. Le nombre de prélèvements est limité à 3 pour éviter de baisser de façon significative le niveau de la solution (et donc augmenter la distance électrodes-solution). L'étude paramétrique que nous avons réalisée concerne la concentration initiale C_0 de phénol, Le débit Q d'air humide et la distance inter-électrodes e .

La Demande Chimique en Oxygène DCO, qui correspond à la quantité (en mg.L^{-1}) d'oxygène nécessaire à l'oxydation du phénol et de ses sous-produits, est déterminée suivant le mode opératoire détaillé dans le chapitre précédant section II.2.5 page 62.

III.2.1 Influence de la concentration initiale du phénol

Nous présentons sur la figure III.2, la baisse de la DCO en fonction de la concentration initiale en phénol pour un flux de 600 L.h^{-1} et une distance inter-électrodes de 4 mm. Plus la réduction est grande, plus l'oxydation est importante. Nous observons que cette réduction augmente avec la concentration initiale de phénol. La réduction de la DCO est due à l'oxydation partielle du phénol au cours de laquelle des composés intermédiaires se sont formés. L'oxydation de ces derniers demande moins d'oxygène que celle du phénol.

A faible concentration, les molécules de phénol sont trop dispersées dans la solution pour que la dégradation soit efficace. En outre, la diffusion des espèces réactives est moins rapide dans la solution que dans le gaz. Étant donné leur durée de vie limitée, leurs réactions en volume sont peu importantes par rapport à celles qui ont lieu en surface. Par conséquent, le phénol est oxydé principalement à l'interface liquide/gaz. Cette réactivité en surface est évidemment moins efficace que celle en volume surtout lorsque la solution est peu concentrée.

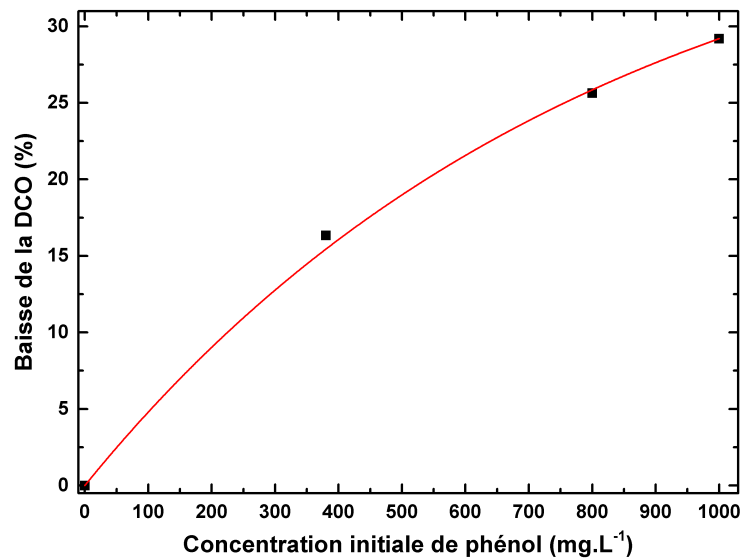


Figure III.2: Influence de la concentration initiale C_0 du phénol sur la réduction de la DCO pour un traitement de 30 mn ($e=4$ mm $Q=600$ L.h⁻¹).

III.2.2 Influence du débit d'air humide

Le traitement d'une solution de concentration $C_0=1\ 000$ mg.L⁻¹ sous trois flux d'air humide donne les résultats présentés sur la figure III.3. Les baisses de la DCO sont de 29% ,51% et 68% pour 600 L.h⁻¹, 700 L.h⁻¹ et 800 L.h⁻¹ respectivement. Ces résultats montrent que l'oxydation est plus efficace lorsque le débit d'air est grand.

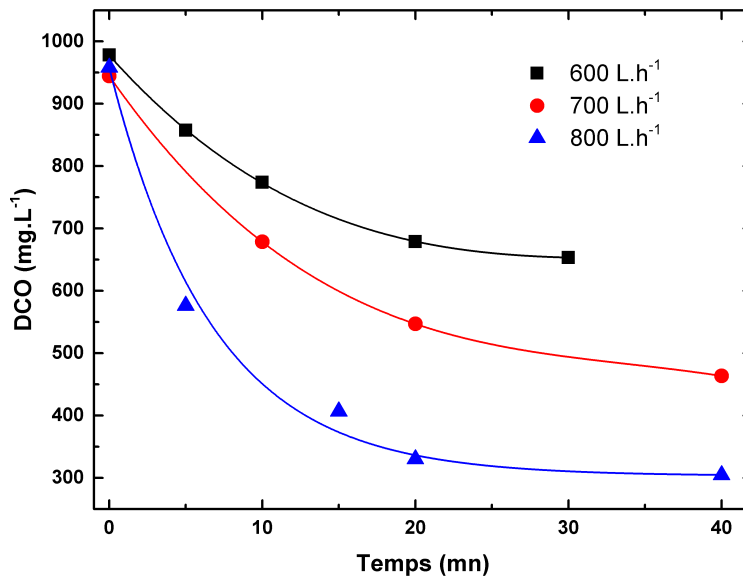


Figure III.3: Influence du débit d'air humide sur la DCO de la solution de phénol ($e=4$ mm et $C_0=1\ 000$ mg.L⁻¹).

Cette efficacité s'explique par l'augmentation de la densité d'espèces réactives qui arrivent à l'interface liquide/gaz. En effet, nous avons constaté que la plume de plasma dans lequel se forment ces espèces, s'allonge lorsque le débit augmente. En phase gazeuse, l'augmentation du débit diminue le temps de résidence dans le plasma et constitue un facteur limitant les réactions de

conversion [241] de gaz ou de polluant en solution pulvérisé entre les électrodes. Dans notre cas en phase liquide, on assiste plutôt à une augmentation de la densité des espèces oxydantes comme le peroxyde d'hydrogène [242] et OH, ce qui est un facteur favorable à l'oxydation du phénol.

III.2.3 Influence de la distance inter-électrodes

L'écart minimum e entre les électrodes, mesuré au point d'amorçage de l'arc, est un paramètre important du réacteur. Plus il est élevé, plus le volume du plasma formé est grand. Cependant, il ne semble pas affecter la dégradation du phénol lorsque sa valeur varie entre 3 et 4 mm (voir figure III.4). Son influence est plus marquée lorsqu'on observe l'évolution temporelle de la concentration des ions nitrates formés dans la solution. La figure III.5 montre que la quantité d'ions produits par le plasma augmente avec la distance inter-électrodes. Les principales espèces responsables de la demande chimique en oxygène sont le phénol et ses sous-produits. L'augmentation de la concentration des nitrates consécutive à l'élargissement du gap inter-électrodes affecte donc peu la DCO de la solution. En revanche, les réactions des nitrates avec les composés organiques de la solution pourrait provoquer une variation de la DCO. Les résultats montrent que ces réactions ne sont pas aussi importantes au point d'induire une variation significative de la DCO.

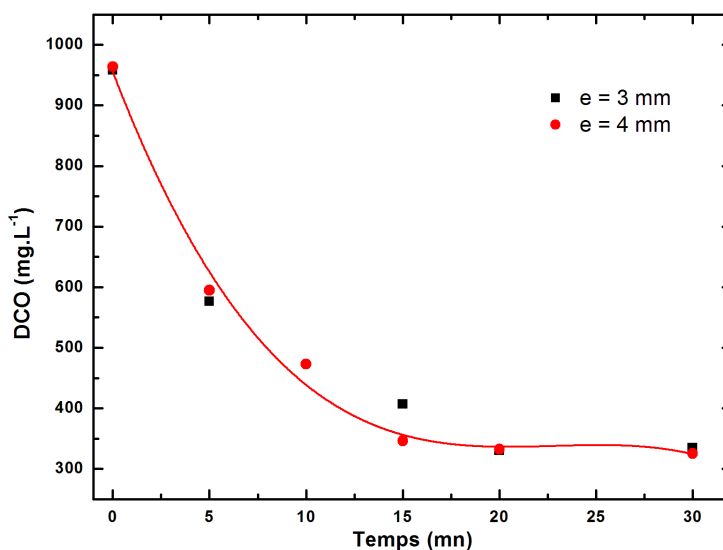


Figure III.4: Influence de la distance inter-électrodes sur la DCO de la solution de phénol ($Q=800 \text{ L.h}^{-1}$ et $C_0=1000 \text{ mg.L}^{-1}$).

III.3 IDENTIFICATION DES SOUS-PRODUITS

Les analyses GC/MS que nous avons effectuées, ont permis d'identifier les sous-produits et produits intermédiaires. La quantification demande des standards pour l'étalonnage ; étant donné l'important nombre de sous-produits, nous avons limité les analyses GC/MS aux seules analyses qualitatives.

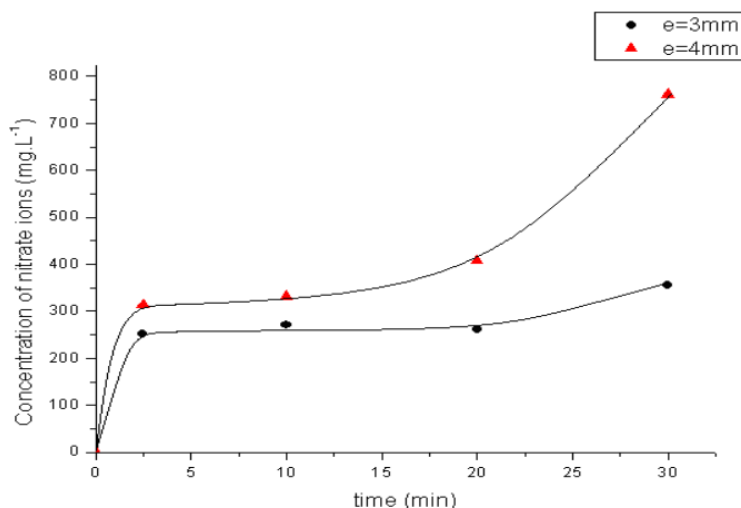


Figure III.5: Influence de la distance inter-électrodes sur la concentration des nitrates formés dans la solution ($Q=800 \text{ L.h}^{-1}$ et $C_0=1\ 000 \text{ mg.L}^{-1}$) [243].

Les premiers échantillons ont été obtenus par extraction liquide-liquide par le dichlorométhane puis analysés directement ; Le reste des échantillons a été dérivatisé selon la procédure décrite dans le chapitre précédent (page 57).

III.3.1 Analyse directe

Les analyses directes ont été réalisées avec les deux GC/MS (VARIAN CP 3800/Turbo 2000 et Perkin Elmer GC/Turbomass) décrits précédemment sur les extraits par le dichlorométhane. Les composés identifiés dans ces échantillons sont le p-nitrophénol, le p-nitrosophénol, l'hydroquinone et l'acide benzoïque (voir figure III.6). Les trois premiers sont des produits de substitution d'un atome d'hydrogène du phénol par NO_2 , NO et OH et l'acide benzoïque résulte de la substitution du groupe hydroxyle par le groupe carboxyle $-\text{COOH}$ provenant d'un acide.

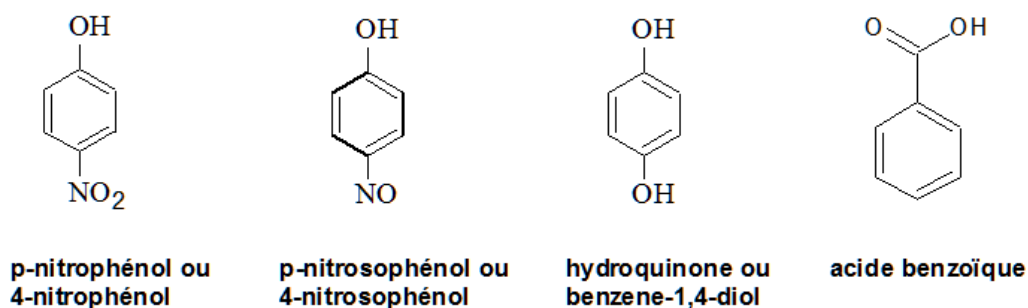


Figure III.6: Composés identifiés par analyse directe des échantillons extraits.

III.3.2 Analyse après dérivatisation

L'analyse des échantillons dérivatisés a permis d'identifier les dérivés silylés (Triméthylsilyle ou TMS) de plusieurs acides carboxyliques. Étant donné que la librairie utilisée ne comporte pas

souvent des spectres de dérivés TMS, la procédure d'identification est renforcée par une phase d'identification des fragments. La figure III.7 montre le spectre du dérivé TMS de l'acide oxalique comme exemple de spectre des dérivés silylés. On note, sur presque tous les spectres des dérivés TMS, la présence du pic $m/z=73$ de l'ion $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ et du pic $m/z=147$ correspondant à l'ion $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ lorsque l'analyte a au moins deux groupes TMS. Nous revenons ci-dessous sur certains sous-produits dont l'identification des fragments a été nécessaire.

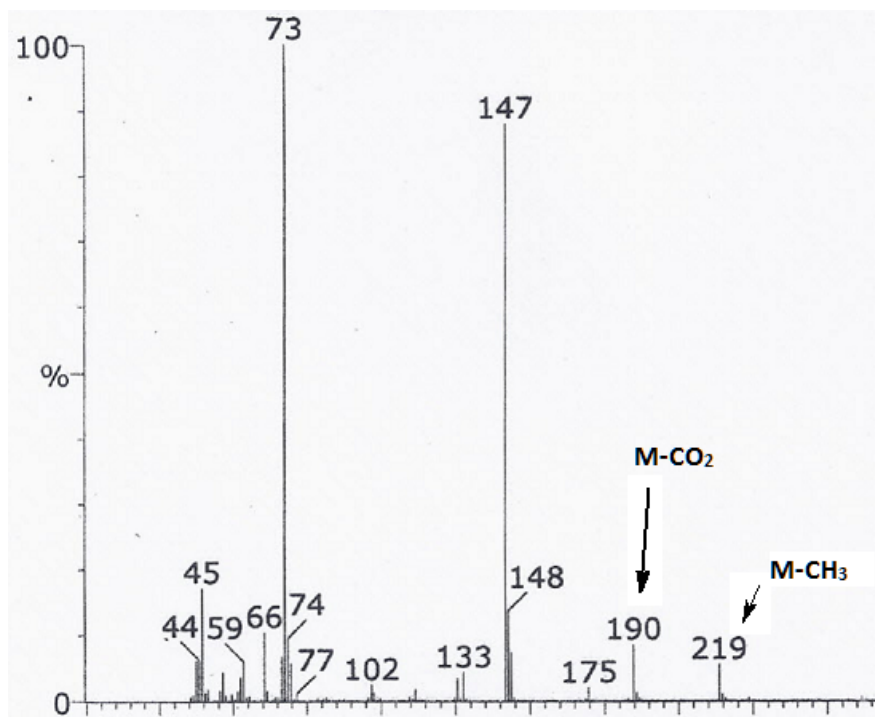


Figure III.7: Spectre de masse du dérivé TMS de l'acide éthanedioïque réalisé par le spectromètre de masse Perkin Elmer Turbomass ; les ions issus de la perte de CO_2 et de CH_3 à partir de l'ion moléculaire sont respectivement $M-\text{CO}_2$ et $M-\text{CH}_3$.

III.3.2.1 Les acides 2-hydroxyacétique et oxalique

Les acides oxalique et 2-hydroxyacétique ont été identifiés par les deux GC/MS que nous avons utilisés. Nous proposons néanmoins quelques structures de fragments du dérivé TMS du 2-hydroxyacétique présentées sur la figure III.8. Le mode de fragmentation est presque le même que celui vu précédemment.

III.3.2.2 Les acides maléique et fumarique

Les acides maléique et fumarique sont des stéréoisomères de l'acide butènedioïque. Le tableau III.1 regroupe les pics les plus importants des deux spectres. Dans le spectre de l'acide fumarique, on note l'absence du pic $m/z=170$ qui représente l'ion issu de la perte du silanol ($\text{HO}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). Cette perte n'est possible que si les groupes TMS sont proches comme dans la molécule de l'acide maléique (voir figure III.9).

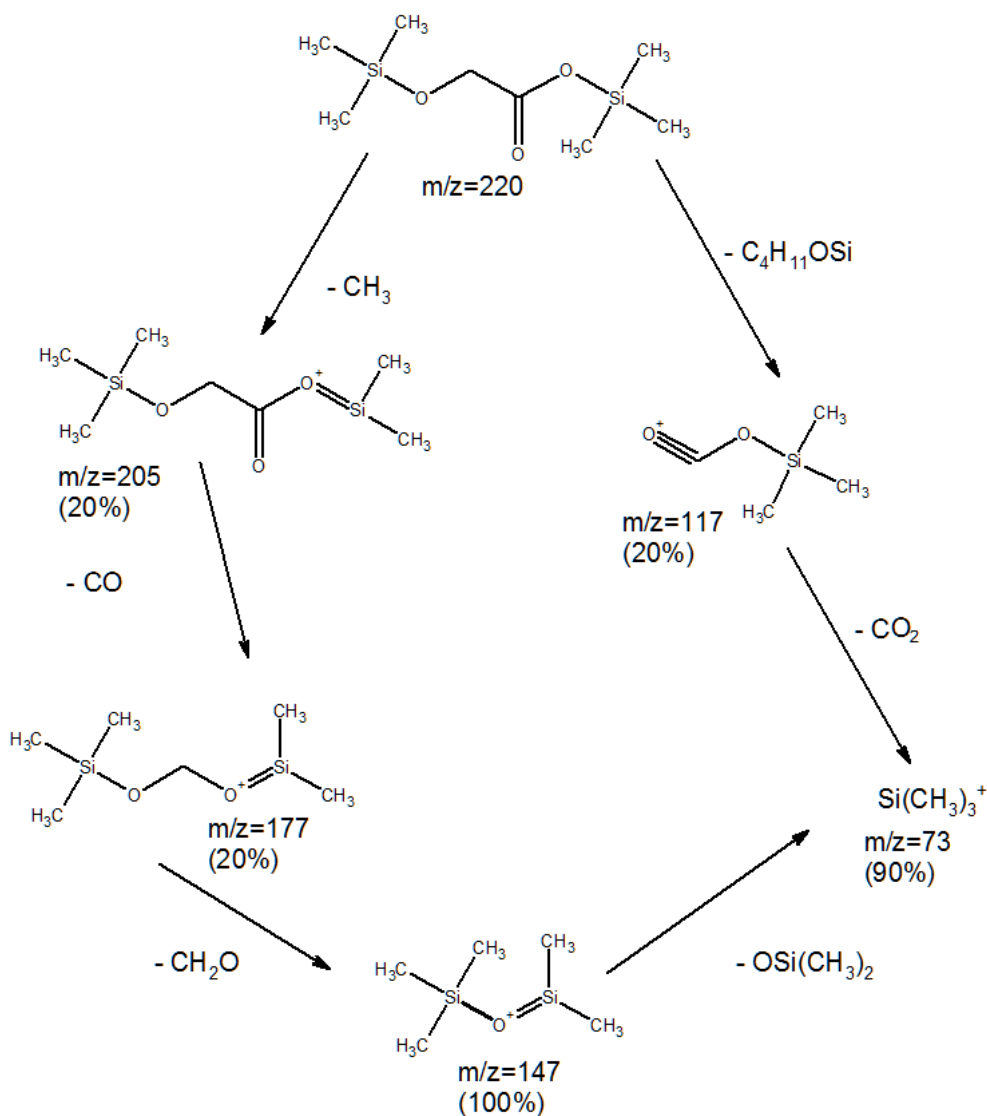
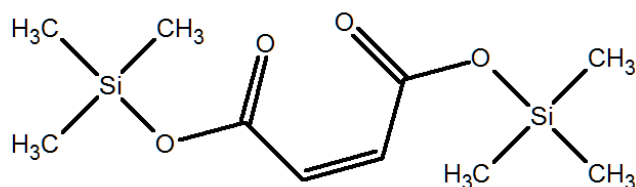


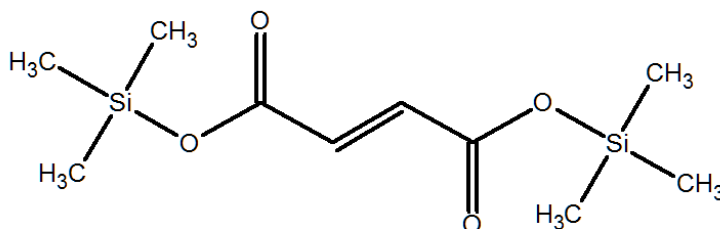
Figure III.8: Structure des fragments du dérivé TMS de l'acide 2-hydroxyacétique.

Tableau III.1: Les principaux pics des spectres des dérivés TMS de l'acide maléique et de l'acide fumarique.

Acide fumarique			Acide maléique
Intensité relative (%)	ion	m/z	Intensité relative (%)
0	M^{*+}	260	0
100	$[M-CH_3]^+$	245	20
10		207	0
15		192	0
0	$[M-(CH_3)_3SiOH]^+$	170	5
36	$[(CH_3)_2Si=O-Si(CH_3)_3]^+$	147	100
8		115	10
45	$[Si(CH_3)_3]^+$	73	50



Dérivé TMS de l'acide maléique



Dérivé TMS de l'acide fumarique

Figure III.9: Structure des dérivés TMS des deux acides butènedioïques.

III.3.2.3 Les acides butanedioïque et 2-hydroxybutanedioïque

La figure III.10 montre les fragments les plus importants du dérivé TMS de l'acide butanedioïque. Elle montre aussi l'origine et la structure que nous proposons pour ces fragments. Les pourcentages entre parenthèses sont les intensités relatives. On note l'absence de l'ion moléculaire comme il est souvent le cas lorsque le mode d'ionisation utilisé est l'impact électronique. L'ion de plus grande masse ($m/z=247$), provient d'une perte de méthyle ($M-CH_3$). Cette perte se fait sur l'un des deux sites TMS. La molécule étant symétrique, les ions issus de ces pertes sont identiques. La molécule peut perdre également une molécule de silanol pour donner un ion de masse $m/z=172$ de faible abondance. Les futures pertes se font sur ces deux fragments pour donner l'ion $m/z=147$, $m/z=129$ et $m/z=73$.

Le spectre du dérivé TMS du 2-hydroxybutanedioïque marque une différence avec celui du dérivé TMS de l'acide butanedioïque due à son groupe hydroxyle. Le mode de fragmentation est identique à celui du dérivé TMS de l'acide butanedioïque. Cependant, compte tenu de la présence de trois groupes TMS sur une molécule qui n'est pas symétrique, les pertes sur ces sites donnent forcément des ions différents.

III.3.2.4 L'acide 2-hydroxyproanoïque

Sur la figure III.11 nous proposons la structure des fragments essentiels du dérivé TMS de l'acide 2-hydroxyproanoïque et leur origine permettant d'expliquer les principaux pics du spectre de masse de ce dérivé silylé. Nous constatons la perte de nouveaux fragments tels que CO_2 et HCO .

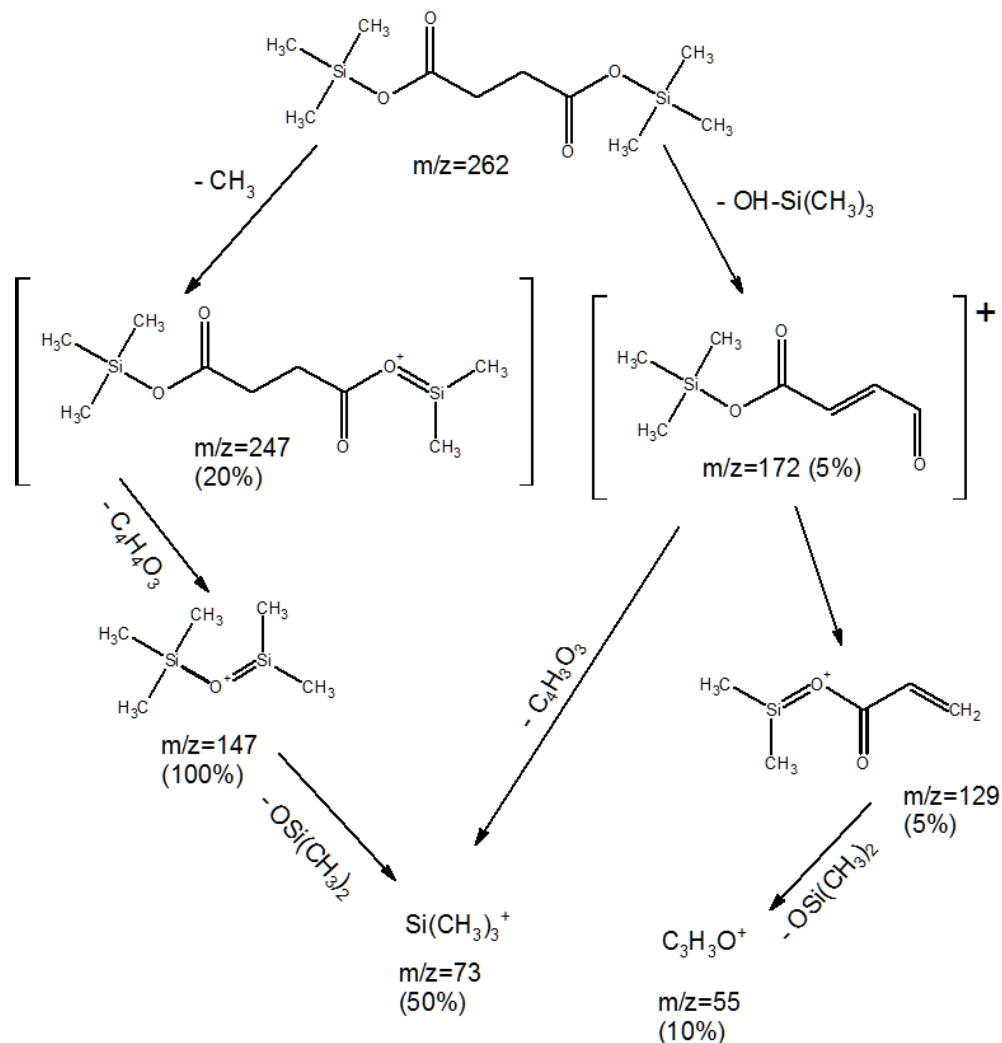


Figure III.10: Structure des fragments du dérivé TMS de l'acide butanedioïque.

III.3.2.5 Tableau récapitulatif

Le tableau III.2 ci-dessous présente les sous-produits identifiés par GC/MS dans les deux échantillons.

III.4 MÉCANISME DE DÉGRADATION DU PHÉNOL

Certains espèces comme l'ozone et le radical hydroxyle sont formées dans le plasma en phase gazeuse. Par conséquent leurs concentrations ne sont pas influencées par la présence du phénol. Par contre, en solution la présence du phénol a une influence sur leur formation. La figure III.12 résume les processus chimiques qui ont lieu en l'absence de phénol.

En présence du phénol, une partie non négligeable de ces espèces créées dans le plasma et en solution est consommée dans les réactions d'oxydation. La figure III.13 montre l'évolution temporelle de la conductivité de l'eau comparée à celle de la solution de phénol. On remarque que la solution de phénol est moins conductrice que l'eau traitée. Nous expliquons cette différence par la formation des acides forts (acides nitrique et nitreux) qui est plus importante dans l'eau que

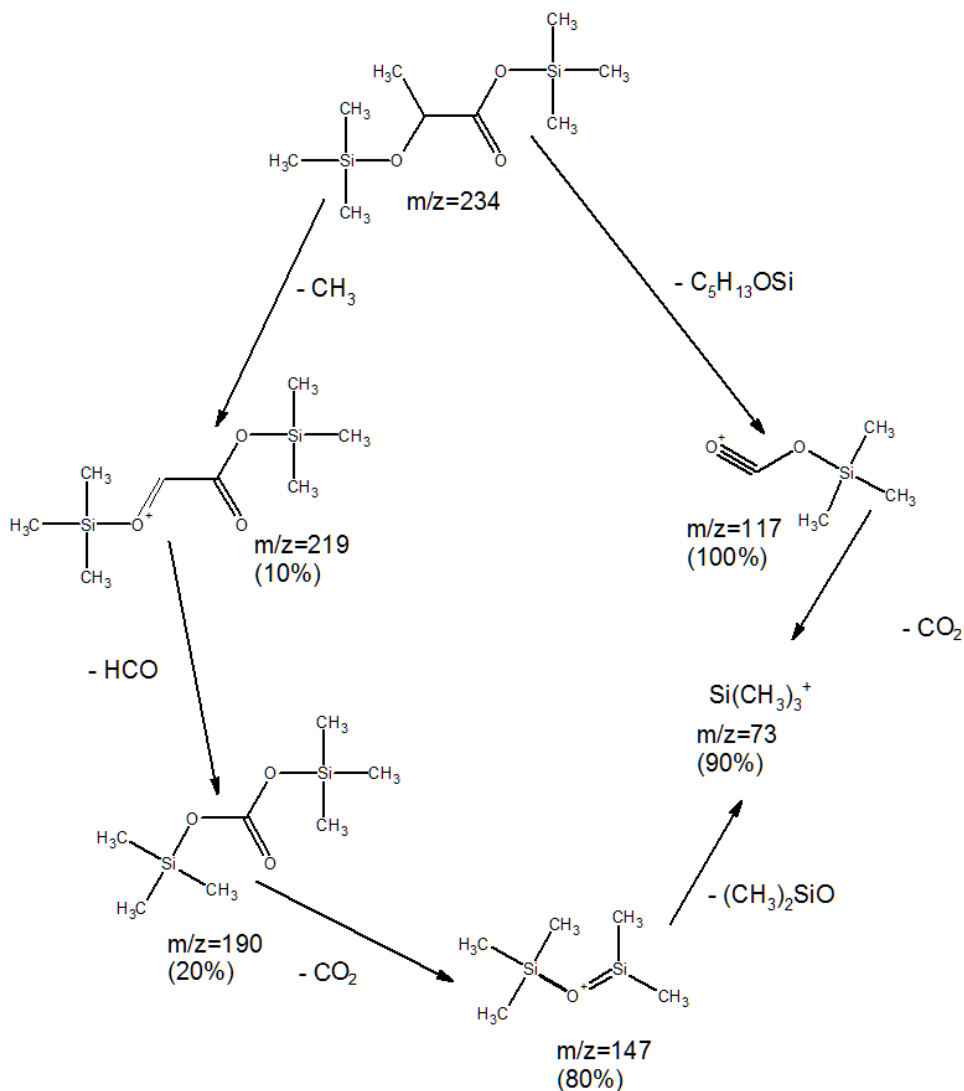


Figure III.11: Structure des fragments du dérivé TMS de l'acide 2-hydroxypropanoïque.

Tableau III.2: Les sous-produits du phénol identifiés par GC/MS

Nom	Formule	Échantillon extrait	Échantillon silylé
Phénol	C_6H_5OH	✓	✓
Acide benzoïque	$C_6H_5CO_2H$	x	✓
p-nitrophénol	$HOC_6H_4NO_2$	✓	X
p-nitrosophénol	HOC_6H_4NO	✓	X
Hydroquinone	HOC_6H_4OH	✓	✓
Acide fumarique	$HO_2C(CH)_2CO_2H$	X	✓
Acide maléique	$HO_2C(CH)_2CO_2H$	X	✓
Acide butanedioïque	$HO_2C(CH_2)_2CO_2H$	X	✓
Acide 2-hydroxybutanedioïque	$HO_2CCH_2CH(OH)CO_2H$	X	✓
Acide 2-hydroxypropanoïque	$CH_3CH(OH)CO_2H$	X	✓
Acide hydroxyacétique	$HOCH_2CO_2H$	X	✓
Acide oxalique	HO_2CCO_2H	X	✓

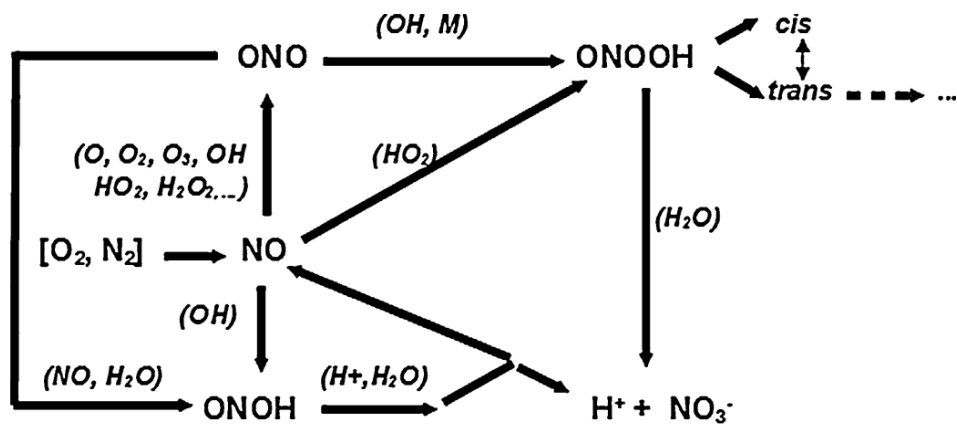


Figure III.12: Processus chimiques en phase liquide et gazeuse lors du traitement d'une solution aqueuse par un GlidArc d'air humide[239].

dans la solution de phénol. En effet, les réactions des radicaux NO et NO₂ ainsi que OH, H₂O₂ et l'ozone avec le phénol et ses sous-produits limitent leur participation à la formation d'acides nitrés. Même si ces sous-produits formés sont en majorité des acides carboxyliques. Ce sont des acides faibles dont la dissociation en solution aqueuse n'est pas totale, ce qui baisse la quantité d'ions dans la solution et par conséquent baisse aussi la conductivité. En solution, le phénol peut céder

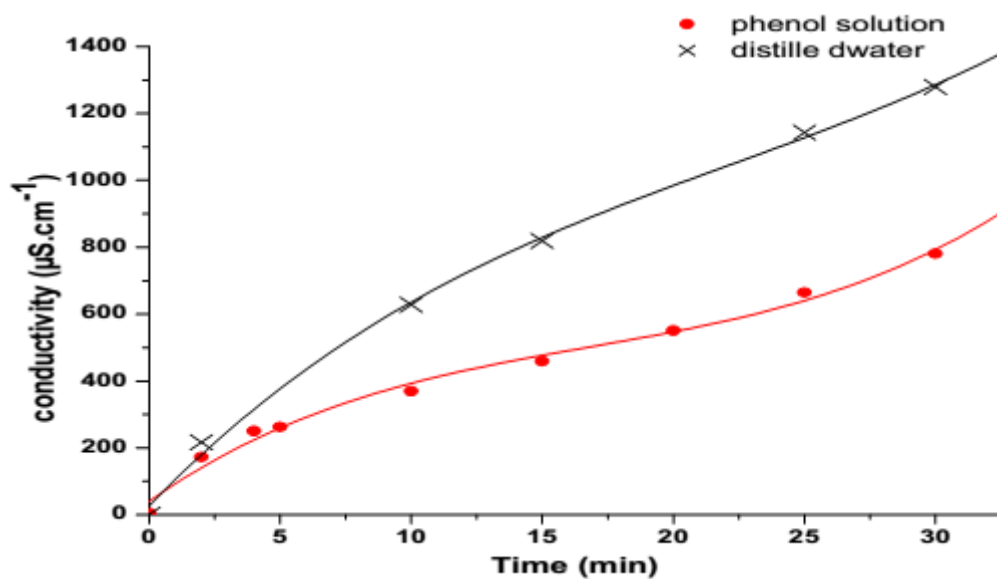


Figure III.13: Conductivité de la solution en présence et en l'absence du phénol[243].

l'hydrogène de son groupe hydroxyle et former un ion phénolate. Cet ion a des formes mésomères semblables à celles du phénol présentées sur la figure III.14. Ces deux espèces subissent donc le même type de réactions à savoir une substitution électrophile en position *para* donnant les trois sous-produits primaires que sont le p-nitrophénol, le p-nitrosophénol et l'hydroquinone.

Compte tenu du caractère électro-donneur de l'hydroxyle du phénol et du caractère électrophile des groupes NO₂, NO et OH, la substitution n'a lieu qu'en position *ortho* et *para* (voir figure III.14). Par conséquent, la substitution par OH devrait former du catéchol en plus de l'hydroquinone et celle

de NO_2 et NO formerait également les homologues *ortho* et *para*.

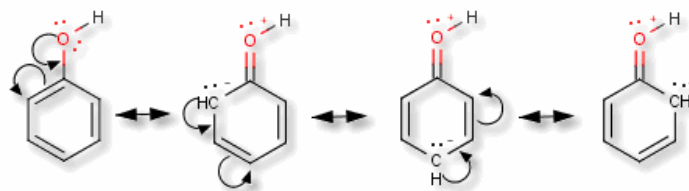


Figure III.14: Formes mésomères du phénol mettant en évidence les sites d'attaque électrophile.

Cependant, nous n'avons identifié aucun sous-produit issu de la substitution en position *ortho*. Leur formation est liée à la présence de l'ion ferreux (Fe^{2+}) comme catalyseur en phase homogène dans la solution. En effet, J. Gao et *al.* [9] ont montré qu'en l'absence d'ion ferreux, seuls l'hydroquinone se forme mais lorsque l'on ajoute ce catalyseur dans le milieu réactionnel, il se forme du catéchol.

La figure III.15 montre le mécanisme de formation de l'hydroquinone [180, 178]; le *p*-nitrophénol et le *p*-nitrosophénol suivent le même mécanisme; OH est remplacé par NO_2 ou NO entre l'étape 2 et 5.

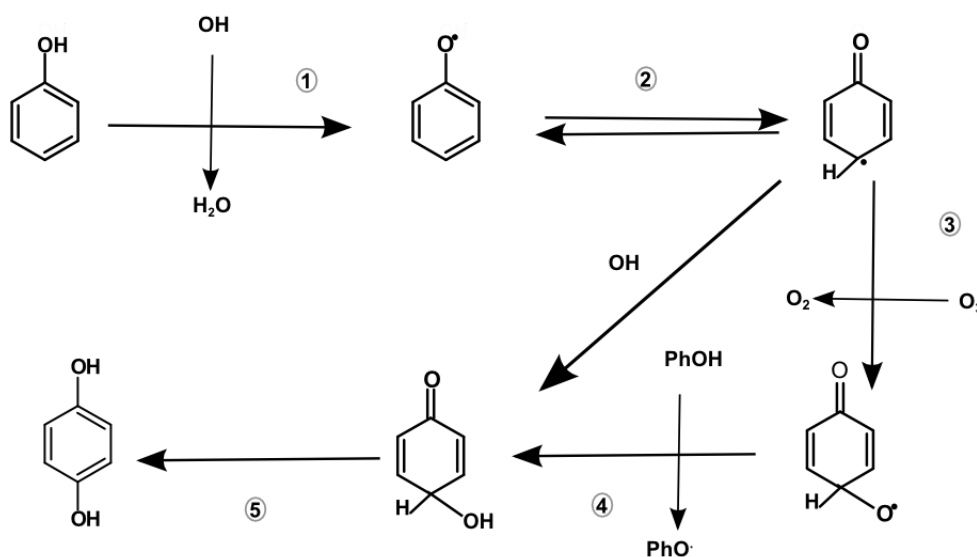


Figure III.15: Mécanisme de formation de l'hydroquinone.

Les sous-produits primaires subissent ensuite des oxydations successives à travers des réactions avec OH et l'ozone qui vont ouvrir le cycle benzénique. selon P. Lukes et *al.* [244], l'ozone oxyde le phénolate dans des conditions de $\text{pH} > 5$; notons que le pH initial dans nos conditions est de 6,7. L'ozonolyse du phénolate conduit à la rupture du cycle benzénique et forme ainsi des acides carboxyliques. Le pH baisse rapidement dans les 2 à 3 premières minutes de traitement de 6,7 à 3. Dans ces conditions de pH, l'ozone se décompose pour former le radical OH qui continue à oxyder les premiers acides formés. Selon la littérature [9, 11, 178], l'hydroquinone s'oxyde en *para*-benzoquinone (le catéchol en *ortho*-benzoquinone en présence de Fe^{2+}). L'ouverture du cycle du *p*-benzoquinone donne lieu à la formation des acides maléique et fumarique et butanedioïque. On

assiste ensuite à la formation des acides plus légers par décarboxylation. La figure III.16 présente un résumé du mécanisme de dégradation.

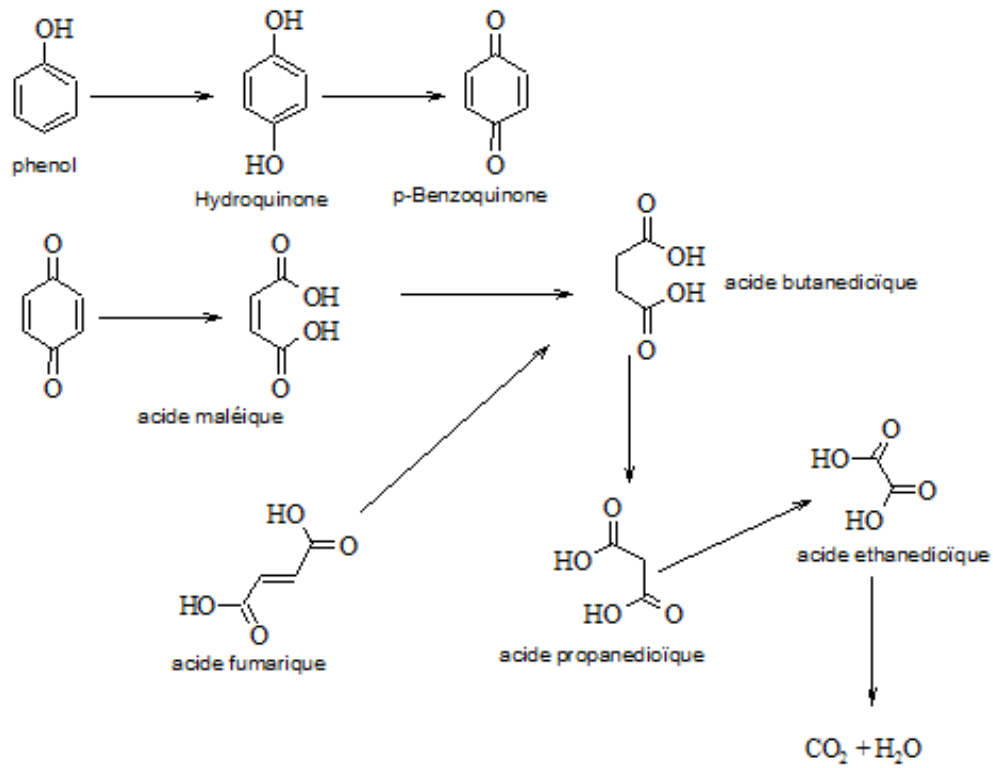


Figure III.16: Proposition de schéma réactionnel .

III.5 CONCLUSION

Dans ce chapitre, l'étude a consisté à produire un plasma GlidArc d'air humide pour dégrader le phénol en phase aqueuse. Nous avons mené une étude paramétrique aux termes de laquelle nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- L'efficacité du traitement augmente avec la concentration initiale de phénol.
- Le débit de l'air humide est un paramètre dont l'augmentation est favorable à l'oxydation puisque la plus grande baisse de DCO a été observée avec un débit élevé. Cependant, un grand débit produit des projections de gouttes plus ou moins grosses de la solution, ce qui pourrait corroder les électrodes et leurs supports s'ils ne sont pas bien isolés.
- La variation de la distance entre les électrodes (entre $e=3$ et $e=4$ mm) n'a pas montré une influence notable sur la DCO de la solution traitée. Nous avons observé par contre que la production de nitrate augmente avec la valeur de e .

L'identification des sous-produits par GC/MS a mis en évidence la formation d'un grand nombre d'acides carboxyliques comme produits intermédiaires. Les sous-produits primaires sont des produits de substitution des radicaux sur le noyau benzénique du phénol. On a ainsi identifié le *para*-nitrophénol, le *para*-nitrosophénol, l'hydroquinone mais aussi de l'acide benzoïque qui résulte de la substitution de OH par un groupe carboxyle. Les acides plus légers comprennent les acides maléique, fumarique, butanedioïque, 2-hydroxybutanedioïque, 2-hydroxypropanoïque, hydroxyacétique et l'acide oxalique. Leur identification a permis d'approfondir la compréhension des processus menant à la dégradation du phénol.

Il est important de noter que cette étude est un travail exploratoire parce que jusque là, aucune étude n'a été aussi loin avec ce réacteur. Il serait donc intéressant de faire une caractérisation globale du réacteur afin de déterminer les énergies mises en jeu et d'évaluer le coût énergétique d'un tel traitement. Pour ce faire, les mesures électriques sont indispensables. Elles nous renseigneront sur l'évolution temporelle de la tension et du courant de décharge ; elles permettront également de déterminer la fréquence des arcs et d'établir les relations qui lient ces caractéristiques électriques au débit et à la distance inter-électrodes. Pour caractériser le plasma formé, des mesures optiques sont à envisager pour déterminer la densité des espèces comme OH et les oxydes d'azote, la température électronique et celle des neutres.

D'un point de vue cinétique, les analyses nous ont permis de faire une étude qualitative. Pour faire une étude cinétique assez complète, il est nécessaire de faire une quantification du phénol et de ses sous-produits de dégradation. Dans ce cadre, des analyses HPLC ou LC/MS devront être réalisées directement sur les échantillons aqueux sans faire d'extraction ni même passer par la dérivation. Ces analyses permettront non seulement de valider la procédure utilisée pour les analyses GC/MS mais aussi de réaliser une étude cinétique plus complète. Cette étude cinétique nécessitera la détermination de la composition du gaz (ou plasma) en contact avec l'interface liquide.

ÉLIMINATION DE L'ACÉTALDÉHYDE PAR PLASMA DBD

Sommaire

IV.1 ÉLIMINATION DE L'ACÉTALDÉHYDE DANS L'AZOTE	90
IV.1.1 Influence de l'énergie déposée	90
IV.1.2 Effets thermiques sur la conversion de l'acétaldéhyde dans N ₂	92
IV.1.2.1 Effet thermique de la décharge	92
IV.1.2.2 Effet de la température du four	93
IV.1.3 Les produits du traitement de l'acétaldéhyde dans l'azote	95
IV.1.4 Les bilans carbone et hydrogène de la conversion dans l'azote	96
IV.2 ÉLIMINATION DE L'ACÉTALDÉHYDE DANS LES MÉLANGES OXYGÉNÉS	99
IV.2.1 Effet de l'oxygène sur la conversion de l'acétaldéhyde	100
IV.2.2 Effets thermiques sur la conversion dans les mélanges oxygénés	101
IV.2.3 Les produits du traitement de l'acétaldéhyde dans N ₂ /O ₂	102
IV.2.3.1 Effet thermique sur les produits	105
IV.2.3.2 Bilan carbone	108
IV.3 EFFICACITÉ ÉNERGÉTIQUE DU RÉACTEUR DBD	108
IV.4 ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA CONVERSION DE L'ACÉTALDÉHYDE PAR DBD	111
IV.4.1 Cinétique de la conversion de l'acétaldéhyde dans l'azote	111
IV.4.2 Cinétique des produits de la conversion de CH ₃ CHO dans N ₂	115
IV.4.2.1 Le méthane	116
IV.4.2.2 Le monoxyde de carbone	117
IV.4.2.3 L'hydrogène	117
IV.4.2.4 Le cyanure d'hydrogène	120
IV.4.2.5 L'éthane	121
IV.4.2.6 Le dioxyde de carbone	122
IV.4.3 Cinétique d'élimination de l'acétaldéhyde dans N ₂ /O ₂	122
IV.4.4 Cinétique des produits dans les mélanges oxygénés	124
IV.4.4.1 Le dioxyde de carbone	125
IV.4.4.2 Le monoxyde de carbone	127
IV.4.4.3 Le formaldéhyde et le méthanol	128
IV.4.4.4 L'hydrogène	129

Ce chapitre est consacré à l'étude de la dégradation de l'acétaldéhyde par un plasma froid produit par le réacteur de décharge à barrière diélectrique. Le traitement d'effluents par plasmas froids est basé sur la capacité de ces plasmas à former des espèces chimiquement réactives qui décomposent les polluants. L'énergie électrique est ainsi transformée en énergie chimique nécessaire au traitement. Le dépôt de cette énergie dépend notamment de la température et de la composition du gaz. Dans un premier temps, nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus dans deux types de mélanges : un mélange sans oxygène ($\text{CH}_3\text{CHO}/\text{N}_2$) et des mélanges oxygénés ($\text{CH}_3\text{CHO}/\text{N}_2/\text{O}_2$) avec des concentrations d'acétaldéhyde inférieures à 1000 ppm. Une étude paramétrique concernant l'énergie déposée, la température et la composition du mélange gazeux a été menée dans des conditions proches de celles que l'on rencontre généralement dans les applications automobiles ou dans les incinérateurs par exemple. Dans la seconde partie de ce chapitre, les résultats d'une étude cinétique menée à l'aide d'un modèle cinétique seront discutés. Dans cette étude, les deux types de mélanges ont été étudiés pour deux températures (20° et 300°C).

IV.1 ÉLIMINATION DE L'ACÉTALDÉHYDE DANS L'AZOTE

IV.1.1 Influence de l'énergie déposée

La décomposition d'un polluant gazeux par plasma dépend de l'énergie déposée dans le volume de gaz traité. Cette énergie est représentée par E_s l'énergie spécifique dont l'expression est donnée dans le chapitre II.

La figure IV.1 montre la variation de la concentration de l'acétaldéhyde en sortie du réacteur qui diminue en fonction de l'énergie spécifique. Cette évolution montre une décroissance exponentielle dont la loi s'exprime comme suit :

$$C = C_0 \cdot \exp(-E_s/\beta) \quad (\text{IV.1})$$

avec C_0 et C , les concentrations respectives de l'acétaldéhyde à l'entrée et à la sortie du réacteur. Le paramètre β est appelé énergie caractéristique. Il permet d'évaluer l'efficacité du traitement par plasma ; plus il est faible plus le traitement est efficace. Dans nos conditions (500 ppm $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{N}_2$ à 20°C), $\beta = 350 \text{ J.L}^{-1}$. Comme on peut le voir sur la figure IV.1, la courbe représentant l'équation (IV.1) est en parfait accord avec les mesures pour $E_s \leq \beta$. Par contre, pour $E_s > \beta$ les points expérimentaux sont en dessous de la courbe.

La loi de décroissance exponentielle est une expression qui a aussi été établie pour la conversion de l'acétaldéhyde par différents types de décharges comme par exemple une décharge pré-ionisée [222] ou une décharge couronne [245]. Elle a également permis de décrire l'évolution de la concentration d'autres polluants traités par plasmas froids ; on peut citer l'exemple du toluène [123], du formaldéhyde [132] ou du propane [246].

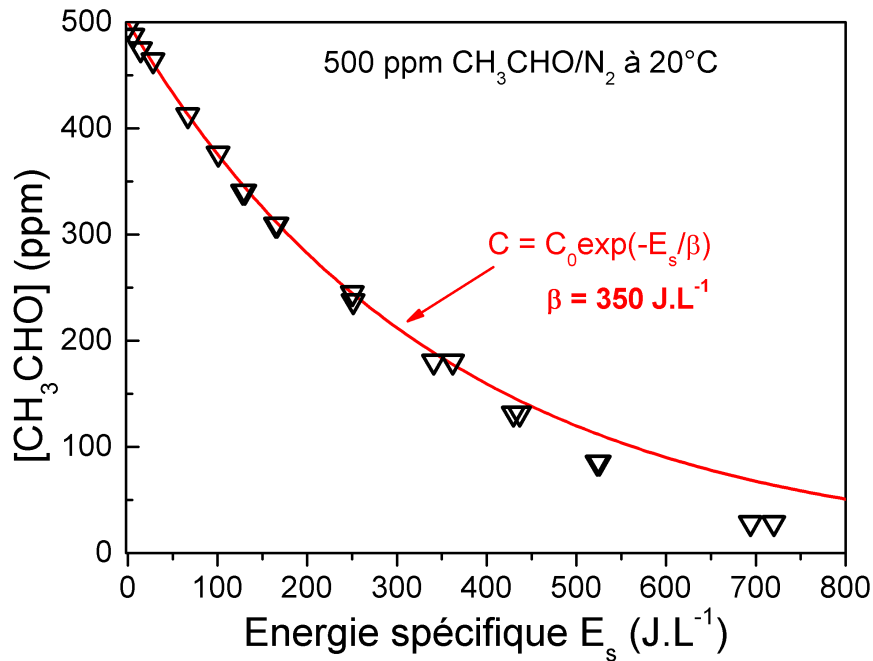


Figure IV.1: Concentration C de l'acétaldéhyde en sortie du réacteur DBD pour un traitement dans l'azote à température ambiante (20°C) et une concentration initiale $C_0 = 500$ ppm. Le trait représente la loi de décroissance exponentielle de l'équation (IV.1).

L. A. Rosocha et al. [247] ont utilisé un modèle cinétique pour déterminer l'expression de l'énergie caractéristique β . Ils ont obtenu une forme assez complexe malgré les simplifications faites dans leur modèle. En se basant sur les mêmes processus, K. Yan et al. [4] aboutissent à une forme plus simple. Selon ce modèle, si nous considérons un mélange CH₃CHO/N₂, la dégradation de l'acétaldéhyde se fait aux moyens de réactions avec les espèces excitées de l'azote en quatre étapes successives (réactions radicalaires) :

L'initiation : le plasma crée des espèces réactives (molécules excitées, radicaux libres ou ions) à partir du gaz plasmagène (GP). Par exemple, dans l'azote on a par collision électronique :

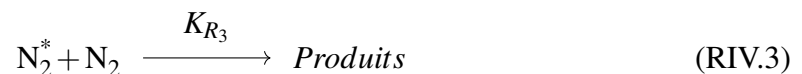


La propagation : les espèces N_2^* réagissent ensuite avec la molécule polluante (l'acétaldéhyde) pour la détruire selon la réaction suivante :

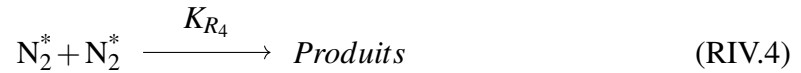


Il s'en suit à la fin, deux types de réactions de terminaison : une linéaire et l'autre non linéaire.

La terminaison : la réaction de terminaison linéaire est une réaction qui a lieu entre un état excité et une molécule d'azote :



la réaction de terminaison non linéaire a lieu entre deux états excités



Lorsque la réaction de terminaison linéaire prédomine, on obtient une décroissance exponentielle et β s'exprime sous la forme :

$$\beta = \frac{K_{R_3}[\text{N}_2]}{K_{R_2} \cdot K_{R_1}} \quad (\text{IV.2})$$

où K_{R_2} , K_{R_3} et K_{R_4} représentent les constantes de vitesse des réactions RIV.2, RIV.3 et RIV.4 respectivement. K_{R_1} désigne l'efficacité de production initiale des espèces réactives N_2^* .

À haute énergie, les points expérimentaux sont plus bas que ceux de la loi de décroissance (IV.1) ; l'efficacité du plasma est donc accrue pour ces valeurs de l'énergie. Cet effet est dû à un chauffage induit par la décharge lorsque la fréquence de décharge est élevée. Ce phénomène est étudié plus en détail ci-après.

IV.1.2 Effets thermiques sur la conversion de l'acétaldéhyde dans N_2

La température a un effet non négligeable sur la conversion de l'acétaldéhyde et sur la formation de ses produits. Ces effets thermiques sont de deux ordres : ceux liés au préchauffage du gaz par le four et ceux liés à l'augmentation progressive de la température du gaz provoquée par la décharge. La température de consigne du four fait partie des conditions initiales fixées avant le début du traitement tandis que l'augmentation de la température due à la décharge est provoquée par l'accumulation des impulsions.

IV.1.2.1 Effet thermique de la décharge

Dans le mélange $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{N}_2$ à température ambiante, les effets thermiques dus à la décharge sur la concentration de CH_3CHO résiduel s'observent à des fréquences $f \geq 125$ Hz (voir figure IV.2). La figure montre également l'influence de la température sur l'énergie par impulsion. Celle-ci croît au fur et à mesure que le gaz s'échauffe.

Des mesures en temps réel ont été réalisées avec le spectromètre de masse MS-BTrap dans les mêmes conditions que celles de la figure IV.2. Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec le LCP et AlyXan. Elles nous ont permis d'obtenir l'évolution temporelle de la concentration de l'acétaldéhyde résiduel pour plusieurs fréquences dont 40 Hz, 175 Hz et 200 Hz présentée sur la figure IV.3(a). Nous constatons que la concentration résiduelle à 40 Hz (soit 138 J.L^{-1}) est stable tandis que celles à 175 Hz (625 J.L^{-1}) et 200 Hz (703 J.L^{-1}) diminuent au cours du temps de traitement.

