



**HAL**  
open science

**Etude des mécanismes d'activation d'un catalyseur nanostructuré Ag/TiO /SiO dans un environnement plasma lors de la décomposition d'un COV modèle : l'acétaldéhyde**

Sonia Sauce

► **To cite this version:**

Sonia Sauce. Etude des mécanismes d'activation d'un catalyseur nanostructuré Ag/TiO /SiO dans un environnement plasma lors de la décomposition d'un COV modèle : l'acétaldéhyde. Génie des procédés. Université Sorbonne Paris Cité, 2015. Français. NNT : 2015USPCD079 . tel-01984874

**HAL Id: tel-01984874**

**<https://theses.hal.science/tel-01984874>**

Submitted on 17 Jan 2019

**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.



**THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS 13**

**INSTITUT GALILEE**

**Spécialité Génie des Procédés**

Présentée et soutenue publiquement par

**Sonia SAUCE**

Pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université Paris 13**

**Etude des mécanismes d'activation d'un catalyseur  
nanostructuré Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> dans un environnement plasma  
lors de la décomposition d'un COV modèle : l'acétaldéhyde**

Soutenue le 09 novembre 2015

**Devant le jury composé de :**

Antoine ROUSSEAU	Directeur de Recherche, LPP-CNRS	Rapporteur
Christophe COLBEAU-JUSTIN	Professeur, Université Paris-Sud	Rapporteur
Patrick DA COSTA	Professeur, Université Paris 6	Examineur
Frédéric THEVENET	MCF-HDR, Ecole des Mines de Douai	Examineur
Andrei KANAEV	Directeur de Recherche, LSPM-CNRS	Examineur
Arlette VEGA-GONZÁLEZ	Ingénieure de Recherche, LSPM-CNRS	Co-encadrante
Xavier DUTEN	Professeur, Université Paris 13	Directeur de thèse







## Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (CNRS – UPR 3407) actuellement dirigé par Monsieur Khaled Hassouni. Je tiens tout d'abord à le remercier de m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire.

Je remercie chaleureusement mes encadrants de thèse, Monsieur Xavier Duten et Madame Arlette Vega-González, avec qui j'ai eu l'opportunité de travailler pendant ces trois années. Grâce à eux, j'ai beaucoup appris, notamment sur le plan technique et scientifique, mais j'ai également pu développer un grand nombre de compétences supplémentaires et m'épanouir dans mon travail de par la confiance qu'ils m'ont accordée. En outre, je les remercie pour leurs conseils et leurs encouragements prodigués tout au long de ce travail.

Je remercie Monsieur Christophe Colbeau-Justin et Monsieur Antoine Rousseau d'avoir accepté d'examiner ce travail de thèse au titre de rapporteurs. J'exprime également toute ma gratitude à Messieurs Patrick Da Costa, Frédéric Thevenet et Andrei Kanaev, pour avoir accepté de juger ce travail de thèse au titre d'examineurs. Je tiens à remercier particulièrement Monsieur Patrick Da Costa, avec qui j'ai eu l'occasion de collaborer au cours de ces trois ans et de partager de nombreuses discussions scientifiques très enrichissantes.

Je souhaite également remercier les autres personnes du laboratoire pour les conseils et encouragements qu'ils m'ont apportés mais aussi pour leur bonne humeur et les bons moments passés ensemble : Sylvain, Xavier, Guillaume, Cathy, Michaël, Ludo, Benoit, Catalina, Greg, Chrystel, Nathalie, Karim, Zixian, Mine, Kevin, Kamal, Fred, Ovidiu, Noël... La liste est longue, j'espère que les personnes que je n'ai pas citées m'en excuseront. Plus largement, merci à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à ce travail, m'ont soutenue dans les moments de doute et que j'ai eu le plaisir de côtoyer.

Finalement, merci à ma famille qui m'a toujours soutenue dans les différents projets que j'ai entrepris et merci à Nicolas pour sa patience au cours des nombreuses répétitions d'avant soutenance.



# Table des matières

TABLE DES FIGURES .....	V
LISTE DES TABLEAUX .....	XII
<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 - CONTEXTE, ETAT DE L'ART ET OBJECTIFS DE L'ETUDE.....</b>	<b>6</b>
1.1 GENERALITES SUR LA POLLUTION DE L'AIR.....	6
1.1.1 Différents types et sources de polluants atmosphériques.....	6
1.1.2 Qualité de l'air intérieur et Composés Organiques Volatils.....	7
1.1.3 L'acétaldéhyde .....	8
1.2 TECHNOLOGIES MISES EN ŒUVRE POUR L'ELIMINATION DES POLLUANTS PRESENTS DANS L'AIR INTERIEUR .....	9
1.2.1 Procédés d'adsorption pour la purification de l'air .....	9
1.2.2 Oxydation catalytique et photocatalytique.....	10
1.2.2.1 Procédés d'oxydation catalytique .....	10
1.2.2.2 Procédés d'oxydation photocatalytique .....	11
1.2.2.3 Performances et limites des procédés catalytiques et photocatalytiques.....	11
1.2.3 Procédés plasma.....	13
1.2.3.1 Généralités sur les plasmas.....	13
1.2.3.2 Mise en œuvre d'un plasma non-thermique .....	14
1.2.3.3 Réactivité chimique dans les plasmas non-thermiques .....	16
1.2.3.4 Performances et limites des procédés plasma.....	17
1.3 COUPLAGE PLASMA-CATALYSE POUR LA DEGRADATION DE COV .....	18
1.3.1 Effets induits au sein d'un procédé plasma-catalyse en configuration IPC .....	19
1.3.2 Matériaux et catalyseurs utilisés lors du couplage plasma-catalyse .....	22
1.3.3 Etat de l'art pour la dégradation de l'acétaldéhyde.....	24
1.4 CONCLUSION.....	28
RÉFÉRENCES .....	30
<b>CHAPITRE 2 - MATERIEL ET METHODE.....</b>	<b>36</b>
2.1 MATERIAUX ET EFFLUENTS UTILISES POUR CETTE ETUDE .....	36
2.2 PROCEDE PLASMA-CATALYSE POUR LA DEGRADATION DE COV .....	37
2.2.1 Description du procédé.....	37
2.2.1.1 Décharge à Barrière Diélectrique (DBD).....	37
2.2.1.2 Catalyseurs nanostructurés.....	39
2.2.1.3 Mélange réactionnel .....	40
2.2.2 Protocole expérimental pour la dégradation de CH <sub>3</sub> CHO par le procédé diphasique .....	40
2.2.3 Analyse physico-chimique de la phase gaz.....	41
2.2.3.1 Chromatographie en phase gazeuse (GC) .....	41



2.2.3.2	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GCMS) .....	42
2.2.3.3	Analyseur de CO/CO <sub>2</sub> et analyseur d'O <sub>3</sub> .....	43
2.2.4	<i>Mesure de l'énergie injectée au réacteur et efficacité du procédé</i> .....	44
2.2.4.1	Diagnostic électrique de la DBD .....	44
2.2.4.2	Evaluation de l'efficacité du procédé .....	45
2.3	DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX POUR L'ETUDE DES MECANISMES DE SURFACE .....	46
2.3.1	<i>Caractérisation des catalyseurs nanostructurés Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub></i> .....	46
2.3.1.1	Mesures BET .....	46
2.3.1.2	Spectrométrie par torche à plasma (ICP) .....	47
2.3.1.3	Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	48
2.3.1.4	Réduction en Température Programmée (TPR-H <sub>2</sub> ).....	48
2.3.1.5	Réduction en Température Programmée après exposition plasma.....	49
2.3.2	<i>Analyse de l'interaction polluant/surface par spectroscopie infrarouge à réflexion diffuse</i> .....	50
2.3.2.1	Présentation générale du DRIFTS.....	50
2.3.2.2	Procédure expérimentale .....	51
2.3.2.3	Analyse et interprétation d'un spectre DRIFTS .....	53
2.3.2.4	Attribution des différentes bandes d'absorption infrarouge .....	56
2.4	CONCLUSION.....	58
	RÉFÉRENCES .....	59

**CHAPITRE 3 - DEGRADATION DE L'ACETALDEHYDE PAR UN PROCEDE DIPHASIQUE COUPLANT UNE DBD GENERE A PRESSION ATMOSPHERIQUE ET UN CATALYSEUR D'ARGENT NANOSTRUCTURE..... 62**

3.1	ETUDE PRELIMINAIRE : PROCEDES POUR LA DEGRADATION DE CH <sub>3</sub> CHO A PRESSION ATMOSPHERIQUE ET TEMPERATURE AMBIANTE	62
3.1.1	<i>Réactivité du catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanostructuré à température ambiante</i> .....	63
3.1.2	<i>Décomposition de CH<sub>3</sub>CHO par le procédé en phase homogène</i> .....	65
3.1.3	<i>Couplage plasma-catalyse pour la décomposition de CH<sub>3</sub>CHO</i> .....	69
3.1.3.1	Dégradation de l'acétaldéhyde .....	69
3.1.3.2	Sous-produits formés lors de la décomposition de CH <sub>3</sub> CHO par le procédé diphasique .....	75
3.2	ETUDE PARAMETRIQUE DU PROCEDE DIPHASIQUE PLASMA-CATALYSE UTILISE POUR LA DECOMPOSITION DE L'ACETALDEHYDE.....	78
3.2.1	<i>Influence des propriétés physiques du matériau Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> et de la préparation du support</i> 79	
3.2.2	<i>Couplage plasma + lit fixe vs. plasma + lit électro-fluidisé</i> .....	83
3.2.3	<i>Influence de la chimie homogène en phase gaz sur le procédé</i> .....	88
3.3	CONCLUSION.....	94
	RÉFÉRENCES .....	96

**CHAPITRE 4 - ETUDE DES PHENOMENES PHYSICO-CHIMIQUES AYANT LIEU LORS DE L'ADSORPTION DE CH<sub>3</sub>CHO SUR UN CATALYSEUR AG/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> NANOSTRUCTURE ..... 99**

4.1	NATURE ET EFFET DES DIFFERENTS CONSTITUANTS DE LA SURFACE Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	100
4.1.1	<i>Nature des sites actifs présents sur la surface</i> .....	100
4.1.2	<i>Influence des différents matériaux constituant la surface sur l'adsorption de l'acétaldéhyde</i> .....	103
4.2	ADSORPTION ET REACTIVITE DE LA SURFACE A TEMPERATURE AMBIANTE ET PRESSION ATMOSPHERIQUE .....	108
4.2.1	<i>Affinité de la surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> avec CO<sub>2</sub>, CO et CH<sub>3</sub>CHO</i> .....	108
4.2.1.1	Adsorption de mélanges unitaires .....	108
4.2.1.1.1	Adsorption du dioxyde de carbone.....	108
4.2.1.1.2	Adsorption du monoxyde de carbone .....	112
4.2.1.1.3	Adsorption de l'acétaldéhyde.....	115
4.2.1.2	Adsorption du mélange binaire CO/CO <sub>2</sub> .....	118
4.2.1.3	Adsorption du mélange binaire CO/CO <sub>2</sub> sur une surface Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> saturée en acétaldéhyde .....	122
4.2.2	<i>Modes d'adsorption de l'acétaldéhyde sur la surface</i> .....	127
4.2.2.1	Influence du prétraitement thermique du catalyseur Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> sur l'adsorption de CH <sub>3</sub> CHO et l'état de surface .....	128
4.2.2.2	Influence de la durée d'adsorption sur l'état de surface .....	132
4.2.2.3	Cinétique d'adsorption de CH <sub>3</sub> CHO sur Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	135
4.3	CONCLUSION.....	142
	RÉFÉRENCES .....	145

**CHAPITRE 5 - EFFET DE LA TEMPERATURE ET DE L'OZONE SUR L'OXYDATION DE L'ACETALDEHYDE ADSORBE SUR UN CATALYSEUR AG/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> NANOSTRUCTURE ..... 150**

5.1	EFFET DE LA TEMPERATURE SUR L'INTERACTION ACETALDEHYDE/SURFACE .....	151
5.1.1	<i>Désorption de l'acétaldéhyde en Température Programmée : Evolution de l'état de surface</i> .....	152
5.1.2	<i>Sous-produits formés en phase gaz lors de la Désorption en Température Programmée</i> .....	156
5.1.3	<i>Désorption en température vs. procédé plasma-catalyse</i> .....	158
5.2	OZONATION CATALYTIQUE SUR UN CATALYSEUR AG/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> NANOSTRUCTURE .....	161
5.2.1	<i>Etude préliminaire : Adsorption et réactivité de CO et CO<sub>2</sub> sur la surface d'argent en présence d'ozone</i> .....	161
5.2.1.1	Adsorption du mélange binaire CO/O <sub>3</sub> .....	161
5.2.1.1.1	Courbes de perçage et sous-produits formés.....	161
5.2.1.1.2	Intermédiaires réactionnels formés en surface .....	167
5.2.1.2	Adsorption du mélange binaire CO <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> .....	170
5.2.1.3	Adsorption de CO/O <sub>3</sub> et CO <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> vs. procédé plasma-catalyse .....	172
5.2.2	<i>Oxydation de l'acétaldéhyde adsorbé sur une surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanostructurée par ozonation catalytique</i> .....	173
5.2.2.1	Minéralisation partielle de l'acétaldéhyde adsorbé par ozonation catalytique sur Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> nanostructuré .....	173
5.2.2.2	Evolution de l'état de surface lors de ozonation de CH <sub>3</sub> CHO sur une surface Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	175

5.2.2.3	Contributions des différents matériaux constituant la surface lors de l'ozonation catalytique de CH <sub>3</sub> CHO	182
5.2.2.3.1	Etude de l'état de surface au cours de l'ozonation de CH <sub>3</sub> CHO.....	182
5.2.2.3.2	Sous-produits formés durant l'ozonation catalytique de CH <sub>3</sub> CHO .....	184
5.2.3	<i>Part de l'ozonation catalytique lors de la dégradation de CH<sub>3</sub>CHO par le procédé diphasique plasma-catalyse .....</i>	<i>189</i>
5.2.4	<i>Schéma cinétique d'oxydation de CH<sub>3</sub>CHO par l'ozone sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.....</i>	<i>191</i>
5.3	ETAT D'OXYDATION DE LA SURFACE ET NATURE DES SITES ACTIFS APRES EXPOSITION PLASMA : RESULTATS PRELIMINAIRES	193
5.4	CONCLUSION.....	197
	REFERENCES .....	199
	<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>205</b>

## Table des figures

FIGURE 1 : SCHEMA SIMPLIFIE DES PROCESSUS PHYSICO-CHIMIQUES POUVANT AVOIR LIEU EN PHASE HETEROGENE EN ABSENCE DE PLASMA.....	3
FIGURE 1-1 : ACTIVITE CATALYTIQUE DES METAUX POUR LA DECOMPOSITION DE L'ACIDE FORMIQUE EN FONCTION DE L'ENTHALPIE DE FORMATION DU FORMIATE METALLIQUE ( $-\Delta H^0$ ). FIGURE ISSUE DE GUISNET ET NACCACHE [17].....	12
FIGURE 1-2 : ILLUSTRATION DE REACTEURS DBD DANS DIFFERENTES CONFIGURATIONS. FIGURE ADAPTEE A PARTIR DE L'ARTICLE DE VANDENBROUCKE ET AL. [56] .....	14
FIGURE 1-3 : STRUCTURE SCHEMATIQUE D'UN STREAMER ET TEMPS DE DIFFUSION DES ESPECES GENEREES AU SEIN DE LA MICRO-DECHARGE. SCHEMA ISSU DE L'ARTICLE DE TATIBOUËT [53] .....	15
FIGURE 1-4 : SCHEMA DES DIFFERENTES CONFIGURATIONS PLASMA-CATALYSE : SYSTEME IPC (A), SYSTEME PPC (B) ET METHODES D'INSERTION DES CATALYSEURS DANS LES SYSTEMES IPC (C). FIGURE ADAPTEE DE VAN DURME <i>ET AL.</i> [67].....	19
FIGURE 1-5 : SCHEMA SIMPLIFIE DES PRINCIPAUX PHENOMENES AYANT LIEU AU SEIN DU PROCEDE PLASMA-CATALYSE.....	19
FIGURE 1-6 : CINETIQUE GLOBALE DE DECOMPOSITION DE L'ACETALDEHYDE A TEMPERATURE AMBIANTE PAR UN PLASMA DE N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (5 %) GENERE A PRESSION ATMOSPHERIQUE [109] .....	27
FIGURE 1-7 : FRACTION D'ACETALDEHYDE RESIDUELLE (EN %) OBTENUE LORS DE LA DEGRADATION DE CH <sub>3</sub> CHO (1 000 PPMC) PAR LES PROCEDES PLASMA ET PLASMA-CATALYSE A TEMPERATURE AMBIANTE ET PRESSION ATMOSPHERIQUE .....	28
FIGURE 2-1 : DESSIN TECHNIQUE ET PHOTOGRAPHIE DU REACTEUR DBD UTILISE POUR LA DECOMPOSITION DE L'ACETALDEHYDE PAR LE PROCEDE PLASMA-CATALYSE.....	37
FIGURE 2-2 : SCHEMA DU DISPOSITIF MIS EN PLACE POUR LA DEGRADATION DE L'ACETALDEHYDE PAR PLASMA-CATALYSE.....	38
FIGURE 2-3 : SCHEMA DU PROTOCOLE EXPERIMENTAL UTILISE POUR LA SYNTHESE DES CATALYSEURS Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	39
FIGURE 2-4 : SCHEMA GENERAL DU DISPOSITIF D'ANALYSE DE LA PHASE GAZ UTILISE LORS DE LA DEGRADATION DE L'ACETALDEHYDE PAR PLASMA-CATALYSE.....	41
FIGURE 2-5 : EXEMPLE DE SPECTRE GCMS OBTENU AU COURS DE LA DECOMPOSITION DE L'ACETALDEHYDE PAR UN PLASMA D'AIR SYNTHETIQUE A TEMPERATURE AMBIANTE ET PRESSION ATMOSPHERIQUE.....	42
FIGURE 2-6 : SCHEMA ELECTRIQUE EQUIVALENT DU REACTEUR DBD .....	44
FIGURE 2-7 : EXEMPLE D'UNE COURBE DE LISSAJOUS OBTENUE LORS DE LA DEGRADATION DE CH <sub>3</sub> CHO (1 000 PPMC) DANS N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (20 %) PAR LE PROCEDE PLASMA SEUL (HV = 20 kV, F = 25 Hz, D <sub>T</sub> = 100 ML.MIN <sup>-1</sup> , C <sub>MESURE</sub> = 8 nF).....	45
FIGURE 2-8 : SCHEMA ILLUSTRANT L'ADAPTATION D'UNE DECHARGE A BARRIERE DIELECTRIQUE AU SEIN DE LA CELLULE TPR .....	49

FIGURE 2-9 : PHOTOGRAPHIE DU SPECTROMETRE INFRAROUGE UTILISE POUR L'ETUDE DES PHENOMENES DE SURFACE ET SCHEMA D'UNE VUE EN COUPE DE LA CELLULE DRIFTS .....	51
FIGURE 2-10 : SCHEMA GENERAL DU DISPOSITIF D'ANALYSE DE L'INTERACTION EFFLUENT GAZEUX/SURFACE .....	52
FIGURE 2-11 : SPECTRES DRIFTS OBTENUS APRES 3 HEURES D'OZONATION DE LA SURFACE $Ag/TiO_2/SiO_2$ SATUREE EN ACETALDEHYDE (A), 1 MINUTE D'ADSORPTION DU CROTONALDEHYDE (2 400 PPMC) (B), 1 MINUTE D'ADSORPTION DE L'ACIDE ACETIQUE (1 500 PPMC) (C) ET 10 MINUTES D'ADSORPTION DE L'ACIDE FORMIQUE (1 120 PPMC) (D) SUR $Ag/TiO_2/SiO_2$ A TEMPERATURE AMBIANTE ET PRESSION ATMOSPHERIQUE .....	54
FIGURE 3-1 : COURBE DE PERÇAGE DE L'ACETALDEHYDE DETECTE EN SORTIE DE REACTEUR LORS DE L'ADSORPTION DU MELANGE $CH_3CHO$ (1 000 PPMC) DANS $N_2/O_2$ (20%) SUR $Ag/TiO_2/SiO_2$ A TEMPERATURE AMBIANTE ET PRESSION ATMOSPHERIQUE	63
FIGURE 3-2 : FRACTION D'ACETALDEHYDE RESIDUEL (EN %) EN FONCTION DE LA SIE (EN $J.L^{-1}$ ) LORS DE LA DEGRADATION DE L'ACETALDEHYDE PAR LE PROCEDE PLASMA A TEMPERATURE AMBIANTE ET PRESSION ATMOSPHERIQUE .....	65
FIGURE 3-3 : CONCENTRATION EN $CO$ , $CO_2$ ET $O_3$ (EN PPMC) DETECTEE EN SORTIE DE REACTEUR DBD (A) ET SELECTIVITES EN $CO$ ET $CO_2$ (EN %) (B) EN FONCTION DE LA SIE (EN $J.L^{-1}$ ) LORS DE LA DECOMPOSITION DE $CH_3CHO$ PAR LE PROCEDE PLASMA A TEMPERATURE AMBIANTE ET PRESSION ATMOSPHERIQUE .....	67
FIGURE 3-4 : SOUS-PRODUITS DETECTES EN PHASE GAZ PAR GCMS LORS DE LA DEGRADATION DE L'ACETALDEHYDE PAR LE PROCEDE PLASMA SEUL A $629 J.L^{-1}$ (A) ET EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN SOUS-PRODUITS FORMES EN FONCTION DE LA SIE INJECTEE.....	68
FIGURE 3-5 : FRACTION D'ACETALDEHYDE RESIDUEL (EN %) (A) ET CONCENTRATION EN $O_3$ (EN PPM) (B) DETECTEES EN SORTIE DE REACTEUR EN FONCTION DE LA SIE (EN $J.L^{-1}$ ) LORS DE LA DEGRADATION DE L'ACETALDEHYDE PAR PLASMA SEUL ET PAR PLASMA-CATALYSE A TEMPERATURE AMBIANTE ET PRESSION ATMOSPHERIQUE .....	70
FIGURE 3-6 : CONCENTRATION D'OZONE (EN PPM) DETECTEE EN SORTIE DE REACTEUR EN FONCTION DE LA FREQUENCE (EN Hz) LORS DE LA DECOMPOSITION DE $CH_3CHO$ (1 000 PPMC) DANS $N_2/O_2$ (20 %) PAR PLASMA SEUL ET PAR PLASMA-CATALYSE A TEMPERATURE AMBIANTE ET PRESSION ATMOSPHERIQUE .....	72
FIGURE 3-7 : CONCENTRATIONS EN $CO$ ET $CO_2$ (EN PPMC) (A) ET SELECTIVITES EN $CO$ ET $CO_2$ (EN %) (B) DETECTEES EN SORTIE DE REACTEUR LORS DE LA DECOMPOSITION DE $CH_3CHO$ (1 000 PPMC) DANS $N_2/O_2$ (20 %) PAR LES PROCEDES PLASMA ET PLASMA-CATALYSE A TEMPERATURE AMBIANTE ET PRESSION ATMOSPHERIQUE .....	75
FIGURE 3-8 : SOUS-PRODUITS DETECTES EN PHASE GAZ EN SORTIE DE REACTEUR PAR GCMS LORS DE LA DECOMPOSITION DE L'ACETALDEHYDE PAR LE PROCEDE PLASMA SEUL ET PAR LE PROCEDE DIPHASIQUE PLASMA-CATALYSE A $80 J.L^{-1}$ .....	76
FIGURE 3-9 : BILAN CARBONE (EN PPMC) OBTENU LORS DE LA DEGRADATION DE L'ACETALDEHYDE (1 000 PPMC) DANS $N_2/O_2$ (20%) PAR PLASMA SEUL ET PLASMA CATALYSE A UN TAUX DE CONVERSION DE 75 %.....	77
FIGURE 3-10 : IMAGES MEB DU CATALYSEUR $Ag/TiO_2/SiO_2$ (LOT1) (A) ET DU CATALYSEUR $Ag/TiO_2/SiO_2$ (LOT2) (B) .....	80

FIGURE 3-11 : FRACTION D'ACETALDEHYDE RESIDUEL (EN %) DETECTEE EN SORTIE DE REACTEUR EN FONCTION DE LA SIE (EN J.L <sup>-1</sup> ) ET DE L'ECHANTILLON Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> UTILISE LORS DE LA DECOMPOSITION DE CH <sub>3</sub> CHO PAR PLASMA SEUL ET PAR PLASMA-CATALYSE A TEMPERATURE AMBIANTE ET PRESSION ATMOSPHERIQUE .....	80
FIGURE 3-12 : CONCENTRATIONS EN CO ET CO <sub>2</sub> (EN PPMC) (A) ET SELECTIVITES EN CO ET CO <sub>2</sub> (EN %) (B) EN FONCTION DE LA SIE (EN J.L <sup>-1</sup> ) ET DE L'ECHANTILLON Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> UTILISE LORS DE LA DECOMPOSITION DE CH <sub>3</sub> CHO (1 000 PPMC) DANS N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (20 %) PAR LES PROCEDES PLASMA ET PLASMA-CATALYSE .....	81
FIGURE 3-13 : CONCENTRATION D'O <sub>3</sub> (EN PPM) DETECTEE EN SORTIE DE REACTEUR EN FONCTION DE LA SIE (EN J.L <sup>-1</sup> ) (A) ET EN FONCTION DE LA FREQUENCE (EN Hz) D'APPLICATION DE LA HAUTE TENSION (B) LORS DE LA DECOMPOSITION DE CH <sub>3</sub> CHO (1 000 PPMC) DANS N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (20 %) PAR LES PROCEDES PLASMA ET PLASMA-CATALYSE .....	82
FIGURE 3-14 : SCHEMA DU SYSTEME EN CONFIGURATION LIT ELECTRO-FLUIDISE ET EN CONFIGURATION LIT FIXE.....	84
FIGURE 3-15 : FRACTION D'ACETALDEHYDE RESIDUEL (EN %) (A), CONCENTRATIONS EN CO ET CO <sub>2</sub> (EN PPMC) (B) ET SELECTIVITES EN CO ET CO <sub>2</sub> (EN %) (C) EN SORTIE DE REACTEUR EN FONCTION DE LA SIE (EN J.L <sup>-1</sup> ) LORS DE LA DECOMPOSITION DE CH <sub>3</sub> CHO PAR PLASMA SEUL ET PAR PLASMA-CATALYSE LIT FIXE OU LIT ELECTRO-FLUIDISE.....	85
FIGURE 3-16 : CONCENTRATION D'O <sub>3</sub> (EN PPM) DETECTEE EN SORTIE DE REACTEUR EN FONCTION DE LA SIE (EN J.L <sup>-1</sup> ) (A) ET DE LA FREQUENCE (EN Hz) D'APPLICATION DE LA HAUTE TENSION (B) LORS DE LA DEGRADATION DE CH <sub>3</sub> CHO (1 000 PPMC) DANS N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (20 %) PAR LES PROCEDES PLASMA ET PLASMA-CATALYSE .....	86
FIGURE 3-17 : BILANS CARBONE (EN PPMC) OBTENUS LORS DE LA DECOMPOSITION DE CH <sub>3</sub> CHO (1 000 PPMC) DANS N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (20 %) A 80 J.L <sup>-1</sup> (A) ET A UN TAUX DE CONVERSION DE 75 % (B) PAR PLASMA SEUL ET PAR PLASMA-CATALYSE EN LIT FIXE ET EN LIT ELECTRO-FLUIDISE .....	87
FIGURE 3-18 : SCHEMA DU DISPOSITIF EN CONFIGURATION $V_{CAT}/V_{GAZ} = 9$ ET $V_{CAT}/V_{GAZ} = 1$ .....	89
FIGURE 3-19 : FRACTION D'ACETALDEHYDE RESIDUEL (EN %) (A), CONCENTRATIONS EN CO ET CO <sub>2</sub> (EN PPMC) (B) ET SELECTIVITES EN CO ET CO <sub>2</sub> (EN %) (C) DETECTEES EN SORTIE DE REACTEUR EN FONCTION DE LA SIE (EN J.L <sup>-1</sup> ) ET DU RATIO $V_{CAT}/V_{GAZ}$ LORS DE LA DECOMPOSITION DE L'ACETALDEHYDE .....	90
FIGURE 3-20 : CONCENTRATION EN O <sub>3</sub> (EN PPM) DETECTEE EN SORTIE DE REACTEUR EN FONCTION DE LA SIE (EN J.L <sup>-1</sup> ) (A) ET DE LA FREQUENCE (EN Hz) D'APPLICATION DE LA HAUTE TENSION (B) LORS DE LA DECOMPOSITION DE CH <sub>3</sub> CHO (1 000 PPMC) DANS N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> PAR LES PROCEDES PLASMA ET PLASMA-CATALYSE .....	91
FIGURE 3-21 : BILANS CARBONE (EN PPMC) OBTENUS LORS DE LA DEGRADATION DE CH <sub>3</sub> CHO (1 000 PPMC) DANS N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (20 %) PAR PLASMA SEUL ET PLASMA-CATALYSE (POUR $V_{CAT}/V_{GAZ} = 1$ ET $V_{CAT}/V_{GAZ} = 9$ ) A 80 J.L <sup>-1</sup> (A) ET A 75 % DE CONVERSION (B)	93
FIGURE 4-1 : SPECTRES OBTENUS SUITE A LA TPR SOUS Ar/H <sub>2</sub> (5 %) DE SiO <sub>2</sub> (A), TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> (B) ET Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> (C) PRETRAITES THERMIQUEMENT A 400 °C SOUS UN FLUX D'ARGON PENDANT 2 HEURES.....	100
FIGURE 4-2 : SPECTRES DRIFTS OBTENUS APRES 3 HEURES D'ADSORPTION DE CH <sub>3</sub> CHO (1 000 PPMC) DANS N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (20 %) SUR SiO <sub>2</sub> (A) ; TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> (B) ET Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> (C) A TEMPERATURE AMBIANTE ET PRESSION ATMOSPHERIQUE .....	105

FIGURE 4-3 : SCHEMA DU MECANISME DE $\beta$ -ALDOLISATION DE L'ACETALDEHYDE SUR UNE SURFACE DE $\text{TiO}_2$ (SCHEMA ISSU DE L'ARTICLE DE SINGH ET AL. [18]) .....	107
FIGURE 4-4 : COURBE DE PERÇAGE OBTENUE LORS DE L'ADSORPTION DE $\text{CO}_2$ (250 PPMC) DILUE DANS $\text{N}_2/\text{O}_2$ (20 %) SUR $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ET DE LA DESORPTION DE $\text{CO}_2$ SOUS $\text{N}_2$ A TEMPERATURE AMBIANTE ET PRESSION ATMOSPHERIQUE .....	109
FIGURE 4-5 : SPECTRES DRIFTS OBTENUS APRES 30 MINUTES (A) ET 3 HEURES (B) D'ADSORPTION DU MELANGE $\text{CO}_2$ (250 PPMC) DANS $\text{N}_2/\text{O}_2$ (20 %) SUR $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , ET APRES 45 MINUTES DE DESORPTION SOUS $\text{N}_2$ PUR (C) A TEMPERATURE AMBIANTE ET PRESSION ATMOSPHERIQUE .....	110
FIGURE 4-6 : COURBE DE PERÇAGE OBTENUE LORS DE L'ADSORPTION DU MELANGE D'AIR SYNTHETIQUE CONTENANT 250 PPMC DE $\text{CO}$ SUR $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ET DE LA DESORPTION DE $\text{CO}$ SOUS AZOTE PUR A TEMPERATURE AMBIANTE ET PRESSION ATMOSPHERIQUE .....	112
FIGURE 4-7 : SPECTRES DRIFTS OBTENUS APRES 30 MINUTES (A) ET 3 HEURES (B) D'ADSORPTION DU MELANGE $\text{CO}$ (250 PPMC) DANS $\text{N}_2/\text{O}_2$ (20 %) SUR $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , ET APRES 30 MINUTES DE DESORPTION SOUS AZOTE (C) A TEMPERATURE AMBIANTE ET PRESSION ATMOSPHERIQUE .....	113
FIGURE 4-8 : COURBE DE PERÇAGE OBTENUE LORS DE L'ADSORPTION DE $\text{CH}_3\text{CHO}$ (1 000 PPMC) DANS $\text{N}_2/\text{O}_2$ (20 %) SUR $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ET DE SA DESORPTION SOUS $\text{N}_2$ PUR A TEMPERATURE AMBIANTE ET PRESSION ATMOSPHERIQUE .....	115
FIGURE 4-9 : SPECTRES DRIFTS OBTENUS APRES 1 MINUTE (A) ; 30 MINUTES (B) ET 3 HEURES (C) D'ADSORPTION DU MELANGE $\text{CH}_3\text{CHO}$ (1 000 PPMC) DANS $\text{N}_2/\text{O}_2$ (20 %) SUR $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ A TEMPERATURE AMBIANTE ET PRESSION ATMOSPHERIQUE .....	117
FIGURE 4-10 : COURBES DE PERÇAGE OBTENUES LORS DE L'ADSORPTION DU MELANGE BINAIRE $\text{CO}$ (219 PPMC) + $\text{CO}_2$ (228 PPMC) DANS $\text{N}_2/\text{O}_2$ (20 %) SUR $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ET LORS DE LA DESORPTION SOUS $\text{N}_2$ PUR A TEMPERATURE AMBIANTE ET PRESSION ATMOSPHERIQUE .....	118
FIGURE 4-11 : SPECTRES DRIFTS OBTENUS APRES 30 MINUTES (A) ET 1 HEURE (B) D'ADSORPTION DU MELANGE BINAIRE $\text{CO}$ (219 PPMC) + $\text{CO}_2$ (228 PPMC) DANS $\text{N}_2/\text{O}_2$ (20 %) SUR $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ET APRES 30 MINUTES DE DESORPTION SOUS AZOTE (C) A TEMPERATURE AMBIANTE ET PRESSION ATMOSPHERIQUE.....	119
FIGURE 4-12 : COURBES DE PERÇAGE OBTENUES LORS DE L'ADSORPTION DU MELANGE D'AIR SYNTHETIQUE CONTENANT $\text{CH}_3\text{CHO}$ (1 000 PPMC) (A), DE LA DESORPTION SOUS $\text{N}_2$ PENDANT 10 MINUTES (B), DE L'ADSORPTION DU MELANGE D'AIR SYNTHETIQUE CONTENANT $\text{CO}$ (250 PPMC) + $\text{CO}_2$ (250 PPMC) (C) ET DE LA DESORPTION SOUS $\text{N}_2$ PENDANT 30 MINUTES (D) A TEMPERATURE AMBIANTE ET PRESSION ATMOSPHERIQUE SUR LA SURFACE $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ .....	123
FIGURE 4-13 : SPECTRES DRIFTS OBTENUS APRES 60 MINUTES DE SATURATION DE LA SURFACE AVEC LE MELANGE $\text{CH}_3\text{CHO}$ (1 000 PPMC) DANS $\text{N}_2/\text{O}_2$ (20 %) (A), 10 MINUTES DE DESORPTION SOUS AZOTE (B), 1 MINUTE (C), 30 MINUTES (D) ET 1 HEURE (E) D'ADSORPTION DU MELANGE $\text{CO}$ (250 PPMC) + $\text{CO}_2$ (250 PPMC) DANS $\text{N}_2/\text{O}_2$ (20 %) SUR $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ A TEMPERATURE AMBIANTE ET PRESSION ATMOSPHERIQUE .....	126

FIGURE 4-14 : COURBES DE PERÇAGE OBTENUES LORS DE L'ADSORPTION D'UN MELANGE D'AIR SYNTHETIQUE CONTENANT CH <sub>3</sub> CHO (1 000 PPMC) DANS N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (20 %) (A) ET CONCENTRATIONS DE H <sub>2</sub> O (B) ET DE CO <sub>2</sub> (C) DETECTEES EN SORTIE DE CELLULE DRIFTS LORS DE L'ADSORPTION DE L'ACETALDEHYDE SUR Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> AVEC OU SANS PRETRAITEMENT THERMIQUE .....	128
FIGURE 4-15 : SPECTRES DRIFTS OBTENUS APRES 3 HEURES D'ADSORPTION DU MELANGE D'AIR SYNTHETIQUE ET D'ACETALDEHYDE (1 000 PPMC) A TEMPERATURE AMBIANTE ET PRESSION ATMOSPHERIQUE SUR UN CATALYSEUR Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> N'AYANT PAS SUBI UN PRETRAITEMENT THERMIQUE (A) ET AYANT SUBI UN PRETRAITEMENT THERMIQUE (B) .....	130
FIGURE 4-16 : COURBES DE PERÇAGE OBTENUES LORS DE L'ADSORPTION DE CH <sub>3</sub> CHO (1 000 PPMC) DANS N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (20 %) A TEMPERATURE AMBIANTE ET PRESSION ATMOSPHERIQUE SUR Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> NON PRETRAITE THERMIQUEMENT.....	133
FIGURE 4-17 : SPECTRES DRIFTS OBTENUS APRES 30 MINUTES (A) ET 3 HEURES (B) D'ADSORPTION DE CH <sub>3</sub> CHO (1 000 PPMC) DANS N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (20 %) A TEMPERATURE AMBIANTE ET PRESSION ATMOSPHERIQUE SUR Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> NON PRETRAITE THERMIQUEMENT.....	134
FIGURE 4-18 : SPECTRES DRIFTS OBTENUS APRES 1 MINUTE (A), 30 MINUTES (B) ET 3 HEURES (C) D'ADSORPTION DE CH <sub>3</sub> CHO (1 000 PPMC) DANS N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (20 %) SUR Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> A TEMPERATURE AMBIANTE ET PRESSION ATMOSPHERIQUE.....	136
FIGURE 4-19 : SPECTRES DRIFTS OBTENUS APRES 3 HEURES D'ADSORPTION DU MELANGE CH <sub>3</sub> CHO (1 000 PPMC) DANS N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (20 %) (A) ET APRES 1 HEURE D'ADSORPTION DU MELANGE CH <sub>3</sub> (CO)CH <sub>3</sub> (4 500 PPMC) DANS N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (20 %) (B) SUR Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> A TEMPERATURE AMBIANTE ET PRESSION ATMOSPHERIQUE .....	138
FIGURE 4-20 : SCHEMA CINETIQUE GLOBAL PROPOSE POUR L'ADSORPTION DE L'ACETALDEHYDE SUR UNE SURFACE Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> NANOSTRUCTUREE A TEMPERATURE AMBIANTE ET PRESSION ATMOSPHERIQUE .....	142
FIGURE 5-1 : SPECTRES DRIFTS OBTENUS APRES SATURATION DE LA SURFACE Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> EN CH <sub>3</sub> CHO PENDANT 3 HEURES ET DESORPTION SOUS N <sub>2</sub> PENDANT 10 MINUTES A TEMPERATURE AMBIANTE (A) PUIS AUGMENTATION DE LA TEMPERATURE SOUS FLUX DE N <sub>2</sub> : 100 °C (B), 150 °C (C), 250 °C (D), 350 °C (E) ET 500 °C (F) .....	152
FIGURE 5-2 : CONCENTRATIONS EN CO ET CO <sub>2</sub> DETECTEES EN SORTIE DE CELLULE DRIFTS LORS DE LA MONTEE EN TEMPERATURE JUSQU'A 500 °C SOUS FLUX DE N <sub>2</sub> .....	156
FIGURE 5-3 : COURBES DE PERÇAGE DE CO, CO <sub>2</sub> ET O <sub>3</sub> OBTENUES LORS DE L'ADSORPTION DU MELANGE BINAIRE CO (250 PPMC) + O <sub>3</sub> (~ 1 500 PPM) DANS N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (20 %) SUR Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> PENDANT 3 HEURES A TEMPERATURE AMBIANTE ET PRESSION ATMOSPHERIQUE .....	162
FIGURE 5-4 : SCHEMA ILLUSTRANT LE MECANISME DE DECOMPOSITION DE L'OZONE SUR UNE SURFACE D'OXYDES DE METAUX DE TRANSITION.....	164
FIGURE 5-5 : SPECTRES DRIFTS (A) OBTENUS APRES 1 MINUTE (A), 15 MINUTES (B), 1 HEURE (C) ET 3 HEURES (D) ET CONCENTRATION EN CO <sub>2</sub> EN SORTIE DE CELLULE (B) DURANT L'ADSORPTION DU BINAIRE CO/O <sub>3</sub> SUR Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> A TEMPERATURE AMBIANTE ET PRESSION ATMOSPHERIQUE .....	165



FIGURE 5-6 : SPECTRES DRIFTS OBTENUS DURANT L'ADSORPTION DU BINAIRE CO (250 PPMC) + O <sub>3</sub> (~ 1 500 PPM) DANS N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (20 %) PENDANT 1 MINUTE (A), 15 MINUTES (B), 1 HEURE (C) ET 3 HEURES (D) A TEMPERATURE AMBIANTE ET PRESSION ATMOSPHERIQUE .....	167
FIGURE 5-7 : SPECTRES DRIFTS OBTENUS APRES 3 HEURES D'ADSORPTION DU BINAIRE CO/O <sub>3</sub> DANS N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (20 %) (A) ET APRES 10 MINUTES D'ADSORPTION DE HCOOH (1 120 PPMC) DANS N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (20 %) (B) A TEMPERATURE AMBIANTE ET PRESSION ATMOSPHERIQUE .....	168
FIGURE 5-8 : SPECTRES DRIFTS OBTENUS DURANT L'ADSORPTION DU BINAIRE CO <sub>2</sub> (250 PPMC) + O <sub>3</sub> (~ 1 500 PPM) DANS N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (20 %) PENDANT 1 MINUTE (A), 20 MINUTES (B), 1 HEURES (C) ET 3 HEURES (D) A TEMPERATURE AMBIANTE ET PRESSION ATMOSPHERIQUE .....	170
FIGURE 5-9 : COURBES DE PERÇAGE DE L'ACETALDEHYDE ET DE L'OZONE OBTENUES DURANT L'OZONATION CATALYTIQUE DE CH <sub>3</sub> CHO SUR Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> A TEMPERATURE AMBIANTE ET PRESSION ATMOSPHERIQUE .....	173
FIGURE 5-10 : CONCENTRATIONS EN CO, CO <sub>2</sub> ET O <sub>3</sub> DETECTEES EN SORTIE DE CELLULE DRIFTS PENDANT L'OZONATION DE LA SURFACE Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> PREALABLEMENT SATUREE EN ACETALDEHYDE .....	174
FIGURE 5-11 : SPECTRES DRIFTS OBTENUS APRES SATURATION DE LA SURFACE Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> EN CH <sub>3</sub> CHO (A) PUIS 15 MINUTES (B), 30 MINUTES (C), 1 HEURE (D) ET 3 HEURES (E) D'OZONATION DE LA SURFACE ([O <sub>3</sub> ] ~ 1 500 PPM) A TEMPERATURE AMBIANTE ET PRESSION ATMOSPHERIQUE .....	176
FIGURE 5-12 : SPECTRES DRIFTS OBTENUS APRES 3 HEURES D'OZONATION ([O <sub>3</sub> ] ~ 1 500 PPM) DE LA SURFACE SiO <sub>2</sub> (A), TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> (B) ET Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> (C) SATUREE EN CH <sub>3</sub> CHO A TEMPERATURE AMBIANTE ET PRESSION ATMOSPHERIQUE .....	182
FIGURE 5-13 : CONCENTRATIONS EN CO, CO <sub>2</sub> (EN PPMC) ET O <sub>3</sub> (EN PPM) OBTENUES EN SORTIE DE CELLULE DRIFTS LORS DE L'OZONATION CATALYTIQUE DE CH <sub>3</sub> CHO SUR SiO <sub>2</sub> (A), TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> (B) ET Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> (C) A TEMPERATURE AMBIANTE ET PRESSION ATMOSPHERIQUE .....	185
FIGURE 5-14 : SOUS-PRODUITS DETECTES EN PHASE GAZEUSE PAR GCMS APRES 4 MINUTES (A) ET 2 HEURES (B) D'OZONATION DES ESPECES ADSORBEES SUR SiO <sub>2</sub> (A), TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> (B) ET Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> (C) A TEMPERATURE AMBIANTE ET PRESSION ATMOSPHERIQUE .....	186
FIGURE 5-15 : MECANISME REACTIONNEL PROPOSE PAR YUZAWA <i>ET AL.</i> [95] POUR L'HYDRATATION PHOTOCATALYTIQUE DES ALCENES EN ALCOOLS .....	188
FIGURE 5-16 : SOUS-PRODUITS DETECTES EN PHASE GAZEUSE PAR GCMS DURANT LA DEGRADATION DE L'ACETALDEHYDE PAR PLASMA-CATALYSE A 80 J.L <sup>-1</sup> (A) ET PAR OZONATION CATALYTIQUE (B) A TEMPERATURE AMBIANTE .....	189
FIGURE 5-17 : SCHEMA GLOBAL DE DECOMPOSITION DE L'ACETALDEHYDE ADSORBE SUR Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> PAR L'OZONE PROPOSE POUR CETTE ETUDE .....	192