En fait dans une décharge filamentaire, la propagation du *streamer* et la formation des filaments s'accompagnent de la dissipation d'une énergie thermique qui chauffe les colonnes de gaz traversé. Dans leurs études, N. Masoud et al. [249] et N. Jidenko et al. [250] ont mesuré la température du

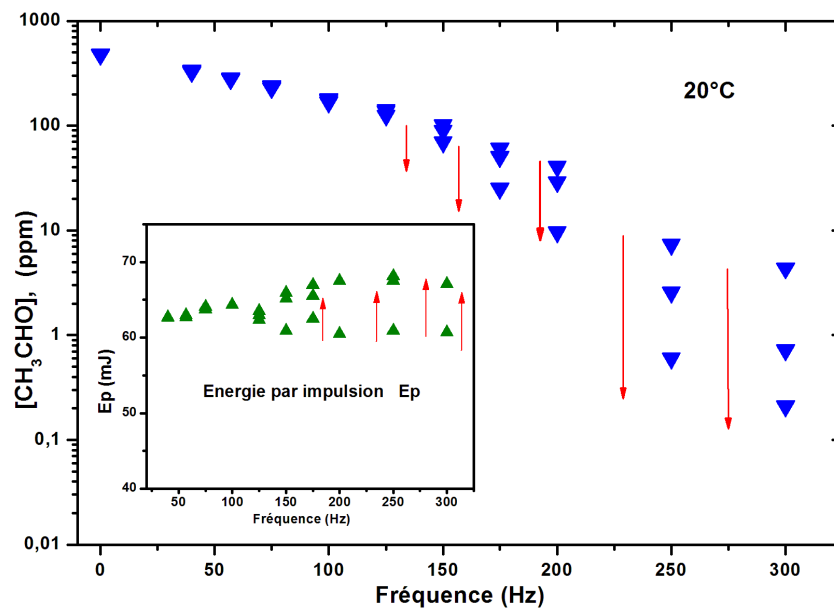


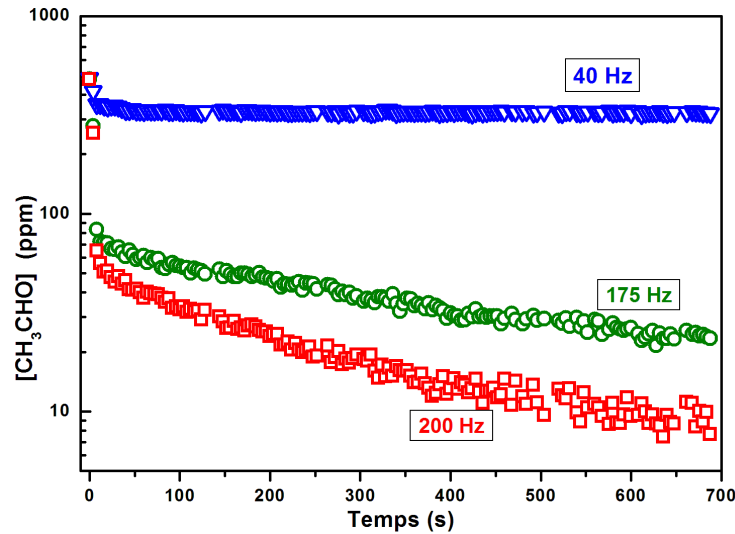
Figure IV.2: Concentration de l'acétaldéhyde résiduel après le traitement de 500 ppm dans N_2 et l'énergie par impulsion (E_p) en fonction de la fréquence d'impulsion pour un temps de traitement entre 10 et 15 mn.

gaz dans une DBD dans des mélanges Ne/ N_2 et Ne/air sous excitation RF (13.56 MHz) et dans l'air sous excitation AC respectivement. Ils parviennent à la même conclusion, à savoir qu'à partir d'une fréquence seuil, la température du gaz augmente linéairement avec la fréquence. Par ailleurs, les études effectuées par H. Sadat et *al.* [248] dressent le profil temporel de cet échauffement du gaz. Ils ont réalisé des mesures de température dans le gaz (air) et à la surface de l'électrode externe d'une DBD cylindrique semblable à celle que nous avons utilisée et alimentée par une source à haute tension pulsée. Leurs résultats montrent que la thermalisation intervient au bout d'un temps suffisamment long (1 000 secondes pour 0,9 W). Pour 100 Hz, 200 Hz et 300 Hz, la température à la surface de l'électrode atteint 40°C, 60°C et 170°C respectivement. La température du gaz est inférieure de 10°C dans chaque cas. La figure IV.3(b) montre l'évolution de la température obtenue pour 200 Hz (1,8 W). En comparant les deux profils, nous notons une cohérence entre ces données. En effet, la thermalisation n'intervenant qu'après 1 000 s (voir figure IV.3), l'augmentation de la température entre 0 et 1 000 s induit une baisse de la concentration de l'acétaldéhyde résiduel. Cette baisse est effectivement observée sur la figure IV.3(a).

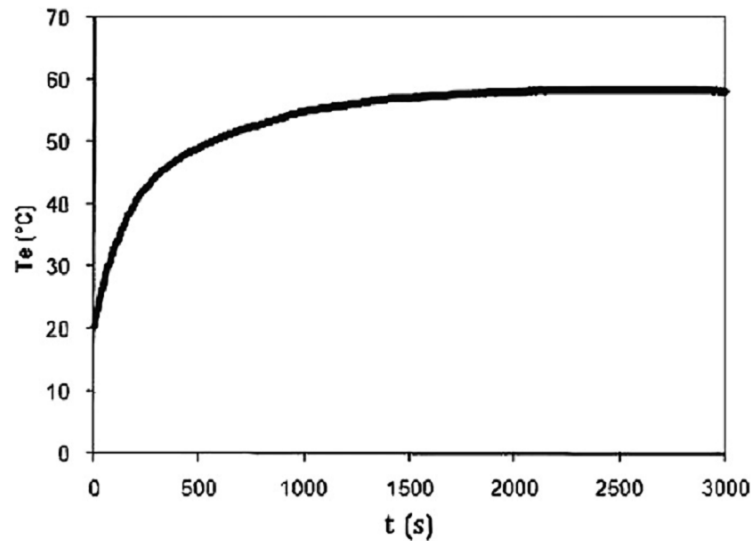
Ainsi pour un filament, cet échauffement est local et n'a pas d'effet appréciable sur la cinétique de conversion tant que la fréquence reste assez faible pour permettre la relaxation du gaz entre deux impulsions successives. Par contre, lorsque la fréquence est élevée, on assiste à une accumulation de la chaleur qui diffuse et chauffe l'ensemble du gaz.

IV.1.2.2 Effet de la température du four

Ayant constaté qu'un échauffement du gaz favorise la conversion de l'acétaldéhyde, nous avons traité le mélange à 300°C. La figure IV.4(a) présente une comparaison des résultats obtenus à 20°C avec les mesures effectuées à 300°C. Nous notons un accord à 300°C avec la loi de décroissance



(a) Évolution temporelle de la concentration de l'acétaldéhyde résiduel pour 40 Hz (138 J.L^{-1}), 175 Hz (625 J.L^{-1}) et 200 Hz (703 J.L^{-1}) [231]

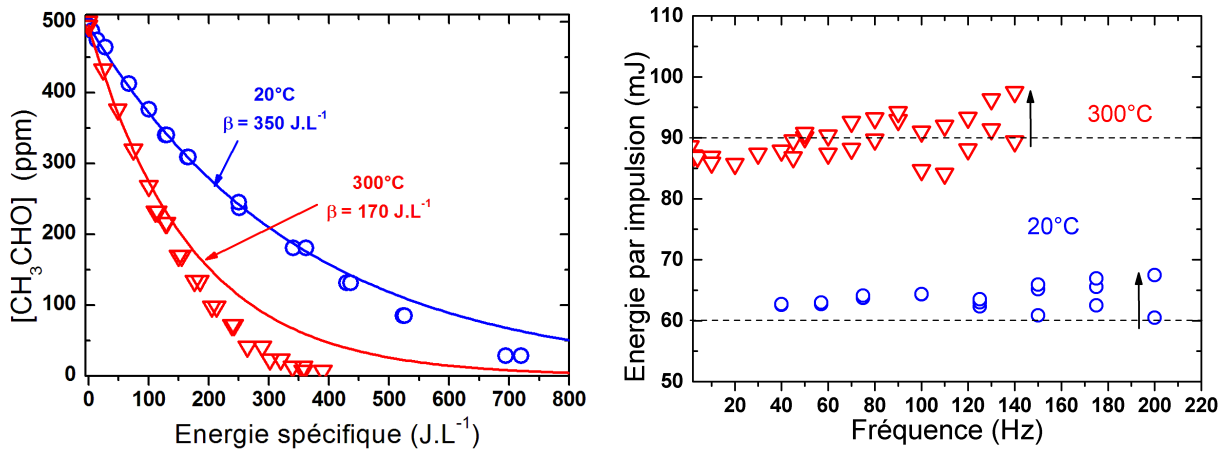


(b) profil temporel de la température de l'électrode interne à une fréquence de 200 Hz ($1,8 \text{ W}$) pour une tension appliquée de 13,4 kV et un flux d'air de $0,77 \text{ L.min}^{-1}$ [248]

Figure IV.3: Effet thermique de la décharge sur la concentration de CH_3CHO résiduel et profil temporel de cette concentration et de la température à la surface d'une électrode.

exponentielle pour $E_s \leq 100 \text{ J.L}^{-1}$. La valeur de β déterminée dans ces conditions vaut 170 J.L^{-1} ce qui représente une baisse de 48% par rapport à sa valeur obtenue à 20°C . L'énergie caractéristique est donc fortement dépendante de la température du gaz.

L'augmentation de la température a pour effet d'accroître d'une part, l'énergie déposée dans le plasma et d'autre part, la réactivité des différentes espèces. En effet, l'énergie par impulsion, déterminée à partir des enregistrements électriques, passe de 62 mJ en moyenne à 90 mJ (pour des fréquences inférieures à 60 Hz) lorsque la température s'élève de 20°C à 300°C (voir figure IV.4(b)); soit une augmentation de 45%. Par ailleurs, la conversion de l'acétaldéhyde est essentiellement due aux espèces excitées notamment les états métastables d'azote, l'augmentation de l'énergie par



(a) Effet thermique sur la conversion de l'acétaldéhyde dans N_2

(b) Effet thermique sur l'énergie par impulsion E_p

Figure IV.4: Effets de la température du four sur la conversion de l'acétaldéhyde dans l'azote et sur l'énergie par impulsion.

impulsion conduit à une augmentation de la densité de ces espèces et la hausse de la température est un facteur qui accroît leurs coefficients de réactions. Élever la température du gaz permet ainsi d'améliorer l'efficacité de conversion. Dans une étude cinétique proposée dans la section IV.4.1 page 111, nous précisons le rôle de ces espèces créées par le plasma, dans cette conversion.

Les effets thermiques dus à la décharge sont aussi observés à haute température. Sur la figure IV.4(b), ces effets sont visibles sur l'énergie par impulsion à partir de 60 Hz. Cette fréquence est 48% inférieure à celle à partir de laquelle ces mêmes effets ont été observés à 20°C. Cependant l'amplitude des variations reste la même, elle se situe entre 5 mJ et 8 mJ.

IV.1.3 Les produits du traitement de l'acétaldéhyde dans l'azote

Les produits de la conversion de l'acétaldéhyde dans l'azote sont nombreux. Les principaux produits que nous avons détectés lors de cette conversion à 20°C sont présentés dans le tableau IV.1. Les plus importants sont le monoxyde de carbone CO, le méthane CH_4 et l'hydrogène dont les concentrations maximales sont supérieures à 200 ppm. Des produits minoritaires constitués essentiellement de nitriles et de carbonyles de plus de deux carbones ont été identifiés mais leurs concentrations sont en dessous du seuil de quantification de l'ordre du ppm. La figure IV.5 présente l'évolution en fonction de E_s des concentrations de quelques uns de ces produits à 20°C, et 300°C. Elles sont semblables pour les deux températures exception faite du CO et de C_2H_6 . Pour CO, la concentration croît linéairement à 20°C mais présente à 300°C une saturation à 400 ppm pour $E_s \geq 300 \text{ J.L}^{-1}$. Celle de l'éthane sature à 40 ppm pour $E_s \geq 500 \text{ J.L}^{-1}$ à 20°C tandis qu'à 300°C, elle passe par un maximum de 90 ppm à 250 J.L^{-1} puis baisse rapidement pour des énergies supérieures. Le cas de HNCO fait aussi exception en ce sens que contrairement aux concentrations des autres produits présentés dans la figure, celle de HNCO diminue lorsque la température augmente. Elle passe par un maximum qui est de 28 ppm à 20°C (atteint pour 450 J.L^{-1}) et de moins

Tableau IV.1: Les produits du traitement de 500 ppm d'acétaldéhyde par plasma DBD dans l'azote à 20°C.

Formule	Nom	Méthode de détection	Concentration maximum (ppm)
CO	Monoxyde de Carbone	FTIR / μ GC	385
H ₂	Hydrogène	μ GC	295
CH ₄	Méthane	FTIR / μ GC	230
HCN	Cyanure d'hydrogène	FTIR / MS-BTrap	70
CH ₃ CN	Acétonitrile	GC-MS / MS-BTrap	40
C ₂ H ₆	Éthane	FTIR / μ GC	40
HNCO	Acide Isocyanique	FTIR / MS-BTrap	28
CO ₂	Dioxyde de carbone	FTIR / μ GC	12
CH ₃ COCH ₃	Acétone	GC-MS / MS-BTrap	9
C ₂ H ₄	Éthylène	FTIR / μ GC	6
NH ₃	Ammoniac	FTIR	6
C ₂ H ₅ CN	Propane nitrile	GC-MS	6
C ₂ H ₂	Acétylène	FTIR / μ GC	2
C ₃ H ₆	Propène	GC-MS	< 1
CH ₂ =CHCN	2-Propènenitrile	GC-MS	< 1
CH ₂ =C(CH ₃)CN	2-Methyl-2-propènenitrile	GC-MS	< 1
CH ₃ (CH) ₂ CN	2-butènenitrile	GC-MS	< 1
CH ₂ CHCH ₂ CN	3-butènenitrile	GC-MS	< 1
(CH ₃) ₂ CHCN	Isobutyronitrile	GC-MS	< 1
CH ₃ (CH ₂) ₂ CN	Butyronitrile	GC-MS	< 1
C ₂ H ₅ CHO	Propanal	GC-MS	< 1
CH ₃ COCOCH ₃	butane-2,3-dione	GC-MS	< 1
C ₂ H ₅ COCH ₃	Butanone	GC-MS	< 1

de 10 ppm à 300°C (atteint à 150 J.L⁻¹). Elle baisse ensuite après le maximum plus rapidement à 300°C qu'à 20°C, ce qui indique que l'équilibre gains-perdes se déplace progressivement vers les pertes au fur et à mesure que E_s croît.

L'hydrogène, le méthane et le cyanure d'hydrogène ont la même évolution dans les deux conditions de température. L'hydrogène et le cyanure d'hydrogène croissent linéairement en fonction de E_s alors que le méthane évolue vers une saturation dans la zone des hautes énergies. Par ailleurs, l'augmentation de la température due à la décharge a aussi une influence sur les produits de la conversion de l'acétaldéhyde dans l'azote. Le cas de HCN est présenté sur la figure IV.6. Sa concentration est stable à 40 Hz (ou inférieure) mais augmente continuellement pour 125 Hz et plus.

IV.1.4 Les bilans carbone et hydrogène de la conversion dans l'azote

L'identification et la quantification des produits (même minoritaires) est d'une grande importance pour l'étude cinétique. Plus ces analyses sont exhaustives, plus l'étude cinétique est complète. Les paramètres qui nous permettent d'évaluer ce diagnostic chimique sont les bilan carbone $\chi(C)$ et hydrogène $\chi(H)$. Ils s'expriment selon les équations IV.3 et IV.4 ci-dessous. Les évolutions de $\chi(C)$ et de $\chi(H)$ en fonction de l'énergie spécifique sont présentées sur la figure IV.8.

$$\chi(C) = 100 \times \frac{\sum_i n_i \times [Cn_i Hm_i Op_i Nr_i]}{2 \times [CH_3CHO]_{conv}} \quad (IV.3)$$

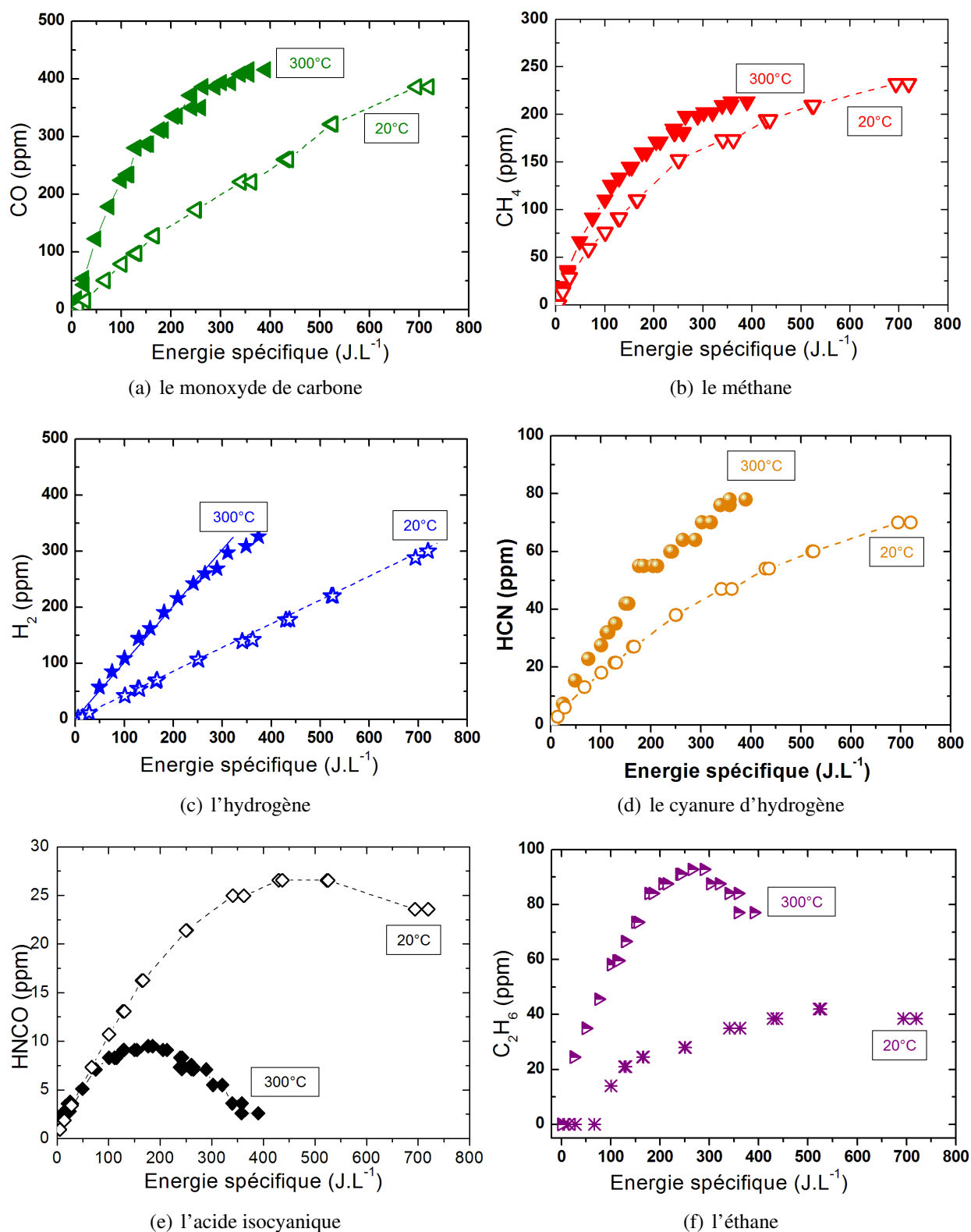


Figure IV.5: Les principaux produits issus du traitement de 500 ppm d'acétaldéhyde dans l'azote pur à 20°C et 300°C ; les concentrations sont mesurées après la stabilisation thermique.

$$\chi(H) = 100 \times \frac{\sum_i m_i \times [Cn_i Hm_i Op_i Nr_i]}{4 \times [CH_3CHO]_{conv}} \quad (IV.4)$$

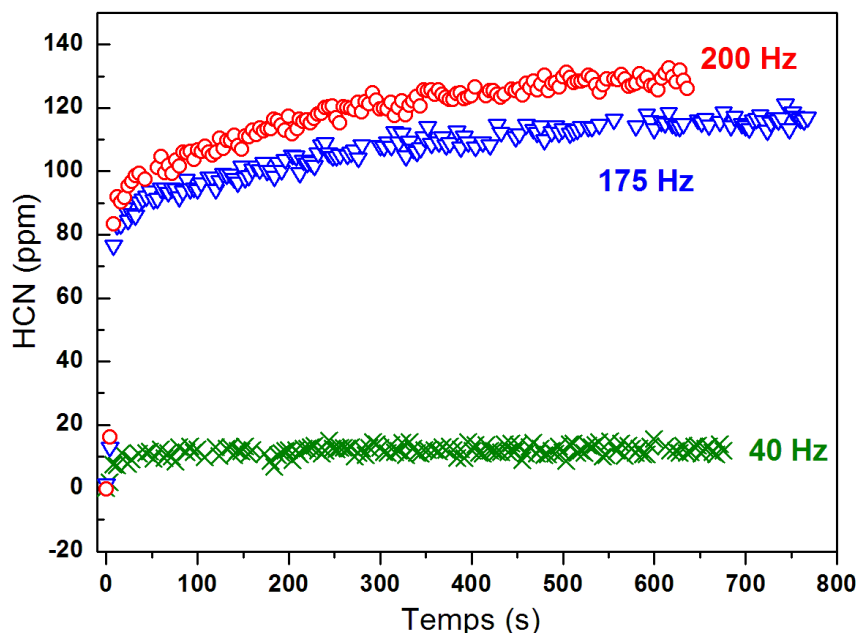


Figure IV.6: Evolution temporelle de la concentration de HCN lors du traitement de 500 ppm de CH_3CHO à 20°C dans l'azote 40 Hz (138 J.L^{-1}), 175 Hz (625 J.L^{-1}) et 200 Hz (703 J.L^{-1}) [231].

Où m_i , n_i , p_i et r_i sont respectivement les nombres de carbones, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote dans la molécule du produit "i" formé. $[\text{CH}_3\text{CHO}]_{\text{conv}}$ est la concentration d'acétaldéhyde converti pour une énergie spécifique donnée.

À 20°C , $\chi(\text{C})$ moyen est entre 85 et 90% ; cela signifie que 10 à 15% des sous produits carbonés n'ont pas été pris en compte car nous n'avons pas pu les quantifier. La figure IV.7 montre par exemple, un chromatogramme réalisé après le traitement de 500 ppm d'acétaldéhyde dans l'azote à 20°C et 200 Hz (703 J.L^{-1}). Parmi les produits identifiés sur ce chromatogramme, seuls l'acétonitrile et l'acétone ont été quantifiés. La plupart de ces produits n'ont pas été quantifiés et ne sont donc pris en compte dans aucun des bilans.

Le bilan hydrogène est meilleur car $\chi(\text{H})$ moyen est proche de 100%. Des composés pris en compte dans l'expression de $\chi(\text{C})$ (équation IV.3), CO et CO_2 sont les seuls qui n'interviennent pas dans l'équation IV.4. La concentration de CO est assez importante pour induire des variations de $\chi(\text{C})$ lorsque l'erreur de quantification est grande. C'est le cas aux faibles énergies lorsque les produits formés sont en faible quantité. Ces erreurs peuvent minimiser ou surestimer les concentrations. Dans le cas de CO à 20°C , elles tendent à minimiser [CO], participant ainsi à la réduction du bilan $\chi(\text{C})$. À haute température (300°C), les concentrations aux faibles énergies sont surestimées. Toute fois, aux énergies moyennes (entre 150 J.L^{-1} et 450 J.L^{-1}) les deux bilans sont satisfaisants.

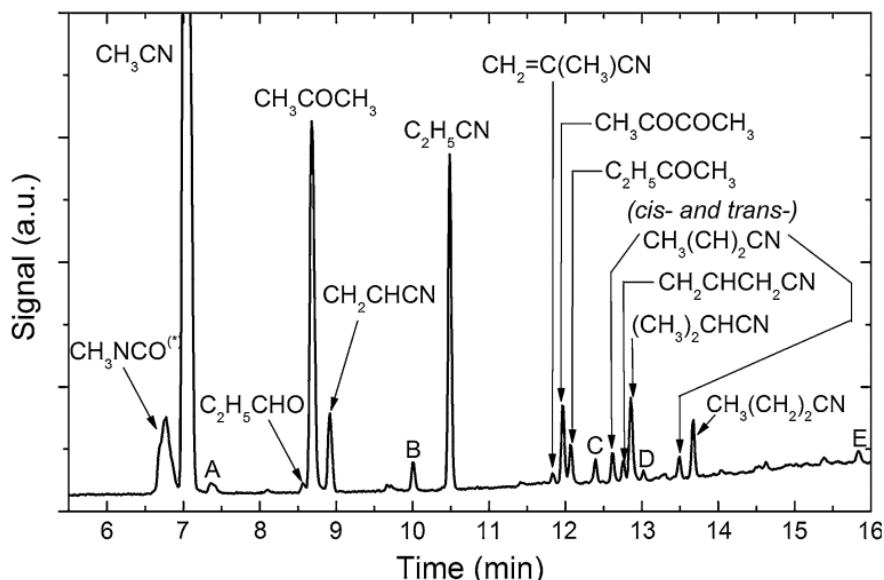


Figure IV.7: Exemple de chromatogramme d'une analyse GC/MS réalisée lors du traitement de 500 ppm de CH_3CHO à 20°C dans l'azote pour 200 Hz (703 J.L^{-1}) [251].

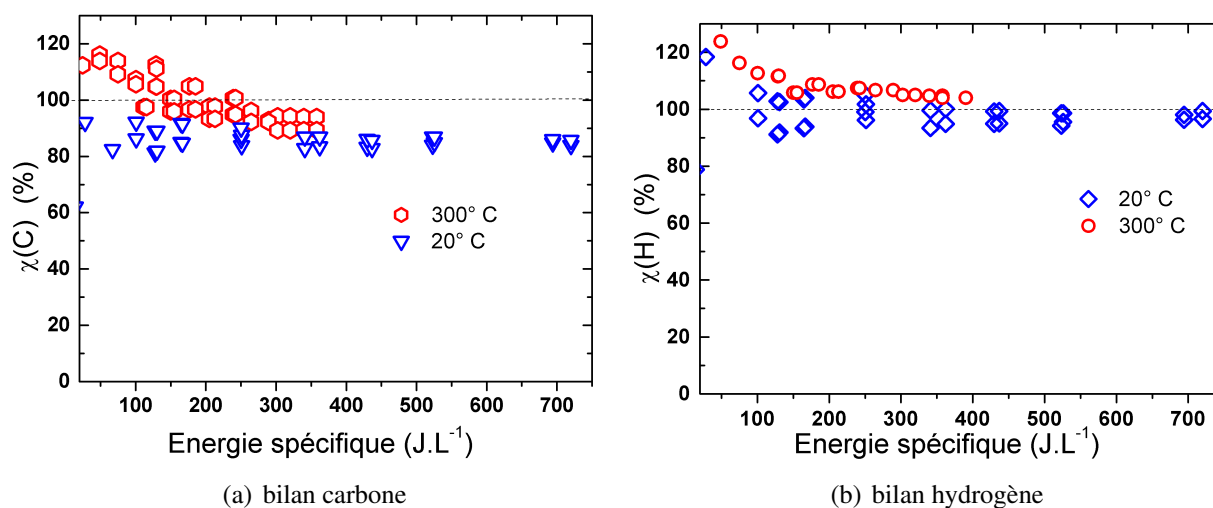


Figure IV.8: Bilan Hydrogène et Carbone de la conversion de l'acétaldéhyde dans l'azote à 20°C et 300°C .

IV.2 ÉLIMINATION DE L'ACÉTALDÉHYDE DANS LES MÉLANGES OXYGÉNÉS

Nous avons étudié la dégradation de l'acétaldéhyde dans les mélanges oxygénés (jusqu'à 10% d' O_2) avec les mêmes conditions que précédemment, dans l'azote. La présence d'oxydant dans le mélange gazeux modifie les propriétés physiques et surtout chimique de celui-ci. En effet, l'ajout d'un gaz électronégatif comme l'oxygène dans le mélange conduit à une filamentation plus importante de la décharge [252]. Mais il permet aussi de produire des espèces à fort pouvoir oxydant comme l'oxygène atomique et le radical hydroxyle OH qui réagissent avec l'acétaldéhyde pour l'oxyder. La nature des produits formés dans ces mélanges est donc différente de celle des produits formés dans l'azote ; on y obtient principalement des produits d'oxydation.

IV.2.1 Effet de l'oxygène sur la conversion de l'acétaldéhyde

Sur la figure IV.9, nous présentons les résultats obtenus dans différents mélanges. L'ajout de l'oxygène dans le mélange accroît l'efficacité de la conversion de l'acétaldéhyde, un effet également observé par certains auteurs. En effet, les études menées sur l'élimination de l'acétaldéhyde par décharge photo-déclenchée [222] et par décharge couronne [245] ont abouti à la conclusion que l'oxygène favorise la conversion de cette molécule. Par contre, pour certains COV comme le formaldéhyde, l'oxygène diminue l'efficacité de conversion [132, 253].

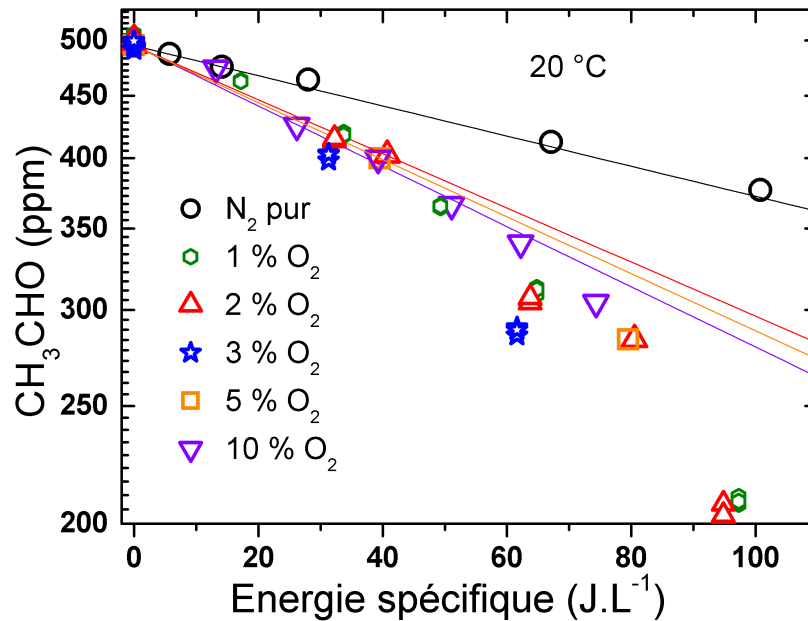


Figure IV.9: Effet de l'oxygène sur la concentration d'acétaldéhyde résiduel pour des traitements à température ambiante.

Tableau IV.2: Énergies caractéristiques pour une concentration initiale de 500 ppm d'acétaldéhyde à 20°C.

Pourcentage de O ₂ (%)	Énergie caractéristique β (J.L ⁻¹)
0	350
1	195
2	195
3	210
5	180
10	185

Nous observons un accord entre les points expérimentaux et la courbe de l'expression (IV.1) pour des énergies inférieures à 60 J.L⁻¹. Dans ce domaine d'énergie, les mesures effectuées dans des mélanges oxygénés sont assez proches les unes des autres mais restent nettement plus basses que celles effectuées dans l'azote pur. Nous présentons dans le tableau IV.2 l'énergie caractéristique β dont la valeur chute fortement dès qu'on ajoute au mélange de l'oxygène même en faible quantité. Ensuite, elle varie peu en fonction du pourcentage d'oxygène (de 5% à 10%).

IV.2.2 Effets thermiques sur la conversion dans les mélanges oxygénés

Nous avons étudié l'effet thermique sur la conversion de l'acétaldéhyde pour des températures allant jusqu'à 300°C. La figure IV.10 présente une comparaison des concentrations de l'acétaldéhyde résiduel pour des traitements à 20°C et à 300°C dans un mélange à 1% O₂. À 300°C, les mesures suivent la loi de décroissance (IV.1) pour des énergies inférieures à 40 J.L⁻¹. La valeur de l'énergie caractéristique est alors de 63 J.L⁻¹ soit une baisse de près de 67% par rapport à 195 J.L⁻¹, valeur déterminée à 20°C pour le même mélange. La comparaison des évolutions de l'énergie caractéristique en fonction du pourcentage d'oxygène présente des profils semblables pour les deux températures (voir figure IV.11(a)); les valeurs à 20°C étant plus élevées que celle à 300°C. La réduction qui exprime la baisse de l'énergie caractéristique entre les deux conditions de température est quasi constante, ce qui confirme la similitude des profils. Pour un mélange donné, nous observons que β décroît linéairement en fonction de la température. La figure IV.11(b) montre l'exemple du mélange à 2 % d'oxygène avec 860 ppm d'acétaldéhyde.

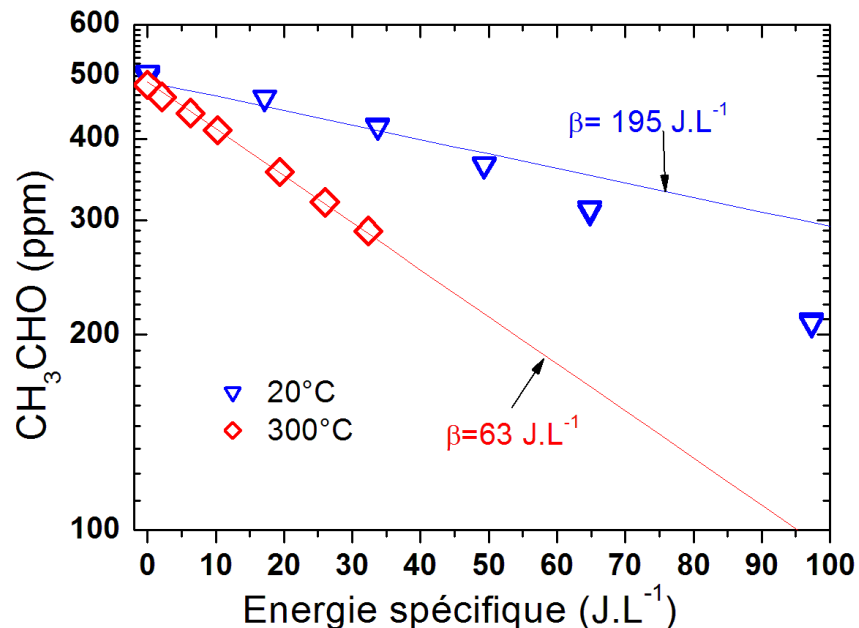
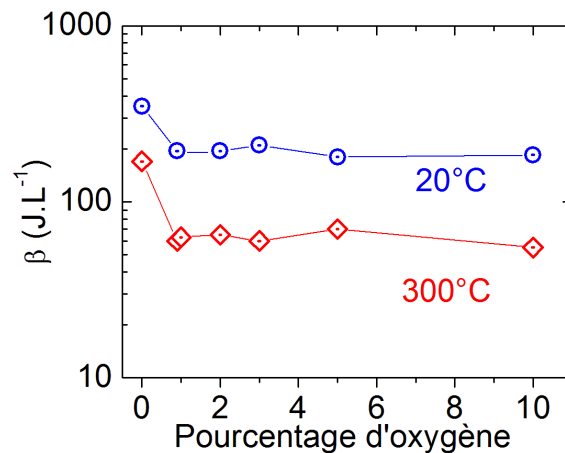


Figure IV.10: Effet thermique sur la conversion de 500 ppm de CH₃CHO dans un mélange à 1% O₂.

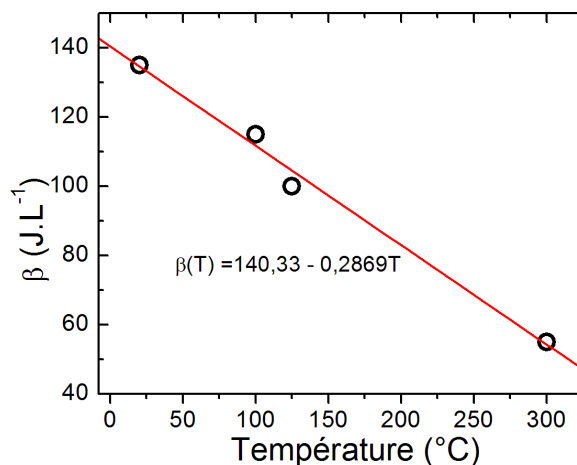
L'effet du chauffage provoqué par la décharge est aussi observable sur les mélanges oxygénés. La présence de l'oxygène accentue cet échauffement. En effet, N. A. Popov [254] a montré par la modélisation des échanges thermiques que pour $E/N \leq 200$ Td, les processus qui contribuent le plus à cet échauffement sont les réactions de dissociation par impact électronique de O₂ et les réactions de quenching des états excités de N₂ par l'oxygène et de O(¹D) par l'azote. Il montre également que la fraction de l'énergie de la décharge convertie en chaleur reste constante sur une large gamme de champ électrique réduit mais diminue avec le pourcentage d'oxygène.

Nous avons vérifié l'effet de ce chauffage du gaz par la décharge sur la formation de l'ozone qui est très sensible à la température (décomposition thermique). La figure IV.12 présente l'évolution

de la concentration de l'ozone produit dans un mélange à 2% O₂ en fonction de l'énergie spécifique. Aux premières secondes de fonctionnement, la concentration atteint rapidement un maximum puis décroît au fur et à mesure que la température due à l'accumulation des impulsions augmente. Lorsque la décharge fonctionne pendant un temps assez long (20 mn en moyenne), il se produit alors une thermalisation après laquelle la concentration de l'ozone atteint sa valeur minimale et devient stable. Nous avons également constaté que l'effet thermique de la décharge est plus marqué aux faibles pourcentages d'oxygène, c'est-à-dire pour les faibles concentration d'ozone.



(a) Evolution de l'énergie caractéristique en fonction du pourcentage d'oxygène pour 20°C et 300°C (électrode de 2 mm)



(b) Energie caractéristique en fonction de la température pour C₀ = 860 ppm dans un mélange à 2% O₂ (électrode de 5 mm)

Figure IV.11: Effet de la température et du pourcentage d'oxygène sur l'énergie caractéristique.

IV.2.3 Les produits du traitement de l'acétaldéhyde dans N₂/O₂

Les produits de la conversion de l'acétaldéhyde dans les mélanges oxygénés sont essentiellement des produits d'oxydation. Les nitriles, les cétones et les aldéhydes de plus de deux carbones n'ont pas été identifiés. Le cyanure d'hydrogène, le méthane, l'éthane et l'hydrogène sont minori-

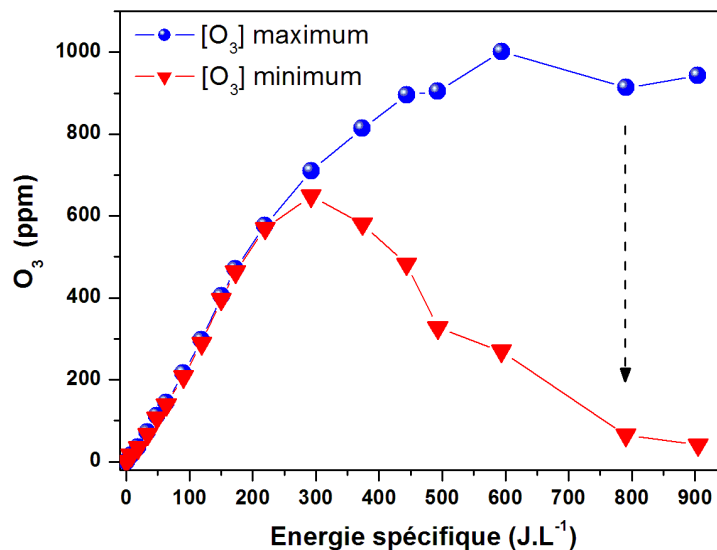


Figure IV.12: Effet thermique de la décharge sur l'ozone produit dans un mélange oxygéné contenant 2% O_2 à $20^\circ C$.

taires tandis que le monoxyde et le dioxyde de carbone constituent les produits les plus importants. W. Faider [222] a identifié les mêmes produits dans une décharge homogène (photo-déclenchée) et deux décharges filamenteuses (DBD cylindrique et DBD plan-plan) produites dans des mélanges N_2/O_2 (jusqu'à 20% O_2) à $20^\circ C$. Sur la figure IV.13, nous présentons les produits de l'élimination de 860 ppm d'acétaldéhyde dans un mélange N_2/O_2 à $20^\circ C$. La concentration de l'oxygène est de 2%. Nous avons détecté d'autres produits comme l'acide nitrique HNO_3 et le protoxyde d'azote N_2O .

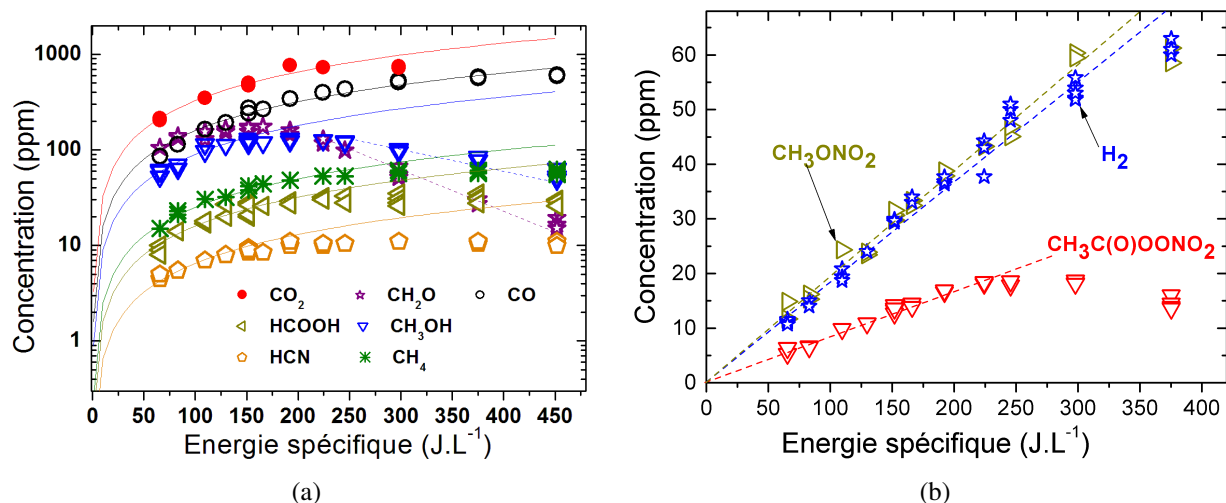
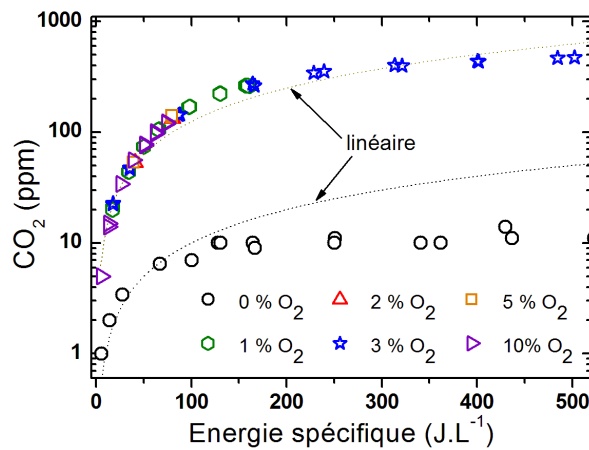


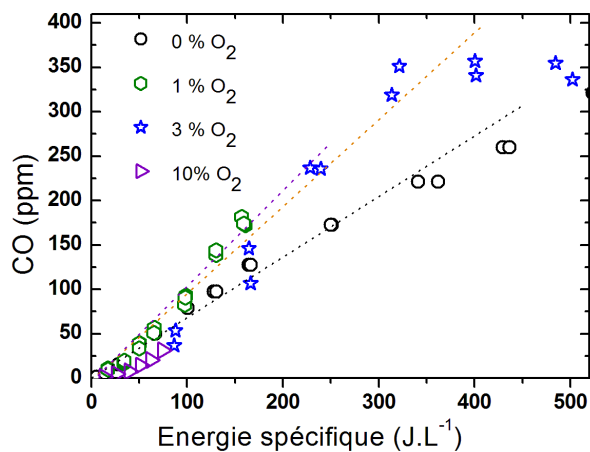
Figure IV.13: Les produits du traitement de 860 ppm d'acétaldéhyde dans un mélange oxygéné à 2% O_2 à température ambiante de $20^\circ C$ (électrode de 5 mm).

La plupart des concentrations présente une évolution linéaire pour des énergies inférieures à $200 J.L^{-1}$ à l'exception du formaldéhyde CH_2O et de l'acide formique $HCOOH$. Dans la zone de hautes énergies, les produits adoptent l'un des trois types d'évolutions suivant :

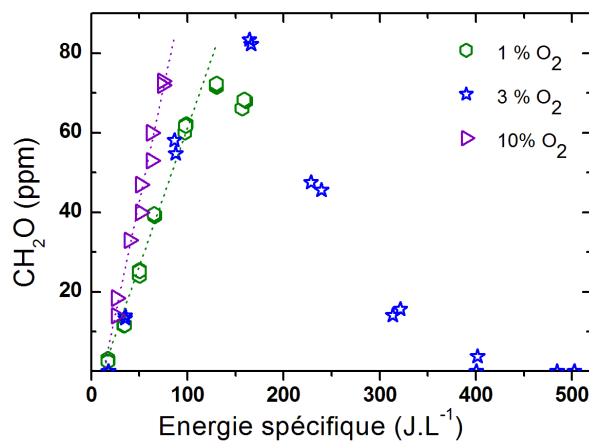
- La concentration croît linéairement soit avec la même pente que dans la zone de basses énergies (cas de CO_2 et CO) ou avec une pente différente (H_2)
- La concentration se stabilise reste quasi constante ; c'est le cas de l'acide formique HCOOH , du cyanure d'hydrogène HCN , le méthane CH_4 et le nitrate de méthyle CH_3ONO_2
- La concentration décroît, ce qui montre que la décharge élimine une partie du produit concerné. Le méthanol CH_3OH , le formaldéhyde CH_2O et le PAN (Nitrate de PeroxyAcétyl) $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$ sont les produits qui adoptent cette évolution.



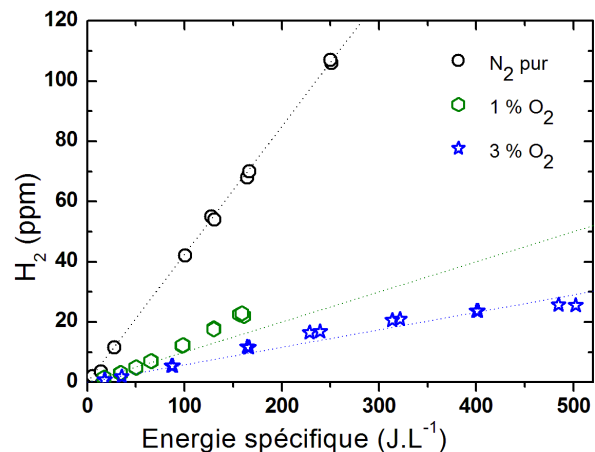
(a) effet de l'oxygène sur le dioxyde de carbone



(b) effet de l'oxygène sur le monoxyde de carbone



(c) effet de l'oxygène sur le formaldéhyde



(d) effet de l'oxygène sur l'hydrogène

Figure IV.14: Effet de l'oxygène sur les produits de la dégradation de 500 ppm d'acétaldéhyde à 20°C.

La figure IV.14 met en évidence l'influence de l'oxygène sur les produits formés par la conversion de l'acétaldéhyde dans des mélanges oxygénés. La différence de concentrations entre le dioxyde de carbone formé dans l'azote et celui formé dans les mélanges oxygénés est très remarquable. Elle passe par exemple de 11 ppm (dans N_2 pur) à 354 ppm (dans un mélange à 3% O_2) pour une énergie de 250 J.L^{-1} soit un facteur 32 entre les deux concentrations, ce qui indique l'important rôle que joue l'oxydation dans ce type de mélanges. On note également que la concentration du CO_2 dans les mélanges oxygénés ne dépend pas du pourcentage d'oxygène ; ce qui n'est pas le cas pour les autres produits présentés sur la figure. La concentration de l'hydrogène garde

son évolution linéaire mais diminue en fonction du pourcentage tandis que celle du monoxyde de carbone augmente avec la concentration en oxygène. Cette dernière présente une saturation aux énergies supérieures à 300 J.L^{-1} (pour un mélange à 3% O_2).

La concentration du formaldéhyde croît linéairement dans un premier temps jusqu'à un maximum puis adopte une décroissance non linéaire aux énergies supérieures. Elle augmente avec la teneur en oxygène du mélange pour $E_s < 150 \text{ J.L}^{-1}$. Par exemple, pour $E_s = 50 \text{ J.L}^{-1}$, la concentration de formaldéhyde passe de 26 ppm pour un mélange à 1% O_2 à 47 ppm dans un mélange à 10% de O_2 , ce qui correspond à une hausse de 81%. Dans la zone d'énergie élevée, l'équilibre gains-pertes se déplace vers les pertes lorsque l'énergie croît ; la dégradation est totale à partir de 400 J.L^{-1} pour le mélange à 3% O_2 par exemple. L'évolution de la concentration du méthanol est semblable à celui du formaldéhyde. Son maximum, atteint autour de 150 J.L^{-1} , dépend du pourcentage de O_2 comme celui du CH_2O .

IV.2.3.1 Effet thermique sur les produits

Comme dans l'azote, l'effet thermique est aussi visible sur les produits de la conversion de l'acétaldéhyde dans les mélanges oxygénés. Les figures IV.15 et IV.16 présentent par exemple, l'effet thermique sur les produits issus du traitement de 860 ppm de CH_3CHO dans un mélange à 2% de O_2 en utilisant l'électrode de 5 mm de diamètre. De façon générale, les évolutions des concentrations de CH_2O et CH_3OH (figure IV.15(a) et IV.15(b) respectivement) présentent à 300°C deux parties, comme c'est le cas à la température ambiante. Une zone de basse énergie où les concentrations croissent rapidement suivie d'une zone où elles décroissent lentement. Lorsque l'on élève la température, la première phase (augmentation de la concentration) se restreint. En d'autres termes, à haute température, les maxima sont atteints pour des énergies plus faibles qu'à température ambiante. Par conséquent, la seconde phase est déplacée vers les basses énergies. De plus nous remarquons que les valeurs des maxima ne dépendent pas de la température.

L'hydrogène (figure IV.15(f)) et le monoxyde de carbone (figure IV.15(c)) ont un comportement similaire face à la température. Leurs concentrations évoluent linéairement en fonction de l'énergie spécifique. Les pentes sont plus grandes à 300°C et on observe une saturation autour de 130 J.L^{-1} pour H_2 et 170 J.L^{-1} pour CO .

La concentration de CO_2 (figure IV.15(d)) n'augmente que légèrement avec la température. Son évolution est linéaire à 300°C avec une diminution de pente observée autour de 100 J.L^{-1} alors qu'à température ambiante, ce changement de pente intervient plus loin autour de 250 J.L^{-1} .

Le méthane (figure IV.15(e)) adopte une évolution non linéaire lorsque l'on augmente la température du gaz. Sa concentration diminue dans la zone d'énergies supérieures à 100 J.L^{-1} et passe largement en dessous des mesures obtenues à 20°C .

Le nitrate de méthyle CH_3ONO_2 (figure IV.16(c)) a la même évolution que le cyanure d'hydrogène HCN (figure IV.16(b)), c'est-à-dire linéaire jusqu'à 200 J.L^{-1} et 300 J.L^{-1} pour HCN et CH_3ONO_2 respectivement. Leurs concentrations présentent des saturations aux énergies supérieures à ces limites. Elles ne sont quasiment pas affectées par des températures inférieures à 125°C .

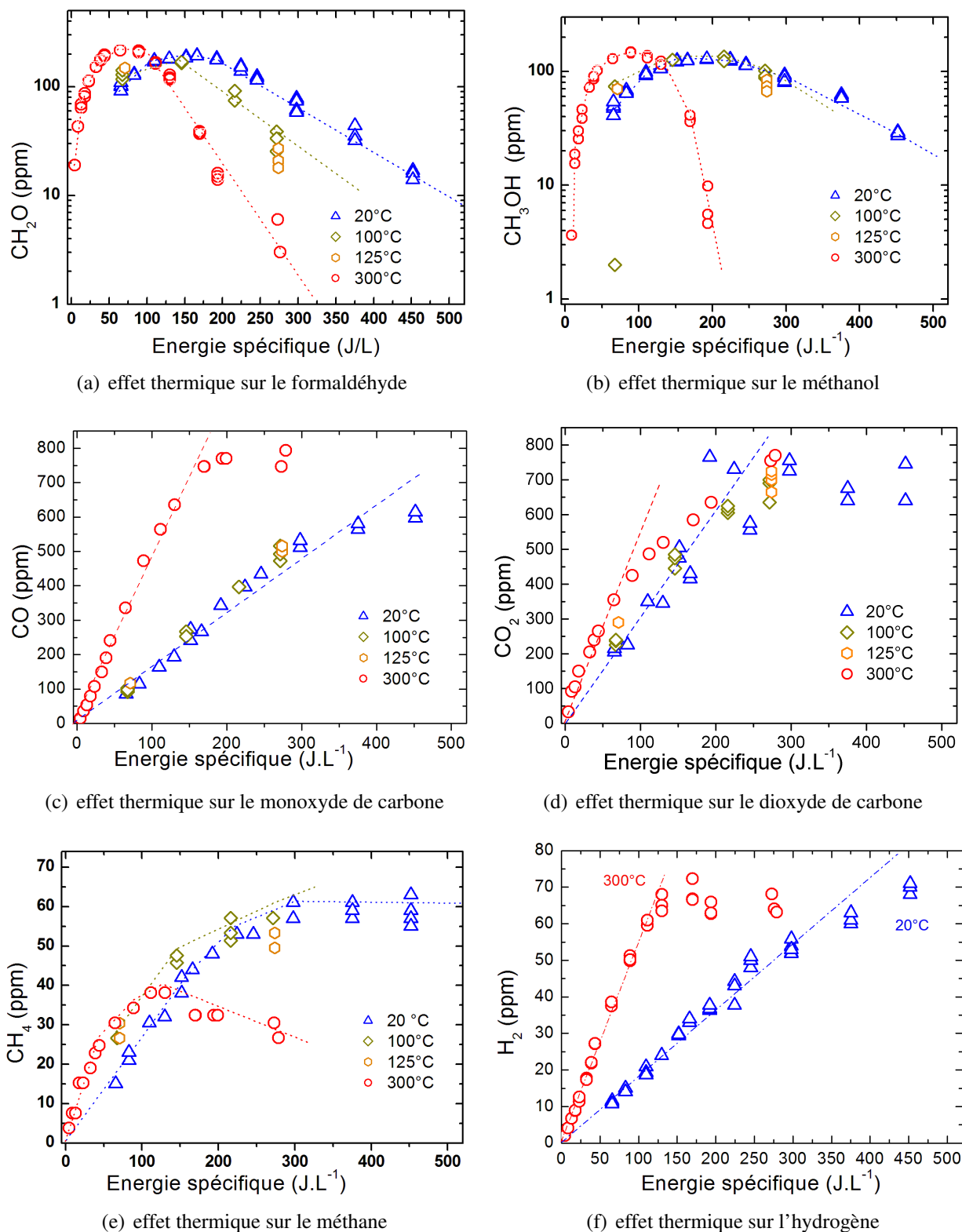


Figure IV.15: Influence de la température du gaz sur le formaldéhyde, le méthanol, le monoxyde et le dioxyde de carbone, le méthane et l'hydrogène lors de la conversion de 860 ppm d'acétaldéhyde dans un mélange à 2% d'oxygène.

Pour des températures supérieures, notamment à 300°C, le nitrate de méthyle n'est pas détecté et la concentration de HCN baisse car il est détruit par la décharge pour des énergies supérieures à 200 J.L⁻¹.

L'acide formique (figure IV.16(a)) et le PAN (figure IV.16(c)), ont aussi des profils semblables. Par contre leurs concentrations diminuent avec la température. Ainsi à 300°C, nous obtenons une réduction de 70% de l'acide formique pour 130 J.L⁻¹ injectée dans le plasma. Il est important de noter que le PAN, comme le CH₃ONO₂, ne sont pas détectés à 300°C. Par ailleurs, nous enregistrons une baisse par rapport à 20°C de 89% de ce produit à 100°C pour 220 J.L⁻¹ injecté.

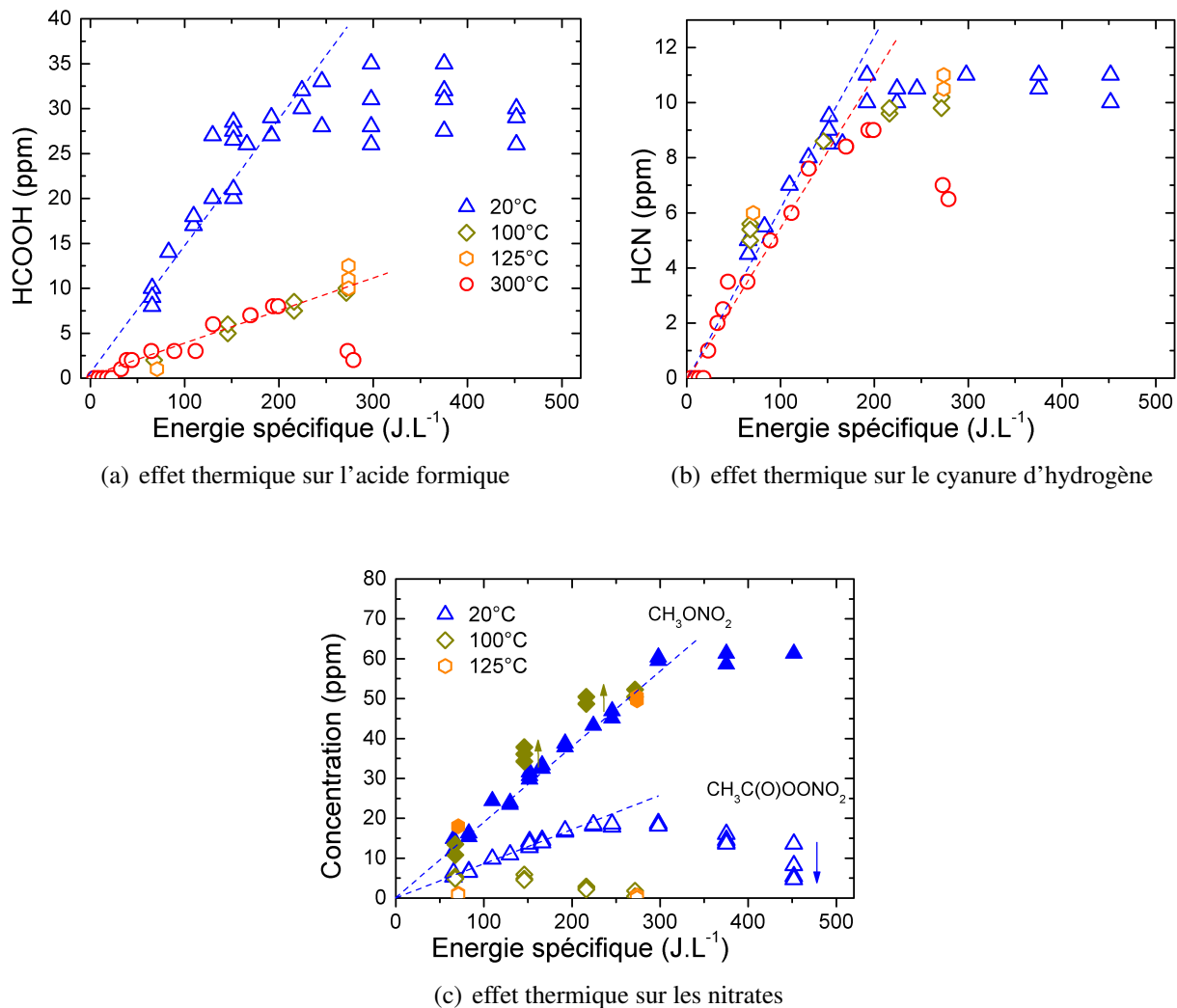


Figure IV.16: Influence de la température du gaz sur les acides formique et acétique, le cyanure d'hydrogène et les nitrates lors de la conversion de 860 ppm d'acétaldéhyde dans un mélange à 2% d'oxygène.

Comme on peut le voir sur la figure IV.16(c), à forte énergie (450 J.L⁻¹), la concentration du PAN enregistre une chute brutale. Ce phénomène, aussi observé sur les évolutions de certains produits est dû, comme nous l'avons expliqué précédemment, à une accumulation de des impulsion de la décharge. Les cas du PAN et du formaldéhyde sont mis en évidence sur la figure IV.17. Nous

pouvons voir qu'au bout de 25 mn de traitement, la concentration du PAN est réduite au tiers de sa valeur initiale. Cette baisse est causée par une énergie injectée de 450 J.L^{-1} . Le formaldéhyde a été mesuré par MS-BTrap lors de la conversion à température ambiante de 500 ppm d'acétaldéhyde dans un mélange à 2% O_2 . Sur une durée de 17 mn, sa concentration est réduite de 40% et 74% pour 75 Hz (240 J.L^{-1}) et 100 Hz (300 J.L^{-1}) respectivement. À 50 Hz, l'énergie correspondante (158 J.L^{-1}) n'est pas assez forte pour permettre de voir l'effet thermique associé.

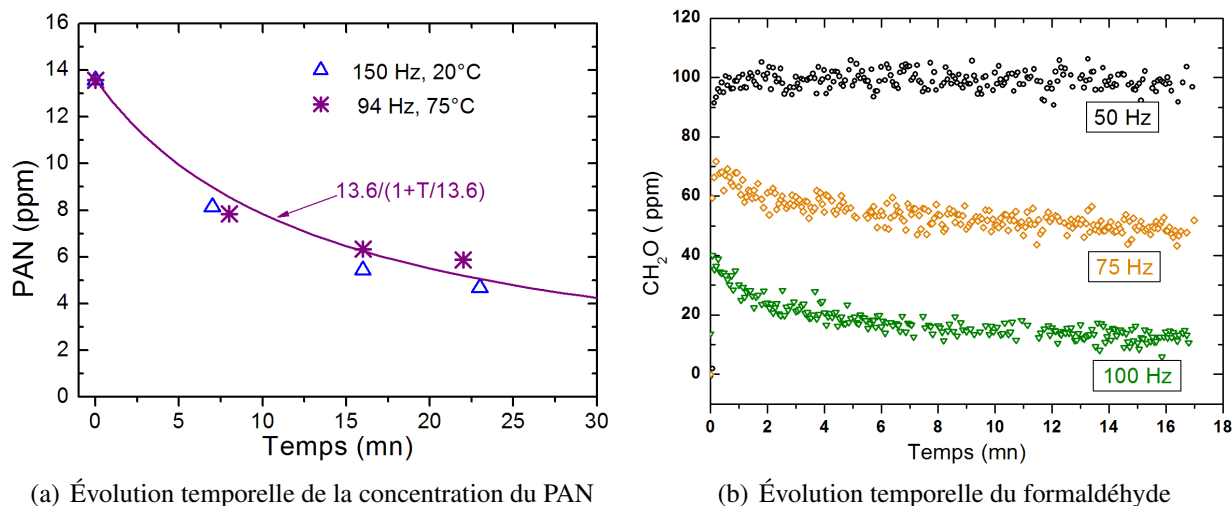


Figure IV.17: Effet thermique de la décharge sur le PAN à 20°C et 75°C avec l'électrode de 5 mm (860 ppm de CH_3CHO dans un mélange à 2% O_2 pour 150 Hz/ 450 J.L^{-1} et 94 Hz/ 260 J.L^{-1}) et effet thermique sur le formaldéhyde à 20°C avec l'électrode de 2 mm (500 ppm de CH_3CHO dans un mélange à 2% O_2 pour 50 Hz/ 158 J.L^{-1} , 75 Hz/ 240 J.L^{-1} et 100 Hz/ 300 J.L^{-1}).

IV.2.3.2 Bilan carbone

La plupart des produits identifiés pendant l'élimination de l'acétaldéhyde dans les mélanges oxygénés ont été quantifiés par plusieurs méthodes analytiques. Nous évaluons ici le bilan carbone $\chi(C)$ de ce traitement afin de savoir si la quantification a été complète. L'expression de $\chi(C)$ est donnée par l'équation IV.3 de la page 96. Les résultats obtenus pour la conversion de 860 ppm dans un mélange N_2/O_2 à 2% O_2 , sont présentés en exemple sur la figure IV.18. Certes, la quantification reste incomplète mais on note que dans différentes conditions de température (20°C, 75°C, 100°C et 300°C), nous avons pu quantifier plus de 80% des produits formés lors de cette conversion.

Soulignons que la vapeur d'eau n'a pas été quantifiée précisément. Il est cependant possible qu'elle ait une assez grande influence sur le bilan hydrogène, raison pour laquelle nous n'avons pas jugé pertinent de présenter ce bilan.

IV.3 EFFICACITÉ ÉNERGÉTIQUE DU RÉACTEUR DBD

L'attractivité d'un procédé de dépollution dépend très fortement des performances du système. Trois facteurs de performance, en plus de l'énergie caractéristique β , sont généralement utilisés

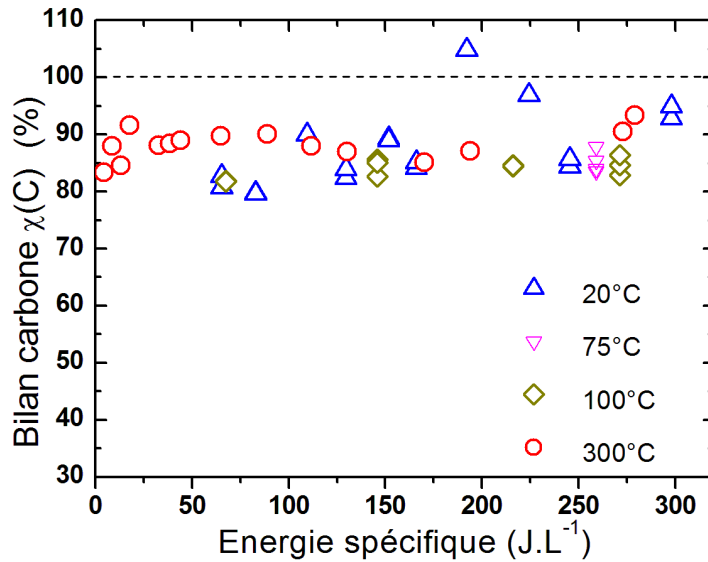


Figure IV.18: Bilan carbone déterminé pour un traitement de 860 ppm d'acétaldéhyde dans N_2/O_2 (2% O_2) à 20°C.

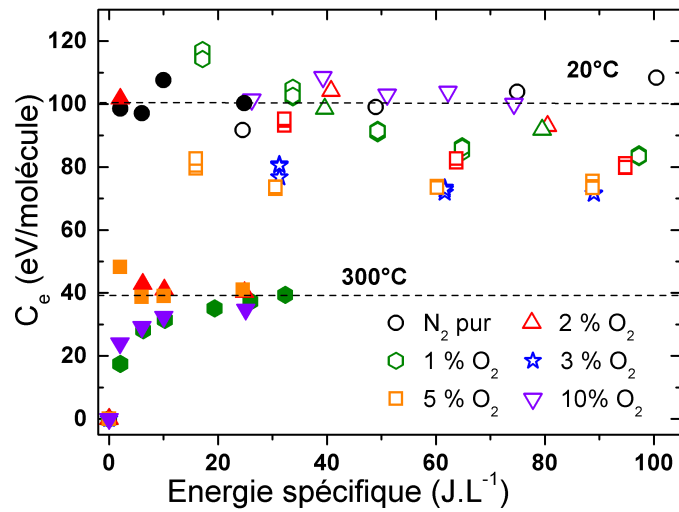
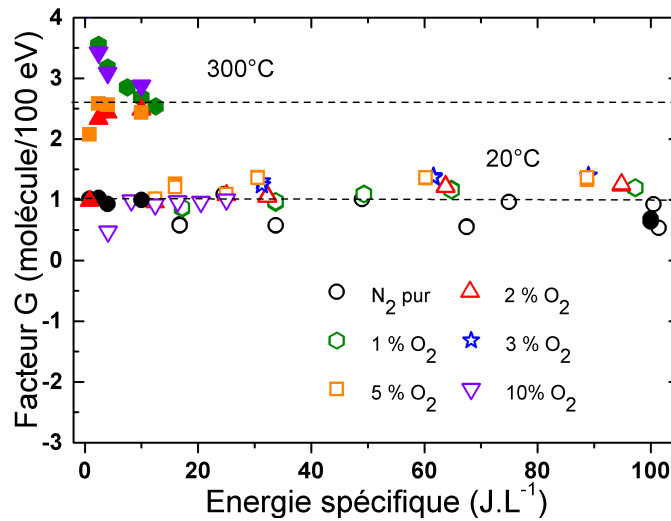
pour évaluer l'efficacité énergétique d'un procédé plasma. Il s'agit du coût énergétique que nous désignons par C_e (en eV/molécule), du facteur G qui exprime la quantité de molécules de polluant détruites pour une énergie injectée de 100 eV et du rendement énergétique R_e (en g/kWh) qui désigne la masse du polluant convertie par kWh dépensé. Les expressions suivantes sont équivalentes à celles données par Kim et al. [255] :

$$C_e = \frac{E_s}{[CH_3CHO]_{conv}} \times 250 \quad (IV.5a)$$

$$G = \frac{[CH_3CHO]_{conv}}{E_s} \times 0,4 \quad (IV.5b)$$

$$R_e = \frac{[CH_3CHO]_{conv} \times M}{E_s} \times 0,15 \quad (IV.5c)$$

où M est la masse molaire du polluant (44 g.mol^{-1} pour l'acétaldéhyde), $[CH_3CHO]_{conv}$ est la concentration en ppm d'acétaldéhyde converti pour une énergie spécifique E_s . Les valeurs 0,15, 0,4 et 250 sont des facteurs de conversion d'unités. Plus C_e est faible donc G et R_e élevés, plus le système est efficace. Sur la figure IV.19 nous présentons l'évolution des facteurs de performance de la DBD en fonction de l'énergie spécifique. Pour les mélanges oxygénés, la figure indique des valeurs de ces facteurs meilleures (R_e G plus élevés et C_e plus bas) à 300°C qu'à 20°C. Ces résultats confirment, comme nous l'avons montré avec la détermination de β (voir figure IV.11(a) page 102), que la conversion de l'acétaldéhyde est plus efficace lorsqu'on élève la température du gaz. Cette performance à 300°C est due à augmentation de l'énergie par impulsion et une meilleure répartition de cette énergie. En effet, la baisse de la densité du gaz (qui est un conséquence du chauffage) allonge le libre parcours moyen des électrons. En outre, du fait de l'accélération de ces derniers par le champ électrique, l'énergie cinétique acquise avant chaque collision augmente avec la distance parcourue. Donc globalement, malgré une densité électronique plus faible, leur énergie est plus

(a) le coût énergétique C_e 

(b) le facteur G

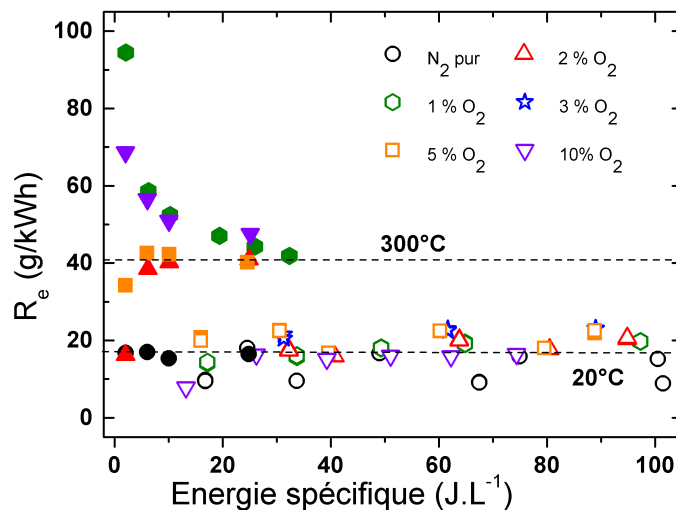
(c) le rendement énergétique R_e

Figure IV.19: Facteurs de performance de la DBD pour la conversion de 500 ppm d'acétaldéhyde à 20°C et 300°C. Les motifs creux représentent les valeurs obtenues à température ambiante et les motifs pleins sont des points obtenus à 300°C.

importante à 300°C qu'à 20°C ce que accroît l'énergie par impulsion.

IV.4 ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA CONVERSION DE L'ACÉTALDÉHYDE PAR DBD

Dans la section précédente, nous avons présenté les résultats expérimentaux concernant la conversion par DBD de l'acétaldéhyde. Cette conversion a été étudiée dans plusieurs conditions de température (de 20°C à 300°C) avec deux types de gaz (azote et mélanges azote-oxygène dont la teneur en oxygène peut aller jusqu'à 10%) et le flux a été fixé à 1 L.mn⁻¹. Nous présentons dans cette section, les résultats d'une étude cinétique pour l'interprétation des résultats expérimentaux. Nous présentons tout d'abord les résultats obtenus à température ambiante avec l'azote puis ceux obtenus avec les mélanges oxygénés. Nous aborderons également la cinétique à haute température dans les deux types de mélanges. Le modèle cinétique utilisé est décrit dans le chapitre II.

IV.4.1 Cinétique de la conversion de l'acétaldéhyde dans l'azote

Dans cette partie, nous ferons une interprétation cinétique de la conversion de l'acétaldéhyde et de la formation des produits dans un mélange sans oxygène. Il s'agit donc de trouver les valeurs des paramètres du modèle qui permettent d'expliquer les résultats expérimentaux. Pour ce faire, nous estimons les valeurs de deux paramètres essentiels que sont le champ électrique réduit (E/N) et $N_e\Delta t$ produit de la densité électronique moyenne par la durée de la décharge. Le paramètre $N_e\Delta t$ est propre à notre modèle ; il permet de réduire le nombre de paramètres à optimiser. Ces paramètres sont décrits dans le chapitre II.

Dans la décharge, l'acétaldéhyde peut subir plusieurs processus : collisions électroniques, collisions avec les états excités notamment les états métastables d'azote, réaction avec des ions et des radicaux libres. La contribution de chacun de ces processus dépend du type de décharges, du champ électrique réduit, de l'énergie injecté mais aussi de la température. Rappelons que par souci de simplification, nous avons négligé certains processus. Ainsi, nous avons limité les collisions électroniques aux seules molécules d'azote considérant que la densité des molécules d'acétaldéhyde est assez faible pour influencer sur ces collisions. En outre, les processus ioniques ont été réduits aux réactions de Penning qui peuvent influencer de façon significative sur la densité des états excités de l'azote.

Les figures IV.20 à IV.22 présentent quelques résultats de la détermination du couple (E/N ; $N_e\Delta t$) permettant d'obtenir le meilleur accord entre le modèle et l'expérience pour l'acétaldéhyde. Nous pouvons voir un bon accord entre le modèle et l'expérience en ce qui concerne l'acétaldéhyde mais les produits sont soit sous-estimés soit surestimés par le modèle. Pour $E/N \geq 250$ Td, $N_e\Delta t \leq 7,0.10^2$ cm⁻³.s le modèle sous-estime les produits. Par contre, pour $E/N \leq 150$ Td, $N_e\Delta t \geq 2,1.10^3$ cm⁻³.s et le modèle surestime les produits.

Dans le tableau IV.3, nous indiquons les points d'accord entre les calculs des produits et les

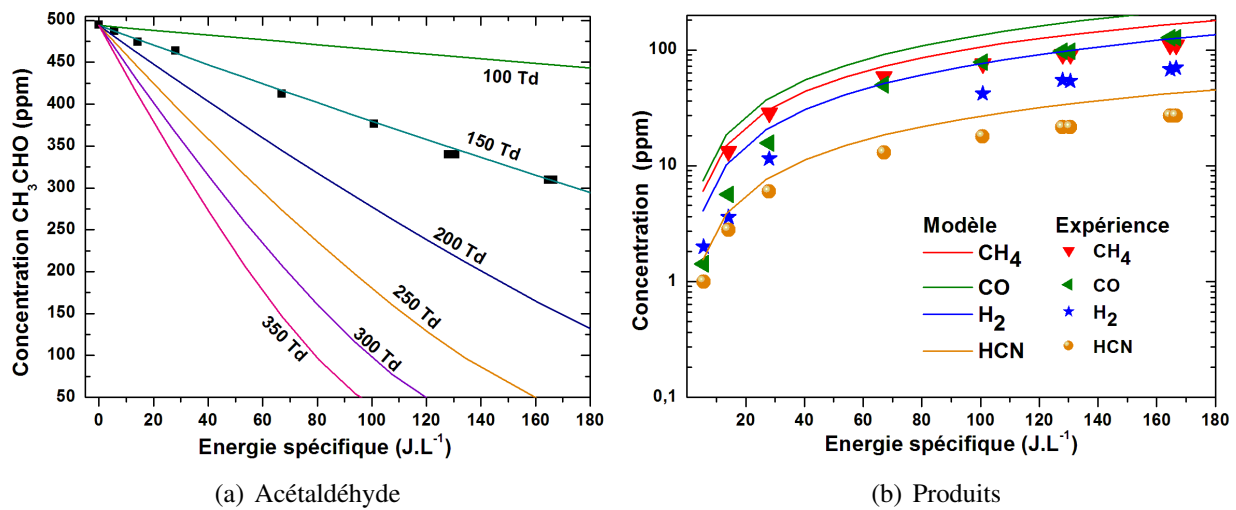


Figure IV.20: Exemple de comparaison modèle-expérience pour la conversion de l'acétaldéhyde dans N_2 à $20^\circ C$; $E/N = 150 \text{ Td}$ et $N_e \Delta t = 2,1 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-3} \cdot s$; les traits représentent les résultats du modèle.

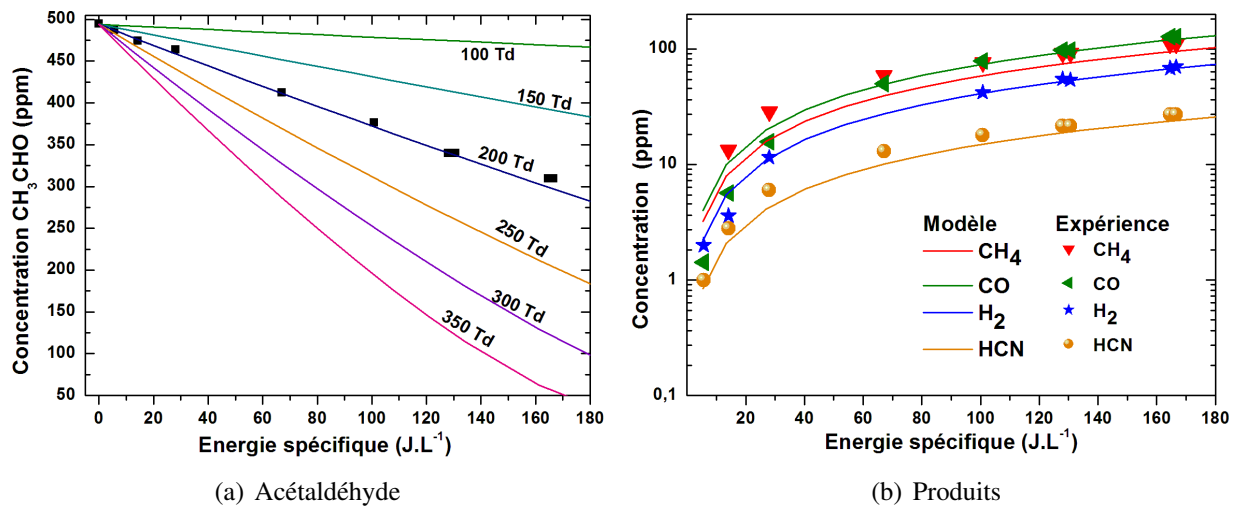


Figure IV.21: Exemple de comparaison modèle-expérience pour la conversion de l'acétaldéhyde dans N_2 à $20^\circ C$; $E/N = 200 \text{ Td}$ et $N_e \Delta t = 1,1 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-3} \cdot s$; les traits représentent les résultats du modèle.

mesures. De cette analyse, il ressort que le couple de valeur qui conduit au meilleur accord pour les produits majoritaires est $E/N = 200 \text{ Td}$ et $N_e \Delta t = 1,1 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-3}$. La valeur du champ électrique réduit moyen que nous avons ainsi déterminé est en accord avec celle donnée par la littérature. En effet, selon Rosocha[247] qui a étudié les processus d'oxydation dans les DBD notamment et N. A. Popov [254] qui a étudié les phénomènes de chauffage dus à la décharge, dans les DBD fonctionnant avec un gaz (azote-oxygène) dont le pourcentage d'oxygène est entre 0 et 20%, il règne un champ électrique réduit moyen maximum de 200 Td. Nous avons considéré dans le modèle que la phase de décharge est très courte voire instantanée. Si nous considérons la durée d'une impulsion ($< 100 \text{ ns}$ pour l'impulsion principale), on peut estimer N_e à au moins $1,1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, une valeur inférieure de 1 à 5 ordres de grandeur à celles qu'on trouve dans les filaments [247]. Elle reste cependant raisonnable par rapport à celles déterminées dans les DBD homogènes [252]

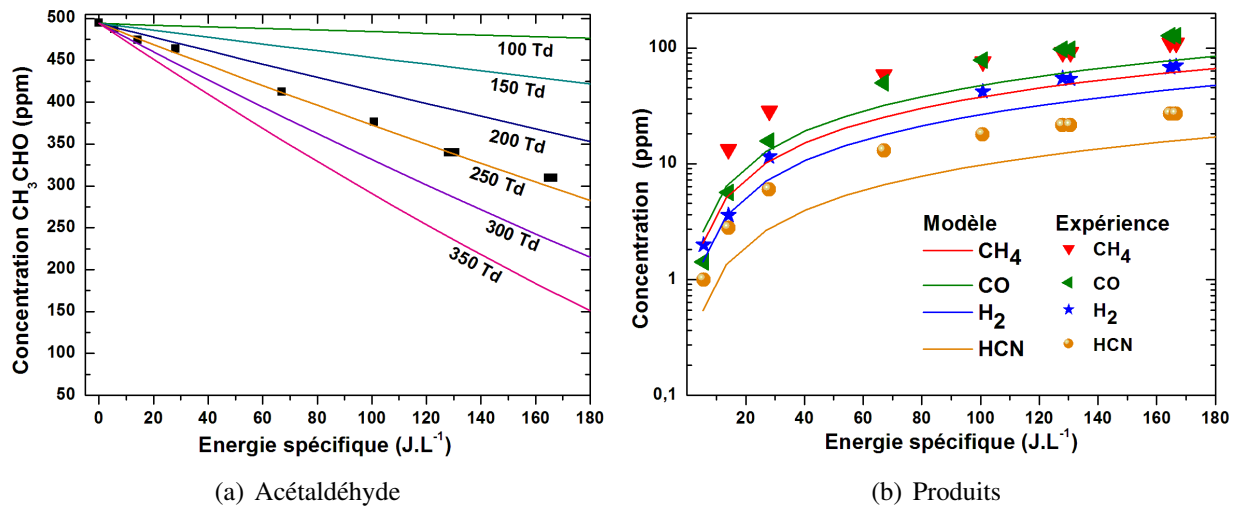


Figure IV.22: Exemple de comparaison modèle-expérience pour la conversion de l'acétaldéhyde dans N_2 à $20^\circ C$; $E/N = 250 \text{ Td}$ et $N_e \Delta t = 7,0 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-3} \cdot s$; les traits représentent les résultats du modèle.

Tableau IV.3: Accord modèle-expérience concernant les produits; (x) non accord, (✓) accord

Produits	150 Td ; $2,1 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-3} \cdot s$	200 Td ; $1,1 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-3} \cdot s$	250 Td ; $7,0 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-3} \cdot s$
CH ₄	✓	✓	x
CO	x	✓	✓
H ₂	x	✓	✓
HCN	✓	✓	x

puisque c'est une valeur moyenne spatiale.

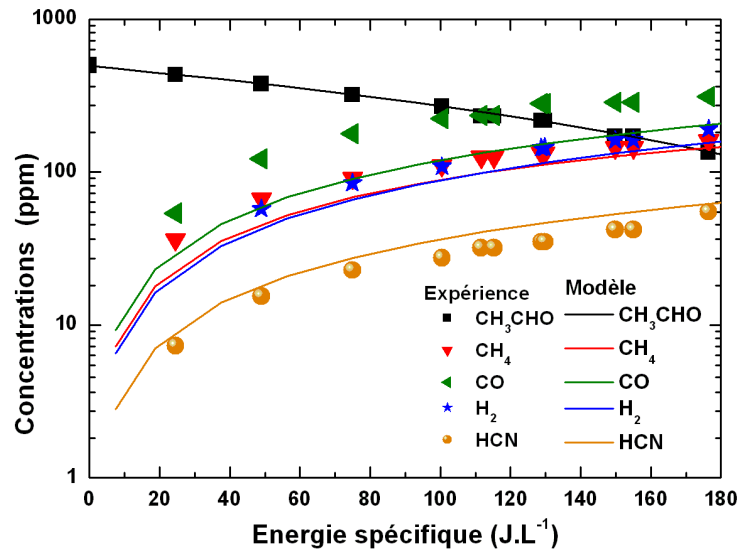
Avec ces valeurs des paramètres, nous obtenons le meilleur accord entre les résultats du modèle et les mesures pour des énergies atteignant 180 J.L^{-1} .

Les réactions de conversion de l'acétaldéhyde sont regroupées dans le tableau IV.4 dans lequel les réactions de quenching des états métastables de l'azote prennent une grande importance surtout au niveau de leurs apports dans la dégradation de la molécule. Les énergies des liaisons dans la molécule d'acétaldéhyde, calculées théoriquement par la méthode B3LYP en utilisant les bases 6-311G(d,p) [256], sont de 2,92 eV pour C–C, 3,18 eV pour C–H carbonyle, 3,39 eV pour C–H méthyle et 6,56 eV pour C=O. Le quenching du triplet $N_2(A)$ d'énergie de 6,17 eV (niveau $v = 0$) ne peut rompre que les trois premières liaisons ; la quatrième est nécessairement rompue par le quenching des états singlets $N_2(a')$ d'énergie minimum 8,4 eV.

L'analyse des résultats concernant les différentes contributions à la décomposition de l'acétaldéhyde a permis d'établir le diagramme circulaire présenté sur la figure IV.24. La grande partie de l'acétaldéhyde éliminé (87%) est due au quenching des états métastables de l'azote ; soit 79% pour $N_2(A)$ et seulement 8% pour $N_2(a')$. À $300^\circ C$, le quenching des états $N_2(A)$ (75%) et $N_2(a')$ (6%) reste le processus majoritaire. Au regard des coefficients de réaction, la contribution des singlets par rapport à celle des triplets devrait être plus forte, mais nous constatons l'inverse. En fait, les états singlets sont certes plus énergétiques que les triplets mais ils se désexcitent au cours de la

Tableau IV.4: Les réactions de conversion de l'acétaldéhyde dans l'azote.

Réactions de quenching de N ₂ *		Contributions pour		N°
		E _s =107 J.L ⁻¹ à 20°C	E _s =112 J.L ⁻¹ à 300°C	
N ₂ (A ₁) + CH ₃ CHO	→ CH ₃ + HCO + N ₂	36%	33%	(86)
	→ CH ₄ + CO + N ₂	24%	22%	(88)
	→ CH ₂ CO + H ₂ + N ₂	13%	12%	(85)
	→ CH ₃ CO + H + N ₂	7%	6%	(87)
N ₂ (A ₂) + CH ₃ CHO	→ CH ₃ + HCO + N ₂	< 1%	< 1%	(90)
	→ CH ₄ + CO + N ₂	< 1%	< 1%	(92)
	→ CH ₂ CO + H ₂ + N ₂	< 1%	< 1%	(89)
	→ CH ₃ CO + H + N ₂	< 1%	< 1%	(91)
N ₂ (a') + CH ₃ CHO	→ CH ₃ + HCO + N ₂	3%	2%	(82)
	→ CH ₄ + CO + N ₂	2%	1%	(84)
	→ C ₂ H ₂ + O(³ P) + H ₂ + N ₂	1%	1%	(79)
	→ C ₂ H ₄ + O(³ P) + N ₂	1%	1%	(80)
	→ CH ₂ CO + H ₂ + N ₂	1%	< 1%	(81)
	→ CH ₃ CO + H + N ₂	< 1%	1%	(83)
Réactions avec les radicaux				
N + CH ₃ CHO	→ HCN + H ₂ + HCO	6%	2%	(78)
H + CH ₃ CHO	→ H ₂ + CH ₃ CO	3%	11%	(76)
OH + CH ₃ CHO	→ H ₂ O + CH ₃ CO	2%	3%	(96)
O(³ P) + CH ₃ CHO	→ OH + CH ₃ CO	2%	3%	(97)
CH ₃ + CH ₃ CHO	→ CH ₄ + CH ₃ CO	< 1%	< 1%	(75)

**Figure IV.23:** Comparaison modèle-expérience à 300°C pour $E/N = 250 \text{ Td}$ et $N_e \Delta t = 1,9 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-3}$.

décharge pour peupler les états de plus basse énergie, notamment les triplets selon les réactions (41) et (42). Notons également la perte due à la réaction (70) qui est une réaction de Penning.



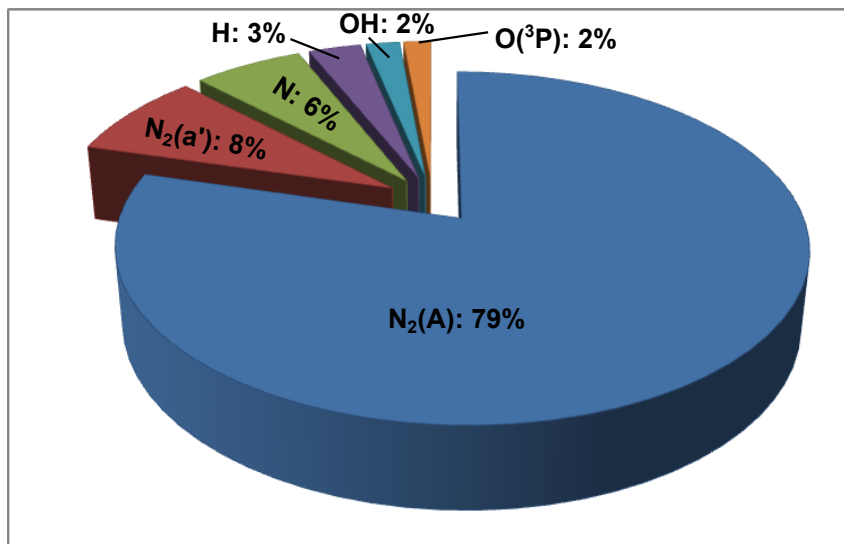


Figure IV.24: La Contributions des différentes espèces à la conversion de 500 ppm d'acétaldéhyde dans l'azote à 20° pour 30 Hz (107 J.L^{-1}).

L'oxydation par O(³P) et par OH ne contribue que pour 4% et la réaction avec l'atome d'hydrogène est responsable de la perte de 3%. L'atome d'azote a une importance non négligeable car il est responsable de la décomposition de 6% d'acétaldéhyde ; il ègalement l'espèce la plus importante dans la formation du HCN. Globalement, les radicaux (O(³P), N, H et OH) sont responsables de la conversion de 13% d'acétaldéhyde. On note cependant qu'à 300°C, la contribution relative de la réaction (76) a été multipliée par 4 et celle de la réaction (78) a été divisée par 3.

IV.4.2 Cinétique des produits de la conversion de CH₃CHO dans N₂

Les produits majoritaires quantifiés à 20°C dans un mélange CH₃CHO/N₂ à 500 ppm sont représentés sur la figure IV.21. Il s'agit essentiellement du méthane, du monoxyde de carbone, de l'hydrogène et du cyanure d'hydrogène. La liste complète est donnée dans le tableau IV.1. Nous pouvons voir dans le tableau IV.4 que CH₄, H₂ et CO sont des produits primaires de la dissociation de l'acétaldéhyde par les états métastables de l'azote. Leurs concentrations sont assez proches les unes des autres indiquant que ces réactions sont leurs principales sources de formation. Dans cette étude de la cinétique de formation des produits nous ferons un bilan gains-pertes pour les produits majoritaires. Nous étudierons également l'effet de la température sur la cinétique de ces produits.

La sélectivité d'un produit est la fraction d'acétaldéhyde éliminé qui a donné lieu à la formation de ce produit. Elle peut s'exprimer en fonction des concentrations d'acétaldéhyde converti $[\text{CH}_3\text{CHO}]_{\text{conv}}$ et du produit $[\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_p\text{N}_r]$ par :

$$S(\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_p\text{N}_r) = \frac{n \times [\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_p\text{N}_r] \times 100}{2 \times [\text{CH}_3\text{CHO}]_{\text{conv}}} = \frac{m \times [\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_p\text{N}_r] \times 100}{4 \times [\text{CH}_3\text{CHO}]_{\text{conv}}} \quad (\text{IV.6})$$

avec m, n, p et r sont respectivement les nombres d'atomes d'hydrogène, de carbone, d'oxygène et d'azote dans la molécule du produit.

La sélectivité d'un produit met en évidence l'importance relative de ce produit par rapport au réactif de départ qu'est l'acétaldéhyde. Elle ne permet cependant pas de déterminer la part de chaque processus dans la formation du produit considéré. Ces contributions seront détaillées dans l'étude cinétique de la formation de chaque produit.

IV.4.2.1 Le méthane

La sélectivité du méthane, déterminée selon l'expression IV.6, est représentée sur la figure IV.25(a) en fonction de l'énergie spécifique injectée dans le plasma. Nous voyons que cette sélectivité dépend de l'énergie spécifique. À faible énergie, la plus grande fraction de l'acétaldéhyde converti (46% pour 28 J.L⁻¹ à 20°C et 33% pour 10 J.L⁻¹ à 300°C) forme du méthane ; mais au fur et à mesure que l'énergie augmente, la sélectivité du méthane baisse pour finalement se stabiliser autour de 25% et 21% à 20°C et 300°C respectivement. Nous avons obtenu une bonne corrélation entre l'expérience et le modèle pour un champ électrique réduit de 200 Td (voir figure IV.21). Selon notre modèle, 10 processus sont à l'origine de la formation du CH₄. Outre la dissociation de l'acétaldéhyde, le méthane est formé par plusieurs autres réactions que nous avons regroupées dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5: Réactions de formation et de perte du méthane lors de la conversion de 500 ppm d'acétaldéhyde dans l'azote.

N°	Gains	Contributions pour	
		$E_s=107 \text{ J.L}^{-1}$ à 20°C	$E_s=112 \text{ J.L}^{-1}$ à 300°C
(88)	$\text{N}_2(\text{A}_1) + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{N}_2$	50%	53%
(241)	$\text{CH}_3 + \text{HCO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$	34%	30%
(285)	$\text{H} + \text{CH}_3 + \text{N}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{N}_2$	12%	13%
(84)	$\text{N}_2(\text{a}') + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{N}_2$	4%	3%
(235)	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{CH}_4$	1%	1%
Pertes		1%	7%
(356)	$\text{N}_2(\text{a}') + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H} + \text{CH}_3 + \text{N}_2$	1%	4%
(193)	$\text{C}_2\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3$	< 1%	1%
(267)	$\text{CN} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCN} + \text{CH}_3$	< 1%	1%
(371)	$\text{N}_2(\text{A}_1) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H} + \text{CH}_3 + \text{N}_2$	< 1%	1%

La figure IV.25(b) montre que dans la formation du méthane est fortement dépendante des réactions de quenching des états métastables de l'azote par les molécules d'acétaldéhyde, qui sont responsables de la formation de plus de la moitié du méthane (Réact (84), (88) et (92)). Les autres réactions contributrices sont des réactions du radical méthyle CH₃ avec l'acétaldéhyde (Réact (75)) ou avec d'autres produits. La dissociation de l'acétaldéhyde à elle seule forme 52% du méthane.

Par ordre d'importance, les réactions les plus contributrices à la formation du méthane sont les réactions (88), (241) et (285) dont la contribution individuelle est supérieure à 10%. Les réactions (84) et (235) forment chacune 3% du méthane et les autres réactions de formation ont une contribution faible de moins de 1% chacune.

Les pertes (8 réactions) sont évaluées à 3% des gains à 20°C pour une énergie spécifique de

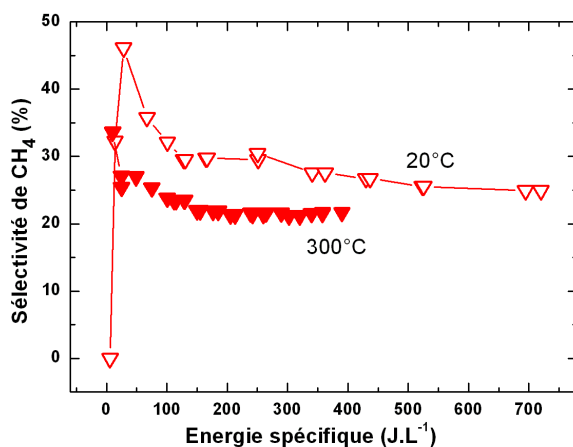
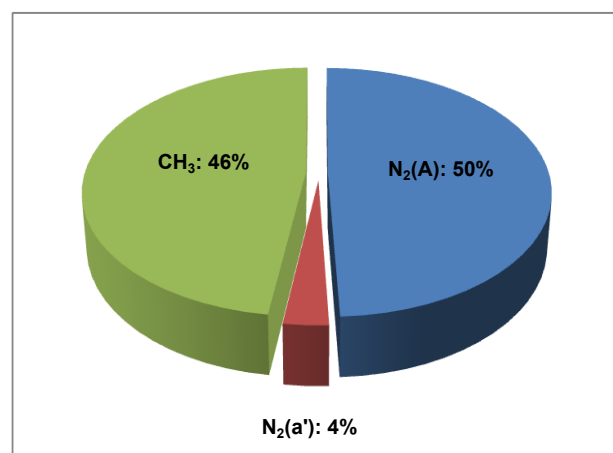
(a) Sélectivité du CH₄ à 20°C et 300°C(b) Contributions des espèces promotrices à la formation du CH₄ pour $E_s = 107 \text{ J.L}^{-1}$ à 20°C

Figure IV.25: Sélectivité du méthane et contribution à 20°C des espèces à la formation du méthane pour un traitement de 500 ppm d'acétaldéhyde dans l'azote.

270 J.L⁻¹ (100 décharges). Les réactions les plus importantes qui éliminent le méthane sont les réactions (356), (193) et (267).

IV.4.2.2 Le monoxyde de carbone

À température ambiante, la sélectivité du monoxyde de carbone croît rapidement avec l'énergie injectée jusqu'à 33% pour 100 J.L⁻¹ où elle diminue de pente (voir figure IV.26). La sélectivité du CO change de comportement à 300°C. Elle atteint rapidement sa valeur maximale de 50% pour seulement 49 J.L⁻¹ et diminue à partir de 130 J.L⁻¹ pour se stabiliser à 42% pour des énergies supérieures à 200 J.L⁻¹. Dans les deux conditions de température, une grande partie de l'acétaldéhyde éliminé (33% et 41% pour 260 J.L⁻¹ à 20°C et 300°C respectivement) forme du CO. Les résultats du modèle à 20°C sont en accord avec les mesures de CO. Nous avons regroupé dans le tableau IV.6 les réactions intervenant dans la formation du CO ; leurs contributions calculées pour 107 J.L⁻¹ à 20°C sont représentées sur la figure IV.27. Ces résultats montrent que 42% du CO est formé par quenching des métastables d'azote, les réactions entre radicaux produisent plus de 56% et les autres réactions (dont l'oxydation) ne produisent que 6%. Si nous considérons les contributions liées aux espèces les plus importantes, la seule dissociation de l'acétaldéhyde produit 42% du CO. Plus de la moitié du CO (53%) est le produit de la réaction de HCO avec d'autres espèces notamment les états excités de l'azote et les radicaux libres. La réaction du radical acétyle CH₃CO produit 3% de CO tandis que la dissociation de cétène CH₂CO ne contribue que pour 2%.

Les pertes essentiellement par oxydation (O(³P) et OH) ou par réaction avec H sont infimes, c'est-à-dire inférieures 1% aux deux conditions de température.

IV.4.2.3 L'hydrogène

L'hydrogène est le troisième produit le plus important en terme de densité. Sa sélectivité (présentée sur la figure IV.28(a)), dans les deux conditions de température, a un comportement similaire

Tableau IV.6: Les principales réactions de formation du monoxyde de carbone lors de la conversion de 500 ppm d'acétaldéhyde dans l'azote.

N°	Gains	Contributions pour	
		$E_s=107 \text{ J.L}^{-1}$ à 20°C	$E_s=112 \text{ J.L}^{-1}$ à 300°C
(88)	$\text{N}_2(\text{A}_1) + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{N}_2$	40%	42%
(241)	$\text{CH}_3 + \text{HCO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$	27%	24%
(312)	$\text{HCO} + \text{HCO} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}$	14%	10%
(297)	$\text{H} + \text{HCO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$	8%	8%
(234)	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}$	3%	5%
(307)	$\text{HCO} + \text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CO}$	3%	4%
(84)	$\text{N}_2(\text{a}') + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{N}_2$	3%	3%
(210)	$\text{CH}_2 + \text{CH}_2\text{CO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}$	< 1%	1%
(350)	$\text{N}_2(\text{a}') + \text{CH}_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{CO} + \text{N}_2$	< 1%	1%
(281)	$\text{H} + \text{CH}_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}$	< 1%	1%

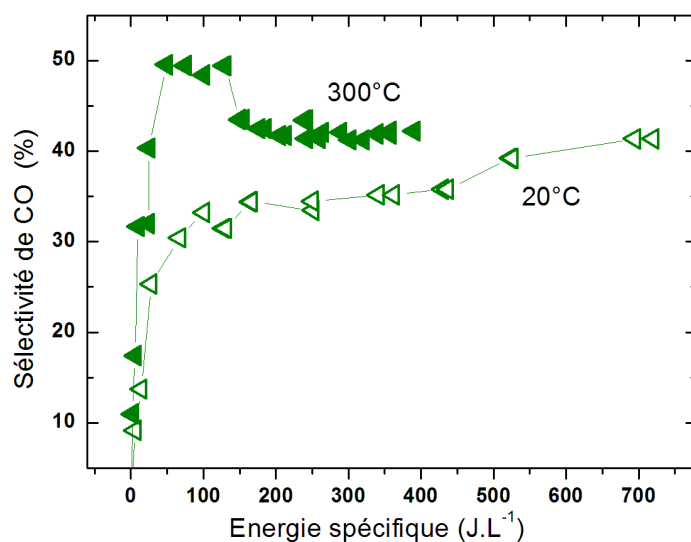


Figure IV.26: Sélectivité du monoxyde de carbone CO pour un traitement de 500 ppm d'acétaldéhyde dans l'azote à 20°C et 300°C.

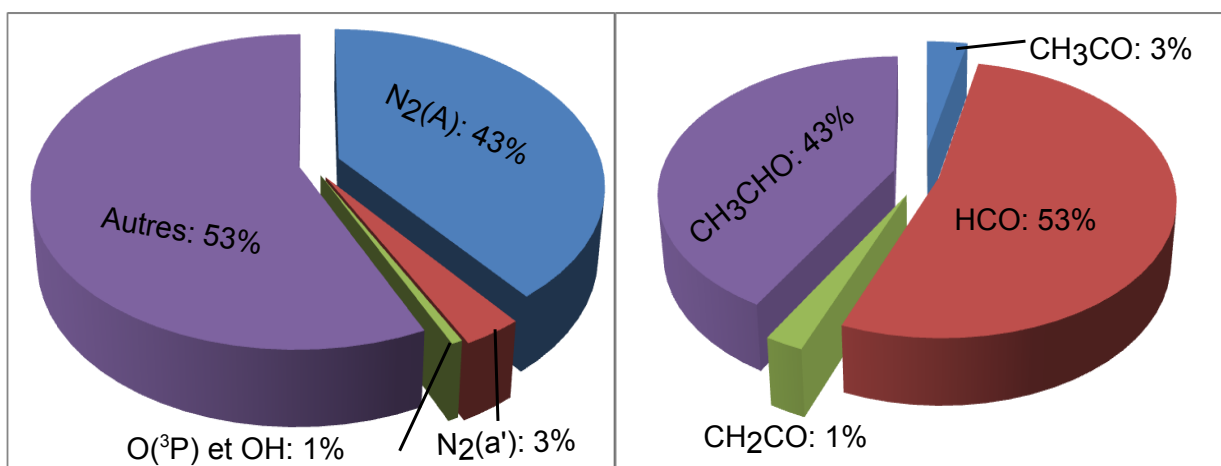
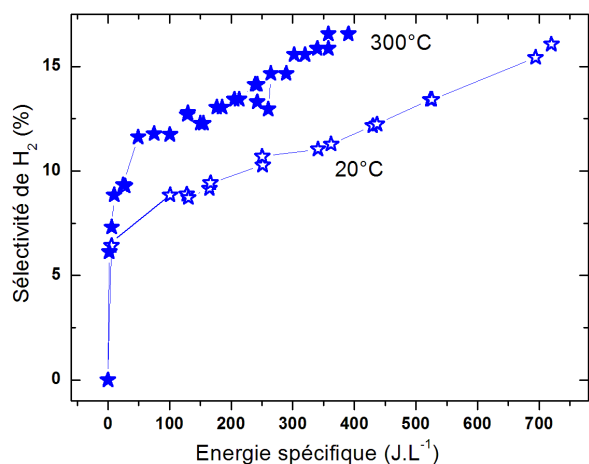


Figure IV.27: Contribution des processus et des espèces promotrices de la formation du CO lors du traitement de 500 ppm d'acétaldéhyde dans l'azote à 20°C ($E_s = 107 \text{ J.L}^{-1}$).



(a) Sélectivité de l'hydrogène à 20°C et 300°C

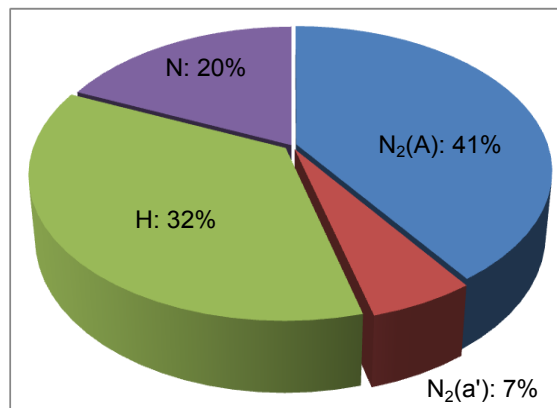
(b) Contribution des processus à la formation de l'hydrogène à 20°C pour une énergie de 107 J.L⁻¹

Figure IV.28: Sélectivité de l'hydrogène à 20°C et 300°C et contribution des processus pour un traitement de 500 ppm d'acétaldéhyde dans l'azote.

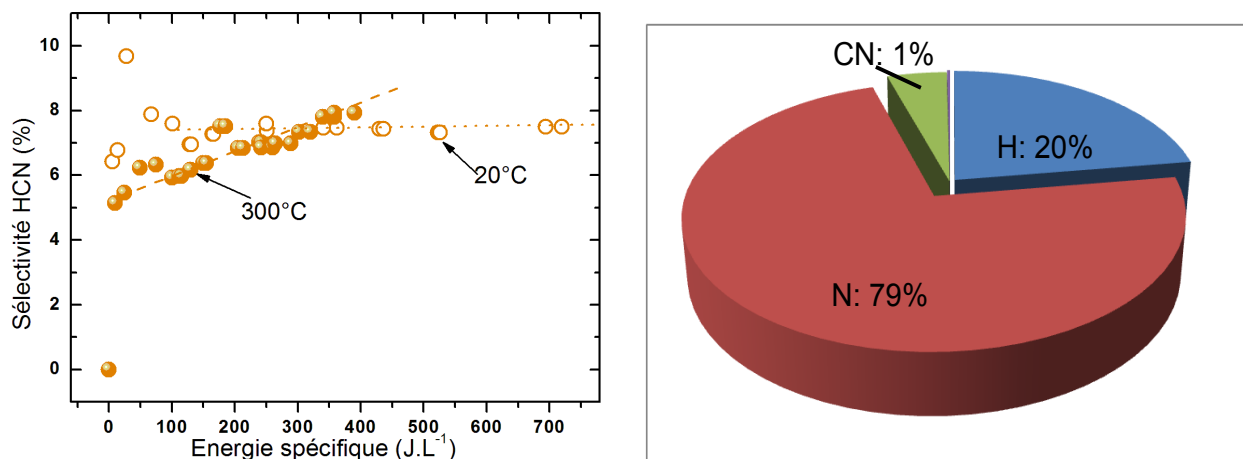
à celle de CO à 20°C : une croissance rapide aux basses énergies suivit d'une rupture de pente autour de 50 J.L⁻¹. Notons également que la sélectivité de l'hydrogène augmente avec la température et adopte le même comportement qu'à la température ambiante. Les réactions qui participent à la formation de l'hydrogène sont données dans le tableau IV.7.

Tableau IV.7: Les principales réactions de formation de l'hydrogène lors de la conversion de 500 ppm d'acétaldéhyde dans l'azote.

N°	Gains	Contributions pour	
		$E_s=107 \text{ J.L}^{-1}$ à 20°C	$E_s=112 \text{ J.L}^{-1}$ à 300°C
(85)	$\text{N}_2(\text{A}_1) + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2 + \text{N}_2$	40%	31%
(78)	$\text{N} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{HCN} + \text{H}_2 + \text{HCO}$	19%	5%
(297)	$\text{H} + \text{HCO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$	14%	10%
(287)	$\text{H} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{CO}$	9%	28%
(295)	$\text{H} + \text{H}_2\text{CN} \rightarrow \text{HCN} + \text{H}_2$	7%	14%
(79)	$\text{N}_2(\text{a}') + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}(\text{3}^{\text{P}}) + \text{H}_2 + \text{N}_2$	4%	3%
(81)	$\text{N}_2(\text{a}') + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2 + \text{N}_2$	3%	2%
(339)	$\text{N} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{HCN} + \text{H}_2$	1%	3%
(287)	$\text{H} + \text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2$	1%	1%
(360)	$\text{N}_2(\text{A}_1) + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{N}_2$	1%	< 1%

La figure IV.28(b) met en exergue trois processus essentiels qui gouvernent la formation de l'hydrogène :

1. Le quenching des états métastables de l'azote par l'acétaldéhyde (47%) et les hydrocarbures comme l'éthylène (1%) l'éthane (< 1%) et le propane (< 1%) ;
2. Les réactions de l'azote atomique avec l'acétaldéhyde (19%) et les radicaux méthyle CH₃ et méthylène CH₂ (1%) ;
3. Les réactions de l'atome d'hydrogène avec l'acétaldéhyde (9%) et les radicaux HCO (14%), H₂CN (7%) et CH₃CO (1%).



(a) Sélectivité du cyanure d'hydrogène à 20°C et 300°C (b) Contributions des processus à la formation du cyanure d'hydrogène à 20°C pour une énergie de 107 J.L⁻¹

Figure IV.29: Sélectivité du cyanure d'hydrogène à 20°C et 300°C et contribution des processus pour un traitement de 500 ppm d'acétaldéhyde dans l'azote.

Il est intéressant de noter que l'implication directe de l'acétaldéhyde produit 75% de l'hydrogène.

À 300°C, nous notons une baisse de la contribution des réactions (78), (85) et (297) tandis que celle des réactions (287) et (295) enregistre une forte augmentation.

Les pertes de l'hydrogène sont inférieures à 1%. Elles sont dues notamment au quenching des métastables de l'azote par H₂ ou sa réaction avec le radical C₂H pour former l'acétylène.

IV.4.2.4 Le cyanure d'hydrogène

L'évolution de la sélectivité de HCN est présentée sur la figure IV.29(a) pour les deux températures. À 20°C, elle croît rapidement jusqu'à 9% puis baisse à 7% pour 150 J.L⁻¹ et reste constante. Par contre à 300°C, on observe une croissance linéaire. Le tableau de réaction IV.8 regroupe les réactions de gain et de perte de HCN. L'analyse de ce tableau montre que trois processus sont à l'origine de la formation de HCN. Leurs parts à 20°C sont représentées sur la figure IV.29(b). Nous avons identifié, comme dans le cas de l'hydrogène, trois processus majeurs, il s'agit :

1. des réactions de l'atome d'azote avec notamment CH₃CHO (réact (78) : 51%), les radicaux H₂CN (réact (340) : 18%), CH₃ (réact (339) : 4%) et les hydrocarbures C₂H₄ et C₂H₂ (réactions (263) et (261) respectivement) dont la contribution est cependant faible < 1%. La part majoritaire (79%) est attribuée à l'ensemble de ces réactions.
2. de la réaction de l'hydrogène atomique avec le radical H₂CN (réact (295)) dont la part de contribution est évaluée à 20%.
3. des réactions de CN avec le méthane (<1%), l'éthane (< 1%), l'éthylène et l'acétylène (< 1%)

Ces résultats du modèle indiquent que la réaction de l'acétaldéhyde par l'azote atomique produit 51% du HCN.

Tableau IV.8: Les principales réactions de formation et de perte du cyanure d'hydrogène lors de la conversion de 500 ppm d'acétaldéhyde dans l'azote.