FIGURE 5-18 : SPECTRES OBTENUS SUITE A LA TPR SOUS AR/H<sub>2</sub> (5 %) DE SiO<sub>2</sub> (A), TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (B) ET Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (C) APRES EXPOSITION A UN PLASMA D'AIR SYNTHETIQUE GENERE A PRESSION ATMOSPHERIQUE (A) ET APRES TRAITEMENT THERMIQUE A 400 °C SOUS FLUX D'ARGON (B) PENDANT 2 HEURES ..... 194

## Liste des tableaux

TABLEAU 1-1 : PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES PLASMAS THERMIQUES ET NON-THERMIQUES [52] .....	13
TABLEAU 1-2 : RESULTATS OBTENUS LORS DE LA DEGRADATION DE DIFFERENTS COV A TEMPERATURE AMBIANTE ET PRESSION ATMOSPHERIQUE PAR UN PLASMA D’AIR GENERE PAR DBD .....	18
TABLEAU 1-3 : APERÇU DES DIFFERENTS ARTICLES RECENSES DANS LA LITTERATURE ET FOCALISES SUR LA DECOMPOSITION DE L’ACETALDEHYDE A TEMPERATURE AMBIANTE PAR LES PROCEDES PLASMA ET PLASMA-CATALYSE .....	25
TABLEAU 2-1 : RECAPITULATIF DES DIFFERENTS MATERIAUX ET COMPOSES UTILISES POUR CETTE ETUDE, DE LEUR REFERENCE ET DE LEUR PURETE .....	36
TABLEAU 2-2 : SOUS-PRODUITS DETECTES ET IDENTIFIES EN GCMS.....	43
TABLEAU 2-3 : SURFACE SPECIFIQUE DES DIFFERENTS MATERIAUX UTILISES .....	47
TABLEAU 2-4 : QUANTITE D’ARGENT CONTENUE DANS LES DIFFERENTS ECHANTILLONS Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> ANALYSES.....	48
TABLEAU 2-5 : TABLEAU RECAPITULATIF DES BANDES D’ABSORPTION DETECTEES ET IDENTIFIEES AU COURS DE L’OZONATION DE CH <sub>3</sub> CHO ADSORBE SUR Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> ET DE L’ADSORPTION DU CROTONALDEHYDE, DE L’ACIDE FORMIQUE ET DE L’ACIDE ACETIQUE A TEMPERATURE AMBIANTE.....	55
TABLEAU 2-6 : RECAPITULATIF DES BANDES D’ABSORPTION DETECTEES DURANT CE TRAVAIL DE THESE ET DE LEURS ATTRIBUTIONS EN FONCTION DES DONNEES DE LA LITTERATURE .....	56
TABLEAU 3-1 : DECOMPOSITION DE DIFFERENTS COV PAR COUPLAGE PLASMA-CATALYSE A PRESSION ATMOSPHERIQUE.....	73
TABLEAU 4-1 : NOMBRES D’ONDE (EN CM <sup>-1</sup> ) CARACTERISTIQUES DE QUELQUES ESPECES ADSORBEES SUR DES CATALYSEURS SUPPORTES SUR TiO <sub>2</sub> ET/OU SiO <sub>2</sub> .....	103
TABLEAU 4-2 : RECAPITULATIF DES QUANTITES TOTALES ADSORBEES, AINSI QUE DE LA PART REVERSIBLEMENT ET IRREVERSIBLEMENT ADSORBEE DE CO ET CO <sub>2</sub> (EN μMOL.G <sub>CAT</sub> <sup>-1</sup> ) LORS DE L’ADSORPTION DES MELANGES UNITAIRES CO ET CO <sub>2</sub> ET DU MELANGE BINAIRE CO/CO <sub>2</sub> DILUES DANS UN FLUX D’AIR SYNTHETIQUE A TEMPERATURE AMBIANTE ET PRESSION ATMOSPHERIQUE .....	119
TABLEAU 4-3 : QUANTIFICATION DE CH <sub>3</sub> CHO, CO ET CO <sub>2</sub> ADSORBES AINSI QUE DE LA PART D’ADSORPTION REVERSIBLE ET IRREVERSIBLE EN μMOL.G <sub>CAT</sub> <sup>-1</sup> LORS DES DIFFERENTES EXPERIENCES D’ADSORPTION DES MELANGES UNITAIRES ET BINAIRES REALISEES DANS CETTE SECTION.....	125
TABLEAU 4-4 : QUANTITES DE MATIERE (EN μMOL.G <sub>CAT</sub> <sup>-1</sup> ) D’ACETALDEHYDE ADSORBEES (TOTALE, REVERSIBLE ET IRREVERSIBLE) SUR LA SURFACE Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> AYANT ETE PRETRAITEE THERMIQUEMENT OU NON ET QUANTITES DE MATIERE D’EAU ET DE DIOXYDE DE CARBONE (EN MMOL.G <sub>CAT</sub> <sup>-1</sup> ) DESORBEES LORS DE L’ADSORPTION DE L’ACETALDEHYDE SUR LA SURFACE CORRESPONDANTE .....	129

TABLEAU 4-5 : TABLEAU RECAPITULATIF DES BANDES D'ABSORPTION DETECTEES ET IDENTIFIEES AU COURS DE L'ADSORPTION DE CH <sub>3</sub> CHO SUR Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> ET EVOLUTION DE L'INTENSITE DE CES BANDES EN FONCTION DE LA DUREE D'ADSORPTION .....	136
TABLEAU 5-1 : TABLEAU RECAPITULATIF DES BANDES D'ABSORPTION DETECTEES ET IDENTIFIEES AU COURS DE LA TPD DE CH <sub>3</sub> CHO ENTRE 40 ET 500 °C ET EVOLUTION DE L'INTENSITE DE CES BANDES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE .....	153
TABLEAU 5-2 : COMPARAISON DES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS ET SOUS-PRODUITS IDENTIFIES LORS DE LA DECOMPOSITION DE L'ACETALDEHYDE PAR DESORPTION EN TEMPERATURE ET PAR LE PROCEDE PLASMA-CATALYSE .....	159
TABLEAU 5-3 : TABLEAU RECAPITULATIF DES BANDES D'ABSORPTION DETECTEES ET IDENTIFIEES AU COURS DE L'OZONATION DE CH <sub>3</sub> CHO ADSORBE SUR Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> ET EVOLUTION DE L'INTENSITE DE CES BANDES EN FONCTION DE LA DUREE D'OZONATION .....	177
TABLEAU 5-4 : RECAPITULATIF ET COMPARAISON DES BANDES D'ABSORPTION OBSERVEES APRES 3 HEURES D'OZONATION DES SURFACES SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> ET Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> PREALABLEMENT SATUREES EN ACETALDEHYDE .....	183
TABLEAU 5-5 : COMPARAISON DES QUANTITES D'ACETALDEHYDE, DE CO ET DE CO <sub>2</sub> (EN PPM) OBTENUES LORS DE L'OZONATION CATALYTIQUE DE CH <sub>3</sub> CHO SUR Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> ET DE SA MINERALISATION PAR LE PROCEDE PLASMA-Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> EN CONFIGURATION LIT FIXE.....	190



## Introduction générale

De nos jours, les problématiques liées à la pollution de l'air intérieur, relativement méconnues jusqu'aux années 1990-2000, prennent une place de plus en plus importante parmi les préoccupations sociétales. En effet, la présence de Composés Organiques Volatils (COV), souvent détectés en quantités plus importantes à l'intérieur qu'à l'extérieur, a été reliée à plusieurs symptômes observés chez une grande partie de la population et constituant le syndrome des bâtiments malsains (irritations des yeux, de la peau, de l'appareil respiratoire, allergies, asthme, etc.) [1, 2]. L'ampleur de ce phénomène est d'autant plus préoccupante que nous passons en moyenne 85 % de notre temps dans des environnements clos (habitations, locaux de travail, moyens de transport, ...) [3, 4].

De façon générale, les concentrations en COV détectées dans tous les environnements clos confondus sont comprises entre quelques ppb<sub>v</sub> et quelques centaines de ppb<sub>v</sub>. De telles concentrations impliquent l'utilisation de technologies adaptées pour l'élimination de ces polluants. En outre, la difficulté majeure concernant le traitement de l'air intérieur est la mise au point d'un procédé à la fois efficace, peu sélectif, d'encombrement réduit et peu coûteux en investissement, en énergie et en maintenance, qui pourrait s'adapter facilement dans des lieux tels qu'un bureau ou une chambre.

Les procédés diphasiques consistant en un plasma non-thermique à pression atmosphérique couplé à un matériau catalytique semblent particulièrement bien adaptés à cette problématique. En effet, ils fonctionnent à température ambiante, sont peu coûteux en énergie et relativement simples à mettre en œuvre (systèmes « on-off » souvent compacts). Un nombre important d'études recensées dans la littérature a déjà montré la faisabilité de ces procédés pour la dégradation de COV (benzène, toluène, isopropanol, formaldéhyde, acétaldéhyde ...) en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, principalement [5-8]. En outre, des effets de synergie, permettant d'obtenir un taux de conversion et de minéralisation du polluant maximal tout en consommant une très faible énergie, ont été observés à plusieurs reprises [5, 6, 9]. Cependant, les processus physico-chimiques mis en jeu dans les cinétiques de décomposition des COV par les procédés plasma-catalyse et impliquant ces effets de synergie sont encore largement méconnus.

Récemment, Jia *et al.* [10] ont mis en évidence un effet de synergie important lors de la dégradation de l'acétaldéhyde (CH<sub>3</sub>CHO) par un procédé couplant une Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) générée dans l'air à pression atmosphérique et un catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanostructuré synthétisé au LSPM, par l'équipe d'A. Kanaev. En effet, par ce procédé, les auteurs parviennent à convertir 98 % de l'acétaldéhyde initial avec une puissance inférieure à 500 mW. La part d'acétaldéhyde ainsi dégradée est convertie à 60 % en CO et CO<sub>2</sub>.

Un tel résultat met en lumière un certain nombre de questions quant à ce procédé : quel(s) est (sont) le(s) phénomène(s) à l'origine de cet effet de synergie ? Comment le polluant, le lit catalytique et le plasma interagissent-ils ? Quels sont les processus physico-chimiques mis en jeu lors de la dégradation de l'acétaldéhyde ?

Afin d'apporter le plus de réponses possible à ces questions, nous avons choisi de fragmenter cette étude complexe en plusieurs études plus simples :

1. L'étude de l'interaction polluant/plasma, impliquant uniquement la chimie homogène ayant lieu entre les espèces réactives, générées par la DBD, et l'acétaldéhyde ;
2. L'étude de l'interaction polluant/surface, impliquant uniquement les processus physico-chimiques se déroulant en phase hétérogène entre l'acétaldéhyde et le catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> ;
3. L'étude de l'interaction plasma/surface/polluant, autrement dit, de l'effet du plasma sur la surface (et réciproquement) lors de la décomposition de l'acétaldéhyde.

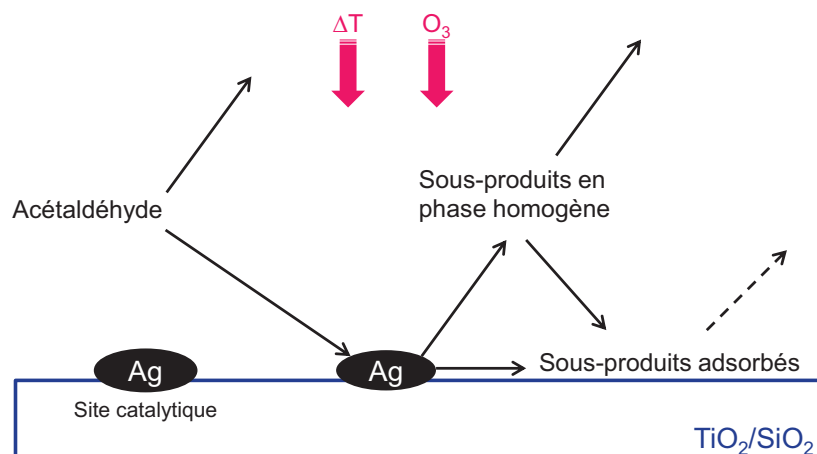
L'étude de l'interaction polluant/plasma a été précédemment effectuée au LSPM lors de la thèse de Charles Klett [11]. Au cours de ce travail, la réactivité chimique d'un plasma non-thermique généré à pression atmosphérique dans un flux de N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, vis-à-vis de l'acétaldéhyde, a été étudiée. Cette étude expérimentale a notamment permis le développement d'un modèle chimique 0D quasi-homogène afin d'identifier et de comprendre les principaux mécanismes physico-chimiques mis en jeu lors de la minéralisation de l'acétaldéhyde. En l'occurrence, les principales voies de décomposition de l'acétaldéhyde en phase homogène sont :

- Les collisions entre CH<sub>3</sub>CHO et les états métastables de l'azote (N<sub>2</sub>(A) et N<sub>2</sub><sup>\*</sup>) durant la décharge ;
- L'oxydation de CH<sub>3</sub>CHO par les radicaux O<sup>\*</sup> et <sup>\*</sup>OH au cours de la post-décharge.

La contribution des radicaux oxygénés est d'autant plus importante que la quantité d'ozone – agissant comme un réservoir d'oxygène – générée par le plasma est grande.

En vue d'approfondir la compréhension des processus physico-chimiques ayant lieu lors de la dégradation de CH<sub>3</sub>CHO par le couplage DBD + Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, l'étude de l'interaction polluant/surface (Figure 1) a été initiée et constitue le cœur de ce travail de thèse.

Plus précisément, nous essaierons de mettre en évidence les cinétiques de décomposition principales de CH<sub>3</sub>CHO permettant d'expliquer la formation des sous-produits observés lors du couplage plasma-catalyse, ainsi que les mécanismes pouvant être à l'origine de l'activation de ce catalyseur dans un environnement plasma.



**Figure 1 : Schéma simplifié des processus physico-chimiques pouvant avoir lieu en phase hétérogène en absence de plasma**

Les vitesses de réaction dépendant de la concentration du composé étudié, nous avons choisi de travailler à des concentrations de quelques centaines de ppm<sub>v</sub>, afin de pouvoir mener à bien les études cinétiques. Les résultats obtenus lors de ce travail ne reproduisent donc pas les conditions réelles de l'air intérieur pour ce qui est de la concentration en COV, mais constituent une première approche pour la mise en évidence des processus physico-chimiques se déroulant au sein du procédé diphasique plasma-catalyse.

Dans le but de répondre à la problématique posée, ce manuscrit de thèse est structuré de la façon suivante :

Le **Chapitre 1** présente brièvement le contexte de la pollution de l'air, la nature des COV les plus fréquents et les plus concentrés dans les environnements clos et les technologies les plus efficaces et les plus adaptées à leur élimination. Une attention particulière est portée aux Décharges à Barrière Diélectrique et aux procédés diphasiques couplant une DBD et un matériau catalytique afin, notamment, de mettre en avant les verrous technologiques qui les caractérisent. Finalement, un état de l'art sur la dégradation de l'acétaldéhyde par les procédés plasma et plasma-catalyse est présenté.

L'étude du procédé diphasique plasma-catalyse et de l'interaction acétaldéhyde/surface nécessite des techniques d'analyse et de caractérisation spécifiques. Le **Chapitre 2** décrit donc, dans un premier temps, le réacteur plasma-catalyse utilisé pour la dégradation de l'acétaldéhyde à température ambiante et pression atmosphérique. Dans un second temps, les expériences de Réduction en Température Programmée (TPR-H<sub>2</sub>) mises en œuvre afin de caractériser les sites actifs présents sur la surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> sont présentées. Ces expériences ont été réalisées en collaboration avec l'équipe de P. Da Costa (IJLRDA-UPMC, Saint-Cyr l'Ecole). Dans un troisième temps, la technologie DRIFTS (Diffuse-Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy), principalement utilisée dans le cadre de ce travail, est présentée. Cette technologie permet d'analyser les processus physico-chimiques ayant lieu lors de l'interaction polluant/surface.



Le **Chapitre 3** de ce manuscrit a pour but d'étudier plus précisément le procédé plasma-catalyse mis en œuvre précédemment par Jia *et al.* [10]. Les résultats obtenus lors de la dégradation de l'acétaldéhyde par un procédé diphasique couplant une DBD à pression atmosphérique et un catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanostructuré sont donc présentés. Les performances de ce procédé vis-à-vis de CH<sub>3</sub>CHO (taux de conversion, taux de minéralisation en CO<sub>x</sub>, sous-produits formés en phase gaz, ...) sont comparées à celles obtenues par les procédés en phase homogène et en phase hétérogène seuls. En outre, une étude paramétrique non exhaustive a été menée dans le but de dégager au moins un phénomène pouvant être à l'origine d'un effet de synergie au sein du procédé diphasique.

L'interaction ayant lieu entre l'acétaldéhyde, les sous-produits majoritaires issus de sa décomposition (CO et CO<sub>2</sub>) et la surface d'argent nanostructurée est analysée dans le **Chapitre 4** de ce manuscrit. Dans un premier temps, une étude est menée sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> afin d'identifier la nature des sites actifs présents sur ce catalyseur. Puis, l'adsorption de mélanges unitaires et binaires est réalisée dans le but de déterminer l'affinité et la réactivité de cette même surface vis-à-vis de CH<sub>3</sub>CHO, CO et CO<sub>2</sub>. Finalement, les modes d'adsorption de ces trois composés chimiques sont étudiés et un schéma cinétique global de l'adsorption de CH<sub>3</sub>CHO sur la surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> est proposé.

Le **Chapitre 5** est centré sur l'effet de l'apport d'une source d'énergie thermique ou d'une espèce à fort pouvoir oxydant (O<sub>3</sub>) sur la minéralisation de l'acétaldéhyde en présence du matériau nanostructuré Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. En outre, une étude portant sur l'adsorption et la réactivité des mélanges binaires CO/O<sub>3</sub> et CO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> a été menée. Ce chapitre prend donc en compte l'interaction entre la surface, l'acétaldéhyde et les composés majoritaires détectés en sortie de réacteur plasma-catalyse. Un schéma cinétique global de la minéralisation de l'acétaldéhyde en présence d'ozone, considérant les sous-produits détectés en plasma-catalyse, est proposé. Finalement, les résultats préliminaires obtenus par TPR-H<sub>2</sub> après exposition plasma sont présentés, afin de déterminer les changements d'état d'oxydation de la surface lors de sa mise en contact avec l'ozone et les espèces oxydantes du plasma.

La **conclusion générale et les perspectives** de ce travail de thèse sont finalement présentées.

## Références

- [1] EPA, Indoor air facts No. 4 (revised) Sick Building Syndrome (SBS), Air and Radiation, (1991).
- [2] S. Lafossas, F. Barat, C. Verdun-Esquer, Qualité de l'air - Résultats d'enquêtes dans un bâtiment récent, Document pour le Médecin du Travail - Etudes et enquêtes, (2007) 37-49.
- [3] ANSES, Qualité de l'air intérieur - Enjeux et travaux de l'ANSES, consulté le 19 août 2015, <https://www.anses.fr/fr/content/qualité-de-l'air-intérieur>.
- [4] M. Mortureux, Proposition de valeurs guides de qualité d'air intérieur - L'acétaldéhyde, Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail, 2014, pp. 1-154.
- [5] C. Subrahmanyam, Catalytic non-thermal plasma reactor for total oxidation of volatile organic compounds, Indian journal of chemistry. Section A, Inorganic, bio-inorganic, physical, theoretical & analytical chemistry, 48 (2009) 1062.
- [6] C.-L. Chang, T.-S. Lin, Decomposition of Toluene and Acetone in Packed Dielectric Barrier Discharge Reactors, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 25 (2005) 227-243.
- [7] H.-X. Ding, A.-M. Zhu, X.-F. Yang, C.-H. Li, Y. Xu, Removal of formaldehyde from gas streams via packed-bed dielectric barrier discharge plasmas, Journal of Physics D: Applied Physics, 38 (2005) 4160.
- [8] A. Ogata, N. Shintani, K. Mizuno, S. Kushiyama, T. Yamamoto, Decomposition of benzene using non-thermal plasma reactor packed with ferroelectric pellet, IEEE Transactions on Industry Applications, 3 (1999) 753-759.
- [9] V.I. Parvulescu, M. Magureanu, P. Lukes, Plasma chemistry and catalysis in gases and liquids, John Wiley & Sons, 2012.
- [10] Z. Jia, A. Vega-González, M. Ben Amar, K. Hassouni, S. Tieng, S. Touchard, A. Kanaev, X. Duten, Acetaldehyde removal using a diphasic process coupling a silver-based nano-structured catalyst and a plasma at atmospheric pressure, Catalysis Today, 208 (2013) 82-89.
- [11] C. Klett, Etude de la dégradation d'un Composé Organique Volatil modèle, l'acétaldéhyde, par des procédés diphasiques utilisant des techniques de décharges électriques non-thermiques à pression atmosphérique couplées à un lit fixe, Thèse de doctorat en Génie des Procédés, Université Paris 13, 2011.