N°	Gains	Contributions pour	
		$E_s=107 \text{ J.L}^{-1}$ à 20°C	$E_s=112 \text{ J.L}^{-1}$ à 300°C
(78)	$\text{N} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{HCN} + \text{H}_2 + \text{HCO}$	51%	12%
(295)	$\text{H} + \text{H}_2\text{CN} \rightarrow \text{HCN} + \text{H}_2$	20%	31%
(340)	$\text{N} + \text{H}_2\text{CN} \rightarrow \text{HCN} + \text{NH}$	18%	28%
(342)	$\text{N} + \text{HCO} \rightarrow \text{O}({}^3\text{P}) + \text{HCN}$	6%	19%
(339)	$\text{N} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{HCN} + \text{H}_2$	4%	6%
(300)	$\text{H}_2\text{CN} + \text{H}_2\text{CN} \rightarrow \text{HCN} + \text{CH}_2\text{NH}$	< 1%	1%
(261)	$\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{C}_2\text{H}$	< 1%	1%
(263)	$\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{HCN} + \text{C}_2\text{H}_3$	< 1%	1%
(264)	$\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{HCN} + \text{C}_2\text{H}_5$	< 1%	1%
Pertes		3	8
(372)	$\text{N}_2(\text{A}_1) + \text{HCN} \rightarrow \text{H} + \text{CN} + \text{N}_2$	2%	4%
(357)	$\text{N}_2(\text{a}') + \text{HCN} \rightarrow \text{H} + \text{CN} + \text{N}_2$	1%	2%
(296)	$\text{H} + \text{HCN} + \text{N}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CN} + \text{N}_2$	< 1%	2%

Comme pour l'hydrogène, on note d'importants changements dans les apports de différentes réactions de formation du cyanure d'hydrogène à 300°C. En effet, la contribution de la réaction (78) qui est responsable de la formation de la moitié du HCN à 20°C baisse à 12% alors que celles des réactions (295), (340) et (342) ont sensiblement augmenté.

Les pertes de HCN sont de 3% des gains pour une énergie injectée de 107 J.L^{-1} . Le quenching des métastables de l'azote est le principal responsable de ces pertes.

IV.4.2.5 L'éthane

L'éthane est un des produits minoritaires sur lesquels nous n'avons pas obtenu une bonne corrélation entre l'expérience et le modèle. Par conséquent notre analyse restera qualitative. La recombinaison de radicaux méthyles CH_3 (Réact (233)) ou du méthyle et l'acétyle CH_3CO (Réact (234)) sont les principale sources de l'éthane (voir tableau IV.9) pour la liste des réactions concernées). Les voies mineures sont données par les réactions du radical éthyle C_2H_5 avec un autre éthyle (Réact (197)), avec l'hydrogène atomique (Réact (277)) ou avec CH_2CHCH_2 (Réact (199))

Tableau IV.9: Les principales réactions de formation et de perte de l'éthane lors de la conversion de 500 ppm d'acétaldéhyde dans l'azote.

N°	Gains	Contributions pour	
		$E_s=107 \text{ J.L}^{-1}$ à 20°C	$E_s=112 \text{ J.L}^{-1}$ à 300°C
(233)	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 + \text{N}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{N}_2$	66%	49%
(234)	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}$	34%	50%
Pertes		< 1	15
(264)	$\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{HCN} + \text{C}_2\text{H}_5$	< 1%	3%
(346)	$\text{N}_2(\text{a}') + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + \text{N}_2$	< 1%	9%
(361)	$\text{N}_2(\text{A}_1) + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + \text{N}_2$	< 1%	3%

Plusieurs voies de dissociation permettent d'éliminer l'éthane dans le mélange mais leur effet est limité selon le modèle. Les plus importantes d'entre elles sont les quenching des métastables d'azote (Réact (346) et (361)) et la réaction avec le radical CN (Réact (264)). À 300°C, les contributions des réactions principales de production de l'éthane sont égales à 50% et les pertes montent à 15%.

IV.4.2.6 Le dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone est également un des produits qui est enregistré à 20°C, un écart entre l'expérience et le modèle. Cependant, nous retrouvons un bon accord à haute température. Dans ces conditions, le CO₂ n'enregistre pas de perte (voir tableau IV.10) mais reste néanmoins peu peuplé car il résulte de l'oxydation des radicaux HCO (Réact (460) : 35%) et CH₃CO (Réact (449) : 65%). Il est produit également par l'oxydation du CO par O(³P) (Réact (456) : < 1%) et OH (Réact (430) : < 1%). L'espèce la plus importante pour ces oxydations est l'oxygène atomique qui provient de la rupture de la double liaison C=O de l'acétaldéhyde par quenching de N₂(a'). Nous avons montré plus haut que cet état de l'azote était le moins peuplé, ce qui ne favorise pas la production de O(³P) et par conséquent, limite l'oxydation qui forme le CO₂.

Tableau IV.10: Réactions de formation du dioxyde de carbone lors de la conversion de l'acétaldéhyde dans l'azote.

N°	Gains	Contributions pour	
		$E_s=107 \text{ J.L}^{-1}$ à 20°C	$E_s=112 \text{ J.L}^{-1}$ à 300°C
(449)	$\text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}_2$	65%	79%
(460)	$\text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{HCO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	35%	20%
(430)	$\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$	< 1%	1%

IV.4.3 Cinétique d'élimination de l'acétaldéhyde dans N₂/O₂

L'ajout de l'oxygène au mélange change la nature des processus qui étaient, pour N₂/CH₃CHO, dominés par les quenching des métastables de l'azote. L'oxydation devrait être plus importante car la présence de l'oxygène moléculaire la favorise. Elle formera nécessairement des produits oxygénés qui étaient minoritaires dans l'azote.

À 20°C, les résultats de la détermination du champ électrique réduit moyen dans les mélanges CH₃CHO/N₂/O₂ conforte ceux obtenus dans le mélange CH₃CHO/N₂ puisque nous trouvons la même valeur, c'est-à-dire 200 Td, ce qui est raisonnable car E/N ne varie que s'il y a variation de la densité du gaz (due à la température ou à la pression). Par contre la détermination du paramètre $N_e \cdot \Delta t$ pour différents pourcentages d'oxygène (entre 1 et 3%) montre que sa valeur est deux fois plus grande pour les mélanges oxygénés que pour l'azote (voir figure IV.30). L'augmentation de la valeur de ce paramètre indique une augmentation de la densité des électrons. L'ajout de l'oxygène, un gaz électronégatif, dans le mélange crée de l'attachement dans le plasma dont le maintien

nécessite une densité électronique plus forte. La valeur de $N_e \cdot \Delta t$ est quasi constante pour des mélanges contenant entre 1% et 3% d'oxygène tout comme l'énergie par impulsion ($E_p = 57$ mJ en moyenne). Contrairement à $N_e \cdot \Delta t$, E_p baisse (environ 10%) par rapport au mélange $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{N}_2$ du fait de l'attachement créé par l'oxygène.

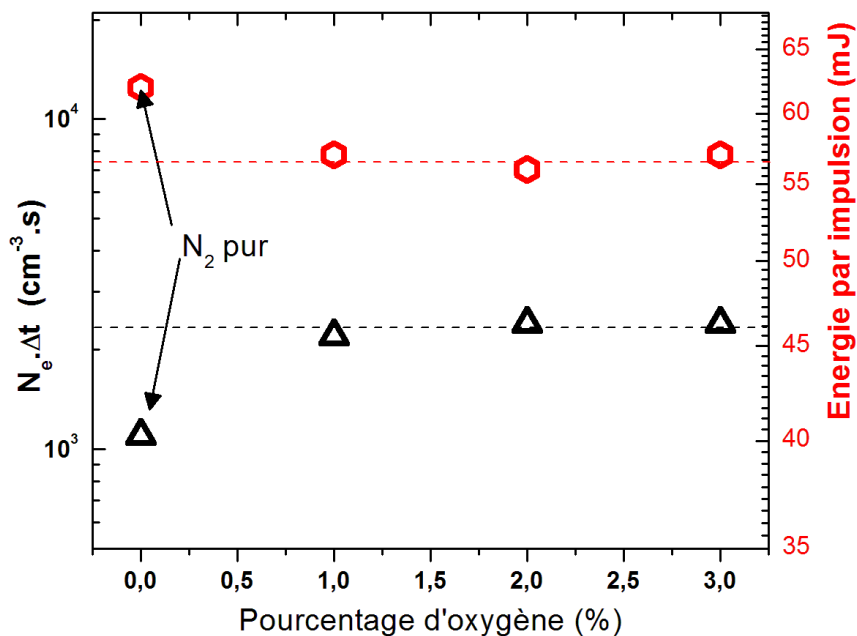


Figure IV.30: Le paramètre $N_e \cdot \Delta t$ et l'énergie par impulsion correspondante pour différents pourcentages d'oxygène à 20°C .

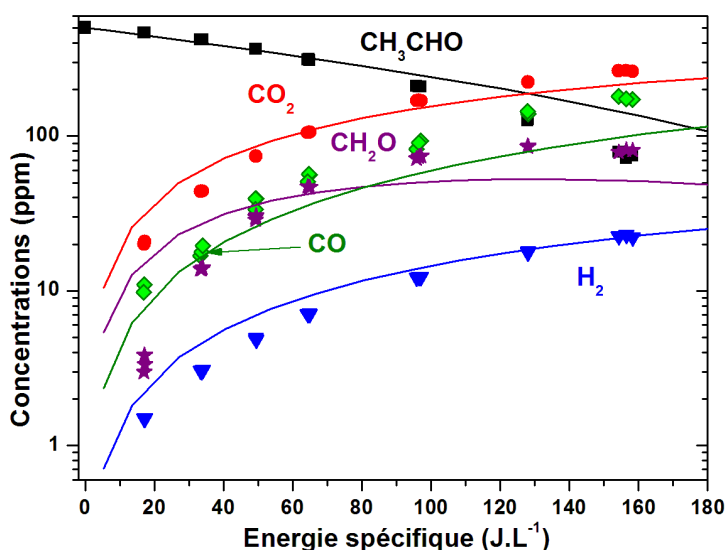


Figure IV.31: Comparaison entre les mesures expérimentales et les résultats du modèle pour le traitement de 500 ppm d'acétaldéhyde dans un mélange à 1% d'oxygène effectué à 20°C .

La figure IV.31 montre une bonne corrélation entre l'expérience et le modèle pour les mesures de l'acétaldéhyde et de ses produits. Ces mesures sont faites à 20°C pour un mélange à 1% d'oxygène et 500 ppm de CH_3CHO . Nous observons un bon accord pour des énergies inférieures

à 60 J.L^{-1} ; au-delà de cette énergie, le modèle sous-estime la conversion. Comme nous l'avons expliqué dans la partie expérimentale, nous attribuons cet écart à l'effet thermique dû à l'accumulation des impulsions.

L'ensemble des réactions intervenant dans la conversion de l'acétaldéhyde est présenté dans le tableau IV.11. Par rapport aux réactions dans l'azote, de nouvelles réactions interviennent, notamment des réactions d'oxydation.

Tableau IV.11: Les réactions de l'acétaldéhyde dans les mélanges oxygénés et leurs parts de contribution estimées pour $E_s = 67 \text{ J.L}^{-1}$.

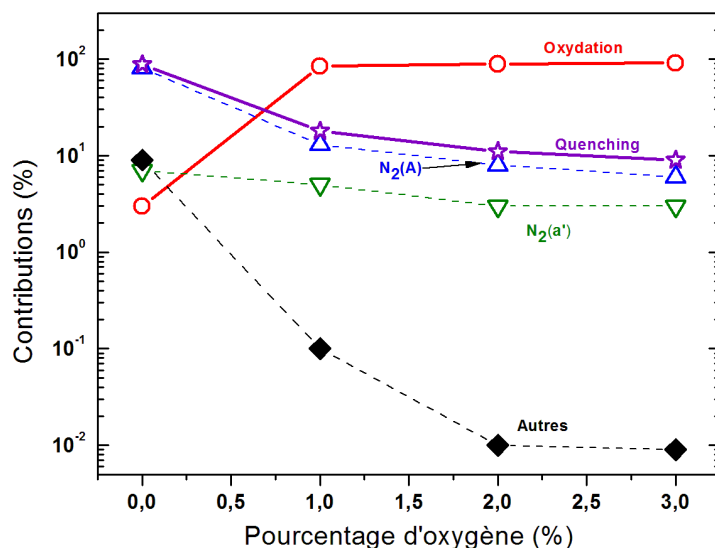
N°	Pertes	Contributions à 20°C		
		1% O ₂	2% O ₂	3% O ₂
(96)	OH + CH ₃ CHO → H ₂ O + CH ₃ CO	45%	47%	47%
(97)	O(³ P) + CH ₃ CHO → OH + CH ₃ CO	36%	40%	43%
(86)	N ₂ (A ₁) + CH ₃ CHO → CH ₃ + HCO + N ₂	7%	4%	3%
(88)	N ₂ (A ₁) + CH ₃ CHO → CH ₄ + CO + N ₂	4%	3%	2%
(85)	N ₂ (A ₁) + CH ₃ CHO → CH ₂ CO + H ₂ + N ₂	3%	1%	1%
(82)	N ₂ (a') + CH ₃ CHO → CH ₃ + HCO + N ₂	1%	1%	1%
(87)	N ₂ (A ₁) + CH ₃ CHO → CH ₃ CO + H + N ₂	1%	1%	< 1%
(84)	N ₂ (a') + CH ₃ CHO → CH ₄ + CO + N ₂	< 1%	1%	< 1%

La figure IV.32(a) présente les contributions des différents processus à l'élimination de l'acétaldéhyde. Trois types de réactions gouvernent cette élimination. Il s'agit des réactions d'oxydation par le radical hydroxyle OH et par l'oxygène atomique O(³P) ; des réactions de quenching des métastables N₂(A) (N₂(A₁) + N₂(A₂)) et N₂(a') par l'acétaldéhyde et des réactions mineures telles que les réactions de CH₃CHO avec l'atome H ou le radical méthyle CH₃. Les autres réactions d'oxydation notamment par l'ozone, O(¹D) et par HO₂ ont une part inférieure à 0,1% donc négligeable. Les réactions inverses de reproduction de l'acétaldéhyde représentées par les gains sont très faibles par rapport à sa conversion.

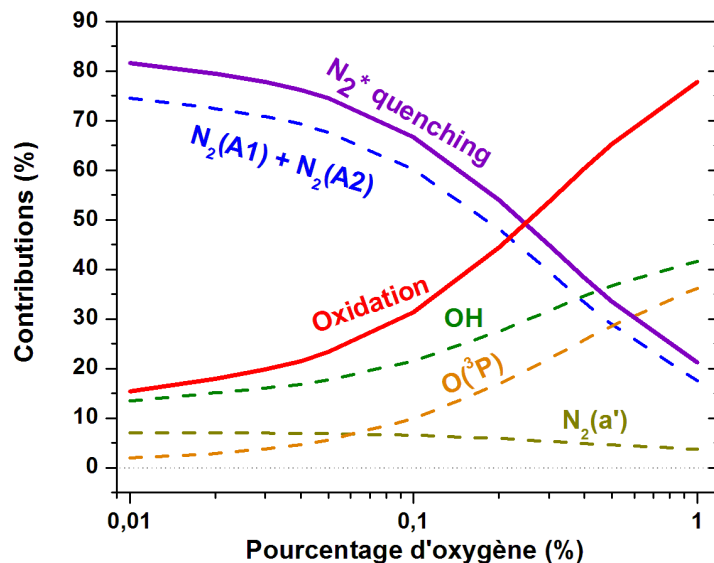
On note que dès l'ajout de l'oxygène dans le mélange, l'oxydation devient le processus le plus important. Ainsi, sa contribution passe de 3% dans l'azote à 84%, 89% puis 91% dans les mélanges à 1%, 2% puis 3% d'oxygène respectivement. La part des réactions de quenching dans les mêmes conditions, baisse de 88% dans l'azote à 18%, 11% puis 9%. Il apparaît alors un point de transition autour de 0,7% d'oxygène avec 30% de contribution pour chaque processus. En réalité, la transition se passe bien avant ; les résultats présentés sur la figure IV.32(b) montrent un point de transition autour de 0,25% et la part de chacun des deux processus est estimé à 49%. Ainsi, dans les gaz contenant plus de 0,3% d'oxygène, la conversion de l'acétaldéhyde est dominée par les deux principales réactions d'oxydation.

IV.4.4 Cinétique des produits dans les mélanges oxygénés

Les produits de l'élimination de l'acétaldéhyde sont essentiellement des produits d'oxydation puisque c'est ce processus qui prédomine. Les oxydes de carbone (CO et CO₂), le formaldéhyde, le méthanol sont les produits majoritaires. Certains produits identifiés dans l'azote persistent cependant, même dans les mélanges à pourcentage d'oxygène relativement élevé. Nous avons ainsi



(a) Contribution des différents processus à la conversion de 500 ppm d'acétaldéhyde à 20°C



(b) Domaine de prédominance des réactions d'oxydation et de quenching

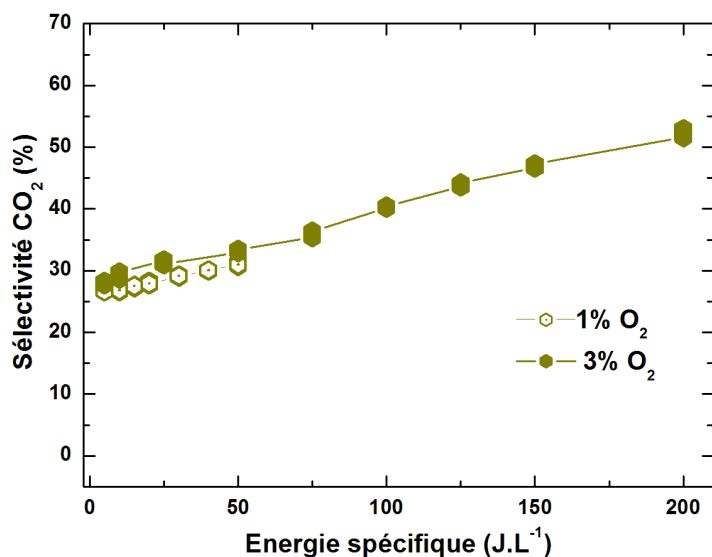
Figure IV.32: Contribution des deux processus dominants à la conversion de 'acétaldéhyde à 20°C.

identifié l'hydrogène, les hydrocarbures (CH_4 , C_2H_6 et C_2H_4) et le cyanure d'hydrogène. L'étude cinétique ne concernera que les produits majoritaires.

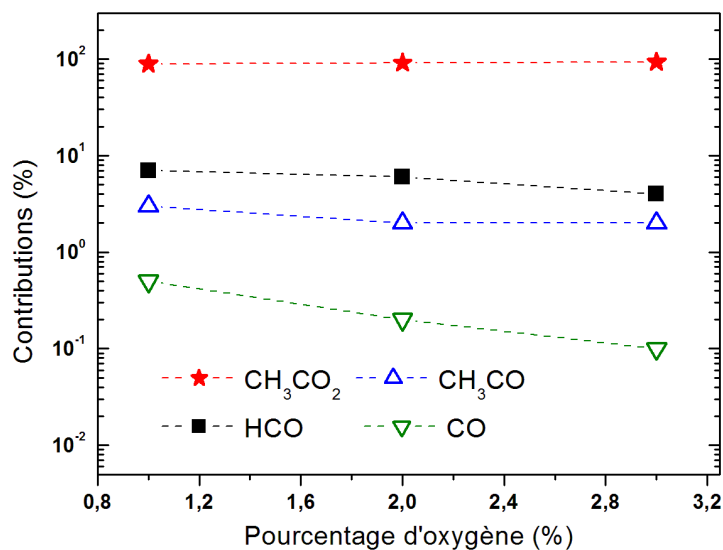
IV.4.4.1 Le dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone est le produit le plus peuplé par la conversion de l'acétaldéhyde dans les mélanges oxygénés. Sa sélectivité présentée sur la figure IV.33(a) croit linéairement en fonction de l'énergie. Elle exprime une légère dépendance à la teneur en oxygène du mélange car elle est plus basse (de quelques unités) dans le cas du mélange à 1% d'oxygène par rapport au mélange à 3%. Le CO_2 forme avec l'eau les produits de l'oxydation complète du COV ; l'augmentation de sa sélectivité indique une meilleure efficacité de cette oxydation. Il est formé dans diverses réactions

que nous avons regroupé dans le tableau IV.12. La plus grande part dans la formation de CO_2 soit 89%, vient de la décarboxylation du radical CH_3CO_2 (Réact (244)). Ce radical est produit par les réactions (245) et (256). Les contributions des espèces à la formation du CO_2 sont présentées sur la figure IV.33(b). La réaction (244) où intervient le radical est véritablement la voie principale de la formation, les autres voies sont de faible importance. En particulier, l'oxydation du CO en CO_2 est une voie négligeable ; sa contribution est inférieure à 1%. Par conséquent, le CO produit pendant le traitement n'est pas oxydé.



(a) La sélectivité du CO_2 pour le traitement de 500 ppm d'acétaldéhyde dans un mélange à 1% et 3% d'oxygène effectué à 20°C



(b) Les contributions des espèces à la formation du CO_2

Figure IV.33: La sélectivité du CO_2 et les contributions des espèces à sa formation

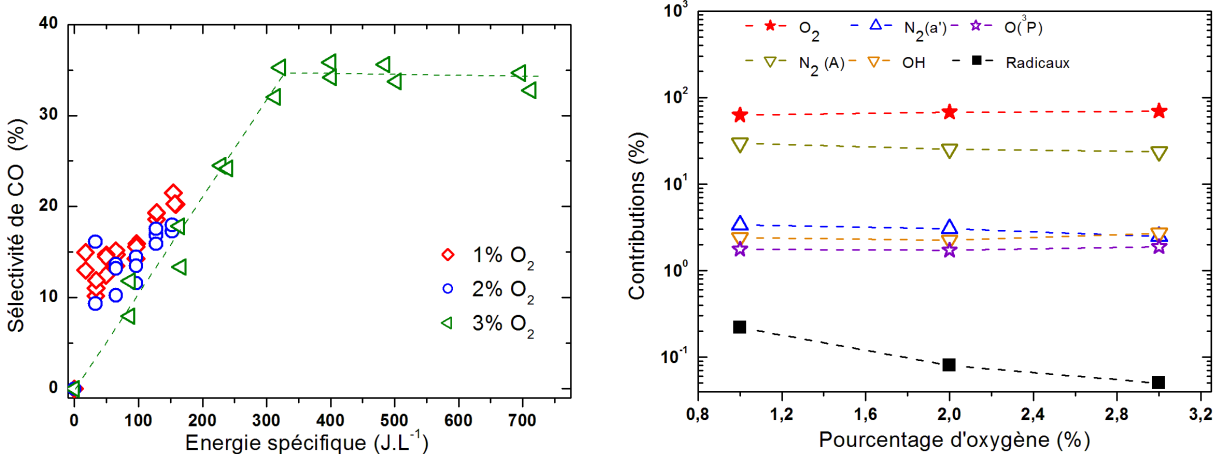
Tableau IV.12: Les réactions de formation du CO_2 dans les mélanges oxygénés et leurs parts de contribution estimées pour $E_s = 67 \text{ J.L}^{-1}$.

N°	Gains	Contributions à 20°C		
		1% O ₂	2% O ₂	3% O ₂
(244)	$\text{CH}_3\text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}_2$	93%	96%	97%
(401)	$\text{O}_2 + \text{HCO} \rightarrow \text{OH} + \text{CO}_2$	4%	2%	2%
(449)	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}_2$	3%	2%	1%

IV.4.4.2 Le monoxyde de carbone

Le CO est un produit qui indique une oxydation incomplète. Sa sélectivité dans les mélanges oxygénés est présentée sur la figure IV.34(a). Elle ne dépend presque pas de la teneur en oxygène. Dans un mélange à 3% d'oxygène, nous observons une croissance linéaire jusqu'à 35% pour une énergie de 320 J.L^{-1} . À partir de cette valeur de l'énergie, la sélectivité du CO reste constante. Dans l'azote, nous avons obtenu la même valeur mais le changement de pente s'est opéré à une valeur de l'énergie bien plus faible.

Une multitude de réactions participe à la formation de ce produit. Nous avons inscrit dans le tableau IV.13 les plus importantes. Nous distinguons trois processus responsables de la formation du CO. Il s'agit des réactions de quenching des états métastables de l'azote, de l'oxydation et des recombinaisons radicalaires. Leurs contributions sont représentées sur la figure IV.34(b).



(a) La sélectivité du CO pour le traitement de 500 ppm d'acétaldéhyde dans un mélange à 1%, 2% et 3% d'oxygène effectué à 20°C

(b) Les contribution des espèces à la formation du CO

Figure IV.34: La sélectivité du CO et les contributions des espèces à sa formation

Notons que l'oxydation (réactions avec O(³P), OH et (O₂) avec les radicaux libres) produit entre 67 et 74% et les réactions de quenching forment entre 33 et 26% du CO selon le pourcentage d'oxygène. Les recombinaisons radicalaires ont un rôle négligeable dans la formation du CO. Les pertes du CO sont faibles, de l'ordre de 1%, et sont essentiellement dues à son oxydation en CO₂.

Tableau IV.13: Les réactions de formation du CO dans les mélanges oxygénés et leurs parts de contribution estimées pour $E_s = 67 \text{ J.L}^{-1}$.

N°	Gains	Contributions à 20°C		
		1% O ₂	2% O ₂	3% O ₂
(400)	$\text{O}_2 + \text{HCO} \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2$	58%	61%	63%
(88)	$\text{N}_2(\text{A}_1) + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{N}_2$	22%	19%	18%
(351)	$\text{N}_2(\text{A}_1) + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{CO} + \text{N}_2$	6%	6%	5%
(353)	$\text{N}_2(\text{A}_1) + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO} + \text{N}_2$	6%	6%	5%
(84)	$\text{N}_2(\text{a}') + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{N}_2$	4%	5%	6%
(417)	$\text{OH} + \text{CH}_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}$	1%	1%	1%

IV.4.4.3 Le formaldéhyde et le méthanol

Le formaldéhyde est le produit de plusieurs réactions dont les plus importantes en terme de participation sont les réactions (399), (255), (250) et (258) du tableau IV.14. Dans un mélange à 3% d'oxygène et pour 100 décharges (270 J.L^{-1}), leurs parts sont respectivement de 48%, 30%, 10% et 6%. Dans les mêmes conditions, près de 60% du formaldéhyde formé sont reconvertis par le biais notamment des réactions de quenching de $\text{N}_2(\text{A})$ et $\text{N}_2(\text{a}')$ (Réact (352), (366), (367) et (368)) et d'oxydation par OH et $\text{O}(^3\text{P})$ (Réact (418) et (446) respectivement). La sélectivité du formaldéhyde présentée sur la figure IV.35 montre une évolution non linéaire. Elle montre surtout que le formaldéhyde est d'abord produit à basse énergie avec des pertes faibles puis autour de 100 J.L^{-1} le bilan atteint son maximum. Aux énergies supérieures à 100 J.L^{-1} , les pertes deviennent très importantes et une grande fraction du produit est reconvertie. Nous avons obtenu une bonne corrélation avec les résultats de modèle. En effet, pour 240 J.L^{-1} la sélectivité expérimentale enregistre une baisse de 63%.

Tableau IV.14: Les principales réactions de formation et de perte du formaldéhyde dans les mélanges oxygénés et leurs contributions.

N°	Gains	Contributions à 20°C pour 67 J.L^{-1}		
		1% O ₂	2% O ₂	3% O ₂
(399)	$\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	34%	44%	50%
(255)	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	34%	32%	31%
(250)	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$	14%	8%	5%
(258)	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	12%	12%	12%
(448)	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	3%	1%	< 1%
(252)	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OOH}$	1%	1%	1%
Pertes		30	25	20
(367)	$\text{N}_2(\text{A}_1) + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{HCO} + \text{N}_2$	8%	5%	3%
(418)	$\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}$	5%	5%	4%
(317)	$\text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{OO}$	5%	7%	7%
(366)	$\text{N}_2(\text{A}_1) + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{CO} + \text{N}_2$	4%	2%	1%
(368)	$\text{N}_2(\text{A}_1) + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO} + \text{N}_2$	4%	2%	1%
(446)	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{HCO}$	2%	3%	2%

Le méthanol a un comportement similaire à celui de du formaldéhyde. Il essentiellement formé par les réactions (250), (258), (325) et (426) du tableau IV.15. Ce sont des réactions de recombinaison oxydative ce qui explique l'absence du méthanol tout comme le formaldéhyde dans les mélange

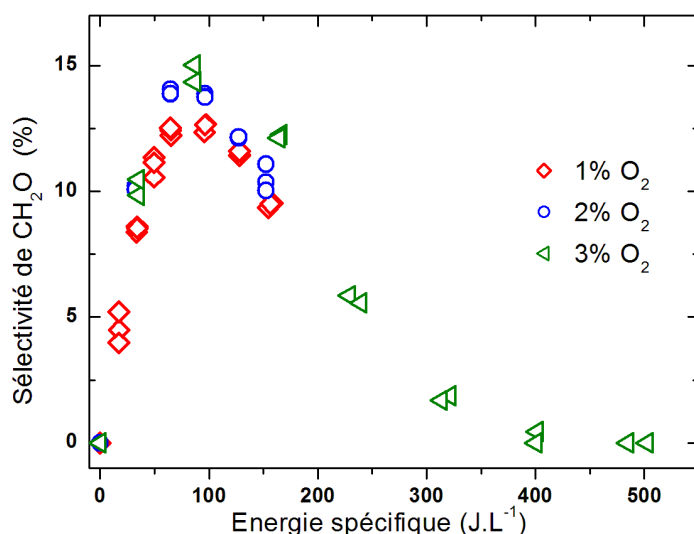


Figure IV.35: La sélectivité du formaldéhyde CH_2O pour le traitement de 500 ppm d'acétaldéhyde dans un mélange à 1%, 2% et 3% d'oxygène effectué à 20°C.

avec l'azote pur. Les pertes du méthanol sont également dominées par ces réactions d'oxydation principalement avec OH (Réact (427) et (428)) et $O_2(^3P)$ (Réact (454)) mais aussi par réaction avec l'hydrogène atomique (Réact (291) et (292)). Par exemple, pour 100 décharges, les pertes calculées sont de seulement 3%. Comparé au formaldéhyde, le maximum du méthanol se situe à une énergie supérieure à 100 $J.L^{-1}$. On note une absence des réactions de quenching des métastables de l'azote.

Tableau IV.15: Les principales réactions de formation et de perte du méthanol dans les mélanges oxygénés.

N°	Gains	Contributions à 20°C pour 67 $J.L^{-1}$		
		1% O_2	2% O_2	3% O_2
(250)	$CH_3O + CH_3O \rightarrow CH_3OH + CH_2O$	45%	34%	26%
(258)	$CH_3O_2 + CH_3O_2 \rightarrow CH_3OH + CH_2O + O_2$	38%	50%	58%
(325)	$HO_2 + CH_3O \rightarrow CH_3OH + O_2$	11%	10%	10%
(426)	$OH + CH_3O_2 \rightarrow CH_3OH + O_2$	6%	6%	6%

IV.4.4.4 L'hydrogène

L'hydrogène est un produit qui "persiste" dans les mélanges oxygénés tout comme le cyanure d'hydrogène et le méthane (pour les mélanges à faible pourcentage d'oxygène). Sa concentration est cependant réduite, ce qui diminue sa sélectivité (voir figure IV.36); par exemple pour un mélange à 3% d'oxygène, elle diminue de 88% par rapport à l'azote pur. Notons par ailleurs que la sélectivité décroît lorsque le pourcentage d'oxygène augmente et son évolution en fonction de l'énergie reste linéaire.

L'hydrogène est produit par le biais de plusieurs réactions faisant intervenir les métastables de l'azote, l'azote et l'hydrogène atomiques et d'autre radicaux. Dans le tableau IV.16, nous présentons les réactions les plus importantes. Pour un mélange à 3% d'oxygène, les métastables contribuent à la formation de 98% de l'hydrogène pour 270 $J.L^{-1}$ injectés. La dissociation de l'acétaldéhyde

Tableau IV.16: Les principales réactions de formation d'hydrogène dans les mélanges oxygénés.

N°	Gains	Contributions à 20°C pour 67 J.L ⁻¹		
		1% O ₂	2% O ₂	3% O ₂
(85)	$N_2(A_1) + CH_3CHO \rightarrow CH_2CO + H_2 + N_2$	48%	43%	41%
(368)	$N_2(A_1) + CH_2O \rightarrow H_2 + CO + N_2$	25%	24%	21%
(165)	$N_2(a') + CH_3CHO \rightarrow C_2H_2 + O(^3P) + H_2 + N_2$	12%	15%	18%
(81)	$N_2(a') + CH_3CHO \rightarrow CH_2CO + H_2 + N_2$	10%	13%	15%
(350)	$N_2(a') + CH_2O \rightarrow H_2 + CO + N_2$	1%	2%	2%
(252)	$N + CH_3 \rightarrow HCN + H_2$	1%	1%	1%

par quenching produit à elle seule 46%. Les pertes sont très faibles ; elles sont notamment dues aux réactions de quenching des états métastables de l'azote par l'hydrogène et à l'oxydation par OH et O(³P).

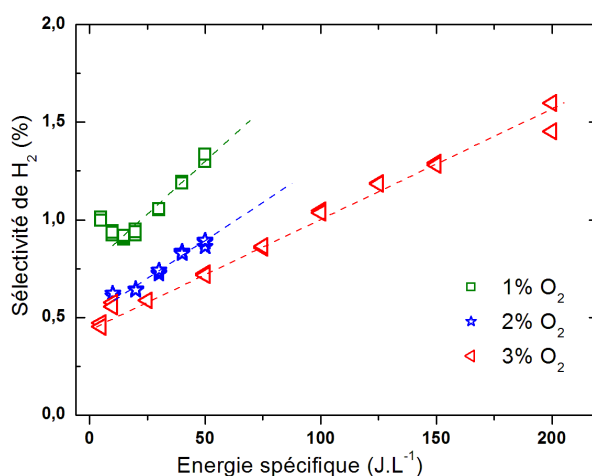


Figure IV.36: La sélectivité de l'hydrogène H₂ pour le traitement de 500 ppm d'acétaldéhyde dans un mélange à 1%, 2% et 3% d'oxygène effectué à 20°C.

IV.5 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons discuté des résultats de la conversion de l'acétaldéhyde par une DBD filamentaire dans des conditions ambiantes (20°C à pression atmosphérique) et à haute température jusqu'à 300°C. Nous avons utilisé deux types de mélanges : un mélange sans oxygène et des mélanges oxygénés avec un débit de 1 L.mn⁻¹.

Nous avons montré que l'acétaldéhyde peut être éliminé totalement dans les deux types de flux atmosphériques. Dans les mélanges oxygénés, la conversion nécessite moins d'énergie que dans l'azote. Une grande amélioration de l'efficacité de conversion s'observe dès l'ajout de l'oxygène même en faible pourcentage (1%).

Les effets thermiques ont été aussi étudiés. Nous avons traité de deux types d'effets : un effet du chauffage par un four thermorégulé dont la température maximale a été fixée à 300°C et un effet de chauffage dû à l'accumulation des impulsions de décharges. Cet effet ne s'observe qu'à des fréquences d'impulsion (> 100 Hz) et lorsque la décharge fonctionne assez long temps (10 mn). Ce temps est raccourci lorsque la fréquence augmente. Dans les deux cas, nous avons observé une amélioration de l'efficacité de la conversion lorsque la température augmente.

Nous avons ensuite utilisé un modèle cinétique qui nous a aidé à comprendre cette conversion. Le plasma utilisé étant très fortement inhomogène, nous avons énoncé des hypothèses pour simplifier au mieux ce modèle tout en restant proche de nos réalités expérimentales. Nous avons ainsi considéré que la conversion se fait en deux étapes une décharge homogène au cours de laquelle les espèces réactives sont créées et une post-décharge au cours de laquelle a lieu les réactions permettant d'éliminer l'acétaldéhyde. Les paramètres ont été déterminés en comparant les résultats du modèle avec les mesures.

Nous avons obtenu un bon accord entre le modèle et l'expérience dans la zone des faibles énergies. Cette étude a montré que dans l'azote, les états excités particulièrement les métastables d'azote sont des espèces incontournables dans la conversion de l'acétaldéhyde. Elles ont une énergie suffisante pour dissocier les molécules du mélange gazeux et former des radicaux réactifs qui participent ensuite à cette conversion. L'ajout de l'oxygène change la distribution de l'énergie dans le plasma. Les états métastables dissocient prioritairement le dioxygène et l'oxygène atomique qui en résulte oxyde le COV. Cette oxydation forme parallèlement le radical hydroxyle OH, une espèce très oxydante qui accélère la conversion.

De nombreux produits ont été identifiés lors de la conversion de l'acétaldéhyde. Certains sont spécifiques au type de mélange. Ainsi les nitriles, l'ammoniac et l'acétone sont identifiés dans l'azote tandis que le méthanol, le formaldéhyde, les acides organiques et les nitrates sont spécifiques aux mélanges oxygénés. Les oxydes de carbone, le cyanure d'hydrogène, l'hydrogène et des hydrocarbures légers sont identifiés dans les deux types de mélanges avec des proportions différentes. Les hydrocarbures, le cyanure d'hydrogène et l'hydrogène ont une sélectivité plus élevée dans l'azote que dans les mélanges oxygénés. À l'inverse, le dioxyde de carbone a une sélectivité

plus importante dans les mélanges oxygénés. Le monoxyde de carbone est en grande proportion dans les deux cas.

Pour obtenir un meilleur accord à haute énergie, entre le modèle et l'expérience, l'évolution de la température du gaz doit être intégrée dans le modèle. En effet, entre la zone de décharge et le point de mesure, la température peut varier de manière significative. Une mesure précise de celle-ci nous aidera à comprendre les processus éventuels qui se déroulent dans cet intervalle. De plus, la modélisation du circuit de la décharge pourrait permettre d'intégrer dans le modèle les variations de la température provoquées par l'accumulation des impulsions.

Le procédé permet d'éliminer efficacement l'acétaldéhyde dans des flux modérés de 1 à 2 L.mn⁻¹. Cette conversion crée cependant des produits dont la toxicité peut poser plus de problèmes environnementaux et sanitaires que l'acétaldéhyde. Pour palier ces insuffisances, nous avons utilisé un catalyseur à base de MnO₂ pour décomposer la grande quantité d'ozone formé afin d'obtenir de l'oxygène atomique qui va oxyder l'acétaldéhyde résiduel ses produits. Les résultats de cette étude sont présentés dans le prochain chapitre.

COUPLAGE PLASMAS FROIDS ET CATALYSE

Sommaire

V.1	LA FORMATION DE L'OZONE DANS LA DBD	135
V.1.1	Effet de l'énergie injectée dans le plasma	135
V.1.2	Effet thermique sur la concentration de l'ozone	136
V.1.3	Le pourcentage d'oxygène	137
V.1.4	La décomposition de l'ozone sur catalyseur	138
V.2	ADSORPTION DE L'ACÉTALDÉHYDE SUR LE CATALYSEUR	140
V.2.1	Mélange sans oxygène	141
V.2.2	Effet de l'oxygène dans le mélange	142
V.2.3	Effet de la température	143
V.2.4	Adsorption comparée sur le DOM et le DOD	144
V.3	ÉTUDE DE LA SYNERGIE PLASMA-CATALYSE	145
V.3.1	Conversion de l'acétaldéhyde après saturation du catalyseur	145
V.3.2	Les principaux produits	147
V.3.2.1	Le dioxyde de carbone	147
V.3.2.2	Le monoxyde de carbone	148
V.3.2.3	Le formaldéhyde et le méthanol	149
V.3.2.4	L'hydrogène	150
V.3.3	Conversion de l'acétaldéhyde sans adsorption préalable	151
V.3.3.1	Effet de l'oxygène	151
V.3.3.2	Effet de la température	152
V.3.3.3	Le coût énergétique	152
V.3.4	Effet sur les produits	153
V.4	CONCLUSION	156

Nous avons montré dans le chapitre précédant que le plasma peut éliminer efficacement l'acétaldéhyde. Cette conversion est plus efficace dans les mélanges oxygénés que dans l'azote et dans les deux cas, elle est totale lorsque l'énergie est suffisamment élevée. Nous avons également noté que l'efficacité augmente avec la température.

Nous avons néanmoins identifié plusieurs sous-produits de nature diverse qui peuvent être dangereux. Par exemple, en présence de l'oxygène, nous avons identifié le formaldéhyde, le méthanol, les nitrates (PAN et nitrate de méthyle) et le monoxyde de carbone, des sous-produits polluants et certains le sont plus que l'acétaldéhyde. En injectant une énergie assez importante, les sous-produits pourraient être à leur tour totalement éliminés. Cependant, l'objectif de la dépollution par plasma est de dégrader les polluants en utilisant le moins d'énergie possible. Par conséquent, la plupart des solutions proposées pour résoudre le problème que pose ces sous-produits sont axées sur l'association de la catalyse au plasma parce que leur action synergique peut aider à améliorer le rendement énergétique du procédé.

Nous avons par ailleurs mesuré une quantité assez importante d'ozone formé dans le plasma. Dans l'atmosphère, l'ozone est un polluant mais il est aussi utilisé dans certains procédés de dépollution où il sert d'oxydant aux composés organiques des effluents gazeux et liquides notamment.

La réactivité de l'ozone avec la plupart des COV, comparée à celle de l'oxygène atomique, est faible. Par exemple, le coefficient de la réaction de l'acétaldéhyde avec l'ozone est 7 ordres de grandeur plus faible que celui de la réaction de l'acétaldéhyde avec l'oxygène atomique (voir réactions (93) et (97) de l'annexe E). L'oxygène atomique peut être produit à partir de la décomposition catalytique de l'ozone pour oxyder et ainsi éliminer l'acétaldéhyde résiduel et ses sous-produits.

Notre objectif dans ce chapitre, est d'étudier l'effet synergique du plasma et du catalyseur sur la conversion de l'acétaldéhyde. Nous avons associé au plasma DBD, un catalyseur à base de dioxyde de manganèse placé en aval de la zone de plasma. Le choix de cet oxyde tient au fait qu'il est l'un des meilleurs catalyseurs qui permette de décomposer l'ozone [227] à des températures proches de l'ambiante. Le catalyseur placé en aval de la zone de plasma nous permet de mieux étudier son activité. De plus, peu d'études ont adopté cette démarche, le couplage le plus souvent rencontré étant le lit fixe (catalyseur dans la zone de plasma) [12, 120, 245].

Deux types de catalyseurs ont été choisis comme indiqué dans le chapitre II page 51 ; il s'agit du MnO_2 massique (ou DOM pour DiOxyde de manganèse Massique) et du MnO_2 déposé sur des billes d'alumine et dopé (à 1%) au palladium (ou DOD pour DiOxyde de manganèse Dopé) avec des Vitesses Volumiques Horaires (ou VVH qui correspond à l'inverse du temps de séjour) de 108620 h^{-1} et 57530 h^{-1} respectivement. Nous avons retenu deux protocoles pour cette étude. Le premier consiste à étudier l'effet du catalyseur seul en faisant passer un flux chargé sur celui-ci jusqu'à saturation. La décharge est produite ensuite en gardant le flux chargé qui a servi à saturer le catalyseur. Dans le second protocole, le gaz traité par le plasma passe sur un catalyseur préalablement régénéré donc non saturé. Le nettoyage et la régénération du catalyseur consiste à produire une décharge dans un flux oxygéné non chargé en injectant une énergie assez importante (fréquence supérieure à 75 Hz) et/ou en élevant la température à 300°C . Nous considérons le catalyseur propre lorsque nous ne détectons plus de dioxyde de carbone à la sortie du réacteur.

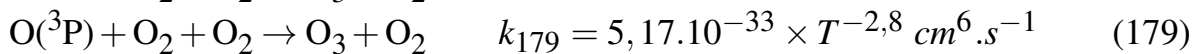
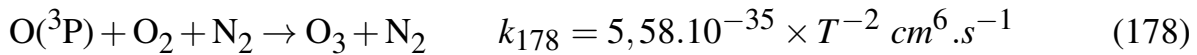
Nous débuterons ce chapitre par une étude de la formation de l'ozone dans le plasma puis nous

étudierons l'effet des catalyseurs sur l'ozone et l'acétaldéhyde. Nous terminerons par l'étude de l'effet synergique plasma-catalyseur sur la conversion de l'acétaldéhyde où nous comparerons les catalyseurs utilisés en terme d'efficacité de conversion de l'acétaldéhyde et de ses sous-produits.

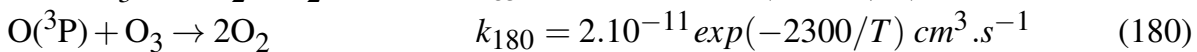
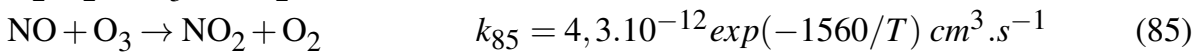
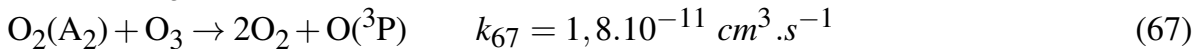
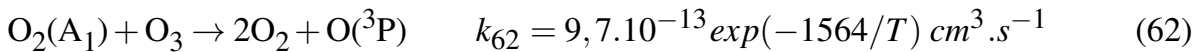
V.1 LA FORMATION DE L'OZONE DANS LA DBD

V.1.1 Effet de l'énergie injectée dans le plasma

En général, une décharge électrique dans l'air et les mélanges contenant de l'oxygène produit de l'ozone dont la concentration dépend forcément du pourcentage d'oxygène dans le mélange. La DBD, conçue à l'origine pour la génération de l'ozone, est un cas particulier de décharge à pression atmosphérique qui permet grâce à l'injection d'une énergie modérée dans le plasma, de produire pour dans un mélange N_2/O_2 des espèces chimiquement réactives telles que les états excités (O_2^*) et des atomes N et O. L'ozone est formé par addition de l'oxygène atomique sur l'oxygène moléculaire en présence de N_2 ou O_2 [257, 258, 259].



Ce sont les deux voies majoritaires de formation de l'ozone mais elles sont suivies de réactions de décomposition dont les principales sont :



(pour les numéros et les constantes de réactions, se référer à l'Annexe E)

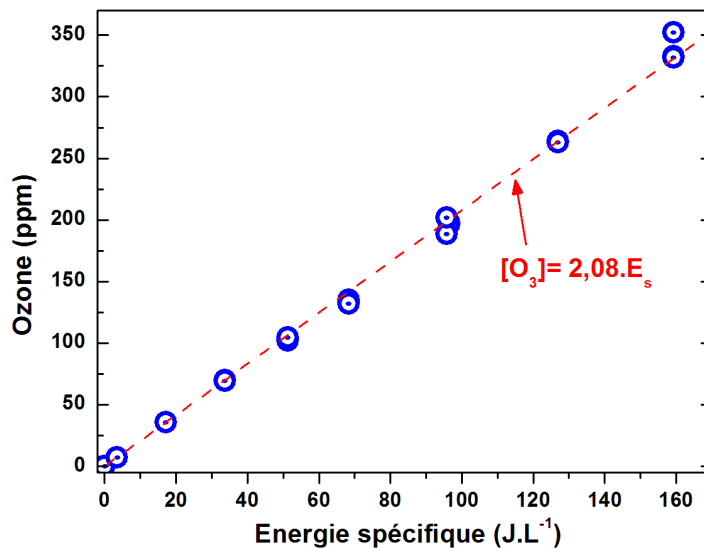


Figure V.1: Concentration de l'ozone produit dans un mélange N_2/O_2 (1% O_2) à 20°C.

La concentration mesurée est celle obtenue lorsque l'équilibre entre ces réactions est atteint. Ces réactions mettent en évidence l'importance de l'oxygène atomique qui peut être produit par collision électronique dissociative ou par quenching des états excités de l'azote par l'oxygène moléculaire. La concentration de cette espèce est donc fortement dépendante de l'énergie déposée dans le plasma. La figure V.1 montre que la concentration de l'ozone est linéairement croissante en fonction de l'énergie (pour $E_s \leq 160 \text{ J.L}^{-1}$). Pour des énergies élevées, on assiste à une décomposition thermique de l'ozone attribuable aux effets thermiques de la décharge. En effet, l'augmentation de la température déplace l'équilibre des réactions ci-dessus, en favorisant les réactions de décomposition puisque k_{178} et k_{179} diminuent alors que k_{62} , k_{85} et k_{180} augmentent.

V.1.2 Effet thermique sur la concentration de l'ozone

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre IV, les effets thermiques étudiés sont de deux ordres : l'effet d'échauffement dû à la décharge et l'effet du préchauffage du gaz par le four.

Aux fréquences élevées (grandes énergies), l'accumulation des impulsions au cours du temps, chauffe le gaz ce qui conduit à la décomposition thermique de l'ozone dans le plasma. la figure V.2 présente l'évolution de la concentration de l'ozone mesurée pendant une décharge dans un mélange N_2/O_2 avec 2% O_2 . Nous remarquons que pour des énergies inférieures à 220 J.L^{-1} , la concentration reste constante. À partir de 292 J.L^{-1} , la concentration augmente très rapidement pendant les premières secondes de la décharge puis baisse progressivement au cours du temps suite à la décomposition thermique de l'ozone pour se stabiliser après la thermalisation. Plus l'énergie injectée est élevée, plus la décomposition est importante ; elle peut même être totale pour des énergies supérieures à 900 J.L^{-1} (pour un temps supérieur à 12 mn). Le préchauffage a le même effet sur l'ozone

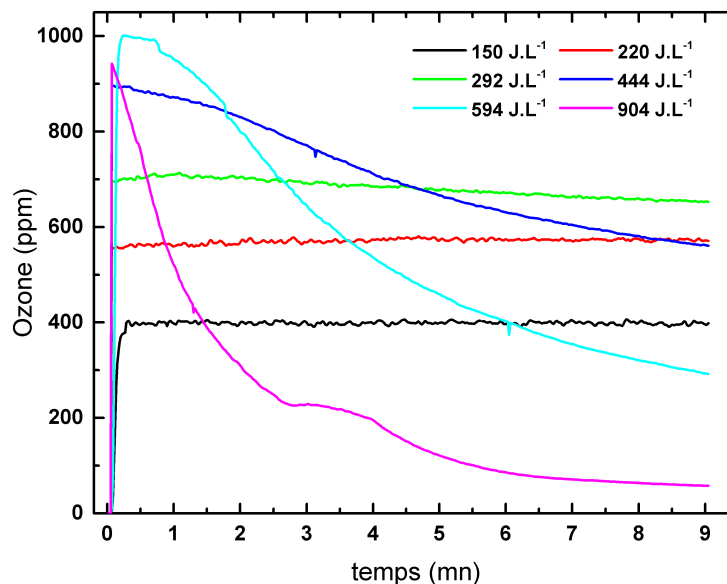


Figure V.2: Évolution temporelle de la concentration de l'ozone produit dans un mélange N_2/O_2 (2% O_2) à 20°C pour différentes valeurs de l'énergie .

que le chauffage provoqué par l'accumulation des impulsions. Comme le montre la figure V.3, plus

la température est grande, plus la concentration est faible. Les concentrations présentées sur la figure sont mesurées après la thermalisation. Elles sont linéairement décroissantes en fonction de la température. À 300°C, le peu d'ozone formé se décompose totalement quelle que soit l'énergie injectée.

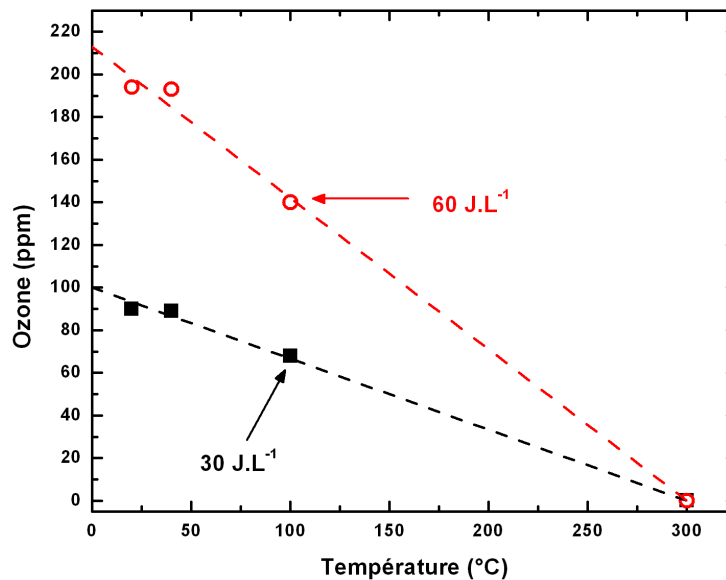


Figure V.3: Evolution de la concentration d'ozone en fonction de la température pour un mélange N_2/O_2 à 2% O_2 .

V.1.3 Le pourcentage d'oxygène

La concentration de l'ozone formé dépend fortement du pourcentage d'oxygène. Elle augmente avec celui-ci comme le montre la figure V.4 présentant les concentrations d'ozone pour 1%, 2% et 3% O_2 mesurées à 20°C. Les réactions (178) et (179) indiquent que l'augmentation du pourcentage d'oxygène accélère la formation de l'ozone même si les coefficients de réactions restent constants (ils ne dépendent que de la température).

En présence de l'acétaldéhyde, la concentration de l'ozone baisse. La figure V.5(a) montre une brutale chute puis, à partir de 500 ppm d'acétaldéhyde la concentration est quasi constante. Cette baisse pourrait s'expliquer essentiellement par la consommation de l'oxygène atomique dans les nombreuses réactions d'oxydation. Les réactions de l'ozone avec l'acétaldéhyde et ses sous-produits, même si leur participation est faible (coefficients de réaction faibles), peuvent aussi contribuer à la baisse de la concentration de l'ozone. Par ailleurs, pour une concentration d'acétaldéhyde de 500 ppm, la concentration d'ozone croît linéairement en fonction du pourcentage d'oxygène (figure V.5(b)). Comme observé précédemment, l'ajout de l'oxygène dans le mélange promeut la formation de l'ozone.

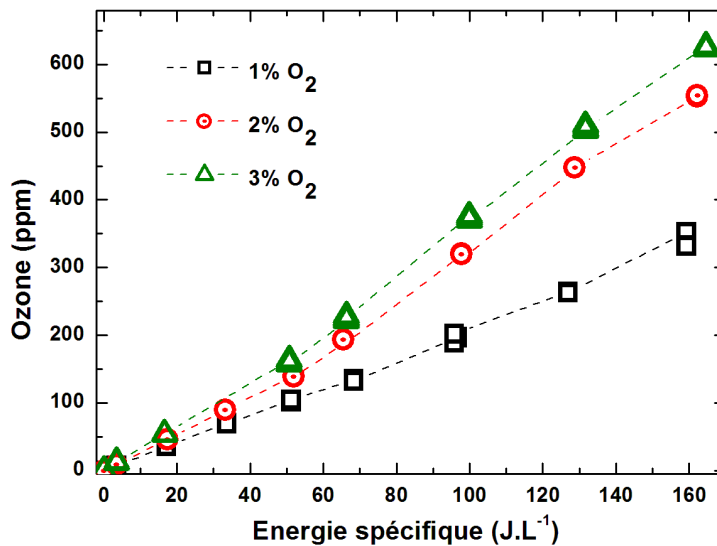
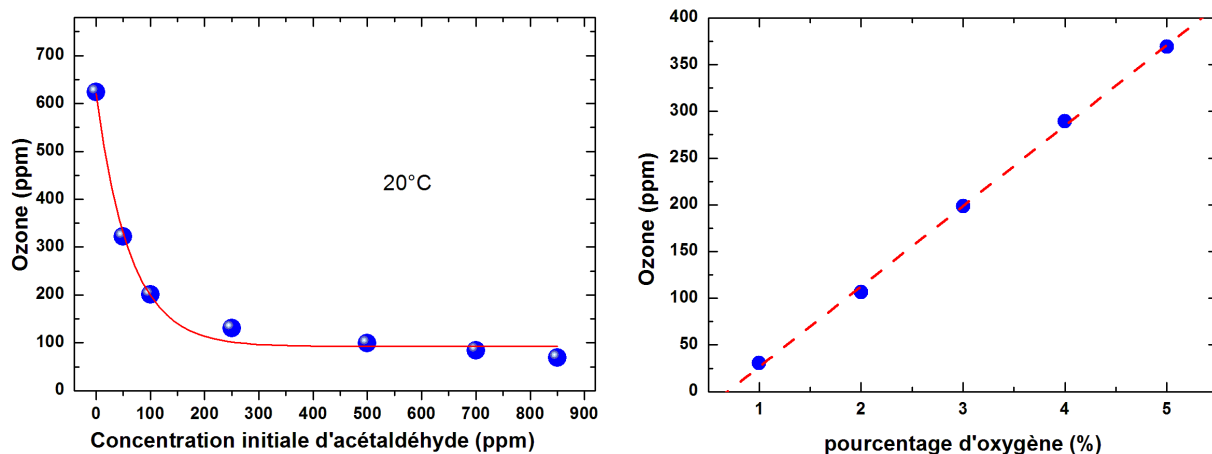


Figure V.4: Concentration d'ozone pour différents pourcentages d'oxygène à 20°C.



(a) Concentration de l'ozone en fonction de celle de l'acétaldéhyde pour un mélange à 2% d'oxygène

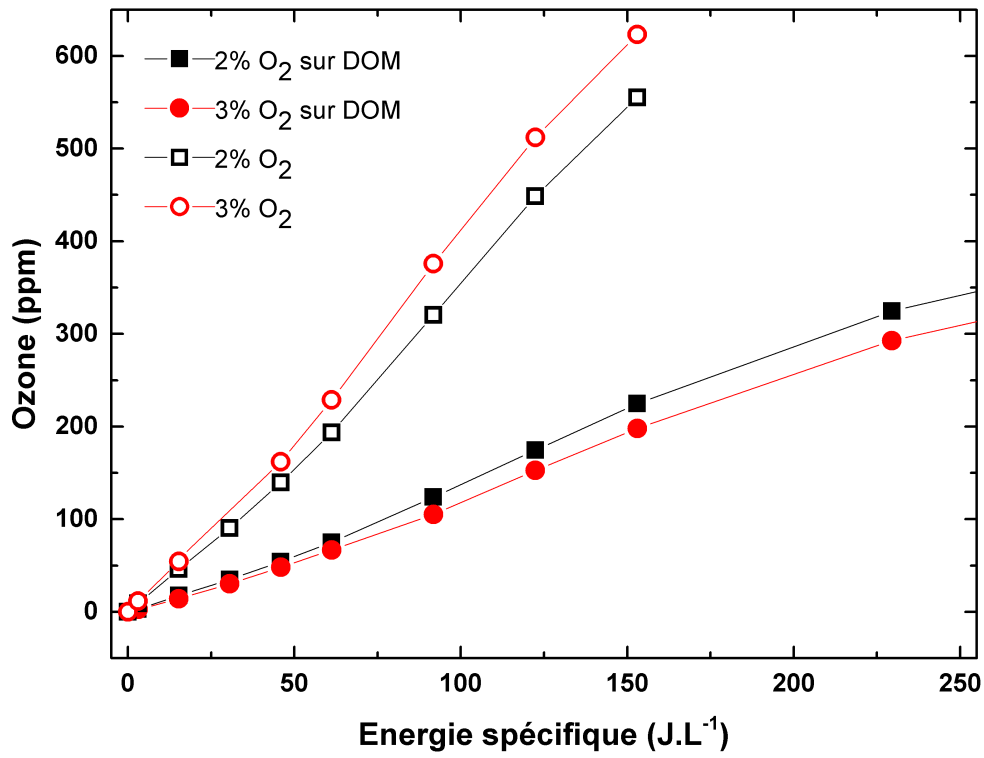
(b) Effet du pourcentage d'oxygène sur la concentration de l'ozone pour une concentration d'acétaldéhyde de 500 ppm

Figure V.5: La concentration de l'ozone en présence de l'acétaldéhyde à 20°C pour une énergie de 250 J.L⁻¹.

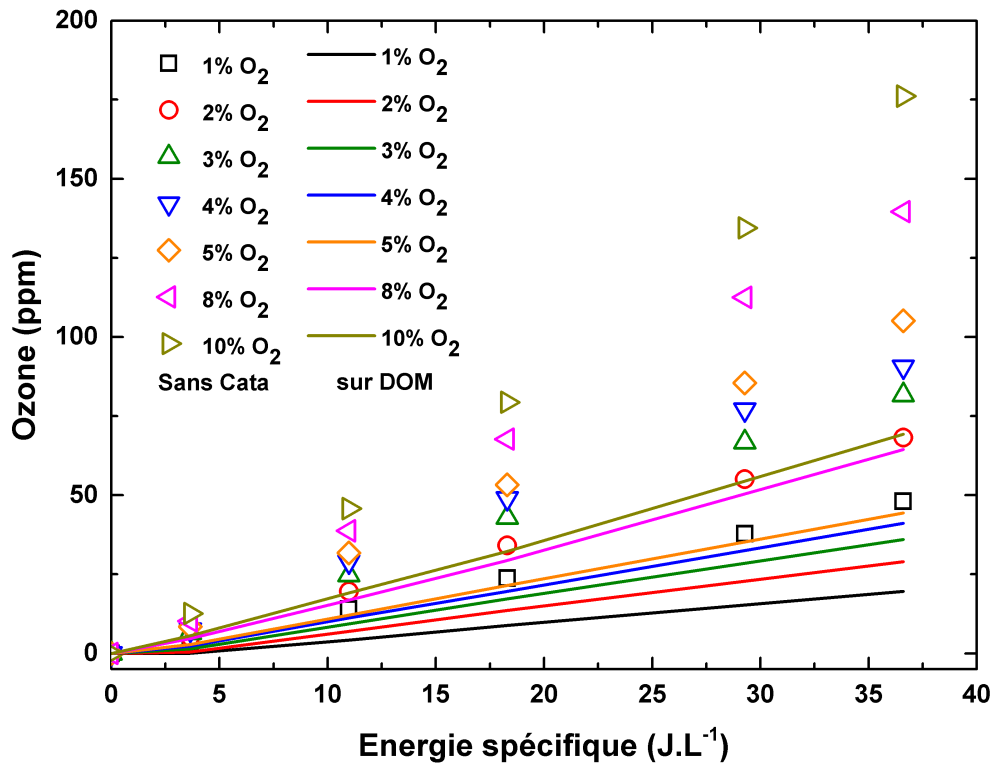
V.1.4 La décomposition de l'ozone sur catalyseur

Nous présentons sur la figure V.6 les concentrations de l'ozone après son passage sur le Dioxyde de Manganèse Massique (DOM) pour des mélanges de 2 et 3% O₂. Sur ce catalyseur, plus de la moitié (60%) de l'ozone formé dans le mélange à 2% d'oxygène, est décomposée à 40°C et à 100°C. Dans le mélange à 3%, 70% de l'ozone est décomposé à 40°C contre 56% à 100°C. Le mécanisme de décomposition de l'ozone est proposé par B. Dhandapani et S. T. Oyama [227]. Selon ce mécanisme, la décomposition se déroule en deux étapes :

— une adsorption de l'ozone à la surface du catalyseur sur le site actif (S*) qui va libérer une



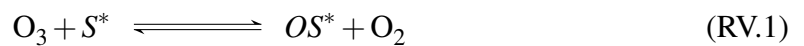
(a) Décomposition de l'ozone à 40°C



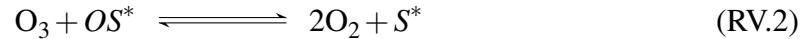
(b) Décomposition de l'ozone à 100°C

Figure V.6: Décomposition de l'ozone sur le DiOxyde de manganèse Massique (DOM) pour des mélanges à 2% et 3% d'oxygène.

molécule d'oxygène en laissant un atome d'oxygène adsorbé sur le site actif



- l'atome d'oxygène adsorbé réagit ensuite avec une autre molécule d'ozone pour former deux molécules d'oxygène

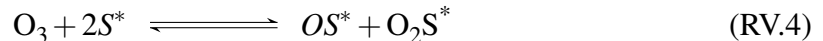


Lorsque la température s'élève, les atomes d'oxygène deviennent plus mobiles ce qui favorise leur recombinaison ; la seconde étape du mécanisme est alors :



Un mécanisme de décomposition de l'ozone également été proposé pour MnO_2 déposé sur l'alumine. Il comprend trois étapes que sont :

- l'adsorption de l'ozone qui se décompose en atome et molécule d'oxygène adsorbés ce qui nécessite deux sites actifs



- la molécule d'oxygène est ensuite dissociée



- la dernière étape est la recombinaison des atomes pour former la molécule d'oxygène (réaction [RV.3](#)) qui permet ainsi une auto-régénération du catalyseur.

Ce mécanisme suggère la production de deux atomes d'oxygène supplémentaires et montre que MnO_2 déposé sur de l'alumine pourrait être meilleur que le catalyseur massique concernant la décomposition de l'ozone et l'oxydation d'éventuels COV dans le mélange. La figure [V.7](#) montre effectivement que la décomposition de l'ozone est plus efficace à 100°C sur le DOD que sur le DOM. Par contre à 20°C , on observe une situation inverse qui pourrait s'expliquer par le fait qu'à basse température les molécules d'oxygène adsorbées ne sont pas assez mobiles pour promouvoir la réaction [RV.5](#) et permettre la libération des sites actifs occupés. Cette réaction accélère la décomposition de l'ozone.

V.2 ADSORPTION DE L'ACÉTALDÉHYDE SUR LE CATALYSEUR

Cette partie est d'abord destinée à l'étude de l'effet du catalyseur seul sur le flux chargé d'acétaldéhyde ; nous étudions le temps de saturation de celui-ci à différentes températures et différents mélanges. Le débit du mélange et sa concentration sont fixés respectivement à 1 L.mn^{-1} et 500 ppm.

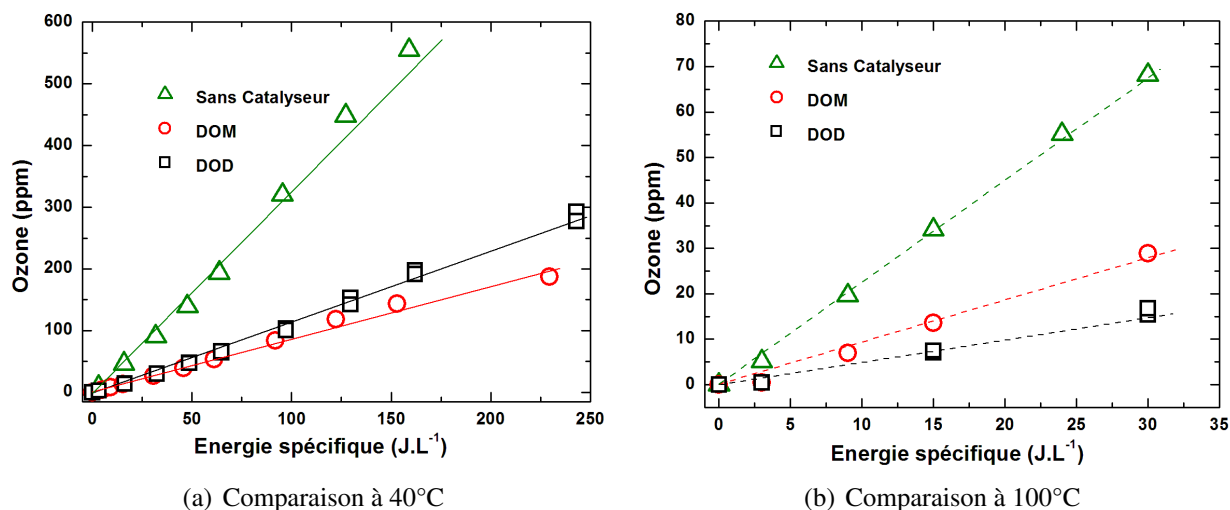


Figure V.7: Un exemple de comparaison des effets des deux catalyseurs sur la décomposition de l'ozone formé dans un mélange à 2% d'oxygène.

V.2.1 Mélange sans oxygène

La figure V.8 montre les mesures de la concentration de l'acétaldéhyde non adsorbé en fonction du temps. Pendant cette phase d'adsorption, nous avons mesuré du dioxyde de carbone (10 ppm maximum) et détecté la présence d'eau. L'acétaldéhyde physisorbé réagit à la surface du catalyseur pour former du dioxyde de carbone et de l'eau. Cette réaction est la cause principale du retard de la saturation. Elle est plus importante pendant les premières minutes de l'adsorption du fait que les sites actifs sont encore libres. Au fil de l'adsorption, ces sites sont progressivement occupés et la réaction perd de l'importance. Cette réaction d'oxydation, utilise de l'oxygène disponible la surface

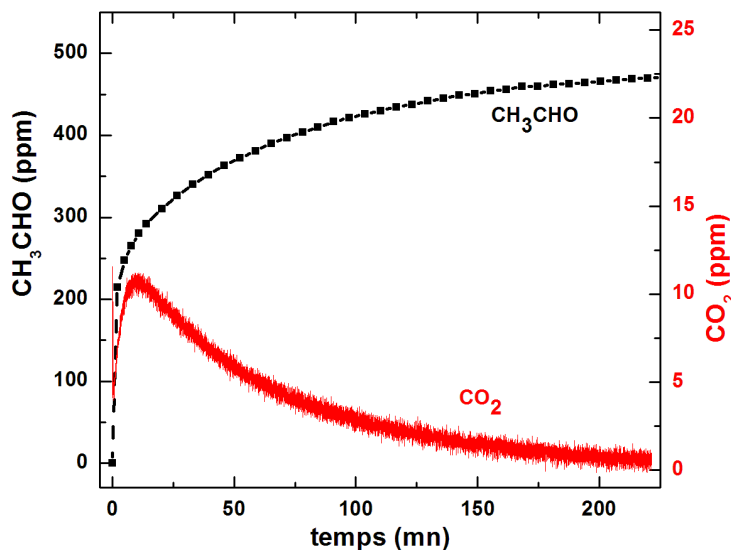
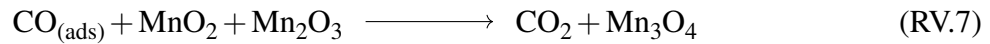
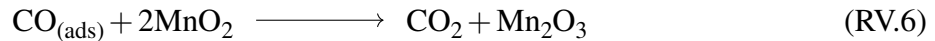


Figure V.8: Adsorption de l'acétaldéhyde à 100°C sur le DOM pour un mélange exempt d'oxygène.

du catalyseur puisque le mélange n'en contient pas. MnO₂ est un catalyseur capable de céder des atomes d'oxygène. Pour ce faire, le manganèse change d'état d'oxydation en passant de l'état + 4 à + 3, ce qui implique la formation de Mn₂O₃. De plus, le schéma proposé par S. Liang et al. [260]

pour l'oxydation du monoxyde de carbone adsorbé sur du MnO_2 en dioxyde de carbone, suggère aussi la formation de Mn_3O_4 par la réduction de Mn_2O_3 :



Ce mécanisme pourrait expliquer la formation du dioxyde de carbone car la chimisorption de l'acétaldéhyde sur le MnO_2 peut produire du monoxyde de carbone :

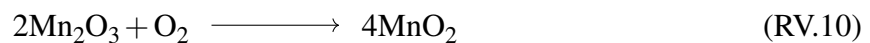
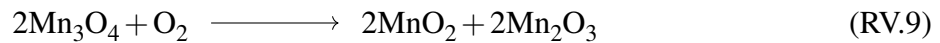


Cette décomposition catalytique de l'acétaldéhyde a été proposée par Z. Jia et *al.* [261] sur un catalyseur à base d'argent ($\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ en lit fluidifié). Le CO s'oxyde selon le mécanisme ci-dessus ; quant à CH_3 et H, deux scénarios sont envisageables séparément ou ensemble :

- le méthyle et l'hydrogène adsorbés s'oxydent en CO_2 et en H_2O
- le méthyle et l'hydrogène réagissent ensemble pour former du méthane

De l'absence de méthane et de la présence d'eau, nous pouvons conclure que le premier scénario est le plus important.

La réduction de MnO_2 en Mn_2O_3 puis en Mn_3O_4 à la surface du catalyseur pourrait être un facteur limitant de la conversion de l'acétaldéhyde, ce qui se traduit par la baisse de la concentration du dioxyde de carbone. De plus, si l'eau formée reste adsorbée, elle empêcherait de futures adsorptions comme l'ont montré H. Huang et *al.* [262] pour la décomposition du toluène sur Mn_2O_3 . Le catalyseur nécessite alors une régénération pour être à nouveau actif. Cette régénération est assez aisée puisqu'elle se fait lorsque le flux gazeux contient de l'oxygène (flux d'air par exemple). En effet, selon S. Liang et *al.* [260] le catalyseur s'auto-régénère par oxydation de Mn_3O_4 en Mn_2O_3 puis de Mn_2O_3 en MnO_2 grâce à l'oxygène moléculaire de l'air notamment suivant les réactions ci-dessous :



V.2.2 Effet de l'oxygène dans le mélange

La figure V.9 montre que le catalyseur sature plus rapidement lorsqu'il est traversé par un mélange oxygéné que par un mélange exempt d'oxygène. Le mélange contenant 10% d'oxygène sature le catalyseur plus lentement que ceux contenant 2 et 5% d'oxygène. Par ailleurs, nous observons que la concentration maximale de dioxyde de carbone mesurée augmente avec le pourcentage d'oxygène.

La présence de l'oxygène dans le mélange permet au catalyseur de se régénérer partiellement selon les réactions RV.9 et RV.10 et donc d'oxyder plus rapidement une quantité importante d'acétaldéhyde. Il se forme alors plus de CO_2 mais aussi de l'eau dont l'effet sur l'oxydation est négatif.

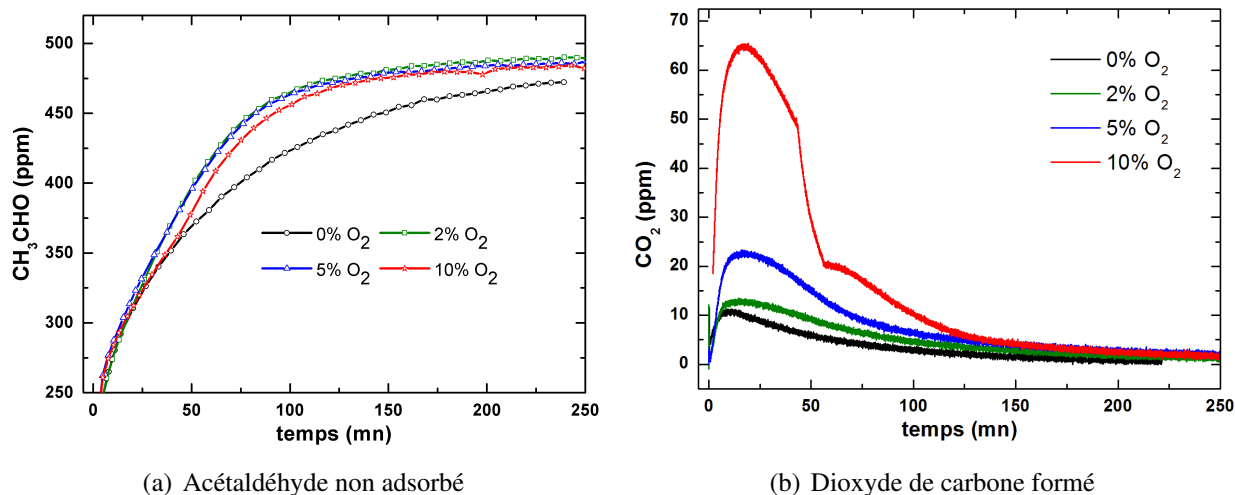


Figure V.9: Effet de l'oxygène sur les concentrations de l'acétaldéhyde non-adsorbé sur DOM et du dioxyde de carbone formé à 100°C.

V.2.3 Effet de la température

La figure V.10 montre un exemple de comparaison de l'adsorption de l'acétaldéhyde sur le DOM. On remarque que la saturation est atteinte plus rapidement à 40°C qu'à 100°C et la concentration maximale de CO_2 est plus faible (6 ppm) à 40°C qu'à 100°C (13 ppm).

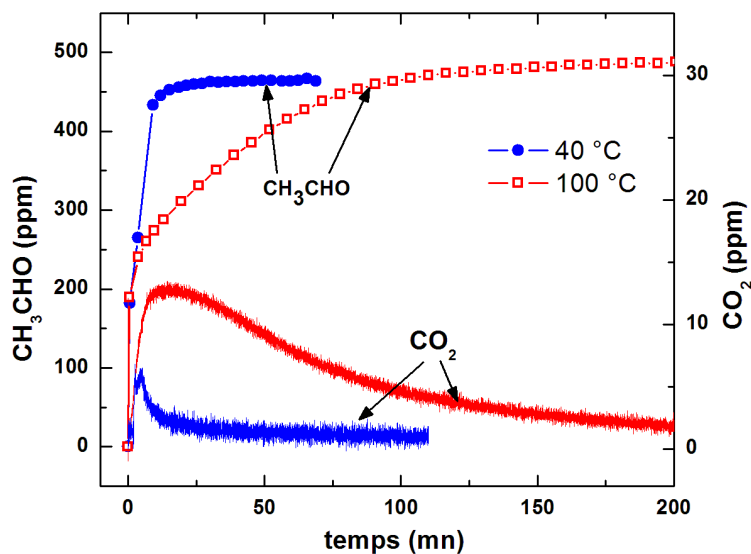


Figure V.10: Influence de la température sur l'adsorption de l'acétaldéhyde sur le DOM pour un mélange à 2% d'oxygène.

La température influence la mobilité des espèces adsorbées à la surface du catalyseur et par conséquent, modifie leur réactivité. Lorsque cette mobilité est réduite, le catalyseur sature plus rapidement et l'oxydation qui produit le CO_2 reste limitée.

V.2.4 Adsorption comparée sur le DOM et le DOD

Le tendances observées dans le cas du DOM sont valables pour le DOD. La figure V.11 montre une comparaison des deux catalyseurs pour 2% et 3% à 40°C et 2% à 100°C. Nous observons que le DOD sature moins rapidement et sa concentration de saturation est moins élevée que celle du DOM. La comparaison des concentrations du dioxyde de carbone formé sur le DOM et le DOD lors de l'adsorption de 500 ppm d'acétaldéhyde dans un mélange à 2% O₂ montre que le CO₂ se forme rapidement et en quantité importante dès les premières minutes de l'adsorption sur le DOD. En effet, la concentration maximale sur le DOD à 40°C est de 115 ppm alors que sur le DOM, elle n'est que de 6,4 ppm et à 100°C, elle est de 145 ppm sur le DOD et 13,6 sur le DOM.

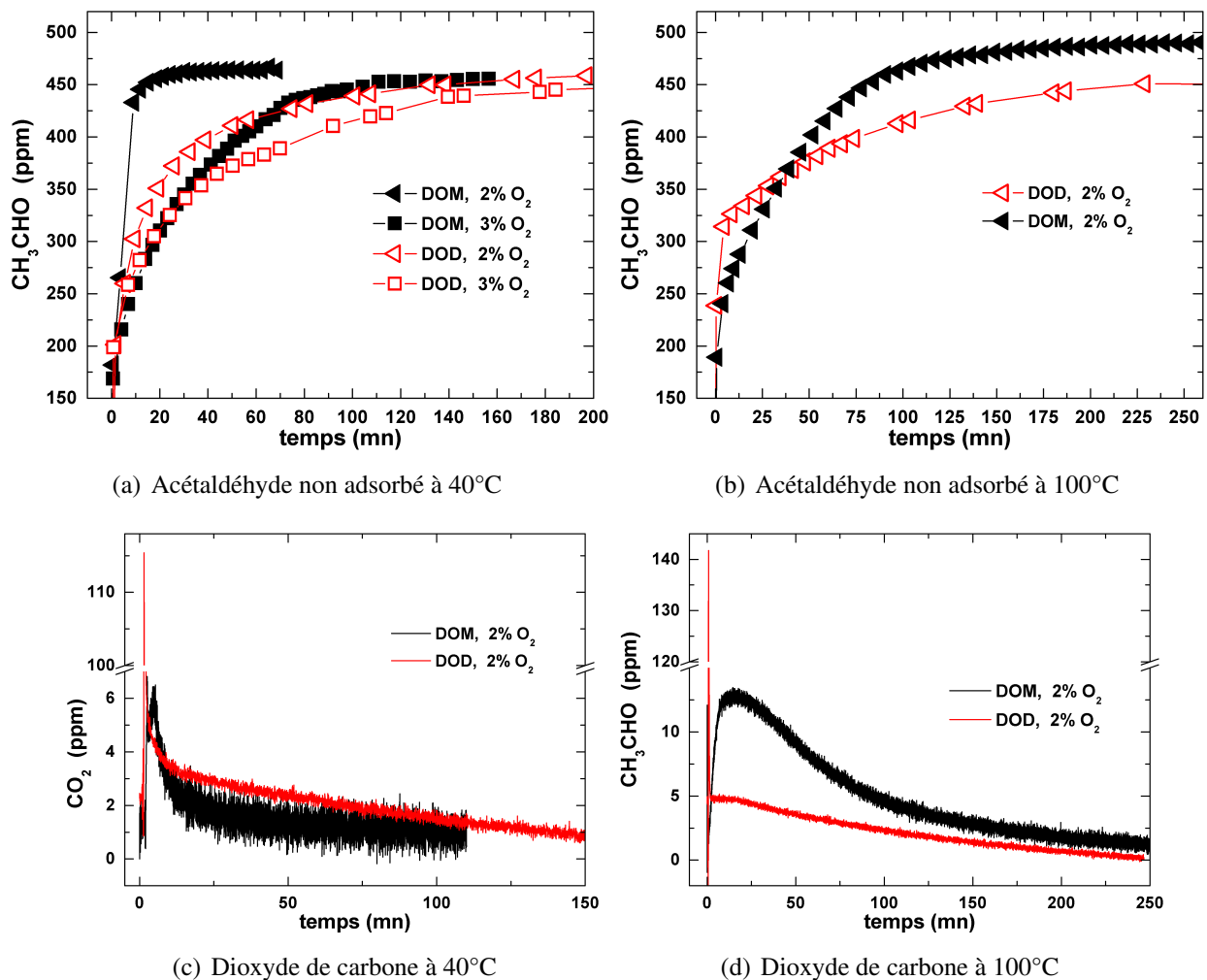


Figure V.11: Comparaison des deux catalyseurs pour une adsorption de 500 ppm d'acétaldéhyde à 40°C et 100°C.

Sur la surface des billes de DOD, il y a plus de sites actifs que celle du DOM. La chimisorption qui permet d'oxyder l'acétaldéhyde et de produire du dioxyde de carbone est donc rendue plus aisée sur le DOD. Les grands pics de CO₂ en début d'adsorption indiquent une occupation assez rapide des sites actifs du catalyseur éventuellement suivie d'une régénération plus ou moins importante selon le catalyseur. La compétition entre les deux adsorptions (celle de l'eau formée et celle de l'acétaldéhyde) a conduit à un équilibre au point où des sites actifs sont toujours disponibles pour

la chimisorption sur le DOD. Le dopant (1% Palladium) pourrait jouer l'important rôle de faciliter la régénération du catalyseur [263, 264]. Son rôle ne pourra être clarifié qu'après une comparaison de l'effet des billes dopées avec celui des billes non dopées

V.3 ÉTUDE DE LA SYNERGIE PLASMA-CATALYSE

La conversion de l'acétaldéhyde est étudiée dans cette partie en couplant un catalyseur au plasma DBD. Cette étude a été faite sous deux approches : la synergie plasma-catalyseur lorsque le catalyseur est saturé et l'action simultanée avant la saturation. Nous avons tout d'abord suivi la première approche qui consiste à solliciter l'action du plasma après saturation des catalyseurs DOM (VVH=108620 h^{-1}) et DOD (VVH = 57530 h^{-1}). Dans la seconde partie de cette étude, nous avons augmenté le temps de résidence dans le catalyseur (DOD2) pour obtenir une VVH de 14380 h^{-1} en doublant le volume de ce dernier et en diminuant le flux de moitié.

V.3.1 Conversion de l'acétaldéhyde après saturation du catalyseur

L'acétaldéhyde est d'abord adsorbé sur le catalyseur jusqu'à saturation puis le traitement par plasma a lieu dans un flux continu (chargé de 500 ppm de CH_3CHO) de 1 L.mn $^{-1}$. La figure V.12 compare les évolutions de la concentration de l'acétaldéhyde résiduel en fonction de l'énergie spécifique pour un mélange à 2% d'oxygène par exemple (voir figure V.12(a)). À haute énergie, les mesures sont plus ou moins distinctes. Par contre à basse énergie, les mesures sont très proches les unes des autres. la détermination des énergies caractéristiques pour le traitement plasma-DOM révèle des hausses de β (par rapport au traitement sans catalyseur) faibles de l'ordre de 20 J.L $^{-1}$ pour 2% et 3% O_2 . Ces hausses pourraient s'expliquer par une désorption de l'acétaldéhyde suite à la variation de la composition du gaz provoqué par la décharge. Nous considérons que l'augmentation de la température n'est pas assez importante pour permettre cette désorption. Lorsque l'on examine les résultats du traitement plasma-DOD, on s'aperçoit que les hausses sont plus importantes. En effet, elles sont de 60 J.L $^{-1}$ pour 3% O_2 et 95 J.L $^{-1}$ pour 2% O_2 (voir figure V.12(b)). Nous en déduisons donc que la désorption est plus importante sur le DOD que sur le DOM . On note par ailleurs que β est plus grande pour les mélanges à 2% que pour ceux à 3% O_2 ce qui montre le rôle important que joue l'ozone dans le traitement catalytique de l'acétaldéhyde.

La figure V.13 présente une comparaison à 100°C des évolutions de la concentration de l'acétaldéhyde résiduel en fonction de l'énergie spécifique et des coûts énergétiques correspondant pour 2% et 10% d'oxygène dans le mélange. Comme nous l'avons vu à 40°C, les points expérimentaux sont proches à basse énergie ; lorsque l'énergie augmente, nous observons une séparation renforcée par le chauffage provoqué par la décharge. On note que l'énergie caractéristique baisse pour le dispositif sans catalyseur comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent. Elle a par contre le même comportement qu'à 40°C pour les deux catalyseurs et pour le mélange à 2% d'oxygène, les valeurs de β étant dans l'ordre Sca < DOM < DOD. Le mélange à 10% d'oxygène fait exception en ce sens que l'énergie caractéristique ne varie pas (voir figure V.13(b)).

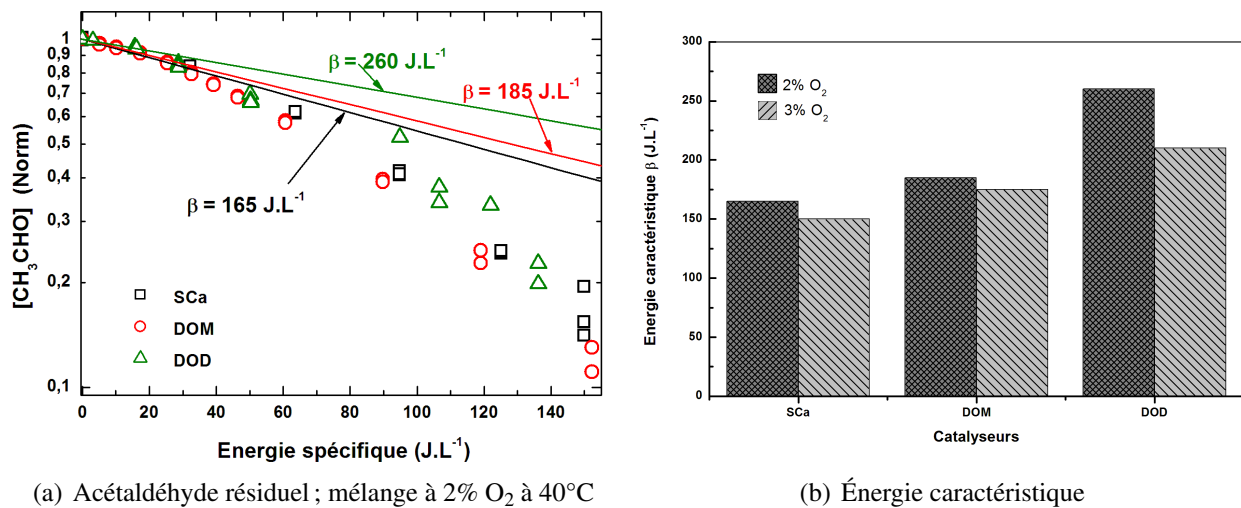


Figure V.12: Conversion de 500 ppm d'acétaldéhyde par plasma couplé aux catalyseurs et le coût énergétique de conversion estimé par la valeur de β pour le traitement des mélanges contenant 2% et 3% d'oxygène à 40°C (SCa = sans catalyseur).

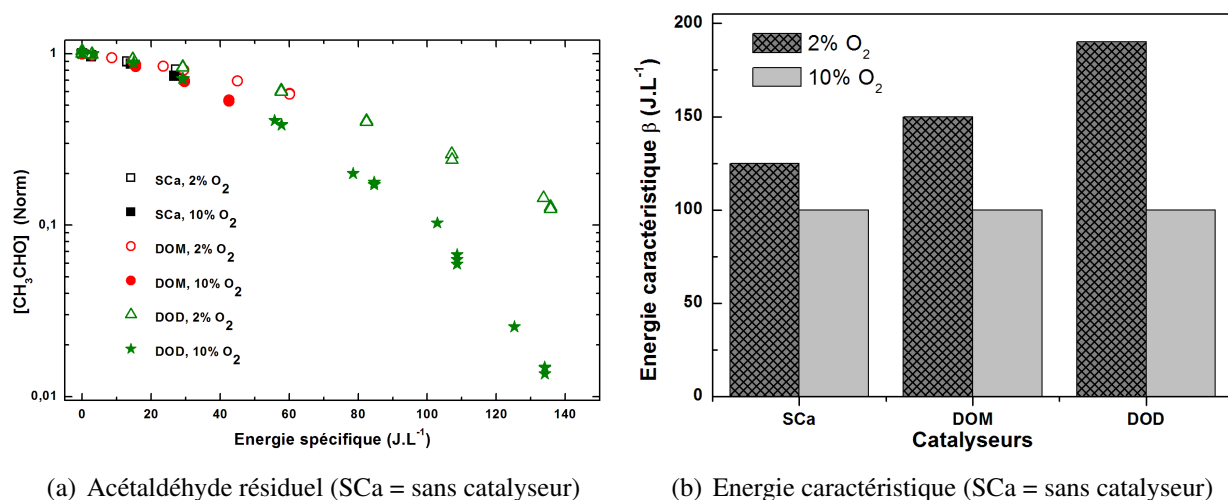


Figure V.13: Conversion de 500 ppm d'acétaldéhyde par plasma couplé aux catalyseurs et le coût énergétique de conversion estimé par la valeur de β pour le traitement des mélanges contenant 2% et 10% d'oxygène à 100°C.

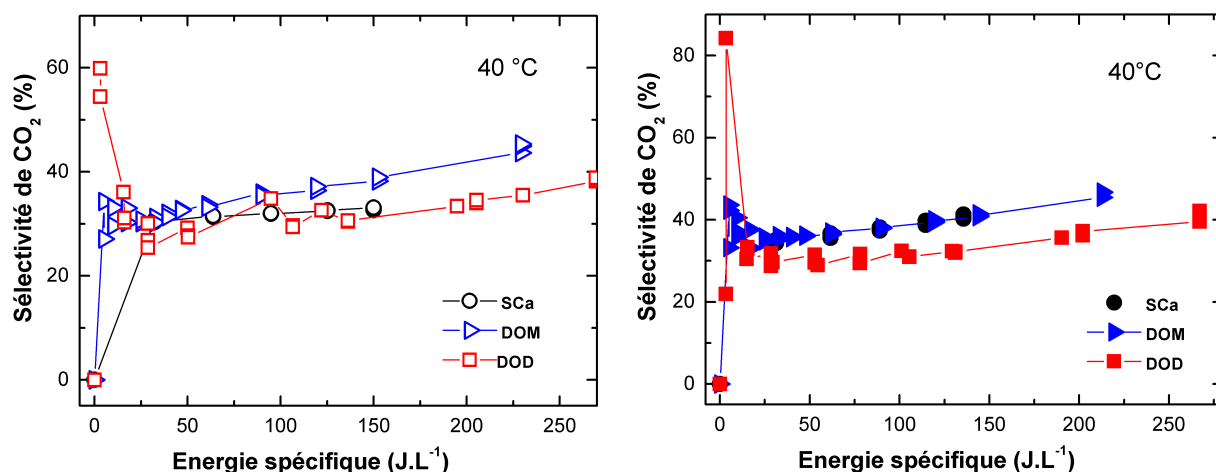
Lorsque l'on sature le catalyseur avant le traitement de l'acétaldéhyde, on assiste à une désorption pendant le traitement. Ainsi, plus l'acétaldéhyde adsorbé est important, plus la hausse de l'énergie caractéristique est grande. Les résultats mettent en évidence l'adsorption plus forte sur le DOD que sur le DOM probablement due à la grande densité de sites actifs et à la présence du dopant à la surface de ce catalyseur. Lorsque l'on élève la température, on favorise non seulement la désorption mais aussi la conversion. Nous avons déjà observé que lorsque le pourcentage d'oxygène augmente dans le mélange, β diminue suite à une oxydation plus efficace.

V.3.2 Les principaux produits

Les sous-produits de la conversion plasma-catalytique de l'acétaldéhyde sont de même nature que ceux formés pendant le traitement sans catalyseur. Nous n'avons donc identifié aucun nouveau sous-produit qui se serait formé sur le catalyseur. Nous présentons ici les résultats sur CO_2 et CO qui sont les sous-produits les plus importants.

V.3.2.1 Le dioxyde de carbone

En l'absence de catalyseur, le dioxyde de carbone est le produit majoritaire. Il résulte de l'oxydation complète de l'acétaldéhyde. Il est donc le sous-produit le plus souhaité. La figure V.14 présente la sélectivité de CO_2 , pour deux mélanges (2% et 3% O_2) à 40°C , qui croît linéairement pour $E_s > 30 \text{ J.L}^{-1}$. Nous observons que pour le DOD, la sélectivité passe par un maximum de 60% (pour 2% O_2) et 84% (pour 3% O_2) autour de 5 J.L^{-1} et pour $E_s > 30 \text{ J.L}^{-1}$, elle est plus faible que celle obtenue sur le DOM.



(a) Sélectivité de CO_2 pour le traitement d'un mélange à 2% O_2 ; Sca = sans catalyseur
 (b) Sélectivité de CO_2 pour le traitement d'un mélange à 3% O_2 ; Sca = sans catalyseur

Figure V.14: Sélectivité du dioxyde de carbone en fonction de l'énergie spécifique et comparaison des deux catalyseurs à 40°C .

À 100°C (figure V.15), le pic de sélectivité s'observe plutôt sur les mesures sur DOM pour le mélange à 2% O_2 . Sur le DOD, la sélectivité reste linéairement croissante avec une plus forte pente pour le mélange à 10% O_2 tandis que pour le DOM, elle tend vers une valeur constante de 34% (mélange à 10% O_2) à 38% (mélange à 2% O_2).

Les pics de sélectivité observés aux faibles énergies sont semblables au pic de CO_2 enregistrés lors de la phase d'adsorption. Si nous considérons la surface du catalyseur totalement couverte avant la mise en marche de la décharge, il est probable que l'ozone mais surtout l'oxygène atomique (généralisé par le plasma) soient directement responsables de cette oxydation. La forte désorption qui s'ensuit permet de libérer des sites actifs où l'ozone est adsorbé et décomposé pour produire de l'oxygène atomique, le principal responsable de future oxydation.

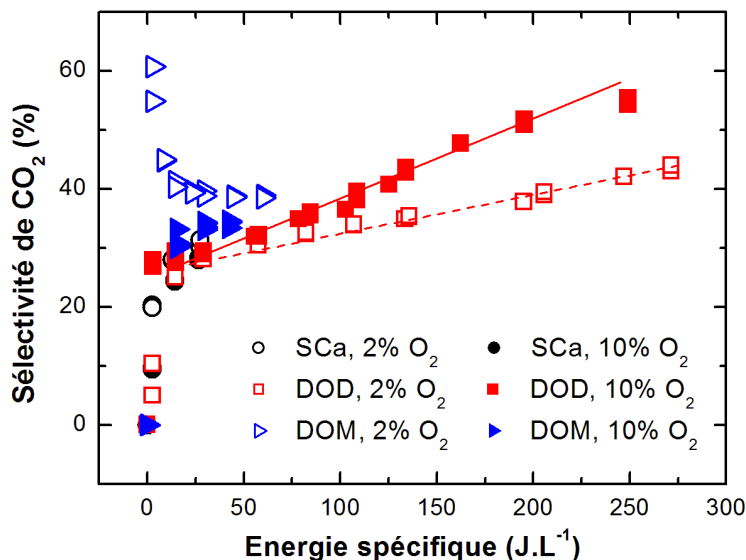
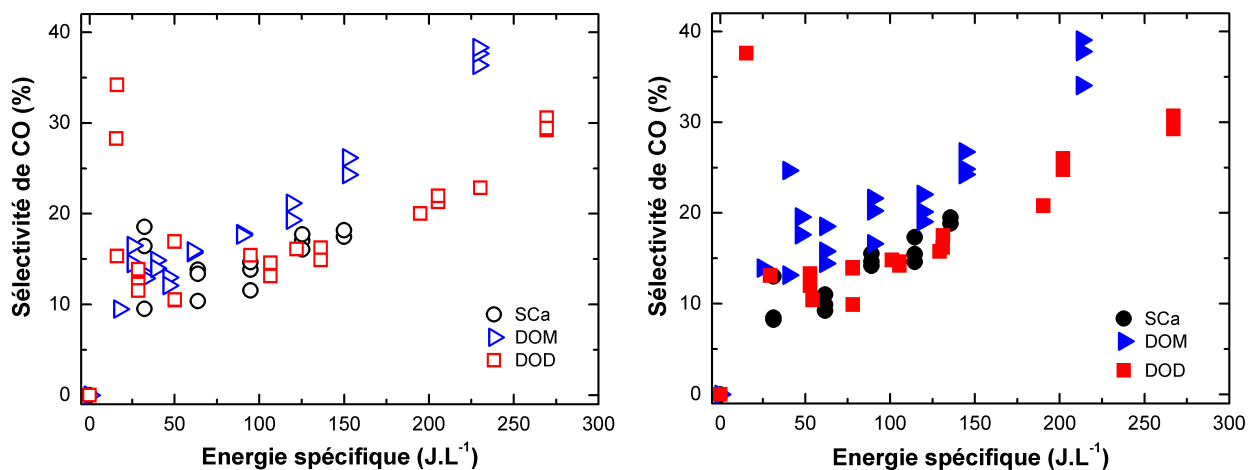


Figure V.15: Évolution de la sélectivité du dioxyde de carbone en fonction de l'énergie spécifique à 100°C.

V.3.2.2 Le monoxyde de carbone

La sélectivité de CO a une évolution semblable à celle de CO₂ mais reste moins importante que celle-ci. La figure V.16 montre qu'à 40°C, elle croît linéairement sur le DOM mais sur le DOD, la croissance linéaire ne s'observe que pour $E_s > 50 \text{ J.L}^{-1}$ après un maximum de 34% (mélange à 2% O₂) et 38% (mélange à 3% O₂) atteint pour une énergie de 15 J.L⁻¹. Si on élève la température à 100°C, la sélectivité obtenue sur le DOD devient plus importante que celle obtenue sur le DOM (voir figure V.17); la pente augmentant avec le pourcentage d'oxygène.



(a) Sélectivité de CO pour le traitement d'un mélange à 2% O₂; SCa = sans catalyseur (b) Sélectivité de CO pour le traitement d'un mélange à 3% O₂; SCa = sans catalyseur

Figure V.16: Sélectivité du monoxyde de carbone en fonction de l'énergie spécifique et comparaison des deux catalyseurs à 40°C.

La similitude d'évolution des sélectivités de ces sous-produits majoritaires lors de la dégradation plasma-catalytique de l'acétaldéhyde suggère une forte interdépendance de CO et CO₂. L'oxydation de CO, produit par le plasma ou sur le catalyseur, en CO₂ est la réaction qui pourrait avoir

lieu à la surface du catalyseur. Remarquons qu'à 40°C, le traitement de l'acétaldéhyde sur le DOM

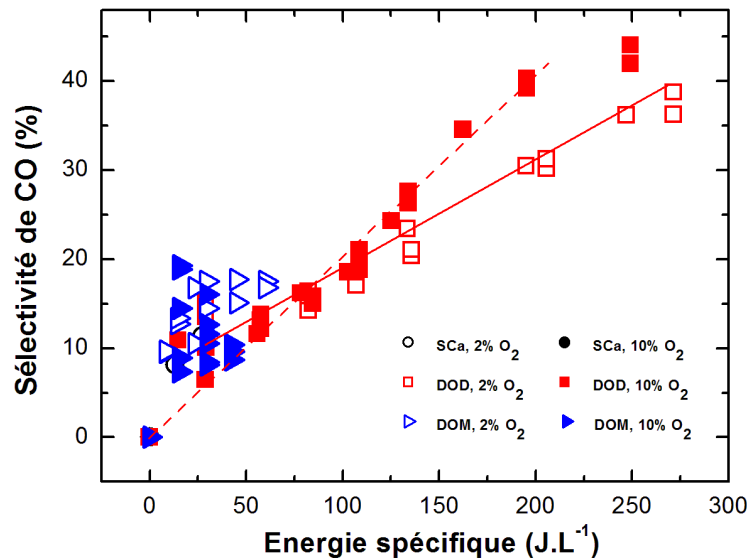


Figure V.17: Évolution de la sélectivité du monoxyde de carbone à 100°C en fonction de l'énergie spécifique.

donne une sélectivité plus élevée que celle obtenue sur le DOD et à 100°C, nous observons la situation inverse. Cette différence de comportement est liée à celle de l'ozone. En effet, l'examen des résultats de la décomposition de l'ozone sur les deux catalyseurs présentés sur la figure V.7 (page 141), relate les mêmes situations. Ainsi plus la décomposition de l'ozone est importante, plus les sélectivités de CO et de CO₂ sont importantes.

V.3.2.3 Le formaldéhyde et le méthanol

Après le pic observé aussi bien pour CO₂ que pour CO, la sélectivité passe par un minimum alors que le flux de gaz chargé n'a pas varié. Sur l'exemple du mélange à 3% d'oxygène présenté sur la figure V.18(a), nous remarquons qu'aux énergies correspondant au minimum de la sélectivité de CO₂ et CO, celle du formaldéhyde augmente sensiblement pour atteindre un maximum d'environ 11% autour de $E_s = 90 \text{ J.L}^{-1}$. Elle baisse ensuite compte tenu du bilan gains-pertes plutôt favorable à sa conversion aux énergies supérieures à 90 J.L^{-1} , ce qui contribue, à la croissance de la sélectivité de CO₂ et CO. Ainsi, à 100°C et pour le mélange à 10% O₂, le formaldéhyde est totalement converti pour une énergie supérieure à 250 J.L^{-1} (voir figure V.18(b)). On note surtout que la sélectivité du formaldéhyde est plus faible pour le traitement plasma-DOM que pour le traitement sans catalyse ce qui dénote d'une bonne influence des catalyseurs sur ce sous-produit. Le traitement plasma-DOD donne un pic de sélectivité aux énergies très faibles (moins de 20 J.L^{-1}); la hauteur du pic augmente avec la température comme le montre la figure V.18.

Sur la figure V.19 présentant l'évolution de l'aire chromatographique du méthanol en fonction de E_s , nous observons une similitude de comportement avec le formaldéhyde. Par contre, le maximum est décalé vers les énergies supérieures (autour de 180 J.L^{-1}) par rapport à celui du formaldéhyde. À 100°C, le maximum s'observe à des énergies plus faibles (voir figure V.19(b))

compte tenu du cycle catalytique plus court.

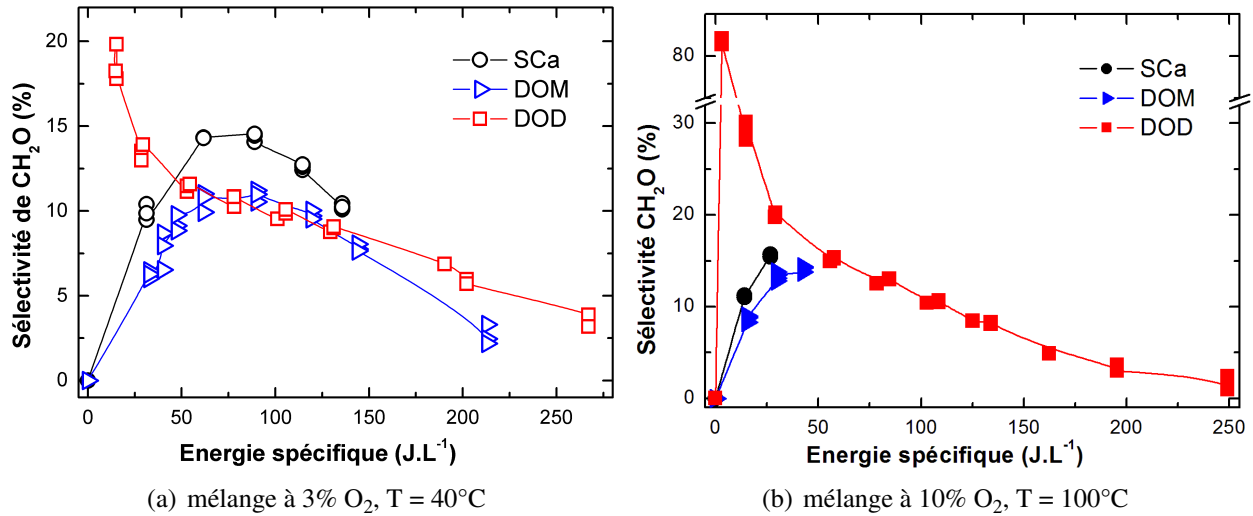


Figure V.18: Sélectivité du formaldéhyde en fonction de l'énergie spécifique à 40°C et 100°C.

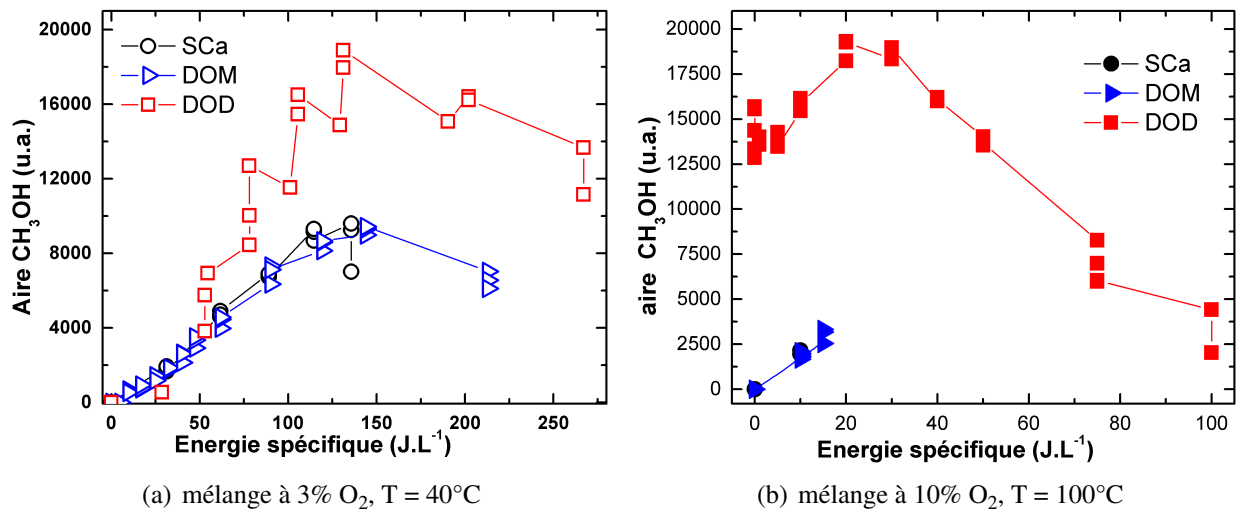


Figure V.19: Mesures du méthanol en fonction de l'énergie spécifique à 40°C et 100°C.

V.3.2.4 L'hydrogène

L'hydrogène est un sous-produit minoritaire particulier car sa faible sélectivité (< 5%) indique la formation d'eau. Notons que les autres sous-produits comme CH₂O et CH₃OH restent certainement minoritaires par rapport à l'eau formée et ne peuvent donc pas expliquer la disparition de l'hydrogène. En outre, les hydrocarbures (CH₄, C₂H₆, C₂H₄ et C₂H₂) n'ont pas été identifiés.

L'eau formée pourrait être la principale cause de la chute de sélectivité de CO et de CO₂ observée aux faibles énergies. À 40°C, l'eau peut être un poison (au delà d'un seuil) pour la dégradation catalytique de l'acétaldéhyde. Notre hypothèse se trouve renforcée lorsqu'à 100°C, nous n'observons pas de pic de sélectivité. À cette température, la réaction d'adsorption de l'eau évolue vers un équilibre qui favorise la désorption.

V.3.3 Conversion de l'acétaldéhyde sans adsorption préalable

Pour pallier les insuffisances liées à la saturation du catalyseur, nous avons adopté dans cette partie une nouvelle approche qui consiste à faire passer sur le catalyseur préalablement nettoyé le mélange chargé d'acétaldéhyde (500 ppm) et traité par le plasma. Cette démarche conduit à des temps d'expérience plus courts étant donné que l'on n'atteint pas la saturation. Pour cette étude, nous avons utilisé le DOD qui donne de meilleurs résultats lorsque la compétition en adsorption (avec l'eau notamment) est minimisée. Pour accroître son efficacité, nous avons augmenté le temps de séjour en doublant sa longueur et en réduisant le débit de moitié. Ce nouveau catalyseur, DOD2, offre une VVH de 14380 h^{-1} au lieu de 57530 h^{-1} sur le DOD. Le traitement est fait selon le second protocole que nous avons décrit brièvement dans l'introduction de chapitre. Les étapes de ce protocole sont les suivantes :

- 1) le catalyseur est nettoyé sous flux d'air (ou un mélange N_2/O_2 à 3% O_2 minimum) avec une décharge pour produire l'ozone nécessaire à l'oxydation des composés adsorbés. Le nettoyage prend fin lorsqu'on ne détecte plus de CO_2 .
- 2) un nouveau mélange est préparé avec une charge d'acétaldéhyde de 500 ppm. Ce mélange est d'abord traité par le plasma avant de passer sur le catalyseur. La décharge est arrêtée en même temps que le flux lorsque la concentration d'acétaldéhyde ou de CO_2 se stabilise.
- 3) le catalyseur est à nouveau nettoyé et régénéré pour préparer un nouvel essai.

Avec ce protocole, nous avons d'abord évalué l'influence de l'oxygène sur le traitement de l'acétaldéhyde. Nous avons ensuite étudié l'effet thermique en chauffant le mélange avant son traitement. Le coût énergétique est également évalué pour donner une idée sur l'ordre de grandeur du rendement énergétique.

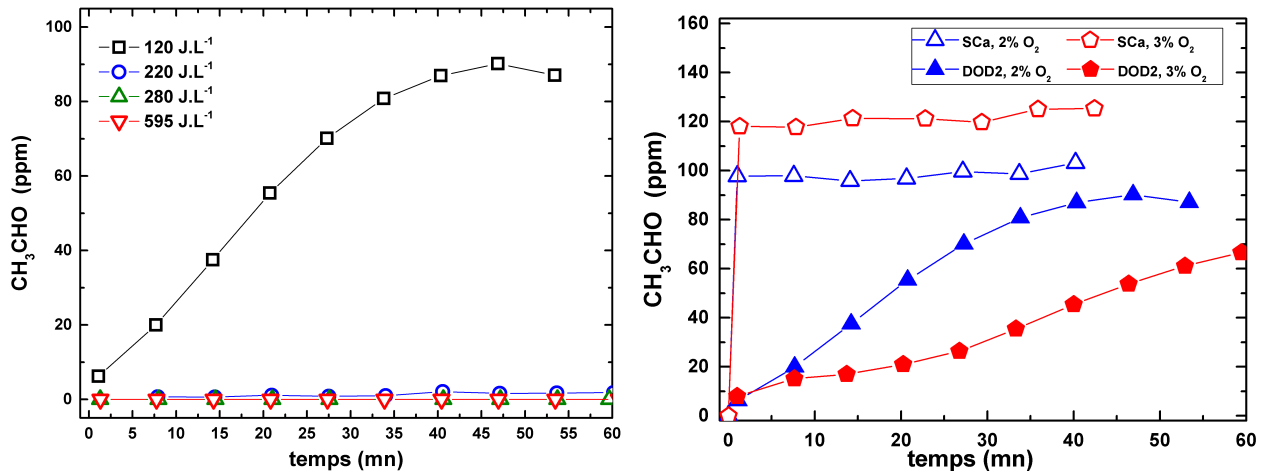
V.3.3.1 Effet de l'oxygène

La conversion de l'acétaldéhyde a été effectuée à 40°C dans des mélanges à 2 et 3% d'oxygène. Nous présentons sur la figure V.20(a) les résultats obtenus pour différentes valeurs de l'énergie injectée dans le plasma pour un mélange à 2% d'oxygène. L'acétaldéhyde est totalement converti lorsqu'on dépose dans le plasma une énergie supérieure à 200 J.L^{-1} . Pour des énergies inférieures à cette valeur, l'acétaldéhyde résiduel passe par un maximum puis est progressivement oxydé sur le catalyseur. Par exemple pour 120 J.L^{-1} , le maximum atteint après 47 minutes est de 90 ppm soit un taux de conversion de 80%. Pendant cette phase, les molécules sont de moins en moins adsorbées du fait de l'occupation progressive des sites actifs. Le maximum est atteint lorsque le catalyseur se sature.

Les résultats présentés sur la figure V.20(b) montrent que l'augmentation du pourcentage d'oxygène abaisse le maximum mais allonge le temps mis pour l'atteindre. Dans le mélange à 3% d'oxygène, le maximum atteint après 82 minutes de traitement est de 70 ppm correspondant à un taux de conversion de 85%

Remarquons que sans catalyseur, le taux de conversion recule de 79% à 74% lorsque le pourcentage d'oxygène du mélange passe de 2 à 3%. Nous avons vu à 20°C comme à 300°C que le

traitement des deux mélanges donnait des rendements proches (énergies caractéristiques voisines) mais celui du mélange à 2% d'oxygène était meilleur. Le DOD2 inverse donc cette tendance grâce à la décomposition de l'ozone formé dans la décharge et dont la concentration croît avec le pourcentage d'oxygène.