# Chapitre 1 - Contexte, état de l'art et objectifs de l'étude

## 1.1 Généralités sur la pollution de l'air

### 1.1.1 Différents types et sources de polluants atmosphériques

L'air est susceptible d'être pollué par différents polluants tels que des substances chimiques, des bio-contaminants ou des particules et fibres minérales. Ces polluants peuvent être d'origine naturelle et provenir, notamment, de la dissémination des pollens, des émissions de gaz et de cendres ayant lieu lors d'éruption volcaniques, etc. Néanmoins, une part considérable des émissions polluantes dans l'atmosphère est également d'origine anthropique.

Parmi les polluants majeurs d'origine anthropique, on compte les oxydes d'azote ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les composés organiques volatils (COV), l'ozone ( $\text{O}_3$ ), le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ), les particules ou poussières en suspension (PM) et les métaux lourds (plomb (Pb), mercure (Hg), arsenic (As), cadmium (Cd), nickel (Ni)) [1-4]. Hormis l'ozone, tous sont directement issus de sources de pollution telles que le trafic routier, l'industrie, le chauffage (bois et fioul), l'agriculture, etc. L'ozone, quant à lui, est un polluant secondaire produit sous l'effet du rayonnement solaire lors de l'interaction entre les  $\text{NO}_x$ , CO et les COV.

D'un point de vue environnemental, ces composés chimiques perturbent l'équilibre des écosystèmes et contribuent essentiellement aux pluies acides, à l'effet de serre et au réchauffement climatique. En outre, les impacts de ces polluants atmosphériques sur la santé peuvent aller de l'irritation du système respiratoire et des yeux à l'intoxication voire, dans certains cas, la mort. C'est la raison pour laquelle de nombreuses réglementations ont été mises en place à travers le monde afin de limiter les quantités de substances polluantes émises dans l'atmosphère. Parmi elles, on compte le Clean Air Act (Royaume-Uni (1956) et Etats-Unis (1967)), le Air Pollution Control Act (Etats-Unis (1955)), les normes européennes d'émission pour les véhicules roulants (depuis 1990), les standards d'émission pour les véhicules roulants aux Etats-Unis (depuis 1994), la Loi n°76-663 du 19 juillet 1976 relative aux installations classées pour la protection de l'environnement (France), etc.

Ces réglementations, différentes d'un pays à l'autre, devraient partiellement s'harmoniser au niveau mondial suite à la Conférence sur le Climat (COP21), ayant lieu à Paris du 30 novembre au 11 décembre 2015, et devant aboutir à un accord international qui permettrait de contenir le réchauffement climatique en deçà de 2 °C [5].

### 1.1.2 Qualité de l'air intérieur et Composés Organiques Volatils

A la différence de la pollution atmosphérique, celle de l'air intérieur est restée relativement méconnue jusqu'aux années 1990-2000. Jusqu'à récemment, la qualité de l'air à l'intérieur des bâtiments ne faisait donc pas partie des préoccupations sanitaires majeures, comme l'est la qualité de l'air extérieur. Néanmoins, nous passons entre 70 et 90 % de notre temps dans des environnements clos – qu'il s'agisse d'habitats, de locaux de travail, de moyens de transports – dans lesquels nous pouvons être exposés à de nombreux polluants [6-9].

Parmi les principaux polluants de l'air intérieur, les Composés Organiques Volatils (COV) constituent un ensemble de composés chimiques dont le point d'ébullition, à pression atmosphérique, est compris entre 50 et 260 °C (hors pesticides). Dans le cas de l'air intérieur, ces composés proviennent de sources multiples telles que les produits de construction et d'ameublement (cloisons, matériaux d'isolation), les revêtements muraux et de sol (papiers peints, colles), les produits de décoration (peintures, vernis), les produits d'entretien, les équipements de chauffage, le tabagisme [6, 7, 9]. En outre, des moyens d'aération et/ou de ventilation inadéquats favorisent l'accumulation de ces composés dans l'air [8, 10].

L'exposition prolongée à ces COV a des effets sur le confort et la santé, depuis la simple gêne (irritation des yeux, de la peau, de l'appareil respiratoire) jusqu'à l'apparition ou l'aggravation de pathologies plus graves (allergies respiratoires, asthme, cancer, intoxication). On parle notamment de Sick Building Syndrom (SBS), ou syndrome des bâtiments malsains. En 1984, un rapport de l'Organisation Mondiale de la Santé indique que plus de 30 % des bâtiments neufs et rénovés dans le monde ferait l'objet de nombreuses plaintes liées à la qualité de l'air intérieur. C'est la raison pour laquelle une attention croissante est portée à ce sujet.

En France, l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) a, en l'occurrence, été créé par les pouvoirs publics, en 2001. Son but, en collaboration avec l'ANSES (Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail), est la proposition de valeurs guides de qualité de l'air intérieur suite à des campagnes de mesure réalisées dans les environnements intérieurs [11].

A ce jour, 11 polluants d'intérêt de l'air intérieur ont fait l'objet d'une expertise de l'OQAI et de l'ANSES : le formaldéhyde, le monoxyde de carbone, le benzène, le naphthalène, le trichloroéthylène, le tétrachloroéthylène, l'acide cyanhydrique, le dioxyde d'azote, l'acroléine, l'acétaldéhyde et les particules. Seuls deux d'entre eux font l'objet d'une législation officielle dans certains établissements recevant du public : le formaldéhyde et le benzène (Décrets n° 2011-1727 du 2 décembre 2011 et n° 2012-14 du 5 janvier 2012).

Dans son rapport final de 2007 faisant l'état de la qualité de l'air dans les logements français [11], l'OQAI met en avant la spécificité de la qualité de l'air intérieur des logements par rapport à l'extérieur. Celle-ci s'exprime en particulier par la présence de certaines substances non observées à l'extérieur

ou par des concentrations nettement plus importantes à l'intérieur. En outre, les aldéhydes (formaldéhyde, acétaldéhyde, acroléine) sont parmi les molécules les plus fréquentes et les plus concentrées dans les logements, avec des concentrations comprises entre 0,3 et 21  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (correspondant à 0,1 et 20 ppb<sub>v</sub>).

### 1.1.3 L'acétaldéhyde

Au vu des résultats de l'étude citée précédemment [11], notre intérêt s'est porté vers l'étude de l'acétaldéhyde, composé représentatif des COV présents majoritairement dans l'air intérieur.

Les sources d'émission de l'acétaldéhyde dans l'air intérieur sont multiples puisqu'il peut provenir de la combustion de matières organiques (tabagisme, cuisson des aliments, combustion du bois), des matériaux de construction, de décoration, d'ameublement et des produits d'entretien courants (nettoyants de sols, colles, décapants, parquets, etc.). Le fait que les concentrations mesurées en acétaldéhyde dans l'air intérieur soient supérieures ou égales à celles mesurées dans l'air extérieur [11] montre que la population est exposée de manière importante à ce composé, compte tenu des niveaux et des temps associés à l'exposition en air intérieur.

L'acétaldéhyde étant considéré comme un irritant sensoriel, une exposition à court terme (durée d'exposition d'une heure) peut entraîner des symptômes allant de l'irritation oculaire (exposition à une concentration de 100 ppm<sub>v</sub>), cutanée et des voies respiratoires (exposition à une concentration de 300 ppm<sub>v</sub>) jusqu'à la bronchoconstriction (diminution du calibre des bronches) chez les personnes asthmatiques. En outre, le Centre International de la Recherche contre le Cancer et l'US EPA ont classé l'acétaldéhyde comme possiblement (classe 2B) et probablement (groupe B2) cancérigène pour l'Homme dans les années 1990.

Les valeurs guides de qualité de l'air intérieur proposées par l'ANSES pour l'acétaldéhyde sont de 3 000  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (soit 2 ppm<sub>v</sub>) pour une exposition à court terme (1 heure) et 160  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (soit 90 ppb<sub>v</sub>) pour une exposition à long terme (supérieure ou égale à un an) [12].

Afin de limiter les quantités d'acétaldéhyde auxquelles chacun peut être exposé dans les environnements clos, plusieurs solutions peuvent être envisagées : (i) l'aération et/ou la ventilation régulière et fréquente des bâtiments, ou encore (ii) la limitation à la source des quantités d'acétaldéhyde pouvant être émises dans l'air. Néanmoins, ces deux solutions ne semblent que repousser le problème puisqu'elles consistent essentiellement à diluer et/ou limiter au maximum les concentrations en acétaldéhyde présentes dans l'air intérieur, et non à les supprimer. De plus, la limitation des sources d'émission de l'acétaldéhyde dans l'air intérieur peut s'avérer difficile compte tenu de leur diversité. C'est la raison pour laquelle une troisième solution peut être envisagée : l'utilisation de technologies de purification de l'air permettant l'élimination des polluants, et notamment de l'acétaldéhyde.

## 1.2 Technologies mises en œuvre pour l'élimination des polluants présents dans l'air intérieur

Le développement de technologies industrielles de purification de l'air a commencé avec les premières réglementations mises en place pour la protection de l'environnement dans les années 1960 [13].

La prise de conscience du fait que la qualité de l'air intérieur est un paramètre important pour la santé, le confort et la productivité, au début du XXI<sup>ème</sup> siècle, a également entraîné le développement de technologies de purification de l'air spécifiques, répondant à un cahier des charges bien précis. En effet, ces technologies doivent, idéalement, (i) pouvoir être utilisées dans n'importe quel environnement clos, (ii) être efficaces dans le long terme et (iii) permettre la minéralisation totale des polluants en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Les données de la littérature montrent que des procédés tels que l'adsorption, l'oxydation catalytique et photocatalytique ainsi que les procédés plasma, font partie de ceux qui remplissent le mieux les conditions de ce cahier des charges [14, 15].

### 1.2.1 Procédés d'adsorption pour la purification de l'air

Le terme d'adsorption est utilisé pour décrire les phénomènes d'interaction d'un composé (adsorbat) avec un matériau solide (adsorbant) et, par conséquent, l'accumulation de molécules d'adsorbat à la surface de ce matériau [16].

Les phénomènes d'adsorption sont généralement divisés en deux catégories : les phénomènes de physisorption et les phénomènes de chimisorption.

La physisorption est un phénomène réversible dans lequel les molécules adsorbées, interagissant avec la surface par des liaisons électrostatiques de type Van der Waals, conservent leur identité chimique. Ce phénomène dépend à la fois de la pression partielle de l'adsorbat et de la surface spécifique de l'adsorbant. La chaleur d'adsorption mise en jeu lors de ce type d'interaction molécule/surface est faible ( $2 < \Delta H < 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) [17, 18].

Dans certains cas, des phénomènes de chimisorption font suite aux phénomènes de physisorption. La chimisorption est un phénomène irréversible au cours duquel des liaisons chimiques (ioniques ou covalentes) sont formées entre les molécules d'adsorbat et les sites actifs de surface. Ce phénomène est caractérisé par une grande spécificité puisqu'il dépend notamment de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant considérés. La chaleur d'adsorption et l'énergie d'activation mises en jeu lors de la chimisorption d'une molécule sur une surface sont élevées ( $20 < \Delta H < 200 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) [17, 18].

De façon générale, les phénomènes d'adsorption dépendent de nombreux paramètres dont : (i) la nature, la surface spécifique et le diamètre des pores de l'adsorbant, (ii) la structure, nature et

concentration de l'adsorbat, (iii) le coefficient de diffusion de l'adsorbat dans l'adsorbant, (iv) le taux d'humidité, la température et la pression [16, 19].

Les procédés d'adsorption sont largement utilisés dans le traitement de l'air puisqu'ils permettent d'éliminer, en phase gazeuse, un grand nombre de molécules polluantes telles que les COV et les molécules odorantes. En outre, leur mise en œuvre ne nécessite pas de chauffer l'air à traiter et s'applique à de larges gammes de concentration de polluants, allant de quelques grammes par mètre cube à quelques microgrammes par mètre cube [16, 19-22]. Ils peuvent donc tout à fait être utilisés afin d'éliminer les polluants présents dans l'air intérieur. Cependant, un certain nombre de désavantages, liés à cette technologie, a été mis en évidence dans la littérature : (i) l'interaction de surface entre les COV adsorbés et l'ozone (généré, par exemple, par les imprimantes présentes sur les lieux de travail) peut générer l'émission de sous-produits nocifs, (ii) l'humidité présente dans l'air a, généralement, un effet négatif sur l'efficacité d'élimination des COV à cause de phénomènes d'adsorption compétitive, (iii) le choix de la nature de l'adsorbant en fonction du (ou des) polluant(s) à dégrader est difficile et peu de critères de sélection spécifiques sont disponibles, (iv) la saturation de l'adsorbant utilisé peut entraîner la réémission des polluants dans l'air, et (v) l'adsorbant doit être régénéré après une utilisation longue durée, le plus souvent par chauffage, ce qui peut entraîner la réémission de polluants gazeux [14, 23-26].

## 1.2.2 Oxydation catalytique et photocatalytique

Un catalyseur (ou un photocatalyseur) est une espèce solide, liquide ou gaz, qui permet d'abaisser l'énergie d'activation d'une réaction chimique sans apparaître dans les produits finaux. Cette réaction chimique se déroule au sein d'un cycle catalytique comprenant plusieurs étapes élémentaires : (i) l'initiation, combinaison catalyseur-réactif (adsorption), (ii) la propagation, transformation des espèces produites lors de l'initiation et, (iii) la rupture, formation des produits finaux et régénération du catalyseur (désorption).

### 1.2.2.1 Procédés d'oxydation catalytique

Depuis les années 1970 environ, la catalyse thermique hétérogène fait partie des procédés les plus étudiés pour l'oxydation des COV. Les données de la littérature [27-32] mettent en avant l'utilisation de métaux précieux (Pt, Pd et Rh) supportés sur  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sous forme de poudre ou de bâtonnets, ayant une surface spécifique importante (applications en laboratoires) ou déposés sur des matériaux monolithiques ayant une structure le plus souvent en nid d'abeille. Ces monolithes peuvent être des céramiques (cordiérite) ou des matériaux métalliques (aluminium, acier inoxydable) constitués d'une cinquantaine de canaux par cm<sup>2</sup> dans lesquels est déposée la phase active (généralement Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). En l'occurrence, dans sa revue consacrée à l'oxydation catalytique de composés organiques volatils, Spivey [27] justifie l'emploi peu fréquent de métaux nobles tels que Au et Ag dans les procédés d'oxydation catalytique par le fait que les hautes températures mises en jeu

peuvent entraîner une instabilité des particules métalliques déposées (e.g. frittage) ou encore une oxydation irréversible de ces particules [33, 34].

Dans le domaine de la protection environnementale, ce procédé est notamment utilisé par les industriels pour le traitement de l'air intérieur et extérieur, et a permis d'améliorer le procédé d'oxydation thermique (incinération), typiquement utilisé pour convertir les hydrocarbures en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. En effet, par rapport à l'incinération, l'oxydation catalytique est un procédé plus polyvalent et économique, vis-à-vis des faibles concentrations de COV (200 ppb<sub>v</sub> < [COV] < 5 000 ppm<sub>v</sub>), fonctionnant à relativement basse température (25 < T < 500 °C vs. 700 < T < 900 °C pour l'oxydation thermique) [27, 28, 35]. En outre, les dispositifs élaborés présentent l'avantage d'être plus compacts et plus légers que les systèmes mis en place pour l'incinération des composés chimiques.

### 1.2.2.2 Procédés d'oxydation photocatalytique

Depuis la découverte du phénomène de décomposition de l'eau par photolyse sur des électrodes de TiO<sub>2</sub> [36], un intérêt croissant s'est tourné vers les procédés de purification de l'air par oxydation photocatalytique [37-43]. Cette technique couple un catalyseur semi-conducteur nanométrique (généralement TiO<sub>2</sub> anatase) et un rayonnement ultra-violet pour convertir les COV présent dans l'air intérieur en composés bénins et sans odeur (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O).

L'étape clé de ce procédé est l'activation du catalyseur par irradiation UV (hν), entraînant la séparation de paires électron-trou (e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup>), agents réducteurs et oxydants puissants, entre la bande de valence (VB) et la bande de conduction (CB), et permettant la formation d'espèces oxygénées réactives (<sup>•</sup>OH, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, ...).

Selon Ollis [44], les principaux avantages du procédé d'oxydation photocatalytique sont liés : (i) à la non-toxicité du TiO<sub>2</sub>, fortement utilisé dans les cosmétiques, (ii) aux conditions d'oxydation légères du procédé : la source oxydante nécessaire à son fonctionnement est l'oxygène de l'air, (iii) au fait que TiO<sub>2</sub> est actif à température ambiante (pas de chauffage de l'air à traiter) et, (iv) à la simplicité des mécanismes d'oxydation mis en jeu : la voie majoritaire d'oxydation des COV est due à leur interaction avec les radicaux hydroxyles. En outre, TiO<sub>2</sub> est un matériau relativement peu cher et stable chimiquement. L'ensemble de ces avantages explique pourquoi un grand nombre d'auteurs considère ce procédé comme une technologie d'avenir pour résoudre les problématiques de purification de l'air intérieur [43, 45].

### 1.2.2.3 Performances et limites des procédés catalytiques et photocatalytiques

Les performances des catalyseurs constitués de métaux nobles supportés pour la dégradation des COV sont fonction de nombreux paramètres intrinsèques au catalyseur utilisé (méthode de préparation, type de précurseur, quantité de métal déposée, taille des particules, nature du support) et



également des conditions opératoires mises en oeuvre (concentration en COV et en oxygène, débit d'effluent à traiter, type de réacteur).

En photocatalyse, les deux aspects les plus importants à considérer pour avoir une efficacité de minéralisation du polluant maximale sont l'efficacité du matériau à séparer les paires  $e^-h^+$  lors de son irradiation par le rayonnement UV et la capacité d'adsorption des COV sur ce matériau.

De façon générale, le principe de Sabatier [46] établit le fait que l'interaction entre un catalyseur métallique et un réactif ne doit être ni trop forte ni trop faible pour que l'activité catalytique du métal soit optimale. Il peut être illustré par des courbes de type « volcan » (Figure 1-1) représentant l'activité catalytique, pour un matériau massique, en fonction d'une grandeur représentant la stabilité des intermédiaires adsorbés (ou leur force d'adsorption) [17].

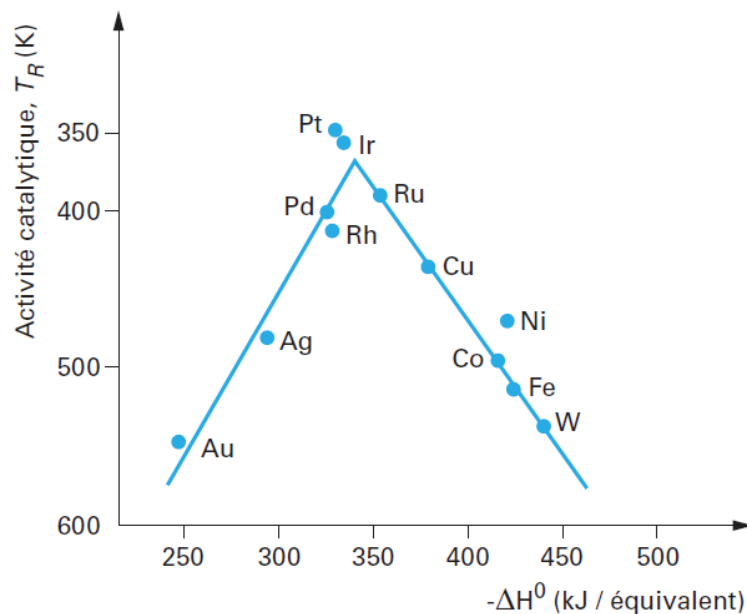


Figure 1-1 : Activité catalytique des métaux pour la décomposition de l'acide formique en fonction de l'enthalpie de formation du formiate métallique ( $-\Delta H^0$ ). Figure issue de Guisnet et Naccache [17]

Dans cette figure,  $T_R$ , qui représente l'activité catalytique, est la température nécessaire pour obtenir une conversion de 50 %. Plus  $T_R$  est faible, plus l'activité est élevée. En outre, pour les métaux se trouvant sur la partie gauche de la courbe (Au et Ag, notamment), les phénomènes de chimisorption des composés gazeux à leur surface sont trop faibles : le taux de recouvrement de la surface est proche de zéro et l'activité catalytique est faible. Pour les métaux se trouvant sur la partie droite de la courbe (Ni, Co, Fe, W), les phénomènes de chimisorption des composés chimiques sont trop forts : les sites actifs de la surface sont recouverts de façon irréversible et le catalyseur est rapidement désactivé (empoisonnement du catalyseur) [17, 27].

En plus des problèmes de désactivation et d'empoisonnement des catalyseurs [33, 34, 44, 47, 48], le principal inconvénient des procédés d'oxydation catalytique et photocatalytique réside dans le fait

que l'oxydation du COV à traiter peut n'être que partielle. En effet, selon la nature du catalyseur et de l'effluent à traiter ainsi que des conditions opératoires utilisées, la formation de sous-produits non désirés, parfois plus toxiques que le polluant initial peut avoir lieu [14, 49, 50].

### 1.2.3 Procédés plasma

#### 1.2.3.1 Généralités sur les plasmas

Un plasma est un gaz partiellement ou totalement ionisé au sein duquel différentes particules interagissent les unes avec les autres, notamment des électrons, des ions, des atomes, des radicaux et des molécules. Le paramètre communément utilisé pour la description d'un plasma est la température [51, 52].