(a) Évolution temporelle de la concentration de l'acétaldéhyde résiduel pour le traitement d'un mélange à 2% O₂ (b) Évolutions temporelles de la concentration de l'acétaldéhyde résiduel pour le traitement des mélanges à 2 et 3% O₂ pour une énergie de 120 J.L⁻¹ (SCa=Sans Catalyseur)

Figure V.20: Concentration de l'acétaldéhyde résiduel et son évolution temporelle pendant le traitement plasma-catalytique sur le DOD2, à 40°C, des mélanges à 2 et 3% d'oxygène.

V.3.3.2 Effet de la température

En élevant la température, on favorise non seulement la mobilité des adsorbats mais également leur désorption. Pour un mélange à 2% d'oxygène, les résultats du traitement présentés sur la figure V.21 montrent que l'efficacité augmente avec la température. En effet, en élevant la température de 40°C à 100°C, le taux de conversion augmente de 85% à 94% pour une énergie $E_s = 120 \text{ J.L}^{-1}$ et pour le même temps de traitement.

L'effet de l'oxygène à 100°C est moins marqué qu'à 40°C, l'écart entre les taux de conversion s'étant réduit ; le traitement sans catalyseur ne montre pratiquement pas de différence entre les deux mélanges. À cette température, l'ozone formé dans les mélanges à 2 et 3% d'oxygène est totalement décomposé par le catalyseur.

V.3.3.3 Le coût énergétique

Nous avons évalué l'énergie caractéristique pour chaque traitement effectué sur le DOD2. Les résultats que nous présentons sur la figure V.22 confirment les tendances déjà constatées notamment concernant l'effet de l'oxygène et celui de la température. En se référant au mélange à 10% d'oxygène traité à 100°C, on peut conclure que l'utilisation du DOD2 a permis de réduire le coût énergétique de 48% contre 10% pour le DOD.

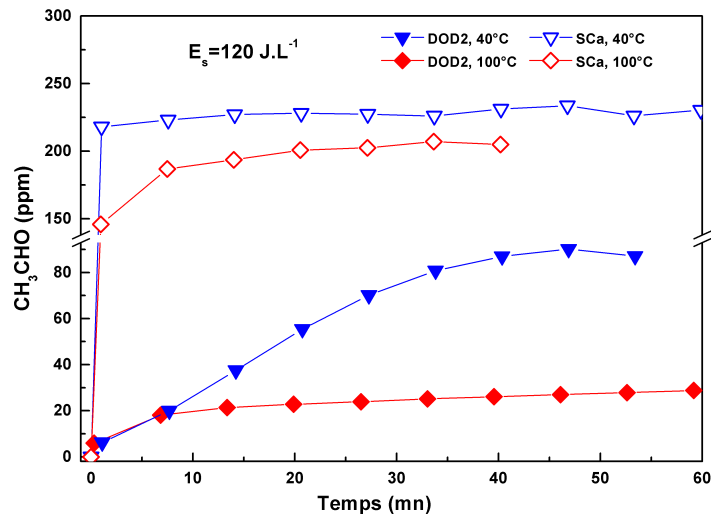


Figure V.21: Évolution temporelle de la concentration de l'acétaldéhyde en sortie de réacteur après un traitement plasma-catalytique du mélange à 2% doxygène (SCa = Sans Catalyseur).

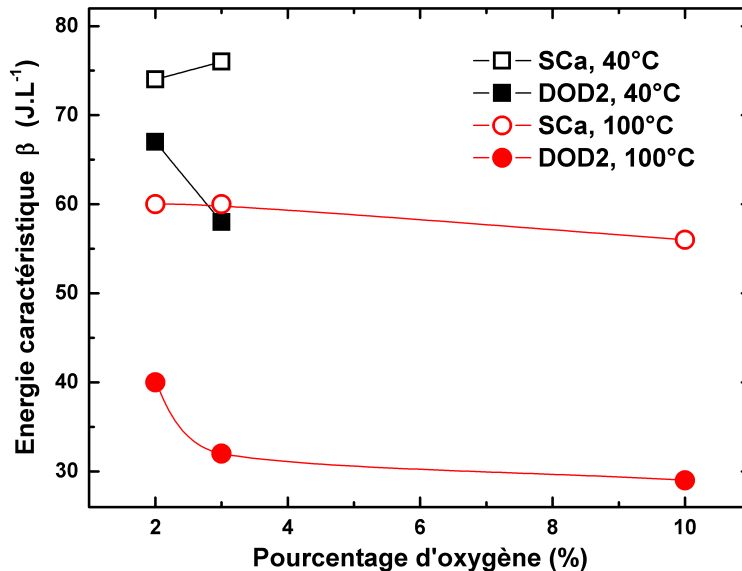


Figure V.22: Évolution de l'énergie caractéristique à 40°C et 100°C en fonction du pourcentage d'oxygène.

Notre évaluation reste assez grossière puisqu'elle n'a utilisé que quelques valeurs d'énergie. Elle donne néanmoins un ordre de grandeur des coûts énergétiques de ce type de couplage. Cette étude pourrait donc être approfondie pour avoir plus de détails surtout aux basses énergies.

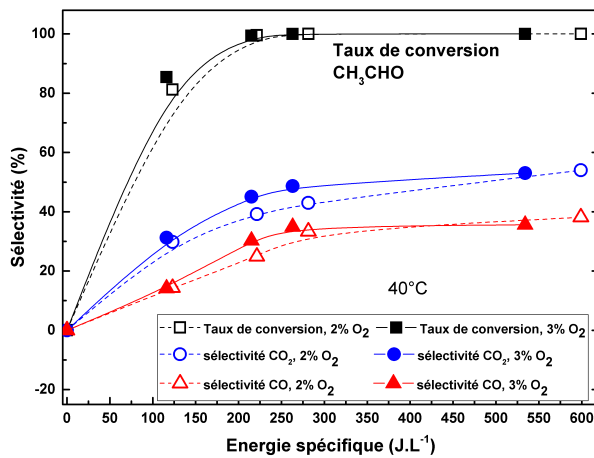
V.3.4 Effet sur les produits

Dans la première approche, nous avons insisté sur deux des plus importants sous-produits que sont le monoxyde et le dioxyde de carbone. Dans cette nouvelle approche, nous étudions l'impact du catalyseur sur ces deux sous-produits et d'autres comme H_2 , CH_2O et CH_3OH .

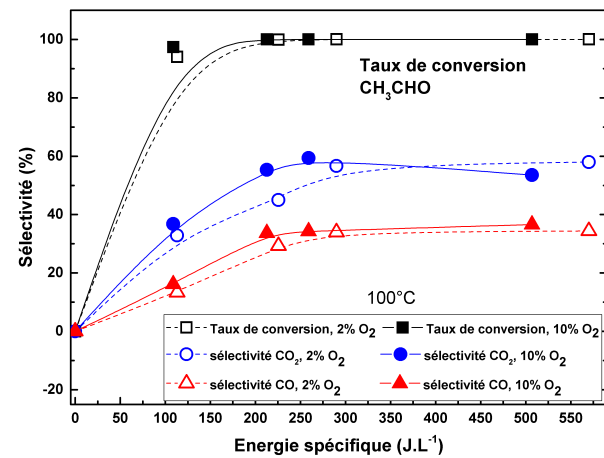
Sur la figure V.23, nous présentons les sélectivités de CO et CO_2 et le taux de conversion de l'acétaldéhyde. Dans les deux conditions de température, on assiste à une augmentation rapide du

taux de conversion de l'acétaldéhyde suivie d'un plateau qui est atteint lorsque la conversion est totale. À 100°C, le plateau est atteint plus tôt qu'à 40°C (autour de 100 J.L⁻¹ au lieu de 200 J.L⁻¹ à 40°C).

Nous observons que la sélectivité de CO₂ est supérieure à celle de CO. Lorsque l'acétaldéhyde est totalement converti, la sélectivité globale des deux sous-produits est entre 80 et 93%, ce qui signifie que 20% de l'acétaldéhyde au maximum s'est oxydé pour former d'autres sous-produits carbonés comme CH₂O et CH₃OH.



(a) Taux de conversion et sélectivités à 40°C



(b) Taux de conversion et sélectivités à 100°C

Figure V.23: Évolution du taux de conversion de l'acétaldéhyde et de la sélectivité de CO et de CO₂ en fonction de l'énergie E_s à 40°C et 100°C.

Nous présentons ensuite les sélectivités du formaldéhyde et de l'hydrogène qui, comme on le constate sur la figure V.24, sont des sous-produits minoritaires. En effet, la sélectivité de CH₂O est inférieure à 8% à 40°C et inférieure à 5% à 100°C ; celle de l'hydrogène est inférieure à 4% dans les deux conditions de température et de pourcentage d'oxygène étudiées.

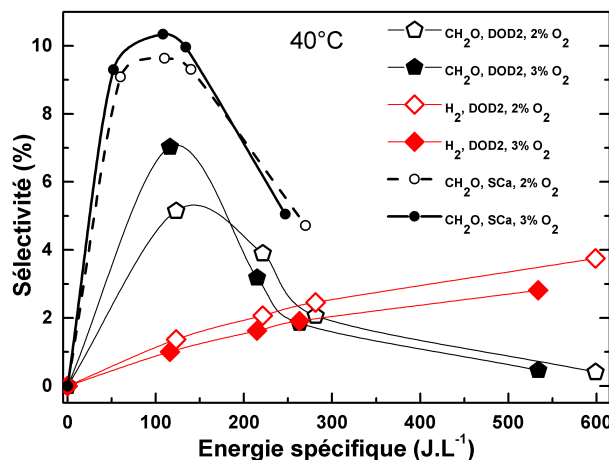
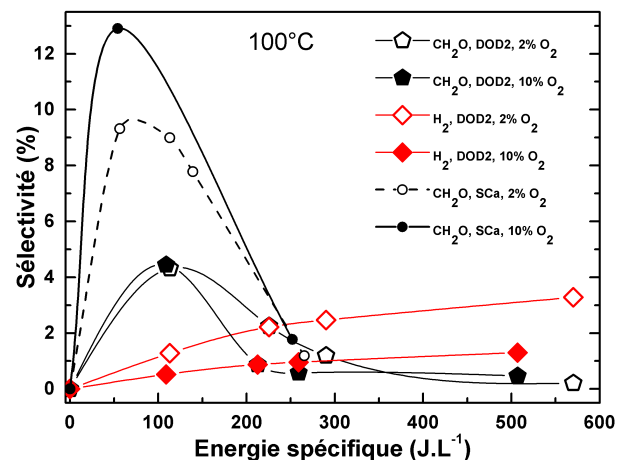
(a) Sélectivité de CH₂O et H₂ à 40°C(b) Sélectivité de CH₂O et H₂ à 100°C

Figure V.24: Évolution de la sélectivité du formaldéhyde et de l'hydrogène en fonction de l'énergie E_s à 40°C pour les mélanges à 2 et 3% O₂ et 100°C pour ceux à 2 et 10% O₂.

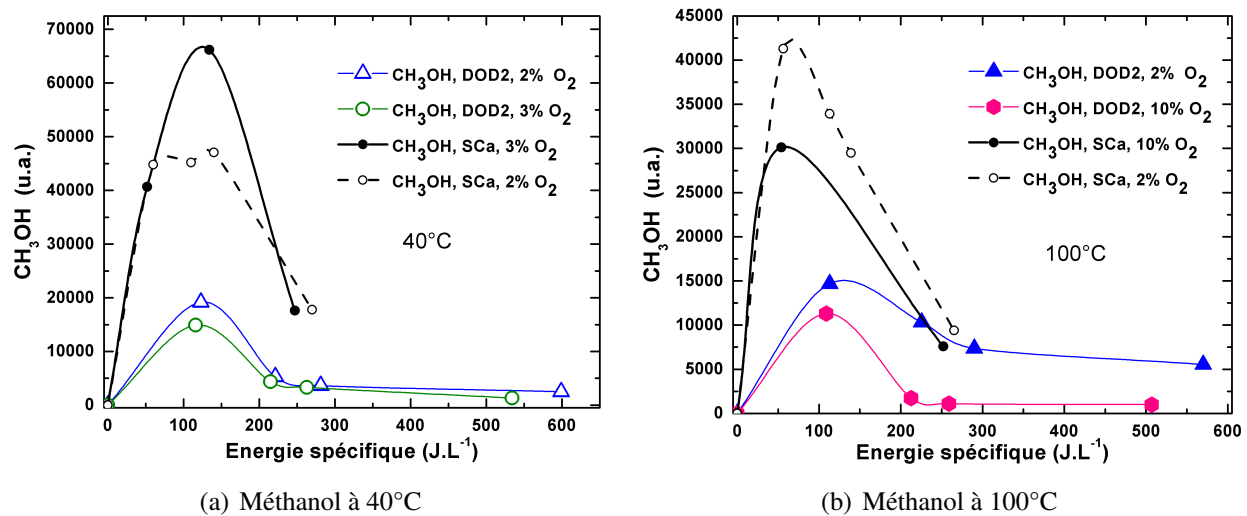


Figure V.25: méthanol mesuré dans différents mélanges traités à 40°C et 100°C.

Il est particulièrement intéressant de noter qu'à des énergies supérieures à 350 J.L^{-1} , le formaldéhyde est à son tour, totalement oxydé. La concentration du méthanol présente généralement la même évolution que celle du formaldéhyde dans nos conditions d'étude. Il est aussi traité lorsque l'énergie injectée dans le plasma est suffisamment importante. En effet, la figure V.25 montre que pour $E_s > 120 \text{ J.L}^{-1}$, le méthanol produit est converti progressivement. La température et le pourcentage d'oxygène accroissent sa conversion. Par exemple, le méthanol est totalement oxydé dans un mélange à 10% d'oxygène traité à 100°C par un plasma dans lequel on injecte une énergie supérieure à 250 J.L^{-1} .

L'utilisation du catalyseur DOD2 a réduit les sélectivités du méthanol et du formaldéhyde par rapport au traitement par plasma seul.

Étant donné la prédominance de CO et de CO₂ et la faible sélectivité de l'hydrogène nous pouvons conclure qu'une quantité non négligeable d'eau se forme pendant le traitement plasma-catalytique. Dans la littérature, le rôle de la vapeur d'eau n'est pas bien clarifié car pour certains auteurs, elle favorise l'oxydation catalytique du polluant tandis que d'autres soulignent au contraire son influence négative sur l'adsorption.

V.4 CONCLUSION

Le couplage des plasmas froids à la catalyse est généralement la solution proposée pour détruire le polluant et les sous-produits formés lors du traitement par plasma. Plusieurs études privilégient le couplage en lit fixe qui associe les actions simultanée du plasma et du catalyseur placé dans la zone de décharge.

Dans ce chapitre, nous avons étudié les actions successives du plasma et du catalyseur que nous avons placé en aval de la zone plasma pour permettre de comprendre l'action individuelle de chaque traitement mais surtout de décomposer l'ozone qui est un polluant au niveau troposphérique. Nous avons utilisé deux types de catalyseurs à base de dioxyde de manganèse, longtemps connu pour ses performances dans la décomposition de l'ozone. Il s'agit du dioxyde de manganèse massique et MnO_2 déposé sur des billes d'alumine et dopé au palladium.

Nous avons adopté une première approche qui consiste à étudier l'action du catalyseur seul jusqu'à sa saturation avant d'amorcer le traitement par plasma. Les résultats auxquels nous sommes parvenus aux termes de cette étude nous permettent de conclure que le catalyseur tout seul n'est pas efficace sur la conversion de l'acétaldéhyde. Nous avons une augmentation du coût énergétique de conversion du fait de la désorption des adsorbats. Par contre nous observons un effet bénéfique sur les sous-produits mis en évidence par une légère augmentation de la sélectivité de CO et CO_2 et une baisse de celle de CH_2O et CH_3OH .

La seconde approche consistait à faire passer le mélange traité par le plasma sur le catalyseur nettoyé/régénéré. Les résultats de cette seconde étude nous a permis de diminuer le coût énergétique de moitié en augmentant le temps de séjour du mélange dans le catalyseur. En outre, nous avons montré que les sous-produits peuvent être entièrement oxydés lorsque l'énergie injectée est supérieure à 350 J.L^{-1} .

Cette dernière approche qui la plus proche des applications envisageables (traitement de gaz d'échappement par exemple), a clairement montré une bonne synergie entre le plasma et le catalyseur. Cependant, plusieurs zones d'ombre restent à éclaircir. Il s'agit notamment :

- de rôle de la vapeur d'eau formé dans le plasma ou sur le catalyseur dans la conversion catalytique de l'acétaldéhyde résiduel et de ses sous-produits. À ce sujet, nous avons prévu une étude sur le rôle de la vapeur d'eau en chargeant le mélange de départ en vapeur d'eau de concentration connu. Cette étude n'a malheureusement pas pu se faire dans les temps impartis pour cette thèse.
- de déterminer la (les) phase(s) active(s) des catalyseurs utilisés par des analyses de surface.
- de déterminer le rôle du dopant qu'est le palladium en faisant une étude avec des billes non dopées et comparant les résultats avec ceux obtenus avec les billes dopées.
- de réaliser une étude cinétique de la conversion catalytique. Même si elle semble complexe, cette étude permettra de connaître le mécanisme de conversion catalytique de l'acétaldéhyde et de ses sous-produits.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Le principal objectif du travail résumé dans ce manuscrit était la conversion du phénol par un plasma GlidArc et de l'acétaldéhyde par un plasma DBD. La pertinence du choix de ces deux molécules tient au fait que, d'une part le phénol et ses dérivés sont fréquemment cités dans la pollution des eaux de surface et d'autre part, l'acétaldéhyde est un aldéhyde très souvent identifié en sortie de combustion (incinérateurs et moteur à combustion interne) et de plusieurs procédé de dépollution.

La démarche expérimentale que nous avons adopté pour la dégradation du phénol a consisté à produire un plasma GlidArc au-dessus de la solution de phénol. Dans ce plasma nous avons mis en évidence la formation d'espèce oxydantes capables de convertir le phénol. Nous avons analysé la solution traitée par la détermination de la DCO à intervalle de temps régulier, ce qui nous a permis d'évaluer l'efficacité d'oxydation du phénol et de ses sous-produits.

L'étude paramétrique que nous avons menée, a permis de montrer que l'augmentation de la distance entre les électrodes (3 à 4 mm) n'a pas d'influence significative sur la dégradation du phénol mais accroît la quantité d'espèces notamment de nitrate formés. L'augmentation du débit et de la concentration initiale de phénol conduisent à une meilleure oxydation à travers le plasma produit dans ces conditions. En particulier, on peut atteindre une réduction de la DCO avoisinant 70% pour un traitement de 30 à 40 minutes d'une solution de concentration initiale 1000 mg.L^{-1} avec un flux de 800 L.h^{-1} et une distance entre les électrodes de 4 mm.

L'identification des sous-produits a montré la formation de dérivés de substitution en position *para* du phénol par les radicaux NO_2 , NO et surtout OH . Nous avons également identifié un nombre important d'acides carboxyliques suggérant une oxydation du phénol par l'ozone dans les premières minutes du traitement qui ouvre le cycle benzénique puis une oxydation majoritairement par OH par la suite conduisant à la minéralisation de ces acides.

Néanmoins, pour approfondir cette étude cinétique, une analyse quantitative doit être réalisée en parallèle avec l'identification des sous-produits. Dans ce sens, la quantification par HPLC ou par LC/MS (car les échantillons sont aqueux) pourraient permettre d'éviter la dérivatisation qui, dans son protocole, induit forcément des pertes.

Par ailleurs, la détermination des caractéristiques électriques du réacteur est d'une grande nécessité ; elle permettra de déterminer les énergies mises en jeu lors d'un traitement et d'évaluer le rendement énergétique de ce dernier. L'utilisation d'un catalyseur en phase hétérogène ou homogène pourrait également être nécessaire à la dégradation totale du phénol et de ses sous-produits.

La conversion de l'acétaldéhyde a été réalisée dans l'azote et dans des mélanges oxygénés. Nous avons montré que l'acétaldéhyde peut être converti efficacement dans les deux types de mélanges.

Cependant, le rendement énergétique s'avère meilleur en milieu oxygéné que dans l'azote. En outre, la nature des sous-produits formés dans ces deux conditions est différente. L'étude cinétique a montré que cette différence est due à la prédominance de l'oxydation en milieu oxygéné sur le quenching des états métastables, qui est plus important dans l'azote. Elle a également permis de situer le rôle des espèces importantes dans la conversion de l'acétaldéhyde et dans la formation des sous-produits.

Dans l'azote, nous avons montré que la conversion de l'acétaldéhyde se fait avec une énergie caractéristique $\beta=350 \text{ J.L}^{-1}$ à 20 °C. Cette énergie est réduite de moitié ($\beta=170 \text{ J.L}^{-1}$) lorsqu'on élève la température à 300 °C. Nous avons ainsi montré que l'augmentation de la température permet de baisser le coût énergétique.

Les sous-produits identifiés comprennent du monoxyde et du dioxyde de carbone, de l'hydrogène, des hydrocarbures légers CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 et C_2H_2 mais aussi de l'acétone du cyanure d'hydrogène et des nitriles dont le plus important est l'acétonitrile. L'utilisation du programme L0DKiS, un modèle 0D simplifié, a permis de situer le rôle des espèces créées dans le plasma d'azote. En particulier, ce modèle a permis de montrer que les états métastables de l'azote sont incontournables dans ce processus de conversion de l'acétaldéhyde. En effet, à 20 °C, ils sont responsables de la dissociation de près de 90% de l'acétaldéhyde converti ; cette contribution évolue peu lorsque la température s'élève à 300 °C. Nous avons expliqué la formation des sous-produits grâce aux résultats du modèle. Nous avons ainsi montré que le monoxyde de carbone, le méthane et l'hydrogène sont produits majoritairement par les réactions de quenching des métastables de l'azote par l'acétaldéhyde ; le cyanure d'hydrogène est produit (51% à 20 °C) par la réaction $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{N}$.

La présence de l'oxygène dans le mélange baisse l'énergie caractéristique à 195 J.L^{-1} pour 1 et 2% d'oxygène, 180 J.L^{-1} pour 5% d'oxygène et 185 J.L^{-1} pour 10% d'oxygène. β varie donc peu en fonction du pourcentage d'oxygène. Nous avons observé le même comportement à 300 °C avec des valeurs en dessous de 100 J.L^{-1} .

Les sous-produits formés sont à majorité des produits d'oxydation. Nous avons identifié du monoxyde et du dioxyde de carbone, du méthanol, du formaldéhyde, de l'acide formique du nitrate de méthyle et du PAN (seulement à 20 °C). Le cyanure d'hydrogène et les hydrocarbures (méthane, éthane, éthylène et acétylène) sont minoritaires. L'étude cinétique a mis en évidence le rôle prépondérant de l'oxydation, induite notamment par l'oxygène atomique et le radical hydroxyle, sur le quenching des états métastables de l'azote. En effet, à 20 °C, sa contribution dans la conversion de l'acétaldéhyde passe de 3% dans l'azote à 84%, 89% puis 91% dans les mélanges à 1%, 2% puis 3% d'oxygène respectivement. Une transition s'est donc produite dès 0,25% d'oxygène, ce qui explique la chute brutale de l'énergie caractéristique en passant de l'azote au mélange à 1% d'oxygène. L'oxygène atomique et l'hydroxyle procèdent par abstraction d'un hydrogène, principalement celui lié au groupe carbonyle de l'acétaldéhyde, pour former des radicaux primaires qui réagissent ensuite pour former des sous-produits stables.

Aux basses énergies, le modèle donne des résultats satisfaisants. Lorsqu'une énergie importante est injectée dans le plasma, le modèle sous-estime la conversion de l'acétaldéhyde. Pour palier cette insuffisance, il est nécessaire de connaître et d'intégrer dans le modèle l'évolution de la

température du gaz dans la décharge et la post-décharge. La modélisation du circuit de la décharge s'avère aussi important dans la prise en compte de la distribution de l'énergie dans le plasma. Elle nous affranchirait de l'hypothèse d'homogénéité que nous avons dû adopter face à la complexité de la décharge filamentaire.

La plupart des traitements d'effluents par plasma forme souvent des sous-produits plus ou moins dangereux comme nous l'avons montré dans notre étude de la conversion de l'acétaldéhyde ou du phénol. Nous avons utilisé des catalyseurs à base de dioxyde de manganèse couplé au plasma pour apporter une solution à cette insuffisance. Nous avons utilisé deux catalyseurs à savoir le MnO_2 massif et le MnO_2 déposé sur des billes d'alumine et dopé au palladium. Le MnO_2 est bien connu pour ses performances dans la décomposition de l'ozone. Son utilisation en zone post-décharge permet donc de détruire l'ozone, qui est un polluant de la basse atmosphère, avec l'acétaldéhyde résiduel et ses sous-produits.

Dans un premier temps nous avons saturé les catalyseurs avant le traitement du plasma et nous avons montré que, du fait de la désorption, l'énergie caractéristique augmente quel que soit le pourcentage d'oxygène. Le catalyseur n'est pas efficace lorsqu'il le sature. Nous avons cependant observé un effet bénéfique sur les sous-produits. En effet, les sélectivités du CO et du CO_2 ont légèrement augmenté tandis que celle du méthanol et du formaldéhyde (considérés comme dangereux) ont légèrement baissés. Notons qu'aucun sous-produit nouveau, par rapport à ceux identifiés en plasma seul, n'a été identifié. Nous avons ensuite adopté une autre démarche qui consiste à produire le plasma au moment où le flux d'acétaldéhyde passe dans le réacteur. Nous avons utilisé pour ce faire, le MnO_2 dopé en doublant son volume. Le débit a été réduit de moitié, ce qui au final permet de multiplier le temps de résidence par 4. Cette démarche a permis de réduire l'énergie caractéristique de moitié et de baisser les concentrations des sous-produits voire les éliminer avec des énergies de l'ordre de 350 J.L^{-1} .

L'étude du couplage plasma/catalyseur a ainsi montré que l'utilisation du catalyseur non saturé améliore l'efficacité de la conversion de l'acétaldéhyde et de ses sous-produits. Néanmoins, pour optimiser ce couplage, il est nécessaire de comprendre le rôle de certaines espèces et la cinétique entière de conversion catalytique. Par exemple, la vapeur d'eau formée dans le plasma comme sur le catalyseur n'a pas été quantifiée. Son rôle dans l'oxydation catalytique mérite d'être élucidé car elle se forme en quantité non négligeable dans le plasma de mélanges oxygénés. En outre, pour comprendre le mécanisme de conversion de l'acétaldéhyde et de ses sous-produits sur le catalyseur, il faudrait déterminer les phases actives de chaque catalyseur mais aussi préciser le rôle du palladium comme dopant.

COV et pollution atmosphérique

La photochimie des COVNM produit un grand nombre de radicaux libres qui sont à l'origine de la formation de composés nitrés (nitrates, acide nitrique), de composés oxygénés (acides organiques ou inorganiques, alcools, carbonyles etc. . .), de l'ozone troposphérique et d'aérosols [34, 265].

A.1 Formation de l'ozone

Dans les années 1930, Sydney Chapman a proposé le mécanisme de formation et de dissociation de l'ozone dans la stratosphère [266]. Les réactions de ce mécanisme peuvent être regroupées en trois étapes :

- l'initiation marquée par la dissociation de l'oxygène moléculaire par les rayonnements UV solaires ($130 \text{ nm} \leq \lambda \leq 180 \text{ nm}$) ;
- la propagation par la formation de l'ozone suite à la réaction de l'oxygène atomique avec l'oxygène moléculaire. Sa dissociation par UV ($230 \text{ nm} \leq \lambda \leq 290 \text{ nm}$) a également lieu à cette étape pour reformer de l'oxygène atomique et moléculaire ;
- la réaction de terminaison entre l'ozone et l'atome d'oxygène.

Cette chaîne forme un cycle appelé **cycle de Chapman**

En l'absence de COV, l'ozone se forme et se dissocie dans la basse atmosphère, suivant une chaîne de réactions impliquant l'oxygène atomique et moléculaire et les oxydes d'azote NO et NO₂ (Figure A.1a)). La présence de COV dans cette chimie modifie le cycle de Chapman de l'ozone qui bascule en faveur de sa production et de son accumulation dans la troposphère (Figure A.1b)). R G Derwent *et al.* [267] ont montré à l'aide un modèle numérique, que même une faible quantité d'hydrocarbure peut stimuler la formation d'ozone. Ces réactions produisent également un grand nombre de composés oxygénés (alcools, aldéhydes, acides. . .) et nitrés organiques et inorganiques.

A.2 Formation de composés oxygénés et nitrés

La photochimie des COV atmosphériques est complexe. Outre la production de l'ozone, elle forme d'autres COV oxygénés et nitrés. R. Atkinson [34] résume ces réactions sur la figure A.2 qui montre la formation d'acides carboxyliques ROOH, de carbonyles et d'alcools, d'une part, et celle de composés nitrés tels que les acylnitrates (ROONO₂) et les alkylnitrates (RONO₂) d'autre part. Les peroxy-acylnitrates (RO₂ONO₂) se forment lorsque le COV de départ est oxygéné. Les aérosols sont également des produits de la dégradation photochimique des COV atmosphériques.

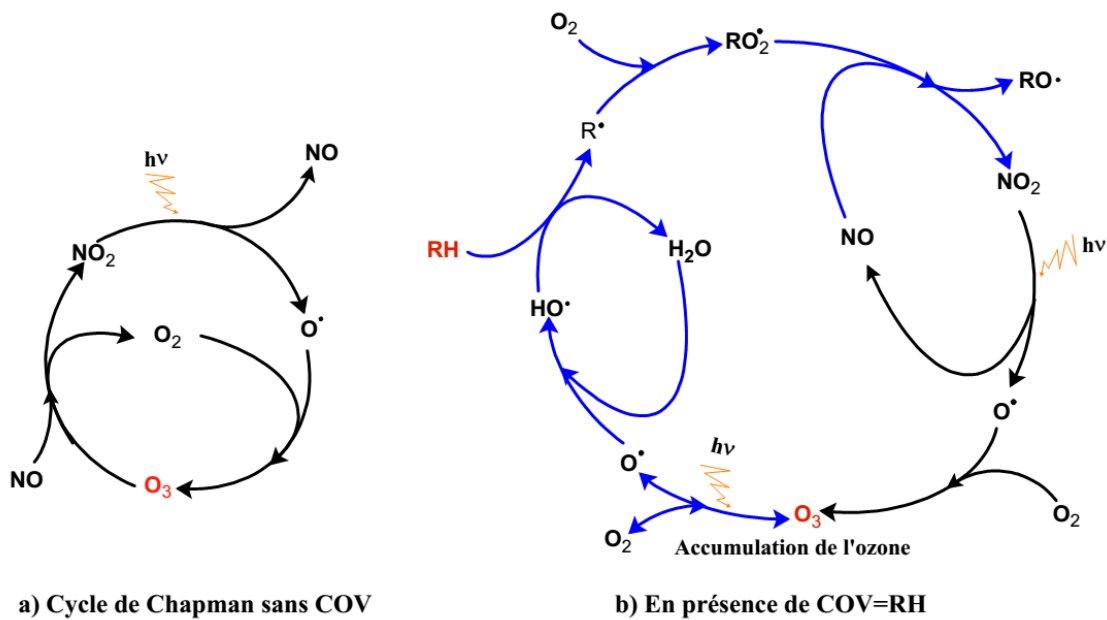


Figure A.1: Modifications du cycle de Chapman dans la troposphère.

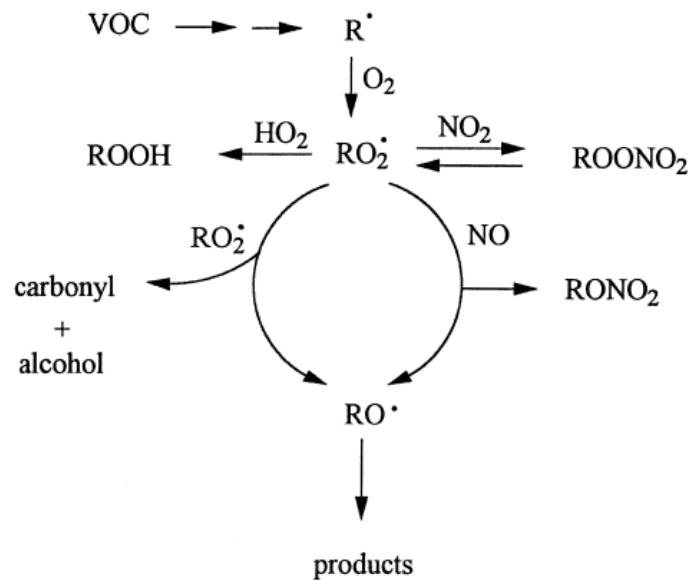


Figure A.2: Schéma montrant la transformation des COV.

Les composés à fonctions multiples (notamment acide) les moins volatils sont les meilleurs précurseurs des aérosols observés pendant les pics de pollution [34, 268]. Dans l'air intérieur, l'ozone réagit avec les surfaces des matériaux pour former essentiellement des aldéhydes, ce qui accroît le nombre et la quantité de COV émis [269, 270]. Des études ont montré que des particules fines peuvent également se former lors de ces réactions [45].

L'ensemble de ces COV primaires (rejetés directement dans l'atmosphère) ou secondaires (produits de la photochimie atmosphérique) ont des effets très importants sur l'homme et son environnement.

Règlementation sur les COV

Les COV anthropiques sont de plus en plus nombreux avec des niveaux de toxicité différents. Pour protéger la santé humaine et l'environnement de leurs effets néfastes, un ensemble de textes réglementaires ont été adoptés au niveau national, régional et international.

B.1 Cadre réglementaire international

La réglementation internationale regroupe l'essentiel des textes adoptés sous l'égide d'organisations internationales comme les Nations Unies et ses différents programmes. Parmi ces textes qui concernent directement ou indirectement les émissions de COV, on peut citer :

La convention de Genève de 1979 , le premier accord international sur la protection de l'environnement a été adoptée en 1979 sous les auspices des Nations Unies et de la Commission Économique pour l'Europe. Elle concerne la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance. Cette convention née après un constat fait sur l'acidification des lacs due aux émissions de soufre. Même si elle ne fixe pas de limite d'émission de polluants, elle constitue le premier cadre d'échange international sur la pollution régionale. Grâce à ce cadre, des textes plus exigeants voient le jour.

Le protocole de Genève de 1991 sur la réduction des COVNM est plus contraignant. Adopté le 18 novembre 1991 et entré en vigueur en 1997, il est ratifié par la France le 12 juin 1997. Dès lors, la France accepte de réduire de 30% ses émissions de COVNM entre 1988 et 1999.

Le protocole de Goteborg relatif à la réduction de l'acidification, de l'eutrophisation et de l'ozone troposphérique, adopté le 1^{er} décembre 1999. Ce texte fixe un plafond d'émissions de COVNM, de NO_x, de SO₂ et d'ammoniac.

Autres accords internationaux : La protection de la couche d'ozone (dans la stratosphère) qui nous protège des rayons UV nocifs provenant du soleil est l'objectif de la convention de Vienne pour la protection de la couche d'ozone (adopté en 1985 et entrée en vigueur en 1988). Cette convention est renforcée par le protocole de Montréal (signé en 1987) afin de réduire voire éliminer les substances qui appauvrissent la couche d'ozone. La problématique du changement climatique est l'objet de la convention de Rio du 9 mai 1992 suivi du protocole de Kyoto du 11 décembre 1997 (en vigueur depuis 2005).

Pour être efficace, cette réglementation internationale doit être renforcée aux niveaux régional et national.

B.2 La réglementation Européenne et française

La réglementation européenne sur la pollution atmosphérique est assez riche et s'applique à des cibles plus spécifiques.

La directive 91/441/CEE du 26 juin 1991 qui modifie la directive 70/220/CEE concernant le rapprochement des législations des États membres relatives aux mesures à prendre contre la pollution de l'air par les émissions des véhicules à moteur, est un texte adopté pour faire face à la pollution due aux rejets automobiles. La conséquence de l'application de cette directive est l'adoption de normes Euro I à IV . En plus, la directive 94/12/CE du 23 mars 1994 qui fixe les valeurs limites pour les véhicules neufs et la directive 94/63/CEE du 20 décembre 1994 qui cible les émissions dues au stockage et à la distribution de l'essence, viennent renforcer ce dispositif contre la pollution automobile.

La directive 96/61/CE du Conseil du 24 septembre 1996 ou directive IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control) est relative à la prévention et à la réduction de la pollution. Elle cible les installations les plus polluantes d'Europe. Pour être en règle vis-à-vis de cette directive, les entreprises doivent demander une autorisation dont l'obtention est conditionnée par l'utilisation des meilleures technologies disponibles.

La directive 99/13/CE du 11 mars 1999 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations [18]. Elle fixe les valeurs limites d'émissions de solvants pour les installations concernées. Elle est modifiée en 2004 par la directive 2004/42/CE du 21 avril relative à la réduction des émissions de COV dues à l'utilisation de solvants organiques dans certains vernis et peintures et dans les produits de retouche de véhicules. En droit français, la directive 99/13/CE est transcrite sous forme de modification de l'arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau, ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement et soumises à autorisation ; la directive 2004/42/CE est transcrite par le décret 2006-623 du 29 mai 2006 visant les COV dans certains vernis et peintures et dans les produits de retouche de véhicules.

Les législations adoptées par la communauté internationale, les régions et les pays sont un moyen de prévention de la pollution. Certaines sont plus contraignantes que d'autres. Les réglementations nationales intègrent les engagements régionaux et internationaux pour plus de cohérence et d'efficacité. En pratique, ces mesures visent à encourager le développement de technologies capables de réduire la pollution.

De la théorie de Townsend à celle des *streamers*

Les processus élémentaires qui ont lieu lors d'une décharge de type *streamer* sont différents de ceux décrits par le modèle de Townsend. La théorie des *streamers*, qui dérive qualitativement de celle de Townsend et développée initialement par Meek, Loeb et Reather est le modèle cohérent qui permet de décrire la physique des décharges filamentaires. Les réacteurs pointe-plan ou plan-plan sont les configurations généralement choisies pour expliquer l'initiation et le développement de ces filaments ; d'autres configurations (fil-plan ou fil cylindre) peuvent être aussi utilisées.

C.1 La théorie de Townsend

La décharge de Townsend était produite dans un réacteur plan-plan à champ électrique uniforme et dans des conditions où la pression p du gaz (air) et le gap d entre les électrodes sont faibles ($pd < 200 \text{ Torr.cm}$) [92, 93]. La théorie se base sur l'existence d'électrons germes qui initient la décharge. En effet, la radiation cosmique et la radioactivité naturelle produisent des électrons libres dans l'air. Ces électrons libres s'attachent aux molécules O_2 qui les libèrent après des collision aux électrodes soumises à une tension et entre lesquelles règne un champ électrique assez important [271, 272].

Dans un champ électrique E suffisamment fort, un électron germe, émis par effet photoélectrique par la cathode, est accéléré et acquiert une énergie cinétique importante au point d'initier une avalanche électronique en ionisant les molécules de gaz avec lesquelles il entre en collision (figure C.1). Chaque collision ionisante extrait un nouvel électron de la molécule cible et forme ainsi une paire ion-électron. Les électrons extraits sont à leur tour accélérés et le processus de collision extractive se répète à plusieurs reprises. La croissance exponentielle de la densité des électrons suite à cette ionisation en cascade forme une avalanche électronique qui se déplace jusqu'à l'anode. Si α est le nombre de paires ion-électron formées par un électron germe sur une distance de 1 cm, le nombre d'électrons extraits sur un distance x s'écrit :

$$N = e^{\alpha x} \quad (\text{C.1a})$$

à l'anode on a :

$$x = d \text{ et } N_{\text{anode}} = e^{\alpha d} \quad (\text{C.1b})$$

α est aussi appelé coefficient d'ionisation ou premier coefficient de Townsend. Il est lié à la densité du gaz et à la valeur du champ électrique entre les électrodes. Ces électrons primaires se recom-

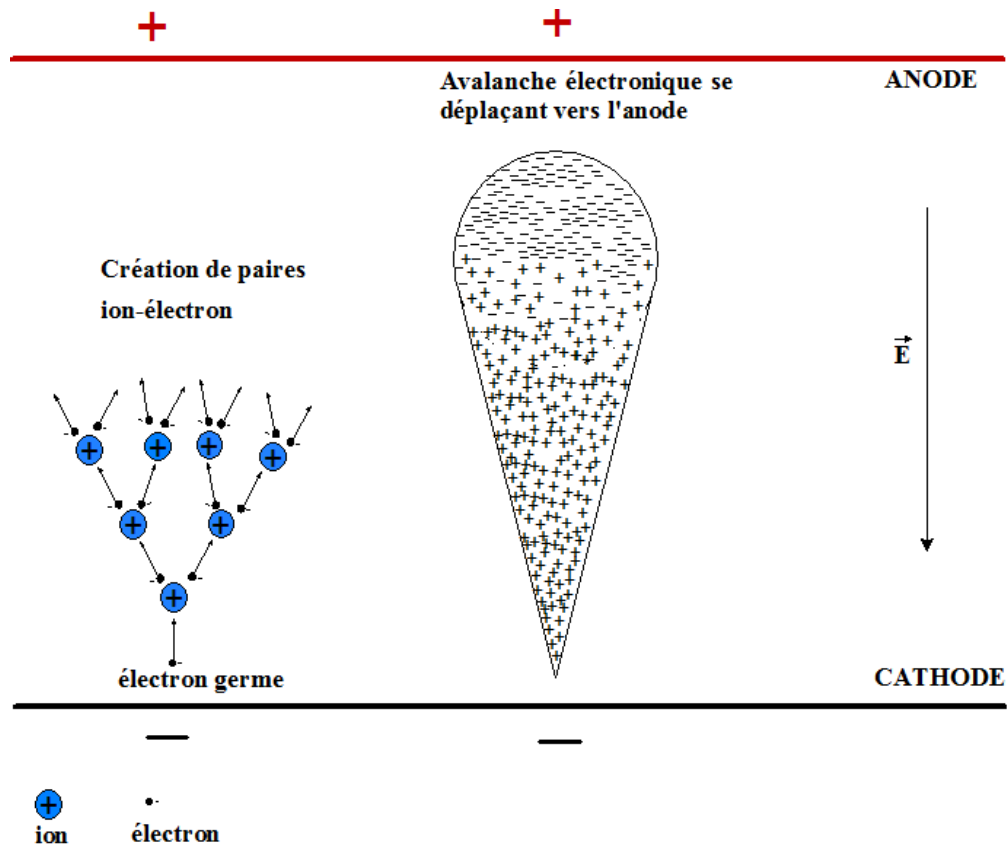


Figure C.1: Initiation et progression de l'avalanche électronique

binent à l'anode mais d'autres électrons dits secondaires, sont produits par ionisation des molécules à la cathode. Le nombre d'électrons secondaires est :

$$N_{cathode} = \gamma(e^{\alpha d} - 1) \quad (\text{C.2a})$$

Avec γ électrons extraits par ion à la cathode et pour un courant photoélectrique initial I_0 , Townsend montre que le courant correspondant est :

$$I = I_0 \frac{e^{\alpha d}}{1 - \gamma(e^{\alpha d} - 1)} \quad (\text{C.2b})$$

γ est le second coefficient de Townsend ; sa valeur dépend du matériau constituant la cathode. Lorsque $1 - \gamma(e^{\alpha d} - 1)$ s'annule, I devient infiniment grand quelle que soit la valeur de I_0 . Dès lors, Townsend pose comme condition pour que la décharge soit auto-entretenu :

$$\gamma(e^{\alpha d} - 1) = 1 \quad (\text{C.2c})$$

À cette condition, chaque ion positif formé au cours de l'avalanche extrait au moins un électron à la cathode. Dans le cas contraire, c'est-à-dire $\gamma(e^{\alpha d} - 1) < 1$, la décharge n'est entretenue que grâce à un apport extérieur (photoionisation par exemple). Pour $\gamma(e^{\alpha d} - 1) > 1$, il y a une accumulation d'ions.

Le modèle de Townsend est en accord avec les observations expérimentale à $p \times d$ faible. Elle permet également d'expliquer la loi empirique de Paschen selon laquelle la tension de claquage ou, tension disruptive, $V_c = f(pd)$. En effet, la condition de Townsend permet d'écrire :

$$\ln[\ln(1 + \frac{1}{\gamma})] = \alpha d \quad (\text{C.3a})$$

or il a été montré expérimentalement [273] que

$$\alpha/p = A.p.e^{(-Bp/E)} \text{ avec } E = V_c/d \quad (\text{C.3b})$$

A et B sont des constantes dépendantes du gaz et E est le champ électrique. Finalement, V_c s'exprime ainsi :

$$V_c = \frac{B.pd}{\ln(pd.A) - \ln[\ln(1 + \frac{1}{\gamma})]} \quad (\text{C.3c})$$

Cette expression de V_c est en accord avec celle de Paschen

$$V_c = \frac{C.pd}{D + \ln(pd)}$$

où C et D sont des constantes liées aux natures du gaz et des électrodes.

Cependant, la théorie de Townsend présente plusieurs limites pour les décharges à haute pression et grand gap ($pd > 200$ Torr.cm). Les divergences avec les observations expérimentales relevées par Loeb et Meek (1940) [92, 93] peuvent être résumées en 5 points :

1. Les mesures effectuées avec plusieurs méthodes montrent que la durée de la décharge à pression atmosphérique pour un gap de 1 cm est de l'ordre de 10^{-7} s, voire plus courte, alors que le calcul avec le modèle de Townsend donne une durée de l'ordre de quelques μs .
2. La tension disruptive s'est révélée indépendante du matériau qui compose la cathode. Par conséquent, le processus d'extraction d'électrons secondaires par bombardement ionique de la cathode devient sans importance.
3. Dans les décharges couronnes lumineuses à pointe positive et à pression atmosphérique, le caractère de la cathode perd son influence dès lors que le gap devient important.
4. Les observations de la décharge montrent que celle-ci est plutôt filamenteuse (sous forme de zigzag avec des branchements) donc non homogène comme le prédit le modèle de Townsend.
5. À $pd < 200$ Torr.cm, des expériences d'irradiation de la cathode par une source externe ont montré que la durée de la décharge décroît lorsque l'intensité lumineuse augmente. Par contre à pression atmosphérique, aucun changement notable n'est observé.

Le modèle de Townsend étant inadéquat pour expliquer les phénomènes observés à haute pression, les décharges dans ces conditions suivent un mécanisme nécessairement différent de celui à basse pression. C'est l'hypothèse faite dans les années 1940 et de façon indépendante, par Loeb

et Meek (aux États Unis) d'une part et Raether (en Allemagne) de l'autre, qui ont développé une théorie sur les décharges à haute pression et grand gap : la théorie des *streamers*.

C.2 La théorie des *streamers*

La formation des *streamers* suit un mécanisme qui met en évidence le rôle de la charge d'espace. Celle-ci crée un champ électrique opposé au champ appliqué. Le phénomène de photoionisation plutôt que l'ionisation thermique proposé par J. Slepian (1930) [274] est retenu comme la cause qui explique la formation d'avalanches secondaires. Alors que les décharges de Townsend sont un état stationnaire, les *streamers* sont des états transitoires vers un régime d'arc.

C.2.1 Initiation du *streamer* par les avalanches électroniques

Le phénomène d'avalanche électronique introduit dans le modèle de Townsend est le processus initiateur du *streamer*. Dans une configuration couronne, le champ électrique est faible au voisinage de l'électrode de grand rayon de courbure et élevé autour de l'électrode de petit rayon de courbure. Les avalanches se développent dans la zone à champ fort donc autour de la seconde [91] électrode. A pression atmosphérique, compte tenu du libre parcours moyen moins élevé qu'à basse pression, le nombre de collisions ionisantes est réduit. Lors de collisions électron-neutre, de l'énergie est transférée aux neutres sous forme de translation, de vibration, de rotation, d'excitation électronique ou d'ionisation. Seule l'ionisation permet d'extraire un nouvel électron qui va participer à l'avalanche. Cette ionisation peut être limitée par les réactions d'attachement qui créent des ions négatifs dans les gaz électronégatifs comme O_2 , CO_2 et la vapeur d'eau. Au cours de l'évolution de l'avalanche, le nuage d'électrons (à la tête de l'avalanche) se déplacent (100 à 10^4 fois) plus vite que les ions qui sont considérés presque immobiles et forment une trainée (charge d'espace). Le dipôle ainsi formé crée un champ électrique local E' opposé au champ appliqué E . Lorsque le nombre d'électrons atteint 10^8 dans la tête d'avalanche ($E' \geq E$), une onde d'ionisation ou *streamer* se développe et se propage en direction de la cathode [92, 93]. La propagation du *streamer* sous l'effet de son propre champ E' est rendue possible grâce aux avalanches secondaires créées en aval de la tête de *streamer* (voir figure C.2).

C.2.2 Propagation du *streamer*

Pour entretenir la propagation du *streamer*, la contribution de nouvelles avalanches est nécessaire comme le montre la figure C.2. Ces avalanches secondaires sont créées par des électrons germes extraits par photoionisation en aval de la tête de *streamer*. Lors d'une collision électron-neutre, l'énergie transférée permet d'exciter l'espèce neutre qui par la suite émet un photon par relaxation (retour à un état d'énergie plus faible). Certains photons énergétiques ($\lambda < 102$ nm) peuvent ioniser des molécules du gaz par extraction d'électrons qui sont accélérés par le champ E' . Pour créer des avalanches secondaires ces électrons germes doivent cependant être assez proche de

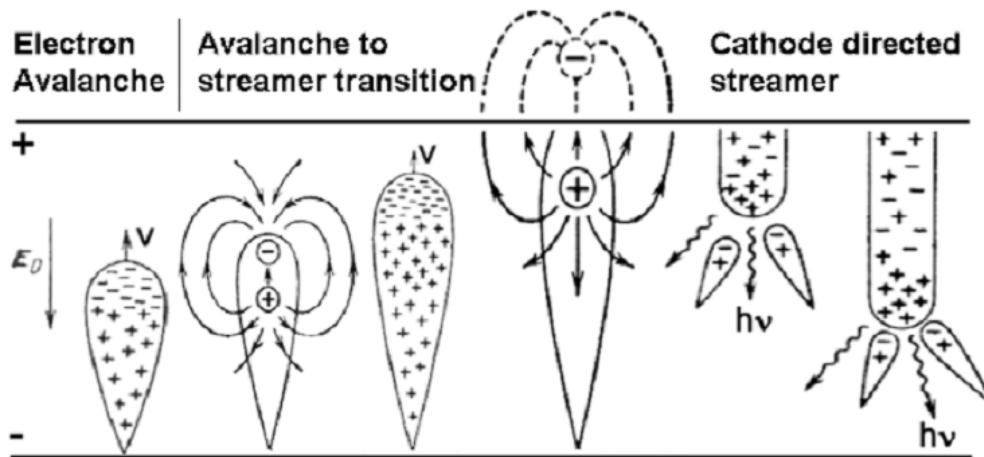


Figure C.2: Les différentes phases du développement d'un *streamer* cathodique montrant l'évolution de l'avalanche électronique, la transition de l'avalanche au *streamer* et la propagation du *streamer* [97]

la tête du *streamer* où le champ de charge d'espace est suffisamment fort pour les accélérer mais aussi assez éloigné pour engendrer un nombre de collisions suffisamment important pour produire une avalanche. Pour des gaz purs constitués d'atomes ou de molécules dont le potentiel d'ionisation est élevé, l'extraction d'électrons germes par photoionisation s'explique en considérant deux hypothèses :

- L'existence en état de trace, de gaz à potentiel d'ionisation bas comme O_2 et l'eau ;
- La photoionisation successive qui ionise les neutres après absorption successive de photons :
Le premier photon excite le neutre et un deuxième photon ionise la molécule excitée.

Dans l'air, la photoionisation des molécules d'oxygène est plus importante que celle des molécules d'azote. Cependant, la photoionisation successive peut se produire grâce aux états excités de l'azote moléculaire. Les ions secondaires formés renforcent la charge d'espace avec des champs réduits qui peuvent atteindre 800 Td (1 Townsend ou Td correspond à 10^{-17} V.cm²) à la tête du *streamer* [96]. La photoionisation permet un déplacement progressif (vers la cathode) de la tête du *streamer* qui laisse derrière elle un canal conducteur électriquement neutre de plasma hors équilibre thermodynamique où cohabitent neutres, ions et électrons. Lorsque la tension électrique appliquée (généralement à l'électrode de petit rayon de courbure dans le cas des décharges couronnes) est positive, le *streamer* est dit cathodique. Il est anodique dans le cas contraire.

C.2.3 Jonction à la cathode

À proximité de la cathode, la tête du *streamer* est dense en ions et en espèces excitées et le champ électrique est intense. Ces conditions rendent l'extraction d'électrons à la cathode plus aisée suivant trois processus :

- la photoionisation qui est amplifiée avec la multiplication des avalanches ;
- l'effet Auger [275] produit par la relaxation des espèces excitées et par la neutralisation du flux d'ions qui bombarde la cathode ;

— Le fort champ électrique abaisse le potentiel seuil d'ionisation des atomes de la cathode. Les électrons germes sont accélérés et produisent des avalanches qui forment une onde d'ionisation (return stroke). Cette dernière se déplace à très grande vitesse dans le canal de plasma. Lorsqu'elle atteint l'anode, un nouveau *streamer* dit *streamer* secondaire se développe et illumine le canal tout en se propageant vers la cathode à une vitesse plus faible que celle du *streamer* primaire. Ce *streamer* accélère les électrons résiduels situés sur son trajet ou à proximité et de nouvelles avalanche se forment. En conséquence, les densités ionique et électronique augmentent en même temps que le champ électrique mais la densité des neutres baisse. Le courant électrique croît et le canal s'échauffe provoquant une baisse de la densité ; Le champ électrique réduit croit produisant de plus en plus d'ionisation. Le passage à l'arc se produit par la suite avec une thermalisation du milieu. Le plasma obtenu dans ces conditions est en équilibre thermodynamique (plasma thermique). Pour éviter le passage à l'arc, on utilise soit un générateur haute tension pulsée (avec une durée d'impulsion inférieure au temps de transition vers l'arc), soit un diélectrique intercalé entre les électrodes pour limiter le courant.

Préparation et caractérisation des catalyseurs

Les catalyseurs ont été fournis par l'équipe de J. M. Tatibouët du Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (LACCO, Poitiers) dans le cadre du programme de recherche **Peccovair**. Il s'agit notamment du dioxyde de manganèse massique et du dioxyde de manganèse déposé sur des billes d'alumine et dopé au palladium. Le premier est un catalyseur commercial préparé par la société Marion Technologie et le second a été préparé par l'équipe du LACCO en utilisant des billes d'alumine fournis par la société AXENS. Dans la suite de cette annexe, nous décrivons la préparation du dioxyde de manganèse dopé au Palladium ($\text{Pd-MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) et la caractérisation des deux catalyseurs.

D.1 Préparation du catalyseur $\text{Pd-MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

La préparation du catalyseur dopé se fait en deux étapes successives. La première étape consiste à déposer le MnO_2 sur les billes d'alumine pour obtenir le $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. La seconde étape permet de déposer le Palladium sur le $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

La préparation est faite par imprégnation sur les billes de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ par une solution de nitrate de manganèse $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ avec une quantité de 5% en masse de MnO_2 par rapport à Al_2O_3 . Le contact entre les billes et la solution dure 4 heures et a lieu à température ambiante, sous pression réduite, dans un évaporateur rotatif à faible vitesse de rotation. Puis les billes sont portées à 40°C pendant 2 heures pour évaporer l'excès d'eau. Après séchage à l'étuve à 110°C pendant toute une nuit, elles sont calcinées à 500°C pendant 4 heures (rampe de température $2^\circ\text{C} \cdot \text{mn}^{-1}$).

L'imprégnation du palladium sur $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ suit la même que celle de MnO_2 sur les billes d'alumine. L'agent précurseur pour le palladium est une solution de dinitrodiamminepalladium(II) ammoniacal avec 1% en masse de palladium par rapport l'ensemble des billes, c'est-à-dire MnO_2 et Al_2O_3 .

D.2 Caractérisation des catalyseurs

Les catalyseurs ont été soumis à des tests de caractérisation pour déterminer leur surface spécifique, leur composition et leurs phases actives.

La surface spécifique Modèle multicouche Brunauer-Emmet-Teller (BET) a été déterminée par adsorption-désorption de l'azote à 77 K en utilisant le modèle TriStar. Le dégazage est réalisé à 200°C pendant une nuit. Les résultats sont consignés dans le tableau D.1.

Tableau D.1: Surfaces spécifiques des catalyseurs

Catalyseurs	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
billes Al_2O_3	202
MnO_2 massique	18
$\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	199
$\text{Pd}-\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	197

La composition des catalyseurs ont été déterminée par la technique par plasma à couplage inductif ICP (Inductively Coupled Plasma en anglais) et les résultats sont regroupés dans le tableau D.2.