Il existe deux types de plasmas : les plasmas thermiques, dans lesquels la majorité des particules se trouvent à l'équilibre thermodynamique et, les plasmas non-thermiques, dans lesquels la température (*i.e.* l'énergie cinétique) diffère de plusieurs ordres de grandeur entre les électrons ( $T_e$ ) et les autres particules ( $T_h$ ). Le Tableau 1-1 regroupe les principales caractéristiques des plasmas thermiques et non-thermiques.

**Tableau 1-1 : Principales caractéristiques des plasmas thermiques et non-thermiques [52]**

	Plasmas thermiques	Plasmas non-thermiques (froids)
Température	$T_e = T_h$	$T_e \gg T_h$
Densité électronique	$10^{21} - 10^{26} \text{ m}^{-3}$	$< 10^{19} \text{ m}^{-3}$
Exemple	Arc électrique $T_e = T_h \approx 10\ 000 \text{ K}$	Décharge luminescence ( <i>e.g.</i> tube néon) $T_e \approx 10\ 000 - 100\ 000 \text{ K}$ $T_h \approx 300 - 1\ 000 \text{ K}$

Au sein des plasmas froids, les collisions inélastiques entre les électrons et les particules plus lourdes permettent d'exciter ou d'ioniser les molécules en présence et induisent une forte réactivité chimique dans des conditions opératoires modérées (pression atmosphérique et température ambiante). Les collisions élastiques, quant à elles, n'entraînent qu'une faible augmentation de la température des particules lourdes, l'effluent gazeux reste donc à une température proche de l'ambiante. Ces propriétés particulières font des plasmas non-thermiques des procédés particulièrement intéressants pour l'élimination de COV émis en faibles concentrations.

### 1.2.3.2 Mise en œuvre d'un plasma non-thermique

La manière la plus simple de générer un plasma non-thermique, à température ambiante et pression atmosphérique, est de soumettre deux électrodes conductrices à une différence de potentiel très importante (quelques dizaines de kV). Ceci entraîne la formation d'un champ électrique très intense.

Plus la quantité de charges inter-électrodes est importante, plus le risque de créer un arc électrique est élevé. Ce phénomène induit une dissipation de l'énergie sous forme thermique et limite considérablement la chimie électronique du plasma. Pour parer à ce problème, différentes solutions peuvent être envisagées :

- Maintenir la haute tension pendant un temps très bref (quelques dizaines de nanosecondes), on parle alors de décharges pulsées,
- Utiliser deux électrodes de forme très différente afin de créer une forte inhomogénéité du champ électrique (décharges couronne),
- Placer au moins un matériau diélectrique entre les deux électrodes (Décharges à Barrière Diélectrique (DBD)) [53].

Dans notre étude, nous nous focaliserons sur les DBD. En effet, ce sont des dispositifs stables et relativement simples à mettre en œuvre, qui sont, en l'occurrence, utilisés dans le milieu industriel.

La première DBD (ou décharge silencieuse) recensée dans la littérature a été mise au point par Siemens en 1857 pour la génération d'ozone. Dans ce but, Siemens a mis au point un réacteur annulaire dans lequel la décharge était générée par une haute tension alternative appliquée entre deux tubes en verre coaxiaux, entre lesquels circulait un flux d'oxygène [51, 54, 55].

Depuis lors, de nombreux réacteurs DBD de configurations différentes ont été développés (Figure 1-2). Chaque configuration met en jeu une haute tension alternative (souvent sinusoïdale) ainsi qu'une ou plusieurs parois diélectriques (verre, quartz, céramique, ...) entre l'électrode sur laquelle est appliquée la haute tension et la contre-électrode, reliée à la masse.

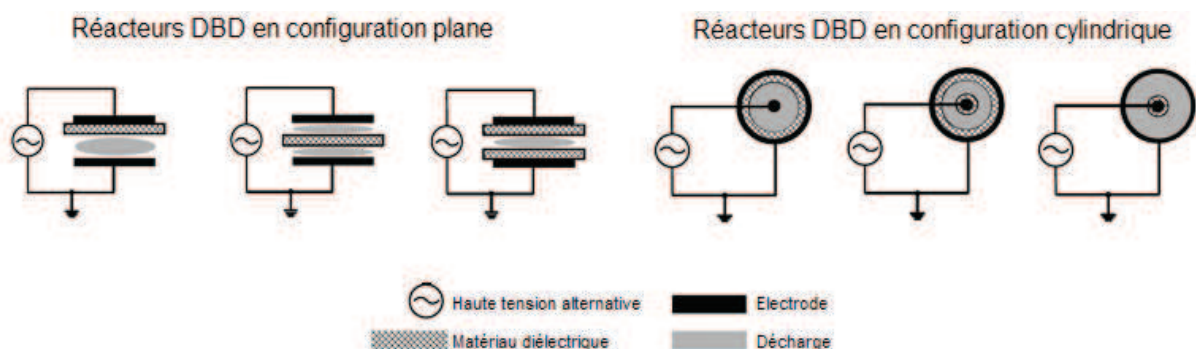


Figure 1-2 : Illustration de réacteurs DBD dans différentes configurations. Figure adaptée à partir de l'article de Vandebroucke et al. [56]

Dans le cas des plasmas générés à pression atmosphérique au sein des réacteurs DBD, la décharge n'est pas homogène dans l'ensemble du gaz. En effet, lorsque le champ électrique créé entre les deux électrodes est suffisamment intense, un nombre important de filaments (couramment appelés micro-décharges ou streamers) de courte durée (quelques nanosecondes) peut être généré dans la zone de décharge. Ces micro-décharges sont statistiquement distribuées dans l'espace et dans le temps [57].

Lorsqu'une micro-décharge atteint le matériau diélectrique, elle se propage à sa surface, entraînant l'accumulation de charges sur la paroi du matériau et établissant un canal conducteur entre les deux électrodes (Figure 1-3).

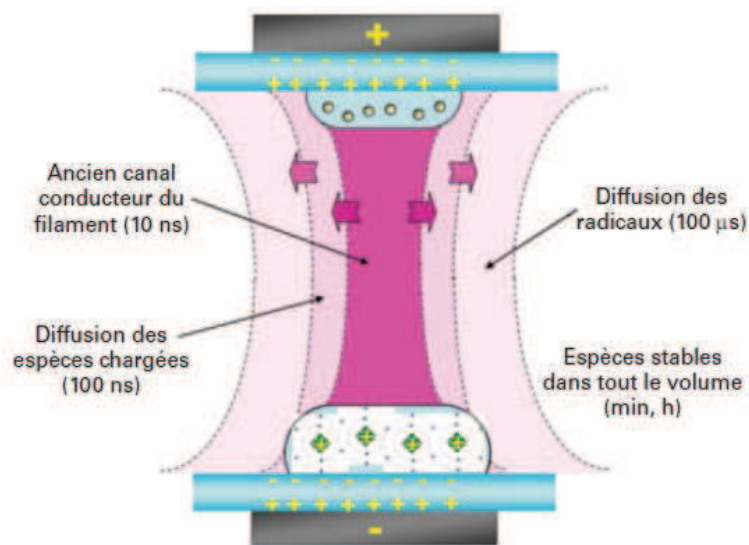


Figure 1-3 : Structure schématique d'un streamer et temps de diffusion des espèces générées au sein de la micro-décharge. Schéma issu de l'article de Tatibouët [53]

Lorsque le champ induit par l'accumulation de ces charges devient supérieur au champ électrique appliqué, les phénomènes d'attachement électronique sont favorisés par rapport aux phénomènes d'ionisation, et la micro-décharge s'éteint. Le changement de polarité de la haute tension alternative appliquée permet de former de nouveaux streamers, dès que la tension appliquée devient supérieure à la tension minimale nécessaire pour générer ces streamers [56].

Ainsi, recouvrir au moins une électrode avec un matériau diélectrique a pour fonction principale de limiter le transfert de charge, afin d'éviter le passage à l'arc électrique. En outre, l'utilisation d'un diélectrique permet de répartir spatialement les micro-décharges sur toute la surface disponible, augmentant ainsi la probabilité de collision entre les électrons et les molécules présentes dans l'effluent à traiter [56, 57].

### 1.2.3.3 Réactivité chimique dans les plasmas non-thermiques

Les processus chimiques élémentaires à l'origine de la formation des espèces réactives dans la zone de décharge sont fonction de la durée de propagation des streamers et peuvent être divisés en deux catégories : les processus primaires et les processus secondaires [51, 58].

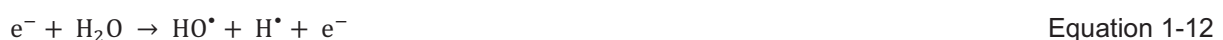
Les processus primaires (échelle de temps :  $10^{-15}$ - $10^{-8}$  s) incluent notamment les réactions d'ionisation (Equation 1-5), d'excitation (Equation 1-6), de dissociation (Equation 1-7), d'attachement électronique (Equation 1-8) ainsi que des phénomènes d'émission lumineuse. Leur efficacité dépend fortement de l'énergie injectée dans la décharge.



Les processus secondaires (échelle de temps :  $10^{-8}$ - $10^{-2}$  s) regroupent toutes les réactions chimiques mettant en jeu les espèces réactives formées lors des processus primaires (électrons, radicaux, ions, états excités, ...). Il s'agit de réactions de recombinaison (ion-ion, radical-radical et/ou radical-neutre) et de réactions radicalaires.

Dans le cas du traitement de faibles concentrations de COV (de quelques centaines de ppb<sub>v</sub> à quelques centaines de ppm<sub>v</sub>), l'interaction directe entre les électrons et les molécules de polluants peut être considérée comme négligeable [51, 59]. Les électrons générés par la décharge vont donc principalement transférer leur énergie aux molécules d'azote et d'oxygène présentes dans l'effluent gazeux, à travers les collisions inélastiques.

Ceci entraîne, en premier lieu, la formation d'espèces à courte durée de vie (entre 100 ns et 100  $\mu$ s) : ions ( $O_2^{+}$  (Equation 1-9),  $N_2^{+}$  (Equation 1-10),  $NO^{+}$ ,  $O^{-}$  (Equation 1-11),  $O_2^{-}$ ,  $O_3^{-}$ , ...), radicaux ( $O^{\bullet}$  (Equation 1-11) et  $HO^{\bullet}$  (e.g. Equation 1-12)) et espèces excités de l'oxygène et de l'azote atomique et moléculaire (e.g. Equation 1-13).



Les phénomènes de recombinaison et réactions radicalaires ayant lieu, dans un second temps, peuvent entraîner la formation d'espèces à longue durée de vie (de quelques minutes à quelques heures) telles que l'ozone (O<sub>3</sub>) [57], le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) [60].



#### 1.2.3.4 Performances et limites des procédés plasma

L'évaluation de l'efficacité des procédés plasma pour le traitement d'effluents gazeux tient compte de plusieurs paramètres. Trois d'entre eux sont communs aux autres procédés :

- Le taux de conversion (ou taux résiduel de polluant),
- La sélectivité en CO<sub>2</sub>,
- Les sous-produits formés lors de l'oxydation partielle du polluant.

Un dernier paramètre constitue un paramètre clé des plasmas générés à pression atmosphérique : l'énergie injectée dans la décharge (SIE – Specific Input Energy). Elle est définie comme étant le rapport entre la puissance injectée dans la décharge (en W) et le débit (en L.s<sup>-1</sup>) et représente donc l'énergie nécessaire pour traiter un litre d'effluent gazeux.

Le calcul du rendement énergétique [56], prenant en compte les différentes conditions expérimentales utilisées, permet également d'estimer la masse de polluant dégradée par kWh, et ce, quelle que soit la nature du polluant considéré.

$$\text{Rendement énergétique} = \frac{C_{\text{polluant}} \cdot \eta \cdot M \cdot 0,15}{\text{SIE}} \quad \text{Equation 1-20}$$

avec  $C_{\text{polluant}}$ , la concentration de polluant présente dans l'effluent à traiter (en ppm<sub>v</sub>),  $\eta$ , le taux de conversion maximum obtenu et  $M$ , la masse molaire du polluant (en g.mol<sup>-1</sup>). Ces calculs sont basés sur le fait qu'une mole de gaz occupe un volume de 24,04 L à température ambiante et pression atmosphérique.

De nombreuses études se sont focalisées sur l'élimination de COV présents dans l'air à l'aide de réacteurs DBD fonctionnant à température ambiante et pression atmosphérique. La plupart mettent en évidence un taux de conversion du polluant à traiter particulièrement élevé avec une faible SIE

injectée dans le réacteur DBD. Ces faibles SIE sont, généralement, équivalentes à une puissance de quelques dizaines de watt, contrairement aux centaines de watt nécessaires aux procédés d'oxydation catalytique. Le Tableau 1-2 synthétise quelques résultats obtenus lors de la décomposition de différents COV par un plasma d'air généré à température ambiante et pression atmosphérique.

**Tableau 1-2 : Résultats obtenus lors de la dégradation de différents COV à température ambiante et pression atmosphérique par un plasma d'air généré par DBD**

Polluant	Concentration (ppmC)	Taux de conversion (%)	SIE (J.L <sup>-1</sup> )	Rendement énergétique (g.kWh <sup>-1</sup> )	Ref.
Toluène (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )	2 240	75	700	4,73	[61]
Benzène (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	600	90	680	1,6	[62]
Trichloroéthylène (C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub> )	2 000	95	150	122,5	[63]
Formaldéhyde (HCHO)	60	70	645	0,29	[64]

Dans ce tableau, on peut observer des différences notables dans les rendements énergétiques obtenus, illustrant en partie les limites des procédés plasmas. Ces différences sont, notamment, dues à la concentration du polluant à traiter (plus la concentration est faible plus l'énergie nécessaire à son élimination est importante), à sa masse molaire ainsi qu'à sa nature.

En plus du problème de rendement énergétique, les procédés plasma, tout comme les procédés détaillés précédemment, ne permettent qu'un faible taux de minéralisation du polluant à traiter sous forme de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. En outre, l'émission de polluants secondaires, parfois plus toxiques que le polluant initial, a déjà été observé dans la majorité des cas [51, 52, 56, 65, 66].

Néanmoins, le couplage des procédés plasma et des procédés de catalyse hétérogène peut être une solution pour palier à ces inconvénients.

### 1.3 Couplage plasma-catalyse pour la dégradation de COV

La catalyse hétérogène peut être couplée aux procédés plasma de deux façons : (i) en introduisant le catalyseur dans la zone de décharge (In-Plasma Catalysis, IPC) ou (ii) en plaçant le catalyseur après la zone de décharge (Post-Plasma Catalysis, PPC). Pour chacune des deux configurations, le catalyseur peut être déposé sur les parois ou les électrodes constituant le réacteur, introduit sous forme d'un lit compact (billes, bâtonnets, fibres) ou d'une simple couche de matériau catalytique (Figure 1-4).

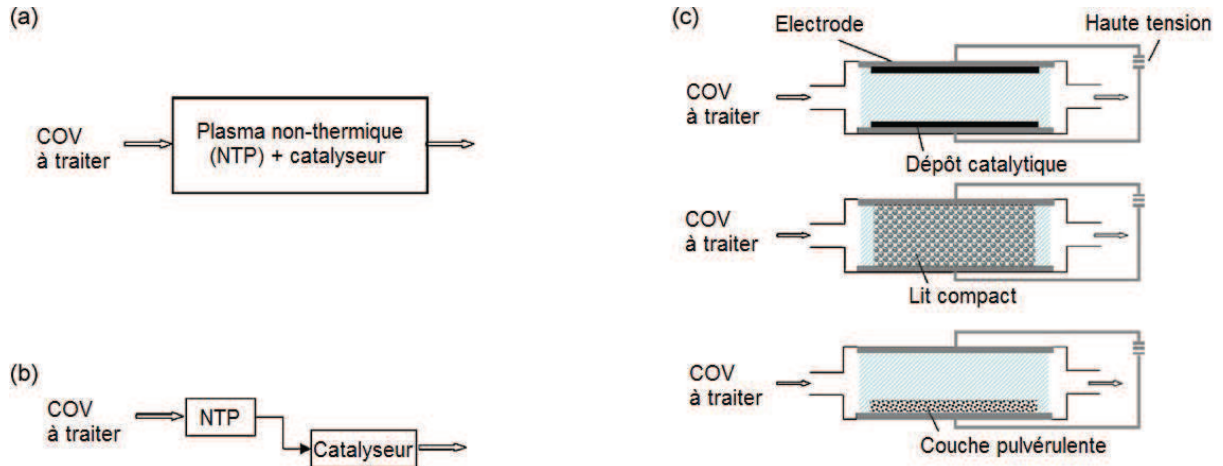


Figure 1-4 : Schéma des différentes configurations plasma-catalyse : système IPC (a), système PPC (b) et méthodes d'insertion des catalyseurs dans les systèmes IPC (c). Figure adaptée de Van Durme *et al.* [67]

De nombreuses études menées dans la littérature ont montré que les réacteurs plasma-catalyse en configuration IPC peuvent être plus efficaces que ceux en configuration PPC pour améliorer l'efficacité de conversion des COV par rapport aux procédés plasma seuls [68-70]. En effet, en configuration IPC, toutes les espèces générées par le plasma peuvent potentiellement interagir avec la surface et les molécules qui y sont adsorbées. En revanche, en configuration PPC, seules les espèces à longue durée de vie (ozone et  $\text{NO}_x$ , essentiellement) peuvent interagir avec la surface.

Dans la suite de cette section, nous nous intéresserons aux procédés plasma-catalyse en configuration IPC, uniquement.

### 1.3.1 Effets induits au sein d'un procédé plasma-catalyse en configuration IPC

De nombreux processus physico-chimiques peuvent se produire au sein du procédé diphasique plasma-catalyse. Ceux-ci sont schématisés dans la Figure 1-5.

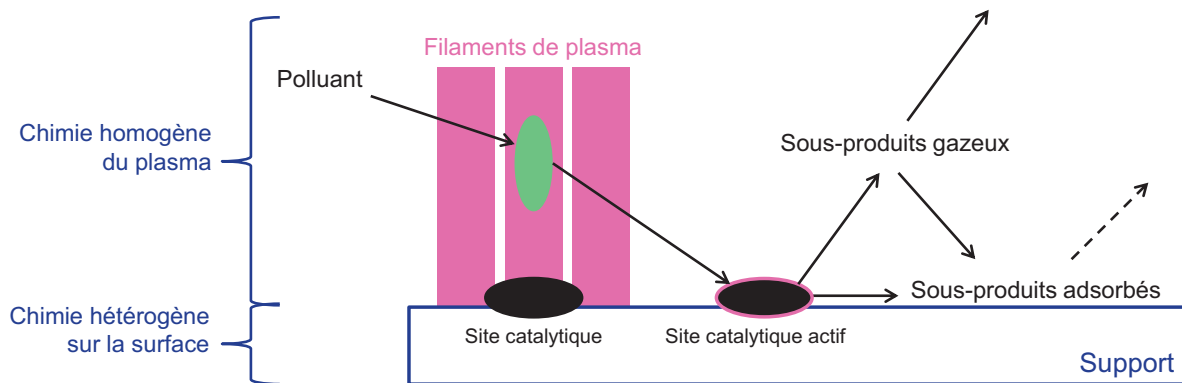


Figure 1-5 : Schéma simplifié des principaux phénomènes ayant lieu au sein du procédé plasma-catalyse



Comme illustré sur cette figure, l'effluent gazeux (dans notre cas, le polluant présent dans un flux d'air sec) peut, dans un premier temps, entrer en contact avec la décharge. Les espèces à courte durée de vie (ions, radicaux, états excités de l'oxygène et de l'azote) vont être générées, suivies par les espèces à plus longue durée de vie (ozone,  $\text{NO}_x$ ), et le polluant va pouvoir être partiellement fragmenté. Toutes ces espèces peuvent potentiellement interagir avec la surface, s'y adsorber, réagir puis désorber (sous forme de polluants secondaires ou de  $\text{CO}_2$ ) ou y rester adsorbées.

Le grand nombre de processus physico-chimiques pouvant se produire, parfois simultanément, au sein du procédé diphasique plasma-catalyse entraîne une grande complexité dans la compréhension et la mise en place d'une cinétique de dégradation du polluant traité.

En plus de tous ces processus, l'introduction du catalyseur dans la zone de décharge a des conséquences sur les propriétés physiques [71-73] et chimiques [74-76] du plasma. En effet, la présence du matériau réduit la distance inter-électrodes, ce qui a pour conséquences principales de modifier l'énergie transférée à la phase gaz (tension de claquage nécessaire à la génération du plasma plus faible, modification de l'énergie des électrons) [77] et d'influer sur la nature et les proportions d'espèces réactives produites au sein de la décharge [74].

Holzer *et al.* [71] ont étudié l'influence des matériaux ferroélectriques et catalytiques sur les performances d'un procédé plasma non-thermique pour la dégradation de polluants présents dans l'air (toluène, acétone, ...). Pour cela, ils ont utilisé un réacteur DBD coaxial constitué d'un fil de tungstène ( $d = 125 \mu\text{m}$ ) et d'une enveloppe d'eau, séparés par un cylindre en verre. Le diagnostic électrique du réacteur plasma seul, ainsi que du réacteur plasma contenant un lit compact de  $\text{BaTiO}_3$  ( $\epsilon_r \approx 3\,000$ ) sous forme de bâtonnets, a été réalisé. Les résultats obtenus montrent que la SIE injectée dans le réacteur DBD +  $\text{BaTiO}_3$  est considérablement plus élevée, pour une même tension appliquée, que dans le réacteur plasma seul. Les auteurs ont expliqué ce phénomène par une augmentation du nombre de micro-décharges pour un même volume de décharge et/ou par le fait que ces micro-décharges ont une densité énergétique plus importante en présence d'un matériau ferroélectrique.

Ogata *et al.* [76] ont, quant à eux, étudié la décomposition du benzène par un plasma non-thermique contenant un lit compact ferroélectrique. Dans cette étude, différents matériaux ont été introduits dans la zone de décharge ( $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ , ...) et ce, afin d'étudier l'influence des propriétés diélectriques du lit ( $20 \leq \epsilon_r \leq 15\,000$ ) sur la décharge. Parmi les principaux résultats de cette étude, les auteurs ont, en l'occurrence, observé une augmentation du rendement énergétique du procédé lorsque des matériaux avec  $\epsilon_r \leq 1\,100$  sont mis en contact direct avec le plasma. En outre, l'ozone a été détecté en sortie de réacteur uniquement dans le cas de systèmes contenant des matériaux dont la constante diélectrique est relativement faible ( $20 \leq \epsilon_r \leq 330$ ), tandis que les  $\text{NO}_x$  ont été détectés dans le cas de matériaux à relativement haute constante diélectrique ( $\epsilon_r \geq 1\,000$ ). Les auteurs en ont conclu que les matériaux possédant une faible constante diélectrique permettent de limiter la formation des  $\text{NO}_x$  au sein de la décharge.

Des effets sur la morphologie [78-80] et l'état d'oxydation [78, 81] du matériau ont également été observés lors de l'interaction plasma-surface.

Guo *et al.* [78] ont étudié la décomposition du toluène par un procédé diphasique couplant une DBD en configuration plane et un catalyseur à base d'oxyde de manganèse imprégné sur un support alumine/mousse de nickel ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ ). Au cours de ce travail, les auteurs ont caractérisé le catalyseur avant et après environ 40 heures d'exposition à la décharge lors de la dégradation du toluène ( $\text{SIE} = 756 \text{ J.L}^{-1}$ ,  $[\text{C}_6\text{H}_6]_{\text{in}} = 300 \text{ ppmC}$  dans  $\text{N}_2/\text{O}_2$  (5 %), débit =  $100 \text{ mL.min}^{-1}$ ). Le catalyseur frais est composé de  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  et de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  orthorhombique. Le manganèse imprégné sur  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  est donc sous forme d'oxyde métallique, formant des cristaux dispersés sur la totalité de la surface, plutôt que sous forme de métal. Après exposition plasma,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  et  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  disparaissent au profit de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . En outre, la taille des cristaux de catalyseur est réduite, formant des particules ultrafines dont la distribution est plus uniforme. Ces particules ont une surface spécifique plus élevée que les cristaux originels et un grand nombre de sites vacants, ce qui induit une activité catalytique importante. Ainsi, les auteurs proposent d'expliquer l'efficacité du procédé diphasique utilisé par le fait qu'au contact de la décharge, le catalyseur est dispersé de façon plus homogène sur le support, sa stabilité et son activité sont accrues ainsi que son pouvoir oxydant. La modification de la morphologie et de l'état d'oxydation du catalyseur permet donc, selon eux, de promouvoir la décomposition et la minéralisation du toluène.

Roland *et al.* [81] ont, quant à eux, observé des modifications de surface dans la structure interne d'un matériau poreux ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). En effet, l'analyse de ce matériau par spectroscopie à résonance paramagnétique électronique, après exposition à la décharge, a permis la mise en évidence d'une espèce paramagnétique dont la structure se rapproche de celle du peroxyde d'aluminium ( $\text{Al-O-O}^{\cdot}$ ). Cette espèce est formée indépendamment du taux d'oxygène contenu dans la phase gazeuse et également en absence d'oxygène. On peut donc penser qu'elle provient, au moins en partie, d'un réarrangement du matériau, engendré sous exposition plasma, et faisant intervenir des atomes d'oxygène appartenant au réseau cristallin de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Dans certains cas, les résultats publiés dans la littérature mettent en lumière un effet de synergie ayant lieu entre la décharge et le catalyseur. Un tel effet permet d'accroître considérablement le taux de conversion du polluant et sa minéralisation en  $\text{CO}_2$  tout en diminuant l'énergie nécessaire à cette dégradation par rapport aux procédés en phase homogène et en phase hétérogène seuls [25, 82, 83].

Néanmoins, le gain apporté par un même procédé plasma-catalyse par rapport au procédé plasma seul dépend de la nature du polluant à dégrader. Par exemple, dans l'étude de Subrahmanyam [83], si l'on compare les résultats obtenus lors de la dégradation du toluène et de l'isopropanol par le procédé diphasique plasma +  $\text{CoO}_x$  à  $160 \text{ J.L}^{-1}$ , on peut constater que l'utilisation du procédé diphasique permet d'augmenter le taux de conversion de l'isopropanol de 24 % par rapport au procédé plasma seul, contre seulement 10 % pour le toluène.

De plus, pour un même polluant et un même type de plasma utilisé, la nature du matériau introduit dans la décharge influe sur les taux de conversion et de minéralisation en  $\text{CO}_x$  obtenus ainsi que sur la SIE nécessaire pour les atteindre. En effet, dans le cas de l'étude de Chang *et al.* [82], l'insertion de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  dans la zone de décharge permet de convertir 78 % du toluène initialement présent (soit une augmentation de 68 % par rapport au procédé plasma seul) en  $\text{CO}_x$  à 68 %, avec une SIE de  $950 \text{ J.L}^{-1}$ . En revanche, lors de l'étude de Subrahmanyam [83], l'utilisation du procédé plasma +  $\text{MnO}_x$  permet de convertir 79 % du toluène initialement présent (soit une augmentation de 2,5 % par rapport au procédé plasma seul) en  $\text{CO}_x$  à 82 %, avec une SIE de  $160 \text{ J.L}^{-1}$ .

Par ailleurs, le procédé diphasique ne permet pas d'obtenir systématiquement une sélectivité en  $\text{CO}_x$  de 100 % [82]. Cela signifie que des sous-produits secondaires, issus de l'oxydation partielle des différents COV étudiés, sont formés lors de l'utilisation du procédé et que le bilan carbone n'est pas bouclé en considérant uniquement le polluant initial, CO et  $\text{CO}_2$ . Cependant, peu d'études s'intéressent à l'identification et la quantification de ces sous-produits. Parmi elles, on compte principalement celles menées sur l'isopropanol [84], l'acétone [85], l'acétaldéhyde [65, 86], et parfois, le toluène [87] et le benzène [88].

**Ainsi, bien que les procédés diphasiques couplant un plasma non-thermique généré à pression atmosphérique et un catalyseur soient très prometteurs pour la dégradation de COV, ce sont des procédés d'oxydation ménagée complexes dont l'efficacité en matière de rendement énergétique et de sélectivité en  $\text{CO}_2$  dépend grandement des propriétés du plasma et du matériau utilisés ainsi que de la nature du polluant à éliminer. La grande diversité des effets induits lors de l'interaction plasma/surface/polluant fait de cette technologie un sujet d'étude particulièrement dense au sein duquel de nombreuses questions restent encore sans réponses.**

### 1.3.2 Matériaux et catalyseurs utilisés lors du couplage plasma-catalyse

Les données de la littérature montrent qu'un grand nombre de matériaux ont été couplés aux plasmas non-thermiques et étudiés pour des applications de purification de l'air [25, 56, 67, 77]. Dans leur ouvrage intitulé « Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids », Parvulescu *et al.* [25] recensent l'utilisation d'environ 30 % des éléments constituant le tableau périodique pour la préparation de ces matériaux.

Dans la majorité des cas, ce sont des oxydes ( $\text{TiO}_2$  [89],  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [90],  $\text{SiO}_2$  [72]), des zéolithes [91], des oxydes de métaux de transition supportés et/ou mixtes ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$  [92],  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [93],  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [94], etc.) ou encore des métaux nobles supportés ( $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [95], Pt/cordiérite [96],  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  [97], etc.).

L'alumine,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a été l'un des premiers matériaux à être mis en contact direct avec le plasma [98]. L'idée, en introduisant un matériau poreux avec une surface spécifique élevée ( $210 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) dans

la zone de décharge, est d'augmenter le temps de séjour du polluant dans le réacteur et également d'augmenter la probabilité de réaction de surface avec les espèces chimiques réactives du plasma.

Dans l'étude menée par Holzer *et al.* [99] en 2002, les auteurs ont, en l'occurrence, montré que les espèces à courte durée de vie générées par une DBD peuvent avoir accès au volume intraparticulaire de matériaux poreux. Pour cela, les auteurs ont étudié la réaction d'oxydation, assistée par un plasma d'air synthétique, d'hydrocarbures (HC) non volatils chimisorbés sur des matériaux poreux (gel de silice et  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) et non poreux (quartz et  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

Dans un premier temps, l'effet de l'ozone sur la réaction d'oxydation des HC a été évalué en utilisant le procédé diphasique en configuration PPC (Post-Plasma Catalysis). Parmi les différents matériaux utilisés, seule l'alumine poreuse ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) est active pour la décomposition d' $\text{O}_3$  en  $\text{O}^*$  (+  $\text{O}_2$ ) en absence de plasma et permet d'oxyder partiellement les hydrocarbures. Néanmoins, son utilisation au sein d'un procédé diphasique en configuration IPC laisse apparaître un phénomène de désactivation vis-à-vis de la décomposition d' $\text{O}_3$  pour des temps d'utilisation suffisamment importants (à partir de 100 minutes). Ce phénomène est corrélé avec une diminution considérable de la vitesse de réaction d'oxydation des hydrocarbures et est observé quel que soit le matériau utilisé.

Dans un second temps, l'effet des espèces nitrées ( $\text{NO}_x$ , ions, radicaux, métastables) générées par le plasma sur l'oxydation des HC a été évalué. Pour cela, les auteurs ont remplacé l'azote présent dans l'effluent d'air synthétique par de l'hélium. L'oxydation des hydrocarbures chimisorbés a donc été réalisée, en configuration IPC, par un plasma d' $\text{He}/\text{O}_2$  (20 %). Quel que soit le matériau introduit dans la décharge, aucun changement significatif n'a été observé pour ce qui est du taux de conversion des résidus de surface et du taux de sélectivité en  $\text{CO}_2$ . Les auteurs ont donc conclu que les espèces oxygénées générées par la décharge (incluant l'ozone) sont les principaux agents oxydants responsables de la décomposition des hydrocarbures.

Finalement, dans un troisième temps, l'impact des espèces oxygénées à courte durée de vie a été mis en évidence en tirant partie du phénomène de désactivation des matériaux vis-à-vis de la décomposition d' $\text{O}_3$ . Les auteurs ont suivi l'évolution de la concentration en  $\text{CO}_2$  en phase gaz lorsque les HC adsorbés sur un matériau poreux désactivé sont oxydés avec un plasma d'air synthétique au sein d'un réacteur IPC. Une fois la concentration constante, une source extérieure d'ozone a été injectée dans le réacteur, tout en maintenant la décharge allumée. Le matériau étant non-actif vis-à-vis de la décomposition d' $\text{O}_3$ , aucun changement n'est observé et la quantité de  $\text{CO}_2$  mesurée demeure constante. En revanche, après extinction du plasma, la concentration en  $\text{CO}_2$  détectée en sortie de réacteur chute brusquement et devient pratiquement nulle. Un tel phénomène n'a pas été observé sur les matériaux non poreux. Holzer *et al.* en ont conclu que les espèces oxygénées à courte durée de vie ont accès au volume interne des pores du gel de silice et de l'alumine.

La prise en compte des temps de vie de ces espèces ainsi que des longueurs à parcourir pour accéder au volume interne des pores exclut l'hypothèse de formation de ces espèces en phase gaz puis diffusion de la phase gaz vers l'intérieur des pores. En revanche, les auteurs proposent deux

autres mécanismes pouvant expliquer comment les espèces à courte durée de vie peuvent avoir accès au volume poreux : (i) la formation de ces espèces directement à l'intérieur des pores et/ou (ii) un phénomène de stabilisation de ces espèces sur la surface au cours de leur diffusion de la phase gaz vers l'intérieur des pores. Le premier mécanisme implique d'avoir un champ électrique local à l'intérieur des pores plus intense que celui en phase gaz afin de permettre l'accélération des électrons et la dissociation des molécules de gaz sur de très courtes distances. Selon les auteurs, ceci est envisageable de par des effets de polarisation dans le matériau. Le second mécanisme a été mis en évidence par des mesures de conductivité et de spectroscopie à résonance paramagnétique électronique lors de la chimisorption d'espèces  $O^-$  sur des oxydes métalliques tels que  $SnO_2$ ,  $TiO_2$  et  $ZnO$  [100-102]. La conséquence de la stabilisation de ces espèces par adsorption est une augmentation significative de leur temps de vie.

**D'un point de vue global, l'insertion d'un matériau poreux dans la zone de décharge a pour conséquence d'augmenter le taux de conversion du polluant et son taux de minéralisation en  $CO_2$  par rapport au procédé plasma seul. En outre, plus la surface spécifique du matériau utilisé est élevée plus les phénomènes d'adsorption, de désorption et de diffusion des molécules de polluants engendrés sont conséquents. Leur prise en compte est indispensable si l'on veut comprendre les processus physico-chimiques ayant lieu au sein du procédé plasma-catalyse.**

Par la suite, de nombreuses études ont été menées sur des matériaux adsorbants (alumine, zéolithes, ...) sur lesquels des métaux nobles tels que le palladium et le platine, connus pour leur activité importante dans les procédés d'oxydation catalytique, ont été déposés [95, 96, 103]. L'intention derrière cela est toujours de parvenir à maximiser le taux de conversion des polluants traités tout en minimisant l'énergie nécessaire pour y parvenir.

Néanmoins, ces dernières années, ces métaux nobles semblent être délaissés au profit de matériaux moins coûteux et/ou peu utilisés en catalyse thermique. Ainsi, de nombreuses études privilégient, par exemple, l'utilisation de métaux de transition tels que le manganèse (Mn), le fer (Fe), le cuivre (Cu) et/ou l'argent (Ag) sous forme métallique ou oxydée ainsi que l'utilisation de  $TiO_2$ , pour ses propriétés photocatalytiques [62, 92-94, 97, 104, 105].

### 1.3.3 Etat de l'art pour la dégradation de l'acétaldéhyde

Dans cette étude, l'acétaldéhyde a été choisi comme polluant modèle. Il fait, en effet, partie des composés organiques volatils présents en majorité dans l'air intérieur, et a des effets néfastes sur la santé et l'environnement (section 1.1).

Depuis les vingt dernières années, le développement de techniques mettant en œuvre les plasmas non-thermiques pour le traitement de l'air a été au centre de nombreuses études. Cependant, parmi

elles, peu s'intéressent à la décomposition de l'acétaldéhyde par un procédé plasma combinant, ou non, un matériau catalytique.

Le Tableau 1-3 donne un aperçu de certains articles recensés dans la littérature et traitant de ce sujet.

**Tableau 1-3 : Aperçu des différents articles recensés dans la littérature et focalisés sur la décomposition de l'acétaldéhyde à température ambiante par les procédés plasma et plasma-catalyse**

Système	P	Gaz vecteur	Débit (mL.min <sup>-1</sup> )	Concentration (ppmC)	Taux de conversion maximal (%)	SIE (J.L <sup>-1</sup> )	Rendement énergétique (g.kWh <sup>-1</sup> )	Ref.
Procédés plasma								
Décharge couronne négative	P <sub>atm</sub>	N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (20 %)	-	190	99	-	-	[106]
Décharge photo-déclenchée	460 mbar	N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (20 %)	-	2 000	81	316	33,8	[107]
Décharge couronne à paroi humidifiée	P <sub>atm</sub>	N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (20 %)	100	400	95	553	2,3	[108]
Décharge couronne	P <sub>atm</sub>	N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (5 %)	100	1 000	97	210	15,2	[109]
Procédés diphasiques plasma-catalyse								
DBD + $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>atm</sub>	N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (5 %)	1 000	2 000	73	1 200	4,0	[66]
DBD + TiO <sub>2</sub>	P <sub>atm</sub>	O <sub>2</sub>	300	200	80	90 000	5,9.10 <sup>-3</sup>	[110]
DBD + TiO <sub>2</sub>	P <sub>atm</sub>	O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O (10 %)	300	200	99	90 000	7,3.10 <sup>-3</sup>	[110]
DBD + Bi/TiO <sub>2</sub>	P <sub>atm</sub>	O <sub>2</sub>	300	200	95	90 000	7,0.10 <sup>-3</sup>	[110]
DBD + Bi/TiO <sub>2</sub>	P <sub>atm</sub>	O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O (10 %)	300	200	85	90 000	6,2.10 <sup>-3</sup>	[110]
DBD + TiO <sub>2</sub>	P <sub>atm</sub>	N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (20 %)	100	200	80	4 800	0,11	[111]

Tableau 1-3 (suite)

Système	P	Gaz vecteur	Débit (mL.min <sup>-1</sup> )	Concentration (ppmC)	Taux de conversion maximal (%)	SIE (J.L <sup>-1</sup> )	Rendement énergétique (g.kWh <sup>-1</sup> )	Ref.
DBD + $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>atm</sub>	N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (5 %)	100	1 000	99	200	16,3	[112]
DBD + Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	P <sub>atm</sub>	N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (20 %)	100	1 000	97	145	22,1	[113]

Parmi l'ensemble des études présentées dans ce tableau, celle de Sano *et al.* [106], en 1997, est l'une des premières à mettre en évidence que la décomposition de l'acétaldéhyde, contenu dans un flux d'azote pur ou dans un flux d'air synthétique, par un plasma non-thermique est possible à température ambiante et pression atmosphérique. En l'occurrence, les auteurs ont observé une augmentation du taux de décomposition en acétaldéhyde lorsque l'oxygène est ajouté dans le mélange gazeux à traiter. Ils attribuent ce phénomène à la génération d'ozone au sein de la décharge et suggèrent que cette espèce a un rôle prépondérant dans la cinétique de décomposition de CH<sub>3</sub>CHO.

Le groupe de S. Pasquiers, au LPGP, a mené de nombreuses études sur les procédés de dégradation de l'acétaldéhyde à pression atmosphérique. Ils ont notamment travaillé sur différents types de réacteurs (DBD, décharge photo-déclenchée) et ont mené une étude cinétique approfondie de la décomposition de CH<sub>3</sub>CHO par les espèces réactives (O<sup>•</sup>, HO<sup>•</sup>, états métastables de l'azote) générées dans un plasma d'azote pur et dans un plasma d'air [65, 86, 107, 114, 115].

Au sein du LSPM, des études similaires ont été menées. Klett *et al.* [109] ont notamment publié une étude portant sur l'oxydation de l'acétaldéhyde par une décharge couronne pulsée générée à température ambiante et pression atmosphérique. De cette étude expérimentale, ils ont développé un modèle chimique 0D quasi-homogène afin d'identifier et de comprendre les principaux mécanismes physico-chimiques mis en jeu durant la décharge et la post-décharge lors de la minéralisation de l'acétaldéhyde. Un mécanisme global de décomposition de l'acétaldéhyde à température ambiante au sein de la décharge générée à pression atmosphérique a ainsi été proposé (Figure 1-6).



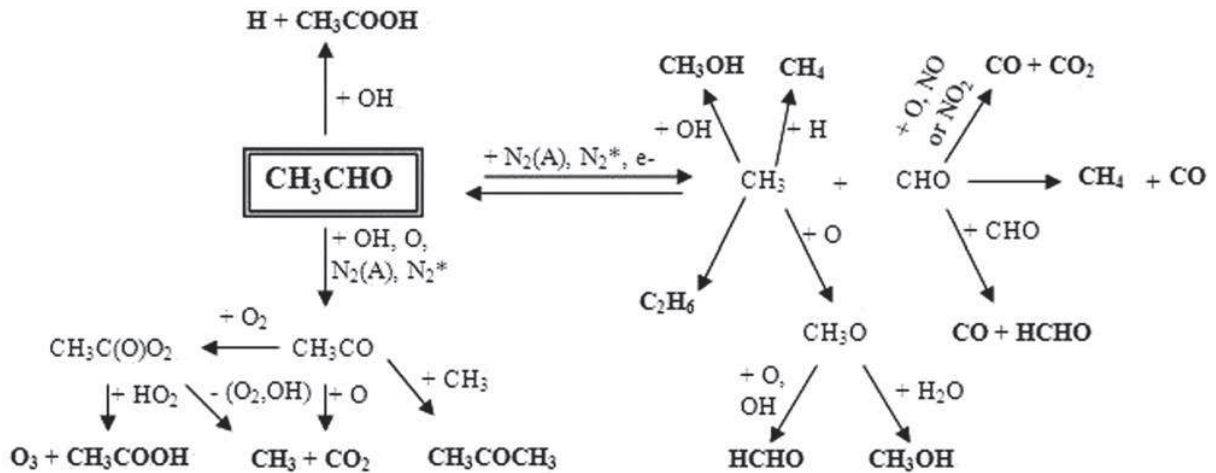
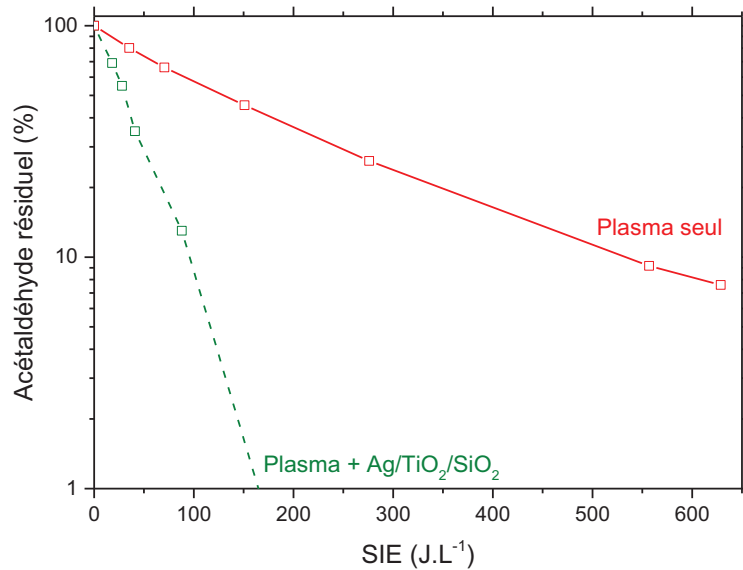


Figure 1-6 : Cinétique globale de décomposition de l'acétaldéhyde à température ambiante par un plasma de  $\text{N}_2/\text{O}_2$  (5%) généré à pression atmosphérique [109]

Parmi les études portant sur la dégradation de l'acétaldéhyde par un procédé diphasique plasma-catalyse, un certain nombre utilisent des matériaux possédant des propriétés photocatalytiques, tels que  $\text{TiO}_2$ . Au cours de leur étude, Kang *et al.* [110] se sont intéressés à la relation existant entre l'activité plasma-photocatalytique observée lors de la décomposition de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  et les propriétés de surface de  $\text{TiO}_2$  (anatase) et de  $\text{Bi}/\text{TiO}_2$ . Ils ont notamment observé le fait que les ions  $\text{Ti}^{3+}$  présents sur la matrice de  $\text{TiO}_2$  peuvent plus facilement changer d'état d'oxydation et être réduits en  $\text{Ti}^0$  en présence de Bi, de par une diminution de l'énergie nécessaire aux électrons pour passer de la bande de valence à la bande de conduction dans le cas de  $\text{Bi}/\text{TiO}_2$ . De tels changements dans la structure du matériau induisent une diminution de l'activité photocatalytique de  $\text{Bi}/\text{TiO}_2$  en présence d'humidité résiduelle par rapport à  $\text{TiO}_2$  pur. Ces résultats laissent penser que, dans le cas de  $\text{TiO}_2$  pur, le rayonnement UV émis par la décharge pourrait contribuer à l'activité photocatalytique. Néanmoins, Sano *et al.* [111] ont estimé que la quantité de photons émis au sein de la décharge est trop faible et que la contribution du rayonnement UV généré par le plasma dans la décomposition de l'acétaldéhyde est inférieure à 0,2 %.

Plus récemment, Jia *et al.* [113] ont mis au point un catalyseur d'oxydes mixtes  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  nanostructuré. Ce catalyseur a été synthétisé au LSPM, dans l'équipe d'A. Kanaev, par réduction photocatalytique des ions  $\text{Ag}^+$  contenus dans une solution d' $\text{AgNO}_3$  sur des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  déposées sur des billes de  $\text{SiO}_2$ . Les premiers essais de couplage de ce catalyseur avec une DBD générée à pression atmosphérique ont montré l'existence d'un effet de synergie permettant de dégrader 97 % de l'acétaldéhyde injecté avec une énergie inférieure à  $150 \text{ J.L}^{-1}$  (Figure 1-7). En outre, une sélectivité en  $\text{CO}_x$  de 60 % a été atteinte par ce procédé contre seulement 30 % pour le procédé plasma seul.





**Figure 1-7 : Fraction d'acétaldéhyde résiduelle (en %) obtenue lors de la dégradation de CH<sub>3</sub>CHO (1 000 ppmC) par les procédés plasma et plasma-catalyse à température ambiante et pression atmosphérique**

Le travail de Jia *et al.* a montré la répétabilité de ces résultats. En outre, au cours de cette étude, ces expériences ont été reproduites dans les mêmes conditions expérimentales. Les mêmes résultats sont observés : une diminution considérable de l'énergie nécessaire pour décomposer CH<sub>3</sub>CHO, par rapport au procédé plasma seul, accompagnée d'une augmentation du taux de minéralisation de ce composé en CO et CO<sub>2</sub>.

Jusqu'à présent, l'ensemble des études de la littérature traitant de ce phénomène de synergie ne permet pas d'avancer une explication claire pour comprendre pourquoi et comment un tel effet est observé dans nos conditions expérimentales.

Ainsi, au cours de ce travail, nous tenterons d'expliquer l'origine de cet effet de synergie et de mettre en évidence les processus physico-chimiques pouvant permettre une activation optimale du catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> pour la dégradation de l'acétaldéhyde à température ambiante.

## 1.4 Conclusion

Dans ce chapitre, un bref historique de la pollution de l'air a été retracé ainsi que des principales normes visant à limiter au maximum les émissions polluantes issues de l'activité humaine. En l'occurrence, les phénomènes de pollutions de l'air intérieur, leurs effets néfastes sur la santé ainsi que les technologies principales mises en œuvre pour y remédier ont été discutés.

La difficulté majeure concernant le traitement de l'air intérieur est la mise au point d'un procédé à la fois efficace, peu sélectif, d'encombrement réduit et peu coûteux en investissement, en énergie et en maintenance. Les procédés plasma à pression atmosphérique et température ambiante semblent bien

adaptés à de telles problématiques. Néanmoins, trois inconvénients majeurs de ces procédés ont été mis en évidence :

- Leur faible rendement énergétique,
- Le faible taux de minéralisation du polluant en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O,
- L'émission de polluants secondaires.

Pour limiter ces inconvénients, les plasmas non-thermiques peuvent être couplés à un matériau catalytique. Les études recensées dans la littérature laissent entrevoir, dans certains cas, un effet de synergie permettant de maximiser le taux de dégradation du polluant et son taux de minéralisation en CO<sub>2</sub> tout en minimisant l'énergie injectée dans la décharge. Cependant, à ce jour, les processus physico-chimiques mis en jeu dans un tel effet restent encore obscurs, particulièrement en ce qui concerne l'interaction polluant/surface/plasma.

Dans ce travail, nous tenterons de dégager les phénomènes principaux pouvant être à l'origine d'une synergie plasma/catalyseur vis-à-vis du polluant à dégrader. Pour cela, la cinétique d'oxydation de l'acétaldéhyde par un procédé diphasique couplant une DBD générée à pression atmosphérique et un catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanostructuré, synthétisé au LSPM par l'équipe d'A. Kanaev, sera étudiée et, plus particulièrement, les processus physico-chimiques ayant lieu lors de l'interaction acétaldéhyde/surface.

## Références

- [1] WHO, Fact Sheet N° 313 - Ambient (outdoor) air quality and health, consulté le 19 août 2015, <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/en/#>.
- [2] WHO, Outdoor air pollution - Children's health and the environment, consulté le 19 août 2015, [http://www.who.int/ceh/capacity/Outdoor\\_air\\_pollution.pdf](http://www.who.int/ceh/capacity/Outdoor_air_pollution.pdf).
- [3] EPA, Six common air pollutants, consulté le 19 août 2015, <http://www.epa.gov/air/urbanair/>.
- [4] Airparif, Les différents polluants et leur évolution, consulté le 19 août 2015, <http://www.airparif.asso.fr/pollution/differents-polluants>.
- [5] Paris 2015 - COP 21, consulté le 19 août 2015, <http://www.diplomatie.gouv.fr/fr/politique-etrangere-de-la-france/climat/paris-2015-cop21/>.
- [6] P.M. Bluysen, E. De Oliveira Fernandes, L. Groes, G. Clausen, P.O. Fanger, O. Valbjørn, C.A. Bernhard, C.A. Roulet, European indoor air quality audit project in 56 office buildings, *Indoor Air*, 6 (1996) 221-238.
- [7] S.K. Brown, M.R. Sim, M.J. Abramson, C.N. Gray, Concentrations of volatile organic compounds in indoor air – A review, *Indoor Air*, 4 (1994) 123-134.
- [8] S. Lafossas, F. Barat, C. Verdun-Esquer, Qualité de l'air - Résultats d'enquêtes dans un bâtiment récent, Document pour le Médecin du Travail - Etudes et enquêtes, (2007) 37-49.
- [9] ANSES, Qualité de l'air intérieur - Enjeux et travaux de l'ANSES, consulté le 19 août 2015, <https://www.anses.fr/fr/content/qualité-de-l'air-intérieur>.
- [10] EPA, Indoor air facts No. 4 (revised) Sick Building Syndrome (SBS), *Air and Radiation*, (1991).
- [11] S. Kirchner, J.-F. Arenes, C. Cochet, M. Derbez, C. Duboudin, P. Elias, A. Gregoire, B. Jédor, J.-P. Lucas, N. Pasquier, M. Pigneret, O. Ramalho, Campagne nationale logements : Etat de la qualité de l'air dans les logements française - Rapport final, Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur, 2007, pp. 1-183.
- [12] M. Mortureux, Proposition de valeurs guides de qualité d'air intérieur - L'acétaldéhyde, Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail, 2014, pp. 1-154.
- [13] J. Vehlow, Air pollution control systems in WtE units: An overview, *Waste Management*, 37 (2015) 58-74.
- [14] Y. Zhang, J. Mo, Y. Li, J. Sundell, P. Wargocki, J. Zhang, J.C. Little, R. Corsi, Q. Deng, M.H.K. Leung, L. Fang, W. Chen, J. Li, Y. Sun, Can commonly-used fan-driven air cleaning technologies improve indoor air quality? A literature review, *Atmospheric Environment*, 45 (2011) 4329-4343.
- [15] K. Urashima, J.-S. Chang, Removal of volatile organic compounds from air streams and industrial flue gases by non-thermal plasma technology, *Dielectrics and Electrical Insulation*, IEEE Transactions on, 7 (2000) 602-614.
- [16] P. Le Cloirec, Adsorption en traitement de l'air, Techniques de l'ingénieur base documentaire : TIB600 (2003).
- [17] M. Guisnet, C. Naccache, Catalyse hétérogène - Mode d'action des catalyseurs, Techniques de l'ingénieur, (2004).
- [18] L. Sivachandiran, Regeneration of inorganic sorbents: Investigation of adsorbed VOCs oxidation using non-thermal plasma surface discharge, Thèse de doctorat en Physico-chimie des plasmas, Ecole Polytechnique - Ecole des Mines de Douai, 2013.
- [19] S.S. Parmar, D. Grosjean, Sorbent removal of air pollutants from museum display cases, *Environment International*, 17 (1991) 39-50.
- [20] L. Fang, G. Zhang, A. Wisthaler, Desiccant wheels as gas-phase absorption (GPA) air cleaners: evaluation by PTR-MS and sensory assessment, *Indoor Air*, 18 (2008) 375-385.
- [21] H.D. Gesser, S. Fu, Removal of aldehydes and acidic pollutants from indoor air, *Environmental Science & Technology*, 24 (1990) 495-497.

- [22] M. Yao, Q. Zhang, D.W. Hand, D. Perram, R. Taylor, Adsorption and regeneration on activated carbon fiber cloth for volatile organic compounds at indoor concentration levels, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 59 (2009) 31-36.
- [23] L.-M. Sun, F. Meunier, G. Baron, Adsorption - Procédés et applications, *Techniques de l'ingénieur Production des médicaments, base documentaire : TIB610DUO* (2005).
- [24] T.P. Kumar, M.A. Kumar, B. Chandrajit, Biofiltration of Volatile Organic Compounds (VOCs) - An overview, *Research Journal of Chemical Sciences*, 1 (2011) 83-92.
- [25] V.I. Parvulescu, M. Magureanu, P. Lukes, *Plasma chemistry and catalysis in gases and liquids*, John Wiley & Sons, 2012.
- [26] E.C. Moretti, N. Mukhopadhyay, VOC Control: Current practices and future trends, *Chemical Engineering Progress*, 89 (1993) 20-26.
- [27] J.J. Spivey, Complete catalytic oxidation of volatile organics, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 26 (1987) 2165-2180.
- [28] L.F. Liotta, Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals, *Applied Catalysis B: Environmental*, 100 (2010) 403-412.
- [29] P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X.E. Verykios, Combustion of non-halogenated volatile organic compounds over group VIII metal catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 13 (1997) 175-184.
- [30] L.M. Carballo, E.E. Wolf, Crystallite size effects during the catalytic oxidation of propylene on Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Journal of Catalysis*, 53 (1978) 366-373.
- [31] P. Marécot, A. Fakche, B. Kellali, G. Mabilon, P. Prigent, J. Barbier, Propane and propene oxidation over platinum and palladium on alumina: Effects of chloride and water, *Applied Catalysis B: Environmental*, 3 (1994) 283-294.
- [32] S.F. Tahir, C.A. Koh, Catalytic destruction of volatile organic compound emissions by platinum based catalyst, *Chemosphere*, 38 (1999) 2109-2116.
- [33] P. Forzatti, L. Lietti, Catalyst deactivation, *Catalysis Today*, 52 (1999) 165-181.
- [34] C.H. Bartholomew, Mechanisms of catalyst deactivation, *Applied Catalysis A: General*, 212 (2001) 17-60.
- [35] A. Wisthaler, P. Strøm-Tejsen, L. Fang, T.J. Arnaud, A. Hansel, T.D. Märk, D.P. Wyon, PTR-MS assessment of photocatalytic and sorption-based purification of recirculated cabin air during simulated 7-h flights with high passenger density, *Environmental Science & Technology*, 41 (2007) 229-234.
- [36] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238 (1972) 37-38.
- [37] S.A. Larson, J.A. Widegren, J.L. Falconer, Transient studies of 2-propanol photocatalytic oxidation on titania, *Journal of Catalysis*, 157 (1995) 611-625.
- [38] C.L. Bianchi, S. Gatto, C. Pirola, A. Naldoni, A. Di Michele, G. Cerrato, V. Crocellà, V. Capucci, Photocatalytic degradation of acetone, acetaldehyde and toluene in gas-phase: Comparison between nano and micro-sized TiO<sub>2</sub>, *Applied Catalysis B: Environmental*, 146 (2014) 123-130.
- [39] J.L. Falconer, K.A. Magrini-Bair, Photocatalytic and thermal catalytic oxidation of acetaldehyde on Pt/TiO<sub>2</sub>, *Journal of Catalysis*, 179 (1998) 171-178.
- [40] C.-M. Huang, G.-T. Pan, P.-Y. Peng, T.C.K. Yang, In situ DRIFT study of photocatalytic degradation of gaseous isopropanol over BiVO<sub>4</sub> under indoor illumination, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 327 (2010) 38-44.
- [41] E.A. Kozlova, N.S. Kozhevnikova, S.V. Cherepanova, T.P. Lyubina, E.Y. Gerasimov, V.V. Kaichev, A.V. Vorontsov, S.V. Tsybulya, A.A. Rempel, V.N. Parmon, Photocatalytic oxidation of ethanol vapors under visible light on CdS-TiO<sub>2</sub> nanocatalyst, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 250 (2012) 103-109.
- [42] M.L. Sauer, D.F. Ollis, Photocatalyzed oxidation of ethanol and acetaldehyde in humidified air, *Journal of Catalysis*, 158 (1996) 570-582.

- [43] J. Mo, Y. Zhang, Q. Xu, J.J. Lamson, R. Zhao, Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review, *Atmospheric Environment*, 43 (2009) 2229-2246.
- [44] D.F. Ollis, Photocatalytic purification and remediation of contaminated air and water, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry*, 3 (2000) 405-411.
- [45] S. Scirè, L.F. Liotta, Supported gold catalysts for the total oxidation of volatile organic compounds, *Applied Catalysis B: Environmental*, 125 (2012) 222-246.
- [46] P. Sabatier, How I have been led to the direct hydrogenation method by metallic catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry*, 18 (1926) 1005-1008.
- [47] G. Boskovic, N. Dropka, D. Wolf, A. Brückner, M. Baerns, Deactivation kinetics of Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for ethylene epoxidation, *Journal of Catalysis*, 226 (2004) 334-342.
- [48] B. Sawatmongkhon, A. Tsolakis, S. Sitshebo, J. Rodríguez-Fernández, M. Ahmadinejad, J. Collier, R.R. Rajaram, Understanding the Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrocarbon-SCR catalyst deactivation through TG/DT analyses of different configurations, *Applied Catalysis B: Environmental*, 97 (2010) 373-380.
- [49] C.Y.H. Chao, C.W. Kwong, K.S. Hui, Potential use of a combined ozone and zeolite system for gaseous toluene elimination, *Journal of Hazardous Materials*, 143 (2007) 118-127.
- [50] D.S. Muggli, J.T. McCue, J.L. Falconer, Mechanism of the photocatalytic oxidation of ethanol on TiO<sub>2</sub>, *Journal of Catalysis*, 173 (1998) 470-483.
- [51] H.-H. Kim, Nonthermal plasma processing for air-pollution control: A historical review, current issues and future prospects, *Plasma Processes and Polymers*, 1 (2004) 91-110.
- [52] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, P. Leprince, Atmospheric pressure plasmas: A review, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61 (2006) 2-30.
- [53] J.-M. Tatibouët, Plasma non thermique et traitement de l'air, *Techniques de l'ingénieur base documentaire : TIB600* (2013).
- [54] U. Kogelschatz, Dielectric-Barrier Discharges: Their history, discharge physics, and industrial applications, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 23 (2003) 1-46.
- [55] W. Siemens, Ueber die elektrostatische induction und die verzögerung des stroms in flaschendrähnten, *Annalen der Physik*, 178 (1857) 66-122.
- [56] A.M. Vandenbroucke, R. Morent, N. De Geyter, C. Leys, Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement, *Journal of Hazardous Materials*, 195 (2011) 30-54.
- [57] B. Eliasson, M. Hirth, U. Kogelschatz, Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 20 (1987) 1421.
- [58] A. Fridman, *Plasma chemistry*, Cambridge University Press, 2008.
- [59] S. Müller, R.J. Zahn, Air pollution control by non-thermal plasma, *Contributions to Plasma Physics*, 47 (2007) 520-529.
- [60] B.M. Penetrante, S.E. Schultheis, *Non-thermal plasma techniques for pollution control - Part B: Electron beam and electrical discharges processing*, Springer Berlin Heidelberg, 1993.
- [61] D. Baojuan, L. Jian, L. Wenjun, Z. Tao, L. Yili, J. Yuquan, H. Lijuan, Volatile Organic Compounds (VOCs) removal by using dielectric barrier discharge, 2008, pp. 3945-3948.
- [62] B.-Y. Lee, S.-H. Park, S.-C. Lee, M. Kang, S.-J. Choung, Decomposition of benzene by using a discharge plasma-photocatalyst hybrid system, *Catalysis Today*, 93-95 (2004) 769-776.
- [63] T. Oda, K. Yamaji, Dilute trichloroethylene decomposition in air by using non-thermal plasma - Catalyst effect, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 6 (2003) 93-99.
- [64] X. Zhu, X. Gao, R. Qin, Y. Zeng, R. Qu, C. Zheng, X. Tu, Plasma-catalytic removal of formaldehyde over Cu-Ce catalysts in a dielectric barrier discharge reactor, *Applied Catalysis B: Environmental*, 170-171 (2015) 293-300.
- [65] O. Koeta, N. Blin-Simiand, S. Pasquiers, F. Jorand, A. Bary, Effect of oxygen percentage on the removal of acetaldehyde by Dielectric Barrier Discharge, *Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol.*, 6 (2012) 227-232.

- [66] H.M. Lee, M.B. Chang, Gas-phase removal of acetaldehyde via packed-bed Dielectric Barrier Discharge reactor, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 21 (2001) 329-343.
- [67] J. Van Durme, J. Dewulf, C. Leys, H. Van Langenhove, Combining non-thermal plasma with heterogeneous catalysis in waste gas treatment: A review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 78 (2008) 324-333.
- [68] U. Roland, F. Holzer, F.-D. Kopinke, Improved oxidation of air pollutants in a non-thermal plasma, *Catalysis Today*, 73 (2002) 315-323.
- [69] Y. Guo, X. Liao, J. He, W. Ou, D. Ye, Effect of manganese oxide catalyst on the dielectric barrier discharge decomposition of toluene, *Catalysis Today*, 153 (2010) 176-183.
- [70] H.-H. Kim, A. Ogata, S. Futamura, Atmospheric plasma-driven catalysis for the low temperature decomposition of dilute aromatic compounds, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38 (2005) 1292.
- [71] F. Holzer, F.D. Kopinke, U. Roland, Influence of ferroelectric materials and catalysts on the performance of Non-Thermal Plasma (NTP) for the removal of air pollutants, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 25 (2005) 595-611.
- [72] M.A. Malik, Y. Minamitani, K.H. Schoenbach, Comparison of catalytic activity of aluminum oxide and silica gel for decomposition of volatile organic compounds (VOCs) in a plasmacatalytic reactor, *Plasma Science, IEEE Transactions on*, 33 (2005) 50-56.
- [73] H.L. Chen, H.M. Lee, S.H. Chen, Review of packed-bed plasma reactor for ozone generation and air pollution control, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (2008) 2122-2130.
- [74] U. Roland, F. Holzer, F.-D. Kopinke, Combination of non-thermal plasma and heterogeneous catalysis for oxidation of volatile organic compounds - Part 2. Ozone decomposition and deactivation of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Applied Catalysis B: Environmental*, 58 (2005) 217-226.
- [75] C. Jae Ou, V. Demidiouk, M. Yeulash, C. In Chul, J. Tae Gyun, Experimental study for indoor air control by plasma-catalyst hybrid system, *IEEE Transactions on Plasma Science*, 32 (2004) 493-497.
- [76] A. Ogata, N. Shintani, K. Mizuno, S. Kushiyama, T. Yamamoto, Decomposition of benzene using non-thermal plasma reactor packed with ferroelectric pellet, *IEEE Transactions on Industry Applications*, 3 (1999) 753-759.
- [77] F. Thevenet, L. Sivachandiran, O. Guaitella, C. Barakat, A. Rousseau, Plasma-catalyst coupling for volatile organic compound removal and indoor air treatment: A review, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47 (2014) 224011.
- [78] Y.-F. Guo, D.-Q. Ye, K.-F. Chen, J.-C. He, W.-L. Chen, Toluene decomposition using a wire-plate dielectric barrier discharge reactor with manganese oxide catalyst in-situ, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 245 (2006) 93-100.
- [79] Y.-f. Guo, D.-q. Ye, K.-f. Chen, J.-c. He, Toluene removal by a DBD-type plasma combined with metal oxides catalysts supported by nickel foam, *Catalysis Today*, 126 (2007) 328-337.
- [80] A.E. Wallis, J.C. Whitehead, K. Zhang, The removal of dichloromethane from atmospheric pressure nitrogen gas streams using plasma-assisted catalysis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 74 (2007) 111-116.
- [81] U. Roland, F. Holzer, A. Pöpl, F.-D. Kopinke, Combination of non-thermal plasma and heterogeneous catalysis for oxidation of volatile organic compounds - Part 3. Electron paramagnetic resonance (EPR) studies of plasma-treated porous alumina, *Applied Catalysis B: Environmental*, 58 (2005) 227-234.
- [82] C.-L. Chang, T.-S. Lin, Decomposition of Toluene and Acetone in Packed Dielectric Barrier Discharge Reactors, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 25 (2005) 227-243.
- [83] C. Subrahmanyam, Catalytic non-thermal plasma reactor for total oxidation of volatile organic compounds, *Indian journal of chemistry. Section A, Inorganic, bio-inorganic, physical, theoretical & analytical chemistry*, 48 (2009) 1062.
- [84] L. Sivachandiran, F. Thevenet, P. Gravejat, A. Rousseau, Isopropanol saturated TiO<sub>2</sub> surface regeneration by non-thermal plasma: Influence of air relative humidity, *Chemical Engineering Journal*, 214 (2013) 17-26.