Tableau D.2: Composition des catalyseur après les deux étapes de préparation

Catalyseurs	MnO_2	Pd
$\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	4,4%	-
$\text{Pd}-\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	4,4%	0,91%

L'analyse des phases du MnO_2 massique ou supporté se fait généralement par la technique de Réduction en Température Programmée (RTP). C'est une technique qui permet d'étudier la réduction des phases oxydes par l'hydrogène.

Elle a ainsi permis de mettre en évidence, pour MnO_2 massique, la réduction de MnO_2 et Mn_2O_3 en Mn_3O_4 autour de 350°C puis la réduction (à 500°C environ) de ce dernier en MnO . Nous en concluons que dans nos conditions d'utilisation de ce catalyseur ($T > 150^\circ\text{C}$), la phase active est formée de MnO_2 et Mn_2O_3 . En présence du palladium, l'allure de la courbe à deux pics est conservée mais l'intensité du second pic (qui est décalé à 400°C) baisse lorsque la masse du dopant dépasse 1%. Le premier pic (alors à 250°C) correspond à la réduction de PdO en Pd [276]. En définitive, les phases actives mise en évidence sont MnO_2 et Mn_2O_3 pour le catalyseur massique et MnO_2 , Mn_2O_3 et PdO pour le catalyseur dopé au palladium (1%).

Dans le programme **Peccovair**, l'activité de $\text{Pd}-\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a été comparée à celle de $\text{Pt}-\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Au}-\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pour la conversion de 220 ppm d'éthanol et 75 ppm d'acétaldéhyde par 500 ppm d'ozone à 60° avec un flux de $0,6 \text{ NL} \cdot \text{mn}^{-1}$. Le pourcentage massique de ces dopants et leur masse ont été fixé à 1% et 0,7 g respectivement. Les résultats ont montré que le catalyseur dopé au palladium donnait le meilleur taux de conversion de l'acétaldéhyde alors celui de l'éthanol était identique pour tous les catalyseurs utilisés ; ce qui a motivé le choix du catalyseur $\text{Pd}-\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pour notre étude.

Réactions prises en compte dans la modélisation cinétique

Nous présentons la liste des réactions avec leurs coefficients établies pour les deux types de mélanges (N_2/CH_3CHO et $N_2/O_2/CH_3CHO$). Dans le modèle, nous avons utilisé pour chaque type de mélange, un schéma réactionnel constitué des réactions regroupées dans le tableau E.1 ci-dessous. Cette liste de réactions provient d'une base de données développée au LPGP, en utilisant pour la plupart des réactions des sources provenant du NIST (National Institute of Standards and Technology).

Dans cette liste, nous ne tenons pas compte des processus de dissociation par collisions électroniques qui sont fournis séparément (voir la description du modèle). Dans ses travaux sur la modélisation de la conversion de l'acétaldéhyde dans un plasma homogène DBD photo-déclenché, W. Faider [222] a montré que la participation des ions à cette conversion est faible. Cependant, certains processus ioniques ont une grande influence sur la densité des métastables de l'azote principalement. Nous n'avons considéré que ces derniers dans notre schéma réactionnel. Il faut noter également que la cinétique des composés de plus de trois carbones n'a pas été développée car, l'analyse des gaz à la sortie du réacteur a montré que ces composés sont très peu présents. L'expression des coefficients de réaction est donnée par la fonction d'Arrhénius :

$$K(T) = AT^n \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

où A, le facteur préexponentiel, E est l'énergie d'activation de la réaction et R, la constante des gaz parfait. Les coefficients sont en $m^3.s^{-1}$ pour les réactions à deux corps et en $m^6.s^{-1}$ pour celles à trois corps. Les coefficients des réactions de désexcitation radiative (réactions 71 à 74) sont des fréquences de désexcitation en s^{-1} . Les coefficients des réactions 144 et 154 sont plus complexes. Les expressions détaillées sont données par M Rozoy [235].

Tableau E.1: Les réactions chimiques dans N_2/O_2 à température ambiante (20°C)

n°	Réactions	K(T)		
		A	n	-E/R
CINÉTIQUE DES ÉTATS EXCITÉS				
1	$N + O_2(A_1) \rightarrow NO + O(^3P)$	2,00E-20	0	-600

... suite page suivante

Tableau E.1 – Suite...

n°	Réactions	A	n	-E/R
2	$N_2(A_1) + O(^3P) \rightarrow NO + N$	7,00E-18	0	0
3	$N_2(A_2) + O(^3P) \rightarrow NO + N$	7,00E-18	0	0
4	$N_2(A_1) + O_3 \rightarrow NO + NO + O(^3P)$	8,40E-18	0	0
5	$N_2(A_2) + O_3 \rightarrow NO + NO + O(^3P)$	8,40E-18	0	0
6	$N_2(A_1) + NO_2 \rightarrow N_2 + NO + O(^3P)$	1,30E-17	0	0
7	$N_2(A_2) + NO_2 \rightarrow N_2 + NO + O(^3P)$	1,30E-17	0	0
8	$N_2(A_1) + N_2O \rightarrow N_2 + N + NO$	1,00E-17	0	0
9	$N_2(A_2) + N_2O \rightarrow N_2 + N + NO$	1,00E-17	0	0
10	$O(^1D) + N_2O \rightarrow NO + NO$	6,70E-17	0	0
11	$N_2(a') + NO \rightarrow N_2 + O(^3P) + N$	3,30E-16	0	0
12	$O(^1D) + NO \rightarrow N + O_2$	1,70E-16	0	0
13	$N_2(A_1) + O_2 \rightarrow N_2O + O(^3P)$	7,80E-20	0	0
14	$N_2(A_2) + O_2 \rightarrow N_2O + O(^3P)$	7,80E-20	0	0
15	$O(^1D) + N_2O \rightarrow N_2 + O_2$	4,90E-17	0	0
16	$N_2(A_1) + NO \rightarrow N_2 + NO$	7,00E-17	0	0
17	$N_2(A_2) + NO \rightarrow N_2 + NO$	7,00E-17	0	0
18	$N_2(a') + N_2O \rightarrow N_2 + N_2O$	1,70E-16	0	0
19	$N + N + N_2 \rightarrow N_2(A_1) + N_2$	1,38E-46	0	500
20	$N + N + N_2 \rightarrow N_2(A_2) + N_2$	1,38E-46	0	500
21	$N + N + N_2 \rightarrow N_2(B) + N_2$	2,40E-45	0	0
22	$N + N + O_2 \rightarrow N_2(A_1) + O_2$	1,38E-46	0	500
23	$N + N + O_2 \rightarrow N_2(A_2) + O_2$	1,38E-46	0	500
24	$2N_2(A_1) \rightarrow N_2(E) + N_2$	1,00E-17	0	0
25	$2N_2(A_1) \rightarrow N_2(C) + N_2$	1,50E-16	0	0
26	$2N_2(A_1) \rightarrow N_2(B) + N_2$	2,00E-16	0	0
27	$N_2(A_1) + N_2 \rightarrow N_2 + N_2$	3,00E-22	0	0
28	$N_2(A_2) + N_2 \rightarrow N_2 + N_2$	3,00E-22	0	0
29	$N_2(A_2) + N_2 \rightarrow N_2(A_1) + N_2$	1,00E-17	0	0
30	$N_2(A_1) + O(^3P) \rightarrow N_2 + O(^3P)$	2,00E-17	0	0
31	$N_2(A_2) + O(^3P) \rightarrow N_2 + O(^3P)$	2,00E-17	0	0
32	$N_2(A_1) + O_2 \rightarrow N_2 + 2O(^3P)$	2,54E-18	0	0
33	$N_2(A_1) + O_2 \rightarrow N_2 + O_2(A_1)$	1,00E-18	0	0
34	$N_2(A_1) + O_2 \rightarrow N_2 + O_2(B_1)$	1,00E-18	0	0
35	$N_2(A_2) + O_2 \rightarrow N_2 + 2O(^3P)$	2,54E-18	0	0
36	$N_2(A_2) + O_2 \rightarrow N_2 + O_2(A_1)$	1,00E-18	0	0
37	$N_2(A_2) + O_2 \rightarrow N_2 + O_2(B_1)$	1,00E-18	0	0

... suite page suivante

Tableau E.1 – Suite...

n°	Réactions	A	n	-E/R
38	$N_2(B) + O_2 \rightarrow N_2 + 2O(^3P)$	3,00E-16	0	0
39	$N_2(A_1) + O_3 \rightarrow N_2 + O_2 + O(^3P)$	3,36E-17	0	0
40	$N_2(A_2) + O_3 \rightarrow N_2 + O_2 + O(^3P)$	3,36E-17	0	0
41	$N_2(B) + N_2 \rightarrow N_2(A_2) + N_2$	2,00E-17	0	0
42	$N_2(a') + N_2 \rightarrow N_2(B) + N_2$	2,40E-19	0	0
43	$N_2(a') + O_2 \rightarrow N_2 + 2O(^3P)$	2,80E-17	0	0
44	$N_2(C) + N_2 \rightarrow N_2(a') + N_2$	1,00E-17	0	0
45	$N_2(C) + N_2 \rightarrow N_2(B) + N_2$	8,20E-17	0	0
46	$N_2(C) + O_2 \rightarrow N_2 + 2O(^3P)$	3,00E-16	0	0
47	$N_2(E) + N_2 \rightarrow N_2(C) + N_2$	1,00E-17	0	0
48	$O(^1D) + N_2 \rightarrow O(^3P) + N_2$	1,80E-17	0	107
49	$O(^1D) + O(^3P) + N_2 \rightarrow O_2 + N_2$	9,90E-45	0	0
50	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O(^3P) + O_2$	6,40E-18	0	67
51	$O(^1D) + O_3 \rightarrow 2O(^3P) + O_2$	1,20E-16	0	0
52	$O(^1D) + O_3 \rightarrow 2O_2$	1,20E-16	0	0
53	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O(^3P) + O_2(A_1)$	2,60E-17	0	67
54	$O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2(A_1) + O_2$	2,65E-16	0	0
55	$O_2(A_1) + N_2 \rightarrow O_2 + N_2$	3,00E-27	0	0
56	$O_2(A_1) + O_2 \rightarrow 2O_2$	2,29E-26	0,8	0
57	$2O_2(A_1) \rightarrow O_2 + O_2(B_1)$	1,85E-23	0	0
58	$2O_2(A_1) + O_2 \rightarrow 2O_3$	1,00E-43	0	0
59	$O_2(A_1) + O_3 \rightarrow 2O_2 + O(^3P)$	9,70E-19	0	-1564
60	$O_2(B_1) + N_2 \rightarrow O_2(A_1) + N_2$	4,90E-21	0	-253
61	$O_2(B_1) + O(^3P) \rightarrow O_2(A_1) + O(^3P)$	8,00E-20	0	0
62	$O_2(B_1) + O_2 \rightarrow O_2(A_1) + O_2$	4,30E-28	2,4	-241
63	$O_2(B_1) + O_3 \rightarrow 2O_2 + O(^3P)$	1,80E-17	0	0
64	$O_2(C) + N_2 \rightarrow O_2(B_1) + N_2$	3,00E-19	0	0
65	$O_2(C) + O(^3P) \rightarrow O_2(B_1) + O(^1D)$	9,00E-18	0	0
66	$O_2(C) + O_2 \rightarrow O_2(B_1) + O_2(B_1)$	2,90E-19	0	0
PENNING				
67	$N_2(a') + N_2(A_1) \rightarrow N_4^+ + e^-$	5,00E-17	0	0
68	$N_2(a') + N_2(A_2) \rightarrow N_4^+ + e^-$	5,00E-17	0	0
69	$N_2(B) + N_2(B) \rightarrow N_4^+ + e^-$	2,00E-16	0	0
70	$2N_2(a') \rightarrow N_4^+ + e^-$	2,00E-16	0	0
DÉSEXCITATION RADIATIVE				
71	$N_2(B) \rightarrow N_2(A_1) + h\nu$	1,10E+05	0	0

... suite page suivante

Tableau E.1 – Suite...

n°	Réactions	A	n	-E/R
72	$N_2(C) \rightarrow N_2(B) + hv$	2,80E+07	0	0
73	$O_2(A_1) \rightarrow O_2 + hv$	2,58E+02	0	0
74	$O_2(B_1) \rightarrow O_2 + hv$	1,45E-01	0	0
CINÉTIQUE CH₃CHO				
75	$CH_3 + CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CH_3CO$	3,30E-36	5,6	-1240
76	$H + CH_3CHO \rightarrow H_2 + CH_3CO$	6,80E-21	1,16	-1210
77	$HO_2 + CH_3CHO \rightarrow H_2O_2 + CH_3CO$	5,00E-18	0	-6000
78	$N + CH_3CHO \rightarrow HCN + H_2 + HCO$	2,00E-20	0	0
79	$N_2(a') + CH_3CHO \rightarrow C_2H_2 + O(^3P) + H_2 + N_2$	6,00E-17	0	0
80	$N_2(a') + CH_3CHO \rightarrow C_2H_4 + O(^3P) + N_2$	6,00E-17	0	0
81	$N_2(a') + CH_3CHO \rightarrow CH_2CO + H_2 + N_2$	5,00E-17	0	0
82	$N_2(a') + CH_3CHO \rightarrow CH_3 + HCO + N_2$	1,30E-16	0	0
83	$N_2(a') + CH_3CHO \rightarrow CH_3CO + H + N_2$	2,00E-17	0	0
84	$N_2(a') + CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO + N_2$	8,00E-17	0	0
85	$N_2(A_1) + CH_3CHO \rightarrow CH_2CO + H_2 + N_2$	7,00E-18	0	0
86	$N_2(A_1) + CH_3CHO \rightarrow CH_3 + HCO + N_2$	1,90E-17	0	0
87	$N_2(A_1) + CH_3CHO \rightarrow CH_3CO + H + N_2$	3,50E-18	0	0
88	$N_2(A_1) + CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO + N_2$	1,25E-17	0	0
89	$N_2(A_2) + CH_3CHO \rightarrow CH_2CO + H_2 + N_2$	7,00E-18	0	0
90	$N_2(A_2) + CH_3CHO \rightarrow CH_3 + HCO + N_2$	1,90E-17	0	0
91	$N_2(A_2) + CH_3CHO \rightarrow CH_3CO + H + N_2$	3,50E-18	0	0
92	$N_2(A_2) + CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO + N_2$	1,25E-17	0	0
93	$O_3 + CH_3CHO \rightarrow P38$	6,00E-27	0	0
94	$O(^1D) + CH_3CHO \rightarrow CH_3 + HCO + O(^3P)$	1,50E-16	0	0
95	$O(^1D) + CH_3CHO \rightarrow OH + CH_3CO$	1,50E-16	0	0
96	$OH + CH_3CHO \rightarrow H_2O + CH_3CO$	3,90E-20	0,73	560
97	$O(^3P) + CH_3CHO \rightarrow OH + CH_3CO$	9,70E-18	0	-910
CINÉTIQUE SOUS-PRODUITS				
98	$H + H + N_2 \rightarrow H_2 + N_2$	1,50E-41	-1,3	0
99	$H + H_2O \rightarrow OH + H_2$	7,50E-22	1,6	-9270
100	$H + H_2O_2 \rightarrow H_2 + HO_2$	2,80E-18	0	-1890
101	$H + H_2O_2 \rightarrow OH + H_2O$	1,70E-17	0	-1800
102	$H + HO_2 \rightarrow H_2 + O_2$	7,10E-17	0	-710
103	$H + HO_2 \rightarrow H_2O + O(^3P)$	5,00E-17	0	-866
104	$H + HO_2 \rightarrow OH + OH$	2,80E-16	0	-440
105	$H + NH_2 \rightarrow NH + H_2$	1,00E-17	0	0

... suite page suivante

Tableau E.1 – Suite...

n°	Réactions	A	n	-E/R
106	$\text{H} + \text{OH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$	6,10E-38	-2	0
107	$\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}({}^3\text{P})$	8,10E-27	2,8	-1950
108	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$	1,90E-45	0	980
109	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{O}_2$	1,60E-45	0	980
110	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	2,20E-19	0	600
111	$\text{N} + \text{H} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NH} + \text{N}_2$	5,50E-43	-0,5	0
112	$\text{N} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NH} + \text{O}_2$	2,20E-17	0	0
113	$\text{N} + \text{N} + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2$	1,38E-46	0	500
114	$\text{N} + \text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	1,38E-46	0	500
115	$\text{N} + \text{NH} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}$	1,05E-18	0,5	0
116	$\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}({}^3\text{P}) + \text{NO}$	1,10E-20	1	-3150
117	$\text{N} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}$	1,00E-22	0	0
118	$\text{N} + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{NO}$	4,70E-17	0	0
119	$\text{N} + \text{O}({}^3\text{P}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{NO}$	1,76E-43	-0,5	0
120	$\text{N} + \text{O}({}^3\text{P}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}$	1,76E-43	-0,5	0
121	$\text{N}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{N}_2$	8,56E+08	-8,73	-4833
122	$\text{N}_2\text{O}_4 + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2 + \text{N}_2$	4,83E-02	-3,85	-6506
123	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}_2 + \text{N}_2$	7,20E-10	-0,76	-10630
124	$\text{N}_2(\text{a}') + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H} + \text{H}$	2,60E-17	0	0
125	$\text{N}_2(\text{a}') + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H} + \text{N}_2$	3,00E-16	0	0
126	$\text{N}_2(\text{a}') + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH} + \text{N}_2$	3,00E-16	0	0
127	$\text{N}_2(\text{A}_1) + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}$	4,40E-16	0	-3500
128	$\text{N}_2(\text{A}_1) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H} + \text{OH}$	5,00E-20	0	0
129	$\text{N}_2(\text{A}_1) + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{OH} + \text{OH}$	5,00E-20	0	0
130	$\text{N}_2(\text{A}_2) + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}$	4,40E-16	0	-3500
131	$\text{N}_2(\text{A}_2) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H} + \text{OH}$	5,00E-20	0	0
132	$\text{N}_2(\text{A}_2) + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{OH} + \text{OH}$	5,00E-20	0	0
133	$\text{NH} + \text{NH} \rightarrow \text{H} + \text{N}_2\text{H}$	1,32E-18	0,5	-500
134	$\text{NH} + \text{NH} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{N}$	3,30E-19	0,5	-1000
135	$\text{NH} + \text{NH}_2 \rightarrow \text{H} + \text{N}_2\text{H}_2$	5,25E-17	0	-500
136	$\text{NH}_2 + \text{NH}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{N}_2\text{H}_2$	6,60E-17	0	-6000
137	$\text{NH}_2 + \text{NH}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4$	8,00E-17	0	0
138	$\text{NH}_2 + \text{NH}_2 \rightarrow \text{NH} + \text{NH}_3$	8,30E-17	0	-5027
139	$\text{NO} + \text{N} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}({}^3\text{P})$	3,00E-17	0	0
140	$\text{NO} + \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	3,30E-51	0	530
141	$\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3 + \text{N}_2$	1,11E-26	-7,85	-82

... suite page suivante

Tableau E.1 – Suite...

n°	Réactions	A	n	-E/R
142	$\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	1,80E-17	0	110
143	$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	4,30E-18	0	-1560
144	$\text{NO} + \text{O}({}^3\text{P}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{N}_2$	1,00E+00	1800	7200
145	$\text{NO} + \text{O}({}^3\text{P}) \rightarrow \text{O}_2 + \text{N}$	3,00E-21	1	-19500
146	$\text{NO}_2 + \text{N} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{O}({}^3\text{P})$	9,10E-19	0	0
147	$\text{NO}_2 + \text{N} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	7,00E-19	0	0
148	$\text{NO}_2 + \text{N} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}({}^3\text{P})$	3,00E-18	0	0
149	$\text{NO}_2 + \text{N} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}$	9,00E-18	0	0
150	$\text{NO}_2 + \text{NO}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + \text{N}_2$	3,32E-35	-4,1	-248
151	$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{N}_2$	8,84E-38	-2,23	-416
152	$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	1,20E-19	0	-2450
153	$\text{NO}_2 + \text{O}({}^1\text{D}) \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}$	2,50E-16	0	0
154	$\text{NO}_2 + \text{O}({}^3\text{P}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{N}_2$	1,00E+00	1300	5200
155	$\text{NO}_2 + \text{O}({}^3\text{P}) \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}$	3,26E-18	0,18	0
156	$\text{NO}_3 + \text{O}({}^3\text{P}) \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	1,70E-17	0	0
157	$\text{O}_2 + \text{H} + \text{N}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{N}_2$	1,85E-39	-1,86	0
158	$\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{O}({}^3\text{P})$	1,62E-16	0	-7470
159	$\text{O}_2(\text{A}_1) + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{O}({}^3\text{P})$	1,83E-19	0	-1550
160	$\text{O}_3 + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	1,40E-16	0	-480
161	$\text{O}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2 + \text{O}_2$	1,40E-20	0	-600
162	$\text{O}_3 + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}({}^3\text{P}) + \text{N}_2$	7,30E-16	-11400	0
163	$\text{O}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	1,90E-18	0	-1000
164	$\text{O}({}^1\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	1,10E-16	0	0
165	$\text{O}({}^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	2,20E-18	0	0
166	$\text{O}({}^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	2,20E-16	0	0
167	$\text{O}({}^1\text{D}) + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	2,70E-17	0	224
168	$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	1,70E-22	1,6	-1660
169	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,30E-17	0	-670
170	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	4,80E-17	0	250
171	$\text{OH} + \text{OH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{N}_2$	1,60E-35	-3	0
172	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}({}^3\text{P})$	2,50E-21	1,14	-50
173	$\text{O}({}^3\text{P}) + \text{H} + \text{N}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{N}_2$	1,00E-39	-1	0
174	$\text{O}({}^3\text{P}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	8,50E-26	2,67	-3160
175	$\text{O}({}^3\text{P}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	2,50E-20	1,14	-8684
176	$\text{O}({}^3\text{P}) + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{HO}_2$	1,10E-18	0	-2000
177	$\text{O}({}^3\text{P}) + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	2,70E-17	0	224

... suite page suivante

Tableau E.1 – Suite...

n°	Réactions	A	n	-E/R
178	$O(^3P) + O_2 + N_2 \rightarrow O_3 + N_2$	5,58E-41	-2	0
179	$O(^3P) + O_2 + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$	5,17E-39	-2,8	0
180	$O(^3P) + O_3 \rightarrow 2O_2$	2,00E-17	0	-2300
181	$O(^3P) + OH \rightarrow O_2 + H$	2,30E-17	0	110
182	$O(^3P) + O(^3P) + N_2 \rightarrow O_2 + N_2$	2,76E-46	0	720
183	$O(^3P) + O(^3P) + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	2,41E-43	-0,63	0
184	$C_2H + C_2H \rightarrow C_2 + C_2H_2$	3,00E-18	0	0
185	$C_2H + C_2H \rightarrow C_4H_2$	3,00E-17	0	0
186	$C_2H + C_2H_2 \rightarrow C_4H_2 + H$	1,50E-16	0	0
187	$C_2H + C_2H_3 \rightarrow C_2H_2 + C_2H_2$	1,60E-18	0	0
188	$C_2H + C_2H_3 \rightarrow C_4H_4$	3,00E-17	0	0
189	$C_2H + C_2H_4 \rightarrow C_4H_4 + H$	2,00E-17	0	0
190	$C_2H + C_2H_5 \rightarrow C_2H_2 + C_2H_4$	3,00E-18	0	0
191	$C_2H + C_2H_5 \rightarrow CH_2CCH + CH_3$	3,00E-18	0	0
192	$C_2H + CH_2 \rightarrow C_2H_2 + CH$	3,00E-17	0	0
193	$C_2H + CH_4 \rightarrow C_2H_2 + CH_3$	3,00E-18	0	-250
194	$C_2H + H_2 \rightarrow C_2H_2 + H$	1,80E-17	0	-1090
195	$C_2H_3 + C_2H_3 \rightarrow C_2H_2 + C_2H_4$	1,60E-18	0	0
196	$C_2H_3 + C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + C_2H_4$	8,00E-19	0	0
197	$C_2H_5 + C_2H_5 \rightarrow C_2H_6 + C_2H_4$	2,40E-18	0	0
198	$C_2H_5 + CH_2CHCH_2 \rightarrow C_2H_4 + C_3H_6$	4,30E-18	0	66
199	$C_2H_5 + CH_2CHCH_2 \rightarrow C_2H_6 + CH_2CCH_2$	1,60E-18	0	66
200	$CH + C_2H_2 \rightarrow H + C_3H_2$	3,50E-16	0	61
201	$CH + C_2H_6 \rightarrow CH_3 + C_2H_4$	2,27E-16	0	132
202	$CH + C_2H_6 \rightarrow H + C_3H_6$	5,32E-17	0	132
203	$CH + CH_4 \rightarrow C_2H_4 + H$	5,00E-17	0	200
204	$CH + H_2 \rightarrow CH_2 + H$	1,20E-16	0	-1760
205	$CH + H_2 \rightarrow CH_3$	1,20E-16	0	-1760
206	$CH_2 + C_2H_3 \rightarrow CH_3 + C_2H_2$	3,00E-17	0	0
207	$CH_2 + C_2H_5 \rightarrow CH_3 + C_2H_4$	3,00E-17	0	0
208	$CH_2 + CH_2 \rightarrow C_2H_2 + H + H$	1,80E-16	0	-400
209	$CH_2 + CH_2 \rightarrow C_2H_2 + H_2$	2,00E-17	0	-400
210	$CH_2 + CH_2CO \rightarrow C_2H_4 + CO$	3,50E-19	0	0
211	$CH_2 + CH_2OH \rightarrow C_2H_4 + OH$	4,00E-17	0	0
212	$CH_2 + CH_2OH \rightarrow CH_3 + CH_2O$	2,00E-18	0	0
213	$CH_2 + CH_3 \rightarrow C_2H_4 + H$	7,00E-17	0	0

... suite page suivante

Tableau E.1 – Suite...

n°	Réactions	A	n	-E/R
214	$\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$	3,00E-17	0	0
215	$\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$	3,00E-17	0	0
216	$\text{CH}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}$	1,83E-19	0	-500
217	$\text{CH}_2 + \text{HCO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}$	3,00E-17	0	0
218	$\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCO}$	9,10E-27	2,8	-2950
219	$\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{HCO}$	3,30E-18	0	-5800
220	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$	8,90E-18	0	0
221	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{HOC}_2\text{H}_4\text{OH}$	1,60E-17	0	0
222	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{P12}$	2,00E-17	0	0
223	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$	2,00E-17	0	0
224	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{CCH} + \text{H}$	4,00E-17	0	0
225	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_4$	3,40E-17	0	0
226	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6$	1,20E-16	0	0
227	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8$	5,60E-17	0	0
228	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$	1,90E-18	0	0
229	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5$	2,50E-37	6	-3043
230	$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}$	1,30E-37	6,1	-990
231	$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	2,00E-17	0	0
232	$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{O}$	4,00E-18	0	0
233	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 + \text{N}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{N}_2$	1,20E-40	-0,56	-218
234	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}$	6,29E-17	0	0
235	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{CH}_4$	1,01E-17	0	0
236	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3$	6,70E-15	-0,8	0
237	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_4$	4,00E-17	0	0
238	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3$	2,00E-17	0	0
239	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$	4,00E-17	0	0
240	$\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$	1,14E-26	2,74	-4740
241	$\text{CH}_3 + \text{HCO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$	2,00E-16	0	0
242	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{DCH}_3\text{CO}$	3,90E-18	0	450
243	$\text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{P36}$	7,26E-17	0	0
244	$\text{CH}_3\text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}_2$	1,00E+06	0,29	-2304
245	$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_3\text{CO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{O}_2$	2,90E-18	0	500
246	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCO}$	1,70E-19	0	-1500
247	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$	4,00E-17	0	0
248	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CHO}$	1,00E-17	0	0
249	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{CO}$	1,00E-17	0	0

... suite page suivante

Tableau E.1 – Suite...

n°	Réactions	A	n	-E/R
250	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$	1,00E-16	0	0
251	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OOCH}_3$	3,00E-18	0	0
252	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OOH}$	5,00E-19	0	0
253	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH}$	5,00E-19	0	-2050
254	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{O}$	4,00E-17	0	0
255	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	9,00E-19	0	500
256	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{O}_2$	9,00E-19	0	500
257	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	3,70E-20	0	365
258	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	3,70E-20	0	365
259	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OOCH}_3 + \text{O}_2$	3,70E-20	0	365
260	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO}$	8,06E-27	3	-6210
261	$\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{C}_2\text{H}$	5,29E-15	-0,52	-19
262	$\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{H} + \text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$	2,74E-15	-0,69	-31
263	$\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{HCN} + \text{C}_2\text{H}_3$	1,10E-14	-0,69	-31
264	$\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{HCN} + \text{C}_2\text{H}_5$	1,04E-20	1,26	208
265	$\text{CN} + \text{CH}_3 + \text{N}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CN} + \text{N}_2$	5,00E-41	0	0
266	$\text{CN} + \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{P37}$	6,46E-17	0	-1190
267	$\text{CN} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCN} + \text{CH}_3$	1,50E-25	2,64	150
268	$\text{CN} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{H}$	3,20E-26	2,87	-820
269	$\text{CN} + \text{HCN} \rightarrow \text{H} + \text{NCCN}$	2,50E-23	1,71	-770
270	$\text{CN} + \text{HCO} \rightarrow \text{HCN} + \text{CO}$	1,00E-16	0	0
271	$\text{CO} + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}_2$	2,60E-17	0	-5940
272	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{N}_2$	5,03E-43	-0,07	-1219
273	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	2,00E-17	0	0
274	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	2,00E-16	0	0
275	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{N}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{N}_2$	8,76E-41	-0,6	-1327
276	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	3,00E-18	0	0
277	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	7,50E-17	0	0
278	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	6,00E-17	0	0
279	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5$	2,40E-21	1,5	-3730
280	$\text{H} + \text{CH}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}$	1,00E-17	0	900
281	$\text{H} + \text{CH}_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}$	3,00E-17	0	-1700
282	$\text{H} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HCO}$	2,10E-22	1,62	-1090
283	$\text{H} + \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	1,00E-17	0	0
284	$\text{H} + \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$	1,60E-16	0	0
285	$\text{H} + \text{CH}_3 + \text{N}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{N}_2$	5,79E-38	-1,288	-361,46

... suite page suivante

Tableau E.1 – Suite...

n°	Réactions	A	n	-E/R
286	$\text{H} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_2$	1,00E-16	0	-7600
287	$\text{H} + \text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2$	1,92E-17	0	0
288	$\text{H} + \text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCO}$	3,57E-17	0	0
289	$\text{H} + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	3,30E-17	0	0
290	$\text{H} + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	1,60E-16	0	0
291	$\text{H} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2$	2,82E-23	2,1	-2450
292	$\text{H} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2$	7,05E-24	2,1	-2450
293	$\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3$	2,20E-26	3	-4045
294	$\text{H} + \text{CO} + \text{N}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{N}_2$	5,30E-46	0	-370
295	$\text{H} + \text{H}_2\text{CN} \rightarrow \text{HCN} + \text{H}_2$	2,90E-17	0,5	0
296	$\text{H} + \text{HCN} + \text{N}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CN} + \text{N}_2$	2,24E-42	0	-2439
297	$\text{H} + \text{HCO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$	1,50E-16	0	0
298	$\text{H}_2 + \text{NCO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}$	2,70E-26	2,58	-22615
299	$\text{H}_2\text{CN} + \text{H}_2\text{CN} \rightarrow \text{CH}_2\text{N}_2\text{CH}_2$	2,00E-18	0	0
300	$\text{H}_2\text{CN} + \text{H}_2\text{CN} \rightarrow \text{HCN} + \text{CH}_2\text{NH}$	3,85E-18	0	0
301	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HO}_2$	2,00E-20	0	300
302	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{HO}_2$	4,00E-18	0	-5000
303	$\text{HCN} + \text{OH} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}$	9,28E-36	4,71	2062
304	$\text{HCO} + \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O}$	3,00E-16	0	0
305	$\text{HCO} + \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$	2,00E-16	0	0
306	$\text{HCO} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$	3,00E-17	0	0
307	$\text{HCO} + \text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CO}$	1,50E-17	0	0
308	$\text{HCO} + \text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCHO}$	3,00E-17	0	0
309	$\text{HCO} + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$	1,50E-16	0	0
310	$\text{HCO} + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{H} + \text{CO}_2$	5,00E-17	0	0
311	$\text{HCO} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$	1,60E-26	2,9	-6596
312	$\text{HCO} + \text{HCO} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}$	5,00E-17	0	0
313	$\text{HCO} + \text{NCO} \rightarrow \text{HNCO} + \text{CO}$	5,99E-17	0	0
314	$\text{HNCO} + \text{H} \rightarrow \text{CO} + \text{NH}_2$	5,96E-26	2,49	-9811
315	$\text{HO}_2 + \text{CH}_2 \rightarrow \text{P14}$	3,00E-17	0	0
316	$\text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCO}$	5,00E-18	0	-6580
317	$\text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{OO}$	9,70E-21	0	625
318	$\text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$	2,00E-17	0	0
319	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{O}_2$	6,00E-18	0	0
320	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{CH}_3\text{O}$	3,00E-17	0	0
321	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}_2 + \text{OH}$	5,00E-17	0	0

... suite page suivante

Tableau E.1 – Suite...

n°	Réactions	A	n	-E/R
322	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{CO}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$	3,16E-19	0	1040
323	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{CO}_3 \rightarrow \text{O}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$	1,14E-19	0	1040
324	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$	5,00E-19	0	0
325	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2$	1,80E-17	0	0
326	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{CH}_3\text{OOH}$	4,10E-19	0	790
327	$\text{HO}_2 + \text{HCO} \rightarrow \text{OH} + \text{H} + \text{CO}_2$	5,00E-17	0	0
328	$\text{N} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH} + \text{HCN}$	2,70E-21	0	0
329	$\text{N} + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{NH}$	1,23E-17	0	0
330	$\text{N} + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{CN} + \text{H}$	6,16E-17	0	0
331	$\text{N} + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}$	3,08E-18	0	0
332	$\text{N} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{HCN} + \text{CH}_3$	3,30E-20	0	-353
333	$\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{NH}$	5,50E-17	0	0
334	$\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{CN}$	5,50E-17	0	0
335	$\text{N} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{HCN} + \text{C}_2\text{H}_5$	1,94E-19	0	-654
336	$\text{N} + \text{CH} \rightarrow \text{CN} + \text{H}$	2,10E-17	0	0
337	$\text{N} + \text{CH}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CN}$	1,60E-17	0	0
338	$\text{N} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{CN} + \text{H}$	3,90E-16	0	-420
339	$\text{N} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{HCN} + \text{H}_2$	3,90E-17	0	-420
340	$\text{N} + \text{H}_2\text{CN} \rightarrow \text{HCN} + \text{NH}$	6,70E-17	0	0
341	$\text{N} + \text{HCO} \rightarrow \text{NH} + \text{CO}$	3,32E-19	0,5	-1000
342	$\text{N} + \text{HCO} \rightarrow \text{O}({}^3\text{P}) + \text{HCN}$	1,66E-16	0	-1000
343	$\text{N}_2(\text{a}') + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{C}_2\text{H} + \text{N}_2$	3,00E-16	0	0
344	$\text{N}_2(\text{a}') + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{H} + \text{C}_2\text{H}_3 + \text{N}_2$	2,00E-16	0	0
345	$\text{N}_2(\text{a}') + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{N}_2$	2,00E-16	0	0
346	$\text{N}_2(\text{a}') + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + \text{N}_2$	5,00E-14	0	-1980
347	$\text{N}_2(\text{a}') + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_3 + \text{N}_2$	1,40E-16	0	0
348	$\text{N}_2(\text{a}') + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{H} + \text{CH}_2\text{CHCH}_2 + \text{N}_2$	1,40E-16	0	0
349	$\text{N}_2(\text{a}') + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 + \text{N}_2$	3,00E-16	0	0
350	$\text{N}_2(\text{a}') + \text{CH}_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{CO} + \text{N}_2$	4,00E-16	0	0
351	$\text{N}_2(\text{a}') + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{CO} + \text{N}_2$	1,25E-16	0	0
352	$\text{N}_2(\text{a}') + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{HCO} + \text{N}_2$	2,50E-16	0	0
353	$\text{N}_2(\text{a}') + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO} + \text{N}_2$	1,25E-16	0	0
354	$\text{N}_2(\text{a}') + \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CN} + \text{N}_2$	4,00E-16	0	0
355	$\text{N}_2(\text{a}') + \text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CO}$	4,00E-16	0	0
356	$\text{N}_2(\text{a}') + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H} + \text{CH}_3 + \text{N}_2$	3,00E-16	0	0
357	$\text{N}_2(\text{a}') + \text{HCN} \rightarrow \text{H} + \text{CN} + \text{N}_2$	4,00E-16	0	0

... suite page suivante

Tableau E.1 – Suite...

n°	Réactions	A	n	-E/R
358	$N_2(A_1) + C_2H_2 \rightarrow H + C_2H + N_2$	2,00E-16	0	0
359	$N_2(A_1) + C_2H_4 \rightarrow H + C_2H_3 + N_2$	5,50E-17	0	0
360	$N_2(A_1) + C_2H_4 \rightarrow H_2 + C_2H_2 + N_2$	5,50E-17	0	0
361	$N_2(A_1) + C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2 + N_2$	1,80E-16	0	-1980
362	$N_2(A_1) + C_3H_6 \rightarrow CH_3 + C_2H_3 + N_2$	1,40E-16	0	0
363	$N_2(A_1) + C_3H_6 \rightarrow H + CH_2CHCH_2 + N_2$	1,40E-16	0	0
364	$N_2(A_1) + C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2 + N_2$	1,30E-18	0	0
365	$N_2(A_1) + CH_2CO \rightarrow CH_2 + CO + N_2$	6,50E-20	0	0
366	$N_2(A_1) + CH_2O \rightarrow H + H + CO + N_2$	6,25E-17	0	0
367	$N_2(A_1) + CH_2O \rightarrow H + HCO + N_2$	1,25E-16	0	0
368	$N_2(A_1) + CH_2O \rightarrow H_2 + CO + N_2$	6,25E-17	0	0
369	$N_2(A_1) + CH_3CN \rightarrow CH_3 + CN + N_2$	1,30E-17	0	0
370	$N_2(A_1) + CH_3COCH_3 \rightarrow CH_3 + CH_3CO$	1,10E-16	0	0
371	$N_2(A_1) + CH_4 \rightarrow H + CH_3 + N_2$	1,20E-16	0	-3170
372	$N_2(A_1) + HCN \rightarrow H + CN + N_2$	6,00E-18	0	0
373	$N_2(A_2) + C_2H_2 \rightarrow H + C_2H + N_2$	2,00E-16	0	0
374	$N_2(A_2) + C_2H_4 \rightarrow H + C_2H_3 + N_2$	5,50E-17	0	0
375	$N_2(A_2) + C_2H_4 \rightarrow H_2 + C_2H_2 + N_2$	5,50E-17	0	0
376	$N_2(A_2) + C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2 + N_2$	1,80E-16	0	-1980
377	$N_2(A_2) + C_3H_6 \rightarrow CH_3 + C_2H_3 + N_2$	1,40E-16	0	0
378	$N_2(A_2) + C_3H_6 \rightarrow H + CH_2CHCH_2 + N_2$	1,40E-16	0	0
379	$N_2(A_2) + C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2 + N_2$	1,30E-18	0	0
380	$N_2(A_2) + CH_2CO \rightarrow CH_2 + CO + N_2$	6,50E-20	0	0
381	$N_2(A_2) + CH_2O \rightarrow H + H + CO + N_2$	6,25E-17	0	0
382	$N_2(A_2) + CH_2O \rightarrow H + HCO + N_2$	1,25E-16	0	0
383	$N_2(A_2) + CH_2O \rightarrow H_2 + CO + N_2$	6,25E-17	0	0
384	$N_2(A_2) + CH_3CN \rightarrow CH_3 + CN + N_2$	1,30E-17	0	0
385	$N_2(A_2) + CH_3COCH_3 \rightarrow CH_3 + CH_3CO$	1,10E-16	0	0
386	$N_2(A_2) + CH_4 \rightarrow H + CH_3 + N_2$	1,20E-16	0	-3170
387	$N_2(A_2) + HCN \rightarrow H + CN + N_2$	6,00E-18	0	0
388	$NCO + C_2H_5 \rightarrow HNCO + C_2H_4$	1,10E-16	0	0
389	$NCO + C_2H_6 \rightarrow HNCO + C_2H_5$	1,60E-20	0	0
390	$O_2 + CH_2 \rightarrow CH_2O + O(^3P)$	8,20E-18	0	-750
391	$O_2 + CH_2 \rightarrow CO + H + OH$	8,20E-18	0	-750
392	$O_2 + CH_2 \rightarrow CO + H_2O$	8,20E-18	0	-750
393	$O_2 + CH_2 \rightarrow CO_2 + H + H$	8,20E-18	0	-750

... suite page suivante

Tableau E.1 – Suite...

n°	Réactions	A	n	-E/R
394	$O_2 + CH_2 \rightarrow CO_2 + H_2$	8,20E-18	0	-750
395	$O_2 + CH_2OH \rightarrow CH_2O + HO_2$	1,70E-17	0	-3600
396	$O_2 + CH_3 + N_2 \rightarrow CH_3O_2 + N_2$	3,34E-37	-2,4	-703
397	$O_2 + CH_3 \rightarrow CH_2O + OH$	5,50E-19	0	-4500
398	$O_2 + CH_3CO \rightarrow CH_3CO_3$	3,20E-18	0	0
399	$O_2 + CH_3O \rightarrow CH_2O + HO_2$	7,20E-20	0	-1080
400	$O_2 + HCO \rightarrow CO + HO_2$	3,50E-18	0	140
401	$O_2 + HCO \rightarrow OH + CO_2$	1,05E-18	0	0
402	$O_3 + C_2H_2 \rightarrow P37$	1,00E-26	0	0
403	$O_3 + C_2H_4 \rightarrow CO + H_2O + CH_2O$	3,47E-21	0	-2580
404	$O_3 + C_2H_4 \rightarrow CO_2 + H_2 + CH_2O$	1,19E-21	0	-2580
405	$O_3 + C_2H_4 \rightarrow HCOOH + CH_2O$	3,38E-21	0	-2580
406	$O_3 + C_2H_4 \rightarrow OH + HCO + CH_2O$	1,10E-21	0	-2580
407	$O_3 + CH_3 \rightarrow CH_3O + O_2$	5,10E-18	0	-210
408	$OH + C_2H_2 + N_2 \rightarrow HOCHCH + N_2$	1,34E-42	-0,17	-866
409	$OH + C_2H_2 \rightarrow C_2H + H_2O$	5,00E-17	0	-6500
410	$OH + C_2H_2 \rightarrow CH_2CO + H$	5,00E-17	0	-6500
411	$OH + C_2H_4 + N_2 \rightarrow HOCH_2CH_2 + N_2$	1,83E-39	-1,27	-432
412	$OH + C_2H_4 \rightarrow C_2H_3 + H_2O$	3,40E-17	0	-2990
413	$OH + C_2H_4 \rightarrow CH_2O + CH_3$	3,30E-18	0	-483
414	$OH + C_2H_6 \rightarrow H_2O + C_2H_5$	1,20E-23	2	-435
415	$OH + CH_2 \rightarrow CH_2O + H$	3,00E-17	0	0
416	$OH + CH_2CO \rightarrow CH_2O + HCO$	8,50E-18	0	0
417	$OH + CH_2CO \rightarrow CH_2OH + CO$	8,50E-18	0	0
418	$OH + CH_2O \rightarrow H_2O + HCO$	5,70E-21	1,18	225
419	$OH + CH_2O \rightarrow HCOOH + H$	2,00E-19	0	0
420	$OH + CH_2OH \rightarrow CH_2O + H_2O$	1,60E-17	0	0
421	$OH + CH_3 + N_2 \rightarrow CH_3OH + N_2$	7,11E-42	-0,09	-22
422	$OH + CH_3 \rightarrow H_2O + CH_2$	1,20E-16	0	-1400
423	$OH + CH_3CO \rightarrow CH_2CO + H_2O$	7,00E-17	0	0
424	$OH + CH_3COCH_3 \rightarrow H_2O + CH_3COCH_2$	2,80E-18	0	-760
425	$OH + CH_3O \rightarrow CH_2O + H_2O$	3,00E-17	0	0
426	$OH + CH_3O_2 \rightarrow CH_3OH + O_2$	1,00E-16	0	0
427	$OH + CH_3OH \rightarrow H_2O + CH_2OH$	4,53E-26	2,5	483
428	$OH + CH_3OH \rightarrow H_2O + CH_3O$	6,45E-26	2,5	483
429	$OH + CH_4 \rightarrow H_2O + CH_3$	2,60E-23	1,83	-1400

... suite page suivante

Tableau E.1 – Suite...

n°	Réactions	A	n	-E/R
430	$\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$	1,05E-23	1,5	250
431	$\text{OH} + \text{DCH}_3\text{CO} \rightarrow \text{P35}$	1,12E-18	0	-450
432	$\text{OH} + \text{HCN} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CN}$	1,20E-19	0	-400
433	$\text{OH} + \text{HCO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$	1,70E-16	0	0
434	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{CH}_2$	3,60E-24	2,1	-790
435	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{HCCO} + \text{H}$	8,40E-24	2,1	-790
436	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2$	5,62E-25	1,88	-90
437	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{H} + \text{CH}_2\text{CHO}$	7,87E-24	1,88	-92
438	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_2\text{CO}$	5,62E-25	1,88	-92
439	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{HCO} + \text{CH}_3$	1,35E-23	1,88	-92
440	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH}$	1,66E-21	1,5	-2920
441	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H} + \text{H}$	1,20E-16	0	0
442	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	8,00E-17	0	0
443	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}$	1,25E-18	0	-680
444	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_2\text{CO} \rightarrow \text{HCO} + \text{H} + \text{CO}$	1,25E-18	0	-680
445	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_2\text{CO} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCO}$	1,25E-18	0	-680
446	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{HCO}$	6,90E-19	0,57	-1390
447	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	7,00E-17	0	0
448	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	1,40E-16	0	0
449	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}_2$	2,56E-16	0	0
450	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{OH} + \text{CH}_2\text{CO}$	6,40E-17	0	0
451	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{CH}_3$	2,20E-17	0	0
452	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$	3,00E-18	0	0
453	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	6,00E-17	0	0
454	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{OH}$	6,44E-25	2,5	-1550
455	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{OH} + \text{CH}_3$	1,20E-21	1,56	-4270
456	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{CO} + \text{N}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$	1,70E-45	0	-1510
457	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{HCN} \rightarrow \text{CO} + \text{NH}$	7,59E-25	2,1	-3075
458	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{HCN} \rightarrow \text{NCO} + \text{H}$	7,59E-25	2,1	-3075
459	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{HCN} \rightarrow \text{OH} + \text{CN}$	7,59E-25	2,1	-3075
460	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{HCO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	5,00E-17	0	0
461	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{HCO} \rightarrow \text{OH} + \text{CO}$	5,00E-17	0	0

Bibliographie

- [1] Roger Magnusson, Calle Nilsson, and Barbro Andersson. Emissions of aldehydes and ketones from a two-stroke engine using ethanol and ethanol-blended gasoline as fuel. *Environ. Sci. Technol.*, 36(8) :1656–1664, April 2002.
- [2] George a Ban-Weiss, John P McLaughlin, Robert a Harley, Andrew J Kean, Eric Grosjean, and Daniel Grosjean. Carbonyl and nitrogen dioxide emissions from gasoline- and diesel-powered motor vehicles. *Environ. Sci. Technol.*, 42(11) :3944–50, June 2008.
- [3] S N Jarvis, R C Straube, A L Williams, and C L Bartlett. Illness associated with contamination of drinking water supplies with phenol. *Br. Med. J. (Clin. Res. Ed.)*, 290(6484) :1800–2, June 1985.
- [4] K Yan, E. J M Van Heesch, A. J. M. Pemen, and P. A H J Huijbrechts. From chemical kinetics to streamer corona reactor and voltage pulse generator. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 21(1) :107–137, 2001.
- [5] Hyun-Ha Kim. Nonthermal Plasma Processing for Air-Pollution Control : A Historical Review, Current Issues, and Future Prospects. *Plasma Processes and Polymers*, 1(2) :91–110, September 2004.
- [6] Arne M Vandenbroucke, Rino Morent, Nathalie De Geyter, and Christophe Leys. Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement. *Journal of hazardous materials*, 195(x) :30–54, November 2011.
- [7] Pierre Le Cloirec. COV (composés organiques volatils). Technical report, Ecole des Mines de Nantes, 2004.
- [8] D R Grymonpre, W C Finney, and B R Locke. Aqueous-phase pulsed streamer corona reactor using suspended activated carbon particles for phenol oxidation : model-data comparison. *Chem. Eng. Sci.*, 54 :3095–3105, 1999.
- [9] Jinzhang Gao, Yongjun Liu, Wu Yang, Lumei Pu, Jie Yu, and Quanfang Lu. Oxidative degradation of phenol in aqueous electrolyte induced by plasma from a direct glow discharge. *Plasma Sources Science and Technology*, 12(4) :533–538, 2003.
- [10] Jie Li, Masayuki Sato, and Takayuki Ohshima. Degradation of phenol in water using a gas–liquid phase pulsed discharge plasma reactor. *Thin Solid Films*, 515(9) :4283–4288, March 2007.
- [11] W F L M Hoeben, E M van Veldhuizen, W R Rutgers, C A M G Cramers, and G M W Kroesen. The degradation of aqueous phenol solutions by pulsed positive corona discharges. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 9(3) :361–369, August 2000.
- [12] H.M. Lee and M.B. Chang. Gas-phase removal of acetaldehyde via packed-bed dielectric barrier discharge reactor. *Plasma Chem. Plasma Process.*, 21(3) :329–343, 2001.

- [13] Noriaki Sano, Toshiki Nagamoto, Hajime Tamon, Tetsuo Suzuki, and Morio Okazaki. Removal of Acetaldehyde and Skatole in Gas by a Corona-Discharge Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36(9) :3783–3791, September 1997.
- [14] C Klett, S Touchard, A Vega-Gonzalez, M Redolfi, X Bonnin, K Hassouni, and X Duten. Experimental and modeling study of the oxidation of acetaldehyde in an atmospheric-pressure pulsed corona discharge. *Plasma Sources Science and Technology*, 21(4) :045001, August 2012.
- [15] L Magne, S Pasquiers, and V Edon. Production of hydroxyl radicals and removal of acetaldehyde in a photo-triggered discharge in $N_2/O_2/CH_3CHO$ mixtures. *J. Phys. D*, 38(18) :3446–3450, September 2005.
- [16] W Faider, S Pasquiers, and N Blin-Simiand. Kinetics analysis of acetaldehyde removal by non-thermal plasmas of atmospheric gases. In *20th International Symp. Plasma Chem.*, pages 1–4, Philadelphia, USA, 2011.
- [17] World Health Organization (WHO). Indoor air quality : Organic pollutants. *Environmental Technology Letters*, 10(9) :855–858, September 1989.
- [18] Le conseil de l'Union Européenne. DIRECTIVE 1999/13/CE DU CONSEIL du 11 mars 1999 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations. 1999.
- [19] DIRECTIVE 2002/3/CE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 12 février 2002 relative à l'ozone dans l'air ambiant, 2002.
- [20] T Karl, A J Curtis, T N Rosenstiel, R K Monson, and R Fall. Transient releases of acetaldehyde from tree leaves - products of a pyruvate overflow mechanism? *Plant, Cell Environ.*, 25(9) :1121–1131, September 2002.
- [21] Ulo Niinemets, Francesco Loreto, and Markus Reichstein. Physiological and physicochemical controls on foliar volatile organic compound emissions. *Trends Plant Sci.*, 9(4) :180–6, April 2004.
- [22] Alessandra Scala, Silke Allmann, Rossana Mirabella, Michel a Haring, and Robert C Schuurink. Green leaf volatiles : a plant's multifunctional weapon against herbivores and pathogens. *Int. J. Mol. Sci.*, 14(9) :17781–811, January 2013.
- [23] Alex Guenther. Biological and Chemical Diversity of Biogenic Volatile Organic Emissions into the Atmosphere. *ISRN Atmos. Sci.*, 2013 :1–27, 2013.
- [24] Ray Fall. Chapter 2 - biogenic emissions of volatile organic compounds from higher plants. In C. Nicholas Hewitt, editor, *Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere*, pages 41 – 96. Academic Press, San Diego, 1999.
- [25] J Kesselmeier and M Staudt. Biogenic volatile organic compounds (VOC) : an overview on emission, physiology and ecology. *Journal of atmospheric chemistry*, 33 :23–88, 1999.
- [26] Josep Peñuelas and Joan Llusà. Plant VOC emissions : making use of the unavoidable. *Trends in ecology & evolution*, 19(8) :402–4, August 2004.

- [27] S. Dötterl and A. Jürgens. Spatial fragrance patterns in flowers of *Silene latifolia* : Lilac compounds as olfactory nectar guides ? *Plant Syst. Evol.*, 255(1-2) :99–109, July 2005.
- [28] Jarmo K Holopainen and Jonathan Gershenzon. Multiple stress factors and the emission of plant VOCs. *Trends in plant science*, 15(3) :176–84, March 2010.
- [29] Georg König. Relative contribution of oxygenated hydrocarbons to the total biogenic VOC emissions of selected mid-European agricultural and natural plant species. *Atmos. Environ.*, 29(8) :861–874, April 1995.
- [30] J Peñuelas and J Llusià. The complexity of factors driving volatile organic compound emissions by plants. *Biologia Plantarum*, 44(4) :481–487, 2001.
- [31] H Schleibinger, D Laussmann, C-G Bornehag, D Eis, and H Rueden. Microbial volatile organic compounds in the air of moldy and mold-free indoor environments. *Indoor air*, 18(2) :113–24, April 2008.
- [32] Kwangsam Na and David R Cocker. Fine organic particle, formaldehyde, acetaldehyde concentrations under and after the influence of fire activity in the atmosphere of Riverside, California. *Environ. Res.*, 108(1) :7–14, September 2008.
- [33] Alex Guenther. Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America. *Atmos. Environ.*, 34(12-14) :2205–2230, 2000.
- [34] Roger Atkinson. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. *Atmos. Environ.*, 34(12-14) :2063–2101, 2000.
- [35] Valérie Simon, Laurent Dumergues, Jean-luc Ponche, and Liberto Torres. The biogenic volatile organic compounds emission inventory in France : application to plant ecosystems in the Berre-Marseilles area (France). *Sci. Total Environ.*, 372(1) :164–82, December 2006.
- [36] Annele Virtanen, Jorma Joutsensaari, Thomas Koop, Jonna Kannosto, Pasi Yli-Pirilä, Jani Leskinen, Jyrki M Mäkelä, Jarmo K Holopainen, Ulrich Pöschl, Markku Kulmala, Douglas R Worsnop, and Ari Laaksonen. An amorphous solid state of biogenic secondary organic aerosol particles. *Nature*, 467(7317) :824–7, October 2010.
- [37] Sabine Mayrhofer, Tomas Mikoviny, Sebastian Waldhuber, Andreas O Wagner, Gerd In-nerebner, Ingrid H Franke-Whittle, Tilman D Märk, Armin Hansel, and Heribert Insam. Microbial community related to volatile organic compound (VOC) emission in household biowaste. *Environ. Microbiol.*, 8(11) :1960–74, November 2006.
- [38] CITEPA / format SECTEN. Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France séries sectorielles et analyses étendues. Technical report, Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique, avril 2013.
- [39] Shaobin Wang, H M Ang, and Moses O Tade. Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation : state of the art. *Environ. Int.*, 33(5) :694–705, July 2007.

- [40] B Zabiegała. Organic Compounds in Indoor Environments. *Polish J. Environ. Stud.*, 15(3) :383–393, 2006.
- [41] Rufus D. Edwards, J. Jurvelin, K. Koistinen, K. Saarela, and M. Jantunen. VOC source identification from personal and residential indoor, outdoor and workplace microenvironment samples in EXPOLIS-Helsinki, Finland. *Atmos. Environ.*, 35(28) :4829–4841, October 2001.
- [42] O C Taylor. Importance of Peroxyacetyl Nitrate (PAN) as a Phytotoxic Air Pollutant. *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 19(5) :347–351, May 1969.
- [43] P A Hoffmann. *Etude de deux procédés innovants pour le traitement d'effluents gazeux industriels faiblement pollués par des Composés Organiques Volatils*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2007.
- [44] Koichi Harada, Asako Hasegawa, Chan-Nian Wei, Keiko Minamoto, Yukari Noguchi, Kunio Hara, Osamu Matsushita, Kosuke Noda, and Atsushi Ueda. A Review of Indoor Air Pollution and Health Problems from the Viewpoint of Environmental Hygiene : Focusing on the Studies of Indoor Air Environment in Japan Compared to Those of Foreign Countries. *J. Heal. Sci.*, 56(5) :488–501, 2010.
- [45] A Cicolella. Les composés organiques volatils (COV) : définition, classification et propriétés. *Rev. Mal. Respir.*, 25(2) :155–163, February 2008.
- [46] L. A. Jimoda. Effects of particulate matter on human health, the ecosystem, climate and materials : A review. *Facta Univ. Work. Living ...*, 9(1) :27–44, 2012.
- [47] Robert D Brook, Sanjay Rajagopalan, C Arden Pope, Jeffrey R Brook, Aruni Bhatnagar, Ana V Diez-Roux, Fernando Holguin, Yuling Hong, Russell V Luepker, Murray a Mittleman, Annette Peters, David Siscovick, Sidney C Smith, Laurie Whitsel, and Joel D Kaufman. Particulate matter air pollution and cardiovascular disease : An update to the scientific statement from the American Heart Association. *Circulation*, 121(21) :2331–78, June 2010.
- [48] Nicolas Mericam-bourdet. *Recherche d'optimisation énergétique d'un réacteur plasma froid de traitement deffluents gazeux chargés en composés organiques volatils à pression atmosphérique*. PhD thesis, Université Paris Sud, 2012.
- [49] Carole Philippe. *Microréacteur catalytique pour le traitement d'effluents gazeux pollués par des Composés Organiques Volatils*. PhD thesis, Université de Toulouse, 2012.
- [50] Ronald M. Heck and Robert J. Farrauto. Automobile exhaust catalysts. *Appl. Catal. A Gen.*, 221(1-2) :443–457, November 2001.
- [51] Faisal I Khan and Kr Alope Ghoshal. Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. *J. Loss Prev. Process Ind.*, 13(6) :527–545, November 2000.
- [52] Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME). *Les composés organiques volatils Réduction des émissions de COV dans l'industrie*. Paris, dunod edition, 2013.