- [85] L. Sivachandiran, F. Thevenet, A. Rousseau, Non-Thermal Plasma Assisted Regeneration of Acetone Adsorbed TiO<sub>2</sub> Surface, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 33 (2013) 855-871.
- [86] O. Koeta, N. Blin-Simiand, W. Faider, S. Pasquiers, A. Bary, F. Jorand, Decomposition of acetaldehyde in atmospheric pressure filamentary nitrogen plasma, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 32 (2012) 991-1023.
- [87] H. Huang, D. Ye, D.Y.C. Leung, F. Feng, X. Guan, Byproducts and pathways of toluene destruction via plasma-catalysis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 336 (2011) 87-93.
- [88] H.-Y. Fan, X.-S. Li, C. Shi, D.-Z. Zhao, J.-L. Liu, Y.-X. Liu, A.-M. Zhu, Plasma Catalytic Oxidation of Stored Benzene in a Cycled Storage-Discharge (CSD) Process: Catalysts, Reactors and Operation Conditions, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 31 (2011) 799-810.
- [89] S. Pekárek, M. Pospíšil, J. Krýsa, Non-thermal plasma and TiO<sub>2</sub>-assisted n-heptane decomposition, *Plasma Processes and Polymers*, 3 (2006) 308-315.
- [90] Y.-H. Song, S.-J. Kim, K.-I. Choi, T. Yamamoto, Effects of adsorption and temperature on a nonthermal plasma process for removing VOCs, *Journal of Electrostatics*, 55 (2002) 189-201.
- [91] S.-M. Oh, H.-H. Kim, A. Ogata, H. Einaga, S. Futamura, D.-W. Park, Effect of zeolite in surface discharge plasma on the decomposition of toluene, *Catalysis Letters*, 99 (2005) 101-104.
- [92] S. Delagrangé, L. Pinard, J.-M. Tatibouët, Combination of a non-thermal plasma and a catalyst for toluene removal from air: Manganese based oxide catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 68 (2006) 92-98.
- [93] M.B. Chang, H.M. Lee, Abatement of perfluorocarbons with combined plasma catalysis in atmospheric-pressure environment, *Catalysis Today*, 89 (2004) 109-115.
- [94] V. Demidyuk, J.C. Whitehead, Influence of temperature on gas-phase toluene decomposition in plasma-catalytic system, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 27 (2007) 85-94.
- [95] P. Da Costa, R. Marques, S. Da Costa, Plasma catalytic oxidation of methane on alumina-supported noble metal catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 84 (2008) 214-222.
- [96] C. Ayrault, J. Barrault, N. Blin-Simiand, F. Jorand, S. Pasquiers, A. Rousseau, J.M. Tatibouët, Oxidation of 2-heptanone in air by a DBD-type plasma generated within a honeycomb monolith supported Pt-based catalyst, *Catalysis Today*, 89 (2004) 75-81.
- [97] H.-H. Kim, Y.-H. Lee, A. Ogata, S. Futamura, Plasma-driven catalyst processing packed with photocatalyst for gas-phase benzene decomposition, *Catalysis Communications*, 4 (2003) 347-351.
- [98] A. Ogata, K. Yamanouchi, K. Mizuno, S. Kushiyama, T. Yamamoto, Oxidation of dilute benzene in an alumina hybrid plasma reactor at atmospheric pressure, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 19 (1999) 383-394.
- [99] F. Holzer, U. Roland, F.-D. Kopinke, Combination of non-thermal plasma and heterogeneous catalysis for oxidation of volatile organic compounds - Part 1. Accessibility of the intra-particle volume, *Applied Catalysis B: Environmental*, 38 (2002) 163-181.
- [100] J.H. Lunsford, ESR of adsorbed oxygen species, *Catalysis Reviews*, 8 (1974) 135-157.
- [101] S.C. Chang, Oxygen chemisorption on tin oxide: Correlation between electrical conductivity and EPR measurements, *Journal of Vacuum Science & Technology*, 17 (1980) 366-369.
- [102] D.Y. Qin, W.D. Chang, Y. Chen, J.L. Zhou, Y.Q. Chen, M.C. Gong, Dynamic ESR study of oxygen chemisorption on TiO<sub>2</sub>-based catalysts, *Journal of Catalysis*, 142 (1993) 719-724.
- [103] V. Demidiouk, S.I. Moon, J.O. Chae, Toluene and butyl acetate removal from air by plasma-catalytic system, *Catalysis Communications*, 4 (2003) 51-56.
- [104] H. Huang, D. Ye, X. Guan, The simultaneous catalytic removal of VOCs and O<sub>3</sub> in a post-plasma, *Catalysis Today*, 139 (2008) 43-48.
- [105] A.E. Wallis, J.C. Whitehead, K. Zhang, Plasma-assisted catalysis for the destruction of CFC-12 in atmospheric pressure gas streams using TiO<sub>2</sub>, *Catalysis Letters*, 113 (2007) 29-33.

- [106] N. Sano, T. Nagamoto, H. Tamon, T. Suzuki, M. Okazaki, Removal of acetaldehyde and skatole in gas by a corona-discharge reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36 (1997) 3783-3791.
- [107] W. Faider, S. Pasquiers, N. Blin-Simiand, L. Magne, Effect of oxygen on the conversion of acetaldehyde in homogeneous plasmas of  $N_2/O_2/CH_3CHO$  mixtures, *Plasma Sources Science and Technology*, 22 (2013) 065010.
- [108] K. Faungnawakij, N. Sano, D. Yamamoto, T. Kanki, T. Charinpanitkul, W. Tanthapanichakoon, Removal of acetaldehyde in air using a wetted-wall corona discharge reactor, *Chemical Engineering Journal*, 103 (2004) 115-122.
- [109] C. Klett, S. Touchard, A. Vega-Gonzalez, M. Redolfi, X. Bonnin, K. Hassouni, X. Duten, Experimental and modeling study of the oxidation of acetaldehyde in an atmospheric-pressure pulsed corona discharge, *Plasma Sources Science and Technology*, 21 (2012) 045001.
- [110] M. Kang, Y.-R. Ko, M.-K. Jeon, S.-C. Lee, S.-J. Choung, J.-Y. Park, S. Kim, S.-H. Choi, Characterization of  $Bi/TiO_2$  nanometer sized particle synthesized by solvothermal method and  $CH_3CHO$  decomposition in a plasma-photocatalytic system, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 173 (2005) 128-136.
- [111] T. Sano, N. Negishi, E. Sakai, S. Matsuzawa, Contributions of photocatalytic/catalytic activities of  $TiO_2$  and  $\gamma-Al_2O_3$  in nonthermal plasma on oxidation of acetaldehyde and CO, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 245 (2006) 235-241.
- [112] C. Klett, X. Duten, S. Tieng, S. Touchard, P. Jestin, K. Hassouni, A. Vega-González, Acetaldehyde removal using an atmospheric non-thermal plasma combined with a packed bed: Role of the adsorption process, *Journal of Hazardous Materials*, 279 (2014) 356-364.
- [113] Z. Jia, A. Vega-González, M. Ben Amar, K. Hassouni, S. Tieng, S. Touchard, A. Kanaev, X. Duten, Acetaldehyde removal using a diphasic process coupling a silver-based nano-structured catalyst and a plasma at atmospheric pressure, *Catalysis Today*, 208 (2013) 82-89.
- [114] W. Faider, S. Pasquiers, N. Blin-Simiand, L. Magne, Role of quenching of metastable states in acetaldehyde decomposition by a non-equilibrium nitrogen plasma at sub-atmospheric pressure, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46 (2013) 105202.
- [115] L. Magne, S. Pasquiers, V. Edon, F. Jorand, C. Postel, J. Amorim, Production of hydroxyl radicals and removal of acetaldehyde in a photo-triggered discharge in  $N_2/O_2/CH_3CHO$  mixtures, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38 (2005) 3446.



## Chapitre 2 - Matériel et méthode

Le second chapitre de ce manuscrit présente une description détaillée des instruments utilisés pour mener à bien les différentes études constituant ce travail de thèse. Les caractéristiques du réacteur DBD utilisé seront détaillées ainsi que le protocole de synthèse du catalyseur introduit dans ce réacteur. Ce matériau est synthétisé au LSPM par l'équipe d'A. Kanaev. En outre, les techniques d'analyse utilisées pour caractériser ce catalyseur seront présentées. Cette dernière partie a été partiellement effectuée en collaboration avec l'équipe de P. Da Costa (IJLRDA-UPMC, Saint-Cyr l'Ecole).

La caractérisation des effluents gazeux a été effectuée par différents appareils de mesure, utilisés pour l'identification et la quantification de produits et sous-produits, tels que la chromatographie en phase gazeuse (GC) couplée à la spectrométrie de masse (GCMS), et deux analyseurs industriels permettant la détection de CO, CO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>.

Les mécanismes se déroulant à l'interface solide/gaz ont, quant à eux, été étudiés par spectroscopie infrarouge à réflexion diffuse (DRIFTS). Les bandes d'absorption infrarouge permettant l'identification des espèces adsorbées sont présentées à la fin de ce chapitre.

### 2.1 Matériaux et effluents utilisés pour cette étude

Le Tableau 2-1 regroupe les différents matériaux et composés (gazeux et liquides) utilisés au cours de ce travail de thèse ainsi que leur référence et leur pureté respectives.

**Tableau 2-1 : Récapitulatif des différents matériaux et composés utilisés pour cette étude, de leur référence et de leur pureté**

Matériau / Composé	Référence	Pureté
SiO <sub>2</sub> (billes 1 mm)	Sigma-Aldrich	80 %
SiO <sub>2</sub> (billes 150 µm)	Sigma-Aldrich	95 %
Tétrahydroxyde de titane (TTIP)	Sigma-Aldrich	99,999 %
Solution d'AgNO <sub>3</sub>	Prolabo	99,8 %
N <sub>2</sub>	Air Liquide Alphagaz™ 1	99,999 %
O <sub>2</sub>	Air Liquide Alphagaz™ 1	99,999 %
CH <sub>3</sub> CHO (1,019 ± 0,020 % dans N <sub>2</sub> )	Air Liquide Alphagaz™ 1	99,999 %
CO (0,997 ± 0,020 % dans N <sub>2</sub> )	Air Liquide Alphagaz™ 1	99,999 %

Tableau 2-1 (suite)

Matériau / Composé	Référence	Pureté
CO <sub>2</sub> (1,004 ± 0,020 dans N <sub>2</sub> )	Air Liquide Alphagaz™ 1	99,999 %
CH <sub>3</sub> (CH) <sub>2</sub> CHO	Sigma-Aldrich	≥ 99 %
CH <sub>3</sub> (CO)CH <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich	≥ 99,9 %
HCOOH	Fluka Analytical	~ 98 %
CH <sub>3</sub> COOH	Merck	99,999 %

## 2.2 Procédé plasma-catalyse pour la dégradation de COV

### 2.2.1 Description du procédé

#### 2.2.1.1 Décharge à Barrière Diélectrique (DBD)

Pour cette étude, l'acétaldéhyde a été décomposé à température ambiante par un procédé diphasique plasma-catalyse couplant une DBD générée à pression atmosphérique et un catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanostructuré. La DBD utilisée est de type cylindrique coaxiale (Figure 2-1).

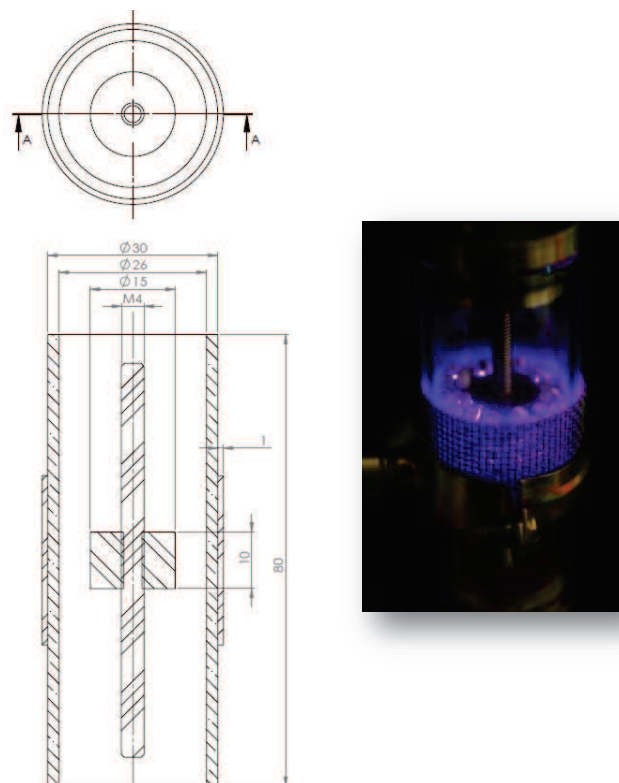


Figure 2-1 : Dessin technique et photographie du réacteur DBD utilisé pour la décomposition de l'acétaldéhyde par le procédé plasma-catalyse

Le réacteur est formé d'une électrode centrale (filetée) en acier inoxydable (diamètre = 4 mm, longueur = 69,8 mm) et d'un grillage d'acier (hauteur = 30 mm, longueur = 95 mm, diamètre des fils = 1 mm, dimension d'une maille = 1,9 x 1,9 mm) relié à la masse et séparé de l'électrode centrale par un cylindre en quartz (diamètre externe = 30 mm, diamètre interne = 26 mm, épaisseur = 2 mm, hauteur = 80 mm). Un cylindre en acier inoxydable (diamètre = 15 mm, hauteur = 10 mm) est vissé sur l'électrode centrale afin de réduire la distance entre celle-ci et la contre-électrode et ainsi générer la décharge. L'étanchéité du réacteur est assurée par des joints toriques en fluorocarbure (dimensions = 21,6 x 2,4 mm).

Afin de faire varier le ratio  $V_{cat}/V_{gaz}$  – avec  $V_{cat}$  le volume de catalyseur et  $V_{gaz}$  le volume disponible pour la phase gaz dans la zone de décharge – et de donner plus de poids à la surface ou à la phase gaz dans la zone de décharge, la hauteur du cylindre central peut être soit augmentée, soit diminuée.

Le dispositif d'alimentation électrique est constitué d'un générateur de fonction haute tension (TREK modèle 20/20C), pouvant délivrer une tension continue ou alternative de 0 à  $\pm 20$  kV et un courant compris entre 0 et  $\pm 20$  mA, et d'un amplificateur de haute tension programmable (TG 1010A) capable de délivrer des fréquences allant de 0,1 MHz à 10 MHz ainsi que des signaux de forme sinusoïdale, carrée ou pulsée.

Pour cette étude, l'électrode centrale est soumise à une haute tension alternative sinusoïdale de 20 kV et la DBD est générée, selon les conditions expérimentales choisies, à une fréquence comprise entre 5 et 110 Hz, ce qui permet de faire varier l'énergie injectée dans la décharge. Le catalyseur utilisé pour la dégradation du polluant modèle est placé dans la zone de décharge (Figure 2-2).

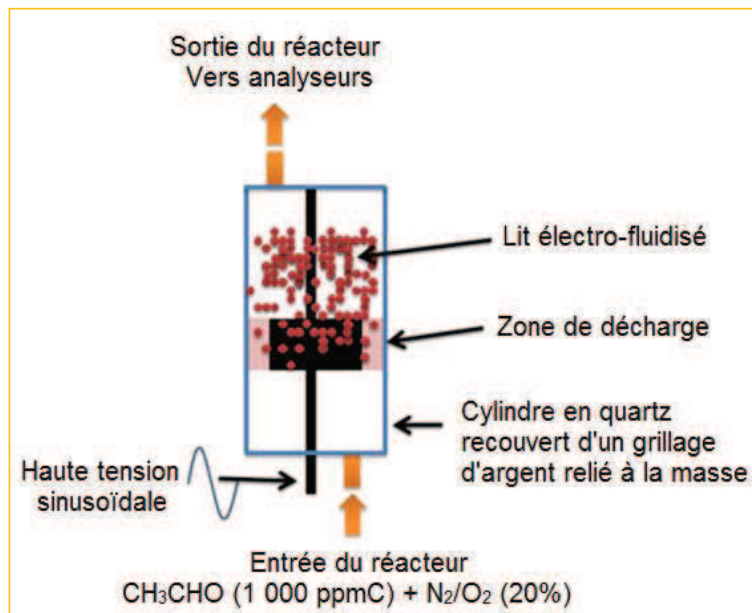
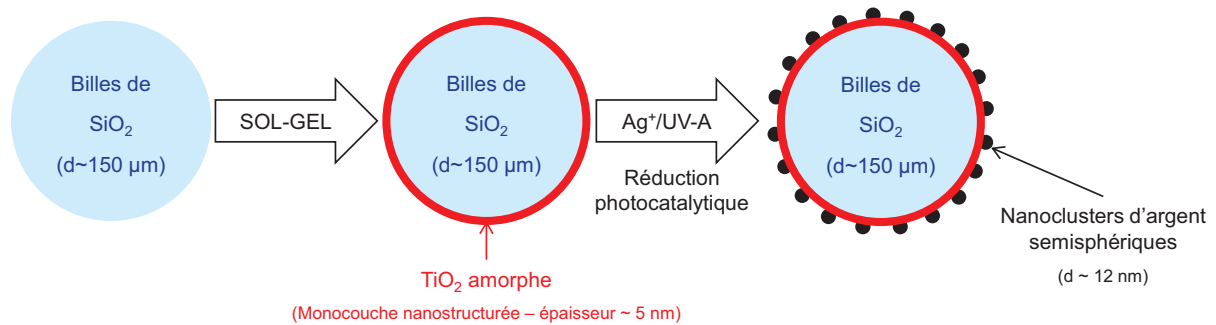


Figure 2-2 : Schéma du dispositif mis en place pour la dégradation de l'acétaldéhyde par plasma-catalyse

### 2.2.1.2 Catalyseurs nanostructurés

Les catalyseurs utilisés tout au long de ce travail de thèse sont synthétisés au LSPM par l'équipe NINO (Nanomatériaux INOrganiques), qui a développé, depuis plusieurs années déjà, un savoir-faire unique dans la synthèse de catalyseurs nanostructurés supportés [1-13].

La Figure 2-3 schématise les étapes principales du protocole expérimental utilisé pour la fabrication des catalyseurs Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.



**Figure 2-3 : Schéma du protocole expérimental utilisé pour la synthèse des catalyseurs Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>**

Les billes de silice (Sigma-Aldrich, diamètre 1 mm, 1 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et/ou Sigma-Aldrich silica gel, diamètre 150 µm, 340 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) sont exposées à une solution d'acide sulfurique concentrée (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 98 %) pendant 4 heures à 80 °C, lavées à l'eau déionisée, séchées pendant 24 heures à 80 °C puis exposées à une atmosphère humide à température ambiante afin d'éliminer les impuretés de surface et d'enrichir la surface en groupement hydroxyles.

En parallèle, les nanoparticules monodispersées de TiO<sub>2</sub> (Titane-Oxo-Alcoxy) sont préparées dans un réacteur sol-gel à micro-mélange turbulent sous atmosphère contrôlée. Le dépôt des nanoparticules obtenues se fait en immergeant pendant 10 minutes les billes de silice dans la solution colloïdale de TiO<sub>2</sub> tout juste préparée. Durant cette étape, les nanoparticules se condensent en interagissant avec les groupements hydroxyles présents en surface de SiO<sub>2</sub> et la surface recouverte par les nanoparticules devient inactive, ce qui évite la formation de structures multicouches. Les billes sont ensuite retirées du mélange réactionnel colloïdal, lavées dans une solution sèche de 2-propanol et séchées à 80 °C pendant une nuit.

Le dépôt des nanoclusters d'argent sur la monocouche de TiO<sub>2</sub> est réalisé par réduction photocatalytique des ions Ag<sup>+</sup> présents dans une solution de nitrate d'argent (AgNO<sub>3</sub> – 99,8 % – Prolabo). Les billes de silice recouvertes de la monocouche de dioxyde de titane sont immergées dans la solution et irradiées sous UV-A (364 ± 10 nm – densité de puissance lumineuse sur l'échantillon ~ 6,9 mW.cm<sup>-2</sup>) pendant 5 minutes. Après le cycle d'irradiation, les billes sont filtrées, lavées à l'eau distillée et séchées à 80 °C pendant une nuit.

### 2.2.1.3 Mélange réactionnel

L'effluent gazeux est injecté par le bas du réacteur plasma-catalyse par l'intermédiaire de régulateurs de débit massique (Bronkhorst EI-Flow<sup>®</sup> Select) en acier inoxydable 316L. Le débit total d'effluent injecté dans le réacteur est fixé à 100 mL.min<sup>-1</sup> et est composé du polluant (CH<sub>3</sub>CHO – 1 000 ppmC) dilué dans un mélange d'air synthétique (N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (20 %)).

Le mélange gazeux traverse la zone de décharge dans laquelle se trouve le catalyseur