- [53] Amélie Queffeuilou. *Etude cinétique de la dégradation photocatalytique de composés organiques volatils (COV) et modélisation par une approche numérique de la mécanique des fluides*. PhD thesis, Nancy-Université, 2009.
- [54] Annelie Hedström. Ion Exchange of Ammonium in Zeolites : A Literature Review. *J. Environ. Eng.*, 127(8) :673–681, August 2001.
- [55] Shaobin Wang, Huiting Li, Sujuan Xie, Shenglin Liu, and Longya Xu. Physical and chemical regeneration of zeolitic adsorbents for dye removal in wastewater treatment. *Chemosphere*, 65(1) :82–7, September 2006.
- [56] Yin Hua Wan, Xiang De Wang, and Xiu Juan Zhang. Treatment of high concentration phenolic waste water by liquid membrane with N_{503} as mobile carrier. *J. Memb. Sci.*, 135(2) :263–270, November 1997.
- [57] Pierre-François Biard. *Contribution au développement d ' un procédé de lavage*. PhD thesis, Université de Rennes 1, 2009.
- [58] Md Mahiudddin, A N M Fakhruddin, and Abdullah-Al-Mahin. Degradation of Phenol via Meta Cleavage Pathway by *Pseudomonas fluorescens* PU1. *ISRN Microbiol.*, 2012 :741820, January 2012.
- [59] Gero Leson and Arthur M. Winer. Biofiltration : An Innovative Air Pollution Control Technology For VOC Emissions. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 41(8) :1045–1054, August 1991.
- [60] Johan W. Groenestijn and Paul G. M. Hesselink. Biotechniques for air pollution control. *Biodegradation*, 4(4) :283–301, 1994.
- [61] Yen-Hui Lin, Chih-lung Wu, Chih-Hao Hsu, and Hsin-lung Li. Biodegradation of phenol with chromium(VI) reduction in an anaerobic fixed-biofilm process-kinetic model and reactor performance. *J. Hazard. Mater.*, 172(2-3) :1394–401, December 2009.
- [62] S. Devaraj and N. Munichandraiah. Effect of Crystallographic Structure of MnO_2 on Its Electrochemical Capacitance Properties. *J. Phys. Chem. C*, 112(11) :4406–4417, March 2008.
- [63] C. Cellier, V. Ruaux, C. Lahousse, P. Grange, and E.M. Gaigneaux. Extent of the participation of lattice oxygen from $[\gamma]\text{-MnO}_2$ in VOCs total oxidation : Influence of the VOCs nature. *Catal. today*, 117(1-3) :350–355, September 2006.
- [64] R. Andreozzi, A. Insola, V. Caprio, R. Marotta, and V. Tufano. The use of manganese dioxide as a heterogeneous catalyst for oxalic acid ozonation in aqueous solution. *Appl. Catal. A Gen.*, 138(1) :75–81, April 1996.
- [65] Roberto Andreozzi, M. S. Lo Casale, R. Marotta, G. Pinto, and A. Pollio. N-methyl-p-aminophenol (metol) ozonation in aqueous solution : kinetics, mechanism and toxicological characterization of ozonized samples. *Water Res.*, 34(18) :4419–4429, December 2000.
- [66] Yoshika Sekine. Oxidative decomposition of formaldehyde by metal oxides at room temperature. *Atmos. Environ.*, 36(35) :5543–5547, November 2002.

- [67] Shin'ichi Matsumoto. Recent advances in automobile exhaust catalysts. *Catal. Today*, 90(3-4) :183–190, July 2004.
- [68] J T Kummer. Use of noble metals in automobile exhaust catalysts. *J. Phys. Chem.*, 90(20) :4747–4752, September 1986.
- [69] H.S. Gandhi, G.W. Graham, and R W McCabe. Automotive exhaust catalysis. *J. Catal.*, 216(1-2) :433–442, June 2003.
- [70] H. Maldonado, Thomas D.Durbin, Xiaona Zhu, Joseph M. Norbeck, and David Cocker. Internal Combustion Engine (ICE) Air Toxic Emissions. Technical Report 909, Bourns College of Engineering-Center for Environmental Research and Technology, University of California, Sacramento, California, USA, 2004.
- [71] José Gregorio Biomorgi Muzattiz. *Dégradation de polluants organiques en phase gaz et en phase aqueuse en présence de matériaux à base d'aluminosilicates par des Procédés d'Oxydation Avancés*. PhD thesis, Université de ToulouseIII, 2010.
- [72] Roberto Andreozzi, Vincenzo Caprio, Amedeo Insola, and Raffaele Marotta. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today*, 53(1) :51–59, October 1999.
- [73] Ménana Haddou. *Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse*. PhD thesis, Toulouse III - Paul Sabatier, 2010.
- [74] François Zaviska, Patrick Drogui, Guy Mercier, and Jean-François Blais. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Rev. des Sci. l'eau*, 22(4) :535, 2009.
- [75] Urs von Gunten. Ozonation of drinking water : part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Res.*, 37(7) :1443–67, April 2003.
- [76] G Bonizzoni and E Vassallo. Plasma physics and technology ; industrial applications. *Vacuum*, 64(3-4) :327–336, January 2002.
- [77] U Kogelschatz. Atmospheric-pressure plasma technology. *Plasma Phys. Control. Fusion*, 46(12B) :B63–B75, December 2004.
- [78] A Schutze, JY Jeong, S.E. Babayan, G.S. Selwyn, and R.F. Hicks. The atmospheric-pressure plasma jet : a review and comparison to other plasma sources. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 26(6) :1685–1694, 1998.
- [79] H Ayan. *Uniform dielectric barrier discharge with nanosecond pulse excitation for biomedical applications*. PhD thesis, Drexel University, 2009.
- [80] B M Penetrante, M C Hsiao, J N Bardsley, B T Merritt, G E Vogtlin, A Kuthi, C P Burkhart, and J R Bayless. Identification of mechanisms for decomposition of air pollutants by non-thermal plasma processing. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 6(3) :251–259, August 1997.

- [81] Takao Matsumoto, Douyan Wang, Takao Namihira, and Hidenori Akiyama. Non-Thermal Plasma Technic for Air Pollution Control. In Budi Haryanto, editor, *Air Pollut. – A Compr. Perspect.*, chapter 9, pages 215–234. 2012.
- [82] K Kawamura, S Aoki, H Kimura, K Adachi, T Katayama, K Kengaku, and Y Sawada. Pilot plant experiment on the treatment of exhaust gas from a sintering machine by electron beam irradiation. *Environ. Sci. Technol.*, 14(3) :288–93, March 1980.
- [83] Youn-Suk Son, Junghwan Kim, and Jo-Chun Kim. Decomposition of Acetaldehyde Using an Electron Beam. *Plasma Chem. Plasma Process.*, 34(5) :1233–1245, March 2014.
- [84] Yu a Lebedev. Microwave discharges : generation and diagnostics. *J. Phys. Conf. Ser.*, 257 :012016, November 2010.
- [85] Vadim Dudnikov and A Dudnikov. Radio frequency discharge with control of plasma potential distribution. *Rev. Sci. Instrum.*, 83(2) :02A720, February 2012.
- [86] T.V. Rakhimova, O.V. Braginsky, V.V. Ivanov, T.K. Kim, J.T. Kong, A.S. Kovalev, D.V. Lopaev, Ya.a. Mankelevich, O.V. Proshina, and A.N. Vasilieva. Experimental and theoretical study of RF plasma at low and high frequency. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 34(3) :867–877, June 2006.
- [87] K Yambe. Property of plasma by radio frequency discharge with the use of multi hollow cathodes. *J. Phys. Conf. Ser.*, 106 :012018, March 2008.
- [88] H S Uhm, Y C Hong, and D H Shin. A microwave plasma torch and its applications. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 15(2) :S26–S34, May 2006.
- [89] Satoshi Horikoshi, Masatsugu Kajitani, Natsuko Horikoshi, Ralf Dillert, and Detlef W. Bahnemann. Use of microwave discharge electrodeless lamps (MDEL)II. Photodegradation of acetaldehyde over TiO₂ pellets. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 193(2-3) :284–287, January 2008.
- [90] T Y Chu, C H Chang, Y C Liao, and Y C Chen. Microwave-accelerated derivatization processes for the determination of phenolic acids by gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta*, 54(6) :1163–71, July 2001.
- [91] M. Goldman, A. Goldman, and R. S. Sigmond. The corona discharge, its properties and specific uses. *Pure Appl. Chem.*, 57(9) :1353–1362, 1985.
- [92] JM Meek. A Theory of Spark Discharge. *Phys. Rev.*, 57(8) :722–728, April 1940.
- [93] Leonard B. Loeb and John M. Meek. The Mechanism of Spark Discharge in Air at Atmospheric Pressure. I. *J. Appl. Phys.*, 11(6) :438, 1940.
- [94] Leonard B. Loeb and J. M. Meek. The Mechanism of Spark Discharge in Air at Atmospheric Pressure. II. *J. Appl. Phys.*, 11(7) :459, 1940.
- [95] Ulrich Kogelschatz. Dielectric-barrier discharges : their history, discharge physics and industrial applications. *Plasma Chem. plasma Process.*, 23(1) :1–46, 2003.

- [96] U Kogelschatz. Filamentary, patterned, and diffuse barrier discharges. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 30(4) :1400–1408, August 2002.
- [97] a. Chirokov, A. Gutsol, and A. Fridman. Atmospheric pressure plasma of dielectric barrier discharges. *Pure Appl. Chem.*, 77(2) :487–495, 2005.
- [98] H.-E. Wagner, R. Brandenburg, K.V. Kozlov, a. Sonnenfeld, P. Michel, and J.F. Behnke. The barrier discharge : basic properties and applications to surface treatment. *Vacuum*, 71(3) :417–436, May 2003.
- [99] H.-E. Wagner, R. Brandenburg, K. V. Kozlov, a. M. Morozov, and P. Michel. Cross-Correlation Spectroscopy Applied to the Investigation of Barrier Discharges in N₂/O₂ Mixtures at Atmospheric Pressure. *Contrib. to Plasma Phys.*, 45(5-6) :338–347, August 2005.
- [100] K V Kozlov, R Brandenburg, H-E Wagner, a M Morozov, and P Michel. Investigation of the filamentary and diffuse mode of barrier discharges in N₂/O₂ mixtures at atmospheric pressure by cross-correlation spectroscopy. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 38(4) :518–529, February 2005.
- [101] R Brandenburg, V a Maiorov, Yu B Golubovskii, H-E Wagner, J Behnke, and J F Behnke. Diffuse barrier discharges in nitrogen with small admixtures of oxygen : discharge mechanism and transition to the filamentary regime. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 38(13) :2187–2197, July 2005.
- [102] R Brandenburg, Z Navrátil, J Jánský, P St’ahel, D Trunec, and H-E Wagner. The transition between different modes of barrier discharges at atmospheric pressure. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 42(8) :085208, April 2009.
- [103] Xueji Xu. Dielectric barrier discharge — properties and applications. *Thin Solid Films*, 390(1-2) :237–242, June 2001.
- [104] Ulrich Kogelschatz, Baldur Eliasson, and Walter Egli. From ozone generators to flat television screens : history and future potential of dielectric-barrier discharges. *Pure Appl. Chem.*, 71(10) :1819–1828, 1999.
- [105] William a Rutala, Maria F Gergen, and David J Weber. Room decontamination with UV radiation. *Infection control and hospital epidemiology*, 31(10) :1025–9, October 2010.
- [106] M Laroussi, F.C. Dobbs, Z. Wei, M.A. Doblin, L.G. Ball, K.R. Moreira, F.F. Dyer, and J.P. Richardson. Decontamination of water by excimer UV radiation. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 30 :1501 – 1503, 2002.
- [107] Moo Been Chang, How Ming Lee, Feeling Wu, and Chi Ren Lai. Simultaneous Removal of Nitrogen Oxide/Nitrogen Dioxide/Sulfur Dioxide from Gas Streams by Combined Plasma Scrubbing Technology. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 54(8) :941–949, August 2004.
- [108] Bratislav M. Obradović, Goran B. Sretenović, and Milorad M. Kuraica. A dual-use of DBD plasma for simultaneous NO_x and SO₂ removal from coal-combustion flue gas. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2-3) :1280–1286, January 2011.

- [109] Lianshui Zhang, Xiaojun Wang, Weidong Lai, Xueliang Cheng, and Kuifang Zhao. Removal Dynamics of Nitric Oxide (NO) Pollutant Gas by Pulse-Discharged Plasma Technique. *The Scientific World Journal*, 2014(x) :1–12, 2014.
- [110] Martin Kraus, Baldur Eliasson, Ulrich Kogelschatz, and Alexander Wokaun. CO₂ reforming of methane by the combination of dielectric-barrier discharges and catalysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3(3) :294–300, 2001.
- [111] Tomohiro Nozaki, Valentin Goujard, Shuhei Yuzawa, Shota Moriyama, Anıl Ağıral, and Ken Okazaki. Selective conversion of methane to synthetic fuels using dielectric barrier discharge contacting liquid film. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 44(27) :274010, July 2011.
- [112] Seung-Soo Kim, Jinsoo Kim, Hwaung Lee, Byung-Ki Na, and Hyung Keun Song. Methane conversion over nanostructured Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts in dielectric-barrier discharge. *Korean J. Chem. Eng.*, 22(4) :585–590, July 2005.
- [113] Belén Sarmiento, J. Javier Brey, Inmaculada G. Viera, Agustín R. González-Elipe, José Cortino, and Victor J. Rico. Hydrogen production by reforming of hydrocarbons and alcohols in a dielectric barrier discharge. *J. Power Sources*, 169(1) :140–143, June 2007.
- [114] Valentin Goujard, Tomohiro Nozaki, Shuhei Yuzawa, Anıl Ağıral, and Ken Okazaki. Plasma-assisted partial oxidation of methane at low temperatures : numerical analysis of gas-phase chemical mechanism. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 44(27) :274011, July 2011.
- [115] Ramses Snoeckx, Mahsa Setareh, Robby Aerts, Peter Simon, Ali Maghari, and Annemie Bogaerts. Influence of N₂ concentration in a CH₄/N₂ dielectric barrier discharge used for CH₄ conversion into H₂. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38(36) :16098–16120, December 2013.
- [116] Nicole Blin-Simiand, Ouya Koeta, Stéphane Pasquiers, Abdouraman Bary, François Jorand, Lionel Magne, and C Postel. Effect of temperature on the removal of formaldehyde and ethane by a dielectric barrier discharge in air. In *19th Int. Symp. Plasma Chem.*, pages 426–430, Bochum, Germany, July 26-31, 2009.
- [117] R Aerts, X Tu, W Van Gaens, J C Whitehead, and A Bogaerts. Gas purification by non-thermal plasma : a case study of ethylene. *Environ. Sci. Technol.*, 47(12) :6478–85, June 2013.
- [118] O Guaitella, F Thevenet, E Puzenat, C Guillard, and a Rousseau. C₂H₂ oxidation by plasma/TiO₂ combination : Influence of the porosity, and photocatalytic mechanisms under plasma exposure. *Appl. Catal. B Environ.*, 80(3-4) :296–305, May 2008.
- [119] J M Cormier, O Aubry, and A Khacef. Degradation of organic compounds and production of activated species in Dielectric Barrier Discharges and Glidarc reactors . In *NATO-Advanced Study Inst. Plasma Assist. Decontam. Biol. Chem. Agents*, pages 1–10, Cesme-Izmir, Turkey, 2007.
- [120] M. Sanjeeva Gandhi, Y.S. Mok, S.B. Lee, and Hoeman Park. Effect of various parameters for butane decomposition under ambient temperature in a dielectric barrier discharge non-thermal plasma reactor. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 44(5) :786–794, September 2013.

- [121] B Lu, X Zhang, X Yu, T Feng, and S Yao. Catalytic oxidation of benzene using DBD corona discharges. *J. Hazard. Mater.*, 137(1) :633–7, September 2006.
- [122] M P Cal and Martin Schluerp. Destruction of benzene in a dielectric barrier discharge plasma reactor. *Air Waste Manag. Assoc. Annu. Conf. Exhib.*, pages 1–13, 2000.
- [123] N. Blin-Simiand, F. Jorand, L. Magne, S. Pasquiers, C. Postel, and J.-R. Vacher. Plasma Reactivity and Plasma-Surface Interactions During Treatment of Toluene by a Dielectric Barrier Discharge. *Plasma Chem. Plasma Process.*, 28(4) :429–466, June 2008.
- [124] Pietro Franceschi, Graziano Guella, Giorgina Scarduelli, Paolo Tosi, Giorgio Dilecce, and Santolo De Benedictis. Chemical processes in the atmospheric pressure plasma treatment of benzene. *Plasma Process. Polym.*, 4(5) :548–555, July 2007.
- [125] Yu-Fang Guo, Dai-Qi Ye, Ke-Fu Chen, Jian-Cong He, and Wei-Li Chen. Toluene decomposition using a wire-plate dielectric barrier discharge reactor with manganese oxide catalyst in situ. *J. Mol. Catal. A Chem.*, 245(1-2) :93–100, February 2006.
- [126] Yufang Guo, Xiaobin Liao, Jianhua He, Weijian Ou, and Daiqi Ye. Effect of manganese oxide catalyst on the dielectric barrier discharge decomposition of toluene. *Catal. Today*, 153(3-4) :176–183, August 2010.
- [127] Laure Martin. *Dépollution d'effluents chargés en composés organiques volatils cycliques (toluène et bêta-pinène) par décharge couronne à barrière diélectrique. Marquage isotopique et simulation du procédé.* PhD thesis, Université Paris VI - Pierre et Marie CURIE, 2005.
- [128] Haibao Huang, Daiqi Ye, Dennis Y.C. Leung, Fada Feng, and Xiujuan Guan. Byproducts and pathways of toluene destruction via plasma-catalysis. *J. Mol. Catal. A Chem.*, 336(1-2) :87–93, February 2011.
- [129] Alice M Harling, David J Glover, J Christopher Whitehead, and Kui Zhang. Industrial Scale Destruction of Environmental Pollutants using a Novel Plasma Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47(16) :5856–5860, August 2008.
- [130] Y.P. Hu, Gesheng Li, Yingduo Yang, Xiaohong Gao, and Zhihong Lu. Hydrogen generation from hydro-ethanol reforming by DBD-plasma. *Int. J. Hydrogen Energy*, 37(1) :1044–1047, January 2012.
- [131] S. Lovascio, N. Blin-Simiand, L. Magne, F. Jorand, P. Jeanney, and S. Pasquiers. Ethanol decomposition in Air Dielectric Barrier Discharges : experimental study and kinetic modeling. In *ESCAMPIG XXI*, pages 5–6, 2012.
- [132] N Blin-Simiand, S Pasquiers, F Jorand, C Postel, and J-R Vacher. Removal of formaldehyde in nitrogen and in dry air by a DBD : importance of temperature and role of nitrogen metastable states. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 42(12) :122003, June 2009.
- [133] Wen-Jun Liang, Jian Li, Jing-Xin Li, Tao Zhu, and Yu-Quan Jin. Formaldehyde removal from gas streams by means of NaNO₂ dielectric barrier discharge plasma. *J. Hazard. Mater.*, 175(1-3) :1090–5, March 2010.

- [134] A S Chiper, N B-Simiand, F Jorand, S Pasquiers, G Popa, and C Postel. Influence of water vapour on acetaldehyde removal efficiency by DBD. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 8(1) :208–211, 2006.
- [135] Ulrich Kogelschatz. Industrial innovation based on fundamental physics. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 11(3A) :A1–A6, August 2002.
- [136] A. Czernichowski. Gliding arc : Applications to engineering and environment control. *Pure Appl. Chem.*, 66(6) :1301–1310, January 1994.
- [137] A. A. Fridman, A Petrousov, J. Chapelle, J.-M. Cormier, A. Czernichowski, H. Lesueur, and J. Stevefelt. Modèle physique de l’arc glissant. *J. Phys. III*, 4(8) :1449–1465, August 1994.
- [138] Ozlem Mutaf-Yardimci, Alexei V. Saveliev, Alexander A. Fridman, and Lawrence A. Kennedy. Thermal and nonthermal regimes of gliding arc discharge in air flow. *J. Appl. Phys.*, 87(4) :1632, 2000.
- [139] Alexander Fridman, Sergei Nester, Lawrence A. Kennedy, Alexei Saveliev, and Ozlem Mutaf-Yardimci. Gliding arc gas discharge. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 25(2) :211–231, April 1998.
- [140] A. Czernichowski. Plasmas pour la destruction de l’H₂S et des mercaptans. *Oil Gas Sci. Technol.*, 54(3) :337–355, May 1999.
- [141] A Czernichowski and M Czernichowski. Further development of plasma sources : the GlidArc-III. In *17th Int. Symp. plasma Chem. Toronto, Canada*, pages 1–4, Toronto, Canada, 2005.
- [142] Leszek Jaroszyński. Computer simulation of the supply systems of the gliding arc plasma reactors. In *4 th Int. Conf. ELMECO. Nałęczów, Poland*, pages 109–114, Nałęczów, Poland, 2003.
- [143] M. Młotek, J. Sentek, K. Krawczyk, and K. Schmidt-Szałowski. The hybrid plasma–catalytic process for non-oxidative methane coupling to ethylene and ethane. *Appl. Catal. A Gen.*, 366(2) :232–241, September 2009.
- [144] Radu Burlica, Michael J Kirkpatrick, Wright C Finney, Ronald J Clark, and Bruce R Locke. Organic dye removal from aqueous solution by glidarc discharges. *J. Electrostat.*, 62(4) :309–321, November 2004.
- [145] Tetsuro Baba, Yukio Takeuchi, Danuta Henryka Stryzewska, and Shin-ichi Aouki. Study of 6 electrodes gliding arc discharge configuration. *PRZEGLĄD ELEKTROTECHNICZNY (Electrical Rev. ISSN 0033-2097, R. 88, NR :86–88, 2012.*
- [146] J Janca, S Kuzmin, and A Maximov. Investigation of the chemical action of the gliding and “point” arcs between the metallic electrode and aqueous solution. *Plasma chemistry and plasma processing*, 19(1) :53–67, 1999.
- [147] J Diatczyk, G Komarzyniec, and HD Stryczewska. Power Consumption of Gliding Arc Discharge Plasma Reactor. *Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol.*, 5(1) :12–16, 2011.

- [148] C.S. Kalra, A.F. Gutsol, and A.a. Fridman. Gliding arc discharges as a source of intermediate plasma for methane partial oxidation. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 33(1) :32–41, February 2005.
- [149] Chiranjeev S. Kalra, Young I. Cho, Alexander Gutsol, Alexander Fridman, and Tecele S. Rufael. Gliding arc in tornado using a reverse vortex flow. *Rev. Sci. Instrum.*, 76(2) :025110, 2005.
- [150] N Balcon, N Benard, P Braud, A Mizuno, G Touchard, and E Moreau. Prospects of airflow control by a gliding arc in a static magnetic field. *J. Phys. D Appl. Phys.*, 41(205204) :9, 2008.
- [151] Jian-hua Yan, Chang-ming Du, Xiao-dong Li, Xiao-dan Sun, Ming-jiang Ni, Ke-fa Cen, and Bruno Cheron. Plasma chemical degradation of phenol in solution by gas–liquid gliding arc discharge. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 14(4) :637–644, November 2005.
- [152] F. Abdelmalek, R.a. Torres, E. Combet, C. Petrier, C. Pulgarin, and A. Addou. Gliding Arc Discharge (GAD) assisted catalytic degradation of bisphenol A in solution with ferrous ions. *Sep. Purif. Technol.*, 63(1) :30–37, October 2008.
- [153] A. Czernichowski and P Czernichowski. GlidArc-assisted cleaning of flue gas from conventional or chemical weapons destruction. *ISPC-19*, 2009.
- [154] Institut National de Recherche et Sécurité (INRS). FICHE TOXICOLOGIQUE N°120 Al-déhyde acétique. 2004.
- [155] Institut National de l’Environnement Industriel et des Risques (INERIS). Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : ACÉTALDÉHYDE. 2011.
- [156] Centre International de Recherche contre le Cancer. Agents Classified by the IARC Monographs , Volumes 1 – 109. 2012.
- [157] Reinskje Talhout, Antoon Opperhuizen, and Jan G C van Amsterdam. Role of acetaldehyde in tobacco smoke addiction. *Eur. Neuropsychopharmacol.*, 17(10) :627–36, October 2007.
- [158] Institut National de Recherche et Sécurité (INRS). FICHE TOXICOLOGIQUE Phénol. Technical report, Institut National de Recherche et Sécurité, 2011.
- [159] Kolby Jeremiah Jardine. *The Exchange of Acetaldehyde between Plants and the Atmosphere : Stable Carbon Isotope and Flux Measurements A Dissertation Presented by.* PhD thesis, Stony Brook University, 2008.
- [160] Massimiliano Possanzini, Vincenzo Di Palo, and Angelo Cecinato. Sources and photodecomposition of formaldehyde and acetaldehyde in Rome ambient air. *Atmos. Environ.*, 36(19) :3195–3201, 2002.
- [161] Shane M. Murphy, Harshit Agrawal, Armin Sorooshian, Luz T. Padró, Harmony Gates, Scott Hersey, W. A. Welch, H. Jung, J. W. Miller, David R. Cocker, Athanasios Nenes, Hafidi H. Jonsson, Richard C. Flagan, and John H. Seinfeld. Comprehensive Simultaneous Shipboard and Airborne Characterization of Exhaust from a Modern Container Ship at Sea. *Environ. Sci. Technol.*, 43(13) :4626–4640, July 2009.

- [162] MM Roy. HPLC analysis of aldehydes in automobile exhaust gas : Comparison of exhaust odor and irritation in different types of gasoline and diesel engines. *Energy Convers. Manag.*, 49(5) :1111–1118, May 2008.
- [163] Sasi Kumar, M Nayek, A Kumar, A Tandon, P Mondal, P Vijay, U D Bhangale, and D Tyagi. Aldehyde, ketone and methane emissions from motor vehicle exhaust : a critical review. *Am. Chem. Sci. J.*, 1(1) :1–27, 2011.
- [164] J. Tremp, P Mattrel, S. Fingler, and W. Giger. Phenols and nitrophenols as tropospheric pollutants : Emissions from automobile exhausts and phase transfer in the atmosphere. *Water, Air, Soil Pollut.*, 68(1-2) :113–123, May 1993.
- [165] Conseil canadien des ministres de l'environnement. Recommandations canadiennes pour la qualité des eaux : protection de la vie aquatique - Phénols. Technical report, Environnement Canada-, Winnipeg, Manitoba, Canada, 1999.
- [166] J Michałowicz, W Duda, and J Michalowicz. Phenols—sources and toxicity. *Pol. J. Environ. Stud.*, 16(3) :347–362, 2007.
- [167] a. Murugesan, C. Umarani, R. Subramanian, and N. Nedunchezian. Bio-diesel as an alternative fuel for diesel engines—A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 13(3) :653–662, April 2009.
- [168] G. A. Rutten, C. W. J. Burtner, H Visser, and J. A. Rijks. The determination of aldehydes in the exhaust gases of LPG fuelled engines. *Chromatographia*, 26(1) :274–280, December 1988.
- [169] Deniz Karman. Ethanol fuelled motor vehicle emissions : A literature review. Technical Report May, Health Canada, Ottawa, Canada, 2003.
- [170] S.G. Pouloupoulos, D.P. Samaras, and C.J. Philippopoulos. Regulated and unregulated emissions from an internal combustion engine operating on ethanol-containing fuels. *Atmos. Environ.*, 35(26) :4399–4406, September 2001.
- [171] Kent E Nord and Dan Haupt. Reducing the emission of particles from a diesel engine by adding an oxygenate to the fuel. *Environ. Sci. Technol.*, 39(16) :6260–5, August 2005.
- [172] John M. Storey, Samuel A. Lewis, Brian H. West, Shean P. Huff, C. Scott Sluder, Robert M. Wagner, Norberto Domingo, John Thomas, and Michael Kass. Hydrocarbon species in the exhaust of diesel engines equipped with advanced emissions control devices. Technical report, Fuels, Engines and Emissions Research Center, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA, 2005.
- [173] T.D. Durbin, J.W. Miller, Theodore Younglove, Tao Huai, and Kathalena Cocker. Effects of fuel ethanol content and volatility on regulated and unregulated exhaust emissions for the latest technology gasoline vehicles. *Environ. Sci. Technol.*, 41(11) :4059–4064, June 2007.
- [174] A Musialik-Piotrowska and C Kolanek. Emission of volatile organic compounds from diesel engine fuelled with oil-water emulsions. *Environ. Prot. Eng.*, 37(1) :31–38, 2011.

- [175] Yung-Chen Yao. Air Pollutant Emission Abatement using Application of Various Ethanol-gasoline Blends in High-mileage Vehicles. *Aerosol Air Qual. Res.*, pages 547–559, 2011.
- [176] Xiaobing Pang, Yujing Mu, Juan Yuan, and Hong He. Carbonyls emission from ethanol-blended gasoline and biodiesel-ethanol-diesel used in engines. *Atmos. Environ.*, 42(6) :1349–1358, February 2008.
- [177] R Ballesteros, E Monedero, and J. Guillén-Flores. Determination of aldehydes and ketones with high atmospheric reactivity on diesel exhaust using a biofuel from animal fats. *Atmos. Environ.*, 45(16) :2690–2698, May 2011.
- [178] Eino Mvula and Clemens von Sonntag. Ozonolysis of phenols in aqueous solution. *Org. Biomol. Chem.*, 1(10) :1749–56, May 2003.
- [179] Kadir Turhan and Suheyla Uzman. Removal of phenol from water using ozone. *Desalination*, 229(1-3) :257–263, September 2008.
- [180] V. D. Komissarov, Yu. S. Zimin, and S. L. Khursan. On the mechanism of phenol ozonolysis. *Kinet. Catal.*, 47(6) :850–854, December 2006.
- [181] Howard R Devlin and Iestyn J Harris. Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved oxygen. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 23(4) :387–392, 1984.
- [182] J.M. Herrmann. Heterogeneous photocatalysis : fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today*, 53(1) :115–129, 1999.
- [183] Dingwang Chen. Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂. *Appl. Catal. B Environ.*, 23(2-3) :143–157, November 1999.
- [184] Zhengpeng Wang, Weimin Cai, Xiaoting Hong, Xiaolian Zhao, Fang Xu, and Chuenguang Cai. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous nitrogen-doped TiO₂ suspensions with various light sources. *Appl. Catal. B Environ.*, 57(3) :223–231, May 2005.
- [185] Saber Ahmed, MG Rasul, Wayde N. Martens, R. Brown, and M.A. Hashib. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater : A review on current status and developments. *Desalination*, 261(1-2) :3–18, October 2010.
- [186] Jorge Villaseñor, Patricio Reyes, and Gina Pecchi. Catalytic and photocatalytic ozonation of phenol on MnO₂ supported catalysts. *Catal. Today*, 76(2-4) :121–131, November 2002.
- [187] Sang-kyung Kim and Son-ki Ihm. Effects of Ce Addition and Pt Precursor on the Activity of Pt/Al₂O₃ Catalysts for Wet Oxidation of Phenol. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41(8) :1967–1972, April 2002.
- [188] CI Nair, K Jayachandran, and Shankar Shashidhar. Biodegradation of phenol. *African J. Biotechnol.*, 7(25) :4951–4958, 2008.
- [189] KM Basha, Aravindan Rajendran, and Viruthagiri Thangavelu. Recent advances in the Biodegradation of Phenol : A review. *Asian J Exp Biol Sci*, 1(2) :219–234, 2010.
- [190] SJ Kulkarni and JP Kaware. Review on Research for Removal of Phenol from Wastewater. *Int. J. Sci. Res. Publ.*, 3(4) :1–5, 2013.

- [191] a. Rubalcaba, M.E. Suárez-Ojeda, F. Stüber, A. Fortuny, C. Bengoa, I. Metcalfe, J. Font, J. Carrera, and A. Fabregat. Phenol wastewater remediation : advanced oxidation processes coupled to a biological treatment. *Water Sci. Technol.*, 55(12) :221, June 2007.
- [192] Santiago Esplugas, Jaime Giménez, Sandra Contreras, Esther Pascual, and Miguel Rodríguez. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Res.*, 36(4) :1034–42, February 2002.
- [193] B. R. Locke, M. Sato, P. Sunka, M. R. Hoffmann, and J.-S. Chang. Electrohydraulic Discharge and Nonthermal Plasma for Water Treatment. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45(3) :882–905, February 2006.
- [194] Noriaki Sano, Toru Kawashima, and Junya Fujikawa. Decomposition of organic compounds in water by direct contact of gas corona discharge : influence of discharge conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41(24) :5906–5911, November 2002.
- [195] Kajornsak Faungnawakij, Noriaki Sano, Tawatchai Charinpanitkul, and Wiwut Tanthapanichakoon. Modeling of Experimental Treatment of Acetaldehyde-Laden Air and Phenol-Containing Water Using Corona Discharge Technique. *Environ. Sci. Technol.*, 40(5) :1622–1628, March 2006.
- [196] Mirosław Dors, Jerzy Mizeraczyk, and Y S Mok. Phenol Oxidation in Aqueous Solution by Gas Phase Corona Discharge. *J. Adv. Oxid. Technol.*, 9(2) :139–143, 2006.
- [197] Junwen Shi, Wenjuan Bian, and Xiangli Yin. Organic contaminants removal by the technique of pulsed high-voltage discharge in water. *J. Hazard. Mater.*, 171(1-3) :924–31, November 2009.
- [198] Jufang ZhangG, Jierong Chen, and Xiaoyong LI. Remove of Phenolic Compounds in Water by Low-Temperature Plasma : A Review of Current Research. *J. Water Resour. Prot.*, 01(02) :99–109, 2009.
- [199] C N Hinshelwood and W K Hutchison. A Comparison between Unimolecular and Bimolecular Gaseous Reactions. The Thermal Decomposition of Gaseous Acetaldehyde. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 111(758) :380–385, June 1926.
- [200] Robert W McCabe, Craig L. DiMaggio, and Robert J Madix. Adsorption and reactions of acetaldehyde on platinum(S)-[6(111) .times. (100)]. *J. Phys. Chem.*, 89(5) :854–861, February 1985.
- [201] Haibo Zhao, J. Kim, and B.E. Koel. Adsorption and reaction of acetaldehyde on Pt (111) and Sn/Pt (111) surface alloys. *Surf. Sci.*, 538(3) :147–159, July 2003.
- [202] Y El-Sayed and Teresa J. Bandosz. A Study of Acetaldehyde Adsorption on Activated Carbons. *J. Colloid Interface Sci.*, 242(1) :44–51, October 2001.
- [203] Yehya El-sayed and Teresa J Bandosz. Acetaldehyde adsorption on activated carbons. *Fuel Chem. Div. Prepr.*, 47(2) :464–465, 2002.

- [204] E D Dimotakis, M P Cal, J Economy, M J Rood, and S M Larson. Chemically treated activated carbon cloths for removal of volatile organic carbons from gas streams : evidence for enhanced physical adsorption. *Environ. Sci. Technol.*, 29(7) :1876–80, July 1995.
- [205] Toshiaki Hayashi and Mikio Kumita. Removal of acetaldehyde vapor with impregnated activated Carbons : Effects of steric structure on impregnant and acidity. *Environ. Sci. & ;*, 39(14) :5436–5441, July 2005.
- [206] Noriko Watanabe, Hisao Yamashita, Hiroshi Miyadera, and Shigeru Tominaga. Removal of unpleasant odor gases using an Ag-Mn catalyst. *Appl. Catal. B Environ.*, 8 :405–415, 1996.
- [207] J. Raskó and J. Kiss. Adsorption and surface reactions of acetaldehyde on TiO₂, CeO₂ and Al₂O₃. *Applied Catalysis A : General*, 287(2) :252–260, June 2005.
- [208] Iis Sopyan, Sadao Murasawa, Kazuhito Hashimoto, and Akira Fujishima. Highly Efficient TiO₂ Film Photocatalyst. Degradation of Gaseous Acetaldehyde. *Chem. Lett.*, (4) :723–726, 1994.
- [209] Iis Sopyan, Mitsuru Watanabe, Sadao Murasawa, Kazuhito Hashimoto, and Akira Fujishima. An efficient TiO₂ thin-film photocatalyst : photocatalytic properties in gas-phase acetaldehyde degradation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 98(1-2) :79–86, August 1996.
- [210] Iis Sopyan. Kinetic analysis on photocatalytic degradation of gaseous acetaldehyde, ammonia and hydrogen sulfide on nanosized porous TiO₂ films. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 8(1-2) :33–39, January 2007.
- [211] Lubo Zhou and Aydin Akgerman. Catalytic Oxidation of Ethanol and Acetaldehyde in Supercritical Carbon Dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34(5) :1588–1595, May 1995.
- [212] John L. Falconer and Kimberley A. Magrini-Bair. Photocatalytic and Thermal Catalytic Oxidation of Acetaldehyde on Pt/TiO₂. *J. Catal.*, 179(1) :171–178, October 1998.
- [213] E Obuchi, T Sakamoto, K Nakano, and F Shiraishi. Photocatalytic decomposition of acetaldehyde over TiO₂/SiO₂ catalyst. *Chem. Eng. Sci.*, 54(10) :1525–1530, May 1999.
- [214] Taizo Sano, Nobuaki Negishi, Koji Takeuchi, and Sadao Matsuzawa. Degradation of toluene and acetaldehyde with Pt-loaded TiO₂ catalyst and parabolic trough concentrator. *Sol. Energy*, 77(5) :543–552, November 2004.
- [215] H Ichiura, T Kitaoka, and H Tanaka. Preparation of composite TiO₂ -zeolite sheets using a papermaking technique and their application to environmental improvement. *J. Mater. Sci.*, 37 :2937–2941, 2002.
- [216] Xin Huang, Jian Yuan, Jianwei Shi, and Wenfeng Shangguan. Ozone-assisted photocatalytic oxidation of gaseous acetaldehyde on TiO₂/H-ZSM-5 catalysts. *J. Hazard. Mater.*, 171(1-3) :827–32, November 2009.
- [217] X Yang, C Cao, K Hohn, L Erickson, R Maghirang, D Hamal, and K Klabunde. Highly visible-light active C- and V-doped TiO₂ for degradation of acetaldehyde. *J. Catal.*, 252(2) :296–302, 2007.

- [218] Di Li, Hajime Haneda, Shunichi Hishita, Naoki Ohashi, and Nitin K. Labhsetwar. Fluorine-doped TiO₂ powders prepared by spray pyrolysis and their improved photocatalytic activity for decomposition of gas-phase acetaldehyde. *J. Fluor. Chem.*, 126(1) :69–77, January 2005.
- [219] H Kim and W CHoi. Effects of surface fluorination of TiO₂ on photocatalytic oxidation of gaseous acetaldehyde. *Appl. Catal. B Environ.*, 69(3-4) :127–132, January 2007.
- [220] Chen Shifu, Cheng Xueli, Tao Yaowu, and Zhao Mengyue. Photocatalytic degradation of trace gaseous acetone and acetaldehyde using TiO₂ supported on fiberglass cloth. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 73(3) :264–268, November 1998.
- [221] K. Faungnawakij, Noriaki Sano, Daisuke Yamamoto, Tatsuo Kanki, Tawatchai Charinpanitkul, and W. Tanthapanichakoon. Influence of Oxygen and Dissolved Inorganic Additives on the Removal of Gaseous Acetylaldehyde by Use of a Wetted-Wall Corona Discharge Reactor. *Chem. Eng. Technol.*, 27(10) :1115–1121, October 2004.
- [222] W Faider. *Traitement de l'acétaldéhyde par décharges électriques impulsives dans les mélanges de gaz atmosphériques : cinétique et efficacité énergétique*. PhD thesis, Université PARIS SUD, 2013.
- [223] C Klett, M Redolfi, A Vega, S Touchard, X Duten, and K Hassouni. Packed Bed Corona Discharge reactor for gas-phase acetaldehyde decomposition at atmospheric pressure and ambient temperature. In *ISPC*, 2010.
- [224] Jintawat Chaichanawong, Wiwut Tanthapanichakoon, Tawatchai Charinpanitkul, Apiluck Eiad-ua, Noriaki Sano, and Hajime Tamon. High-temperature simultaneous removal of acetaldehyde and ammonia gases using corona discharge. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 6(3-4) :319–324, April 2005.
- [225] Taizo Sano, Nobuaki Negishi, Emiko Sakai, and Sadao Matsuzawa. Contributions of photocatalytic/catalytic activities of TiO₂ and γ -Al₂O₃ in nonthermal plasma on oxidation of acetaldehyde and CO. *J. Mol. Catal. A Chem.*, 245(1-2) :235–241, February 2006.
- [226] Kahina Bouamra. *Physico-chimie d'une décharge électrique impulsionnelle dans un mélange air iso-octane - Application au reformage par association plasma-catalyseur*. PhD thesis, université Paris XI, 2004.
- [227] B. Dhandapani and S.T. Oyama. Gas phase ozone decomposition catalysts. *Applied Catalysis B : Environmental*, 11(2) :129–166, February 1997.
- [228] Julien Jarrige and Pierre Vervisch. Plasma-enhanced catalysis of propane and isopropyl alcohol at ambient temperature on a MnO₂-based catalyst. *Applied Catalysis B : Environmental*, 90(1-2) :74–82, July 2009.
- [229] D Li, J Park, and J R Oh. Silyl derivatization of alkylphenols, chlorophenols, and bisphenol A for simultaneous GC/MS determination. *Anal. Chem.*, 73(13) :3089–95, July 2001.
- [230] The Ministry for Foreign Affairs (Finland). *Recommended operating procedures for analysis in the verification of chemical disarmament*. University of Helsinki, Helsinki, Finland, 2011 edition, 2011.

- [231] Hubert Latappy. *Etude des COV issus de la dégradation thermique et oxydative des matériaux polymères*. Thèse, Université Paris Sud, 2014.
- [232] Curtis L. Putzig, M. Anne. Leugers, Marianne L. McKelvy, Gary E. Mitchell, Richard A. Nyquist, Richard R. Papenfuss, and Lori. Yurga. Infrared Spectroscopy. *Anal. Chem.*, 66(12) :26–66, June 1994.
- [233] Pierre Michel. Mesure de la demande chimique en oxygène dans l'eau de mer. *Rev. des Trav. l'Institut des Pêches Marit.*, 36(3) :361–365, 1972.
- [234] Jianqi Qin and Victor P Pasko. On the propagation of streamers in electrical discharges. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 47(43) :435202, 2014.
- [235] Myriam Rosoy. *Etude d'une décharge photo-déclenchée dans l'air application au traitement des effluents gazeux*. PhD thesis, Université Paris Sud 11, 1997.
- [236] P. Segur and M.-C. Bordage. Recent advances in the solution of the Boltzmann equation for the motion of electrons in a weakly ionized gas. In J. Labat, editor, *9th International Conference on Phenomena in Ionized Gases*, pages 86–107, Belgrade, 1989. University of Beograd.
- [237] Alan C. Hindmarsh. ODEPACK, A Systematized Collection of ODE Solvers. In R. S. Stepleman, M Carver, R Peskin, W F Ames, and R Vichnevetsky, editors, *Scientific Computing*, pages 55–64. North-Holland, Amsterdam, Amsterdam, 1983.
- [238] Linda Petzold. Automatic Selection of Methods for Solving Stiff and Nonstiff Systems of Ordinary Differential Equations. *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing*, 4 :136–148, 1983.
- [239] Jean-Louis Brisset and Eugen Hnatiuc. Peroxynitrite : A Re-examination of the Chemical Properties of Non-thermal Discharges Burning in Air Over Aqueous Solutions. *Plasma Chem. Plasma Process.*, 32(4) :655–674, May 2012.
- [240] David Moussa. *Destruction du tributylphosphate par effluvage électrique. Utilisation d'un réacteur à décharges glissantes*. PhD thesis, Université de Rouen, 1999.
- [241] Thammanoon Sreethawong, Piyaphon Thakonpatthanakun, and Sumaeth Chavadej. Partial oxidation of methane with air for synthesis gas production in a multistage gliding arc discharge system. *Int. J. Hydrogen Energy*, 32(8) :1067–1079, 2007.
- [242] Radu Burlica, Michael J. Kirkpatrick, and Bruce R. Locke. Formation of reactive species in gliding arc discharges with liquid water. *J. Electrostat.*, 64(1) :35–43, January 2006.
- [243] Ouya Koeta, Issaka Guiguemdé, and Abdouraman Bary. Humid air glidarc plasma effect over liquid interface on aqueous solution of phenol. *J. Soc. Ouest-Afr. Chim*, 029 :95–107, 2010.
- [244] Petr Lukes and Bruce R. Locke. Degradation of Substituted Phenols in a Hybrid Gas Liquid Electrical Discharge Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44(9) :2921–2930, April 2005.

- [245] C. Klett, S. Touchard, A. Vega, M. Redolfi, X. Duten, and K. Hassouni. An experimental and modelling study of acetaldehyde oxidation by an atmospheric non-thermal plasma discharge. *Acta technica*, 56 :43–55, 2011.
- [246] N Moreau, S Pasquiers, N Blin-Simiand, L Magne, F Jorand, C Postel, and J-R Vacher. Propane dissociation in a non-thermal high-pressure nitrogen plasma. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 43(28) :285201, July 2010.
- [247] Louis A. Rosocha and Richard A. Korzekwa. Advanced Oxidation and Reduction Processes in the Gas Phase Using Non-Thermal Plasmas. *J. Adv. Oxid. Technol.*, 4(3) :247–264, 1999.
- [248] H. Sadat, N. Dubus, and J.M. Tatibouët. Temperature runaway in a pulsed dielectric barrier discharge reactor. *Applied Thermal Engineering*, 37 :324–328, May 2012.
- [249] N. Masoud, K. Martus, M. Figus, and K. Becker. Rotational and vibrational temperature measurements in a high-pressure cylindrical dielectric barrier discharge (C-DBD). *Contributions to Plasma Physics*, 45(1) :32–39, 2005.
- [250] N Jidenko, E Bourgeois, and J-P Borra. Temperature profiles in filamentary dielectric barrier discharges at atmospheric pressure. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 43(29) :295203, July 2010.
- [251] Ouya Koeta, Nicole Blin-Simiand, Wilfrid Faider, Stéphane Pasquiers, Abdouraman Bary, and François Jorand. Decomposition of Acetaldehyde in Atmospheric Pressure Filamentary Nitrogen Plasma. *Plasma Chem. Plasma Process.*, 32(5) :991–1023, May 2012.
- [252] Sandra Keller, Priyadarshini Rajasekaran, Nikita Bibinov, and Peter Awakowicz. Characterization of transient discharges under atmospheric-pressure conditions applying nitrogen photoemission and current measurements. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 45(12) :125202, 2012.
- [253] S Pasquiers, W Faider, N Blin-Simiand, L Magne, P Jeanney, and F Jorand. Role of Nitrogen Metastable States in Non-Thermal Plasma Conversion of Volatile Organic Compounds. *International Journal of Plasma Environmental Science & Technology*, 6(2) :149–155, 2012.
- [254] N a Popov. Fast gas heating in a nitrogen–oxygen discharge plasma : I. Kinetic mechanism. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 44(28) :285201, July 2011.
- [255] Hyun Ha Kim, Graciela Prieto, Kazunori Takashima, Shinji Katsura, and Akira Mizuno. Performance evaluation of discharge plasma process for gaseous pollutant removal. *J. Electrostat.*, 55(1) :25–41, May 2002.
- [256] MJ Frisch, GW Trucks, HBea Schlegel, GE Scuseria, MA Robb, JR Cheeseman, JA Montgomery Jr, TKKN Vreven, KN Kudin, JC Burant, et al. Gaussian 03, revision c. 02 ; gaussian. Inc., Wallingford, CT, 4, 2004.
- [257] J. C. Devins. Mechanism of Ozone Formation in the Silent Electric Discharge, 1956.
- [258] U. Kogelschatz, B. Eliasson, and M. Hirth. Ozone Generation from Oxygen and Air : Discharge Physics and Reaction Mechanisms, 1988.

- [259] S Yagi and M Tanaka. Mechanism of ozone generation in air-fed ozonisers, 2001.
- [260] Shuhui Liang, Fei Teng, G Bulgan, Ruilong Zong, and Yongfa Zhu. Effect of phase structure of MnO₂ nanorod catalyst on the activity for CO oxidation. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(14) :5307–5315, April 2008.
- [261] Zixian Jia, Arlette Vega-Gonzalez, Mounir Ben Amar, Khaled Hassouni, Siteng Tieng, Sylvain Touchard, Andrei Kanaev, and Xavier Duten. Acetaldehyde removal using a diphasic process coupling a silver-based nano-structured catalyst and a plasma at atmospheric pressure. *Catalysis Today*, 208 :82–89, June 2013.
- [262] Haibao Huang, Daiqi Ye, and Xiujuan Guan. The simultaneous catalytic removal of VOCs and O₃ in a post-plasma. *Catal. Today*, 139(1-2) :43–48, December 2008.
- [263] a. V. Salker and R. K. Kunkalekar. Palladium doped manganese dioxide catalysts for low temperature carbon monoxide oxidation. *Catalysis Communications*, 10(13) :1776–1780, 2009.
- [264] Sébastien Royer and Daniel Duprez. Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides. *ChemCatChem*, 3(1) :24–65, January 2011.
- [265] Michael E. Jenkin, Sandra M Saunders, and Michael J. Pilling. The tropospheric degradation of volatile organic compounds : a protocol for mechanism development. *Atmos. Environ.*, 31(1) :81–104, January 1997.
- [266] S Chapman. A theory of upper-atmospheric ozone. *Mem. R. Meteorol. Soc.*, 3(26) :103–125, 1930.
- [267] R.G. Derwent, M.E. Jenkin, and S.M. Saunders. Photochemical ozone creation potentials for a large number of reactive hydrocarbons under European conditions. *Atmos. Environ.*, 30(2) :181–199, January 1996.
- [268] J.E. Penner, M. Andreae, H. Annegarn, L. Barrie, J. Feichter, D. Hegg, A. Jayaraman, R. Leaitch, D. Murphy, J. Nganga, and G. Pitari. Aerosols, their Direct and Indirect Effects. In J T Houghton, Y Ding, D J Griggs, N Noguera, J P Van der Linden, X Dai, K Maskell, and C A Johnson, editors, *Clim. Chang. 2001 Sci. Basis. Contrib. Work. Gr. I to Third Assess. Rep. Intergov. Panel Clim. Chang.*, chapter 5, page 881pp. Cambridge University Press, United Kingdom and New York, NY, USA, 2001.
- [269] Charles J Weschler, Alfred T. Hodgson, and John D Wooley. Indoor chemistry : ozone, volatile organic compounds, and carpets. *Environ. Sci. Technol.*, 26(12) :2371–2377, December 1992.
- [270] Mélanie Nicolas. *Ozone et qualité de l'air intérieur : interactions avec les produits de construction et de décoration*. PhD thesis, université Paris 7 - Denis Diderot, 2006.
- [271] I Gallimberti, G Bacchiega, Anne Bondiou-Clergerie, and Philippe Lalande. Fundamental processes in long air gap discharges. *Comptes Rendus Phys.*, 3(10) :1335–1359, December 2002.

-
- [272] S Pancheshnyi. Role of electronegative gas admixtures in streamer start, propagation and branching phenomena. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 14(4) :645–653, November 2005.
- [273] A. N. Kontaratos. On the functional dependence of Townsend's first ionization coefficient. *Applied Scientific Research*, 12(1) :27–32, 1965.
- [274] J. Slepian. The mechanism of spark discharges. *J. Franklin Inst.*, 210(4) :473–475, October 1930.
- [275] C. Burggraf, B. Carrière, and S. Goldsztaub. Spectrométrie des électrons Auger. *Rev. Phys. Appliquée*, 11(1) :13–21, 1976.
- [276] V.A. de la Peña O'Shea, M.C. Álvarez Galván, J.L.G. Fierro, and P.L. Arias. Influence of feed composition on the activity of Mn and PdMn/Al₂O₃ catalysts for combustion of formaldehyde/methanol. *Applied Catalysis B : Environmental*, 57(3) :191–199, May 2005.

Élimination de polluants par plasmas froids et association à la catalyse : Acétaldéhyde et Phénol

Résumé :

L'objectif de ce travail était d'une part d'étudier la dégradation du phénol en milieu aqueux par un plasma GlidArc d'air humide et d'autre part d'étudier la conversion de l'acétaldéhyde dans des gaz atmosphériques par un plasma DBD généré par une haute tension impulsionnelle.

L'étude paramétrique de la dégradation du phénol a montré que l'augmentation de la concentration initiale et du débit volumique d'air humide accroissent l'abattement de la DCO. Nous avons également montré que l'acidification rapide de la solution et l'augmentation de sa conductivité sont des conséquences de la formation d'acides nitrés d'abord puis d'acides carboxyliques provenant de la conversion du phénol. L'identification des autres produits ont permis de proposer un schéma cinétique de la dégradation du phénol.

La conversion de l'acétaldéhyde a été effectuée dans des mélanges qui contiennent au maximum 10% d'oxygène avec des températures allant jusqu'à 300°C. Les résultats ont montré que le coût énergétique baisse en présence d'oxygène dans le mélange et également lorsque la température augmente. Les principaux produits identifiés dans CH₃CHO/N₂ sont CO, H₂, CH₄, HCN tandis que dans les mélanges oxygénés, CO₂ et CO, CH₂O, CH₃OH sont les produits les plus importants. L'étude cinétique menée à la suite de cette analyse grâce à un modèle 0D simplifié a mis en évidence le rôle primordial de la dissociation par quenching des états métastables d'azote et de l'oxydation notamment par O et OH dans la conversion de l'acétaldéhyde. La modélisation a aussi permis d'expliquer la formation des produits.

Des catalyseurs à base de MnO₂ ont été placés en aval de la zone de décharge pour décomposer l'ozone formé dans les mélanges oxygénés. L'oxygène atomique produit lors de cette décomposition oxyde l'acétaldéhyde résiduel et ses produits. Le coût énergétique a ainsi été diminué et les concentrations des produits comme CH₂O et CH₃OH ont été réduites.

Mots-clés : COV, DBD impulsionnelle, GlidArc d'air humide, Acétaldéhyde, Phénol, Modélisation cinétique, Catalyse, MnO₂, Coût énergétique.

Pollutants elimination by non-thermal plasmas and association to catalysis : Acetaldehyde et Phenol

Abstract :

This work aimed to study the degradation of aqueous phenol by humid air GlidArc plasma and to study the removal of acetaldehyde in atmospheric gas by pulsed DBD plasma.

The parametric study of phenol degradation has shown an increasing COD abatement when the initial concentration and humid air flow are increased. It has been shown that the acidification of the target solution and the increase of its conductivity are due to the formation of nitrated acids and organic acids coming from phenol conversion. By-products identification enabled drawing a reaction scheme of phenol degradation.

The acetaldehyde removal has been achieved in mixtures containing up to 10 % O₂ with temperature conditions ranging from ambient to 300°C. The results showed that the energy cost decreases in the presence of oxygen in the mixture as well as when the temperature increases. In CH₃CHO/N₂, the main by-products are CO, H₂, CH₄, HCN whereas in oxygenated mixtures, CO₂ and CO, CH₂O, CH₃OH are the most important by-products. The kinetic study following this analysis, by using a simplified 0D model, has highlighted the key role of the quenching of nitrogen metastable states and that of the oxidation of acetaldehyde, caused in particular by O and OH. The modeling also helped explaining by-products formation.

MnO₂ based catalysts were placed downstream of plasma zone in order to decompose ozone. The atomic oxygen produced during this decomposition is used to oxidize the residual acetaldehyde and its by-products. The energy cost was thus decreased and the concentrations of by-products such as CH₂O and CH₃OH have been reduced as well.

Keywords : VOC Pulsed DBD, Humid air GlidArc, Acetaldehyde, Phenol, Kinetic modeling, Catalysis, MnO₂, Energy cost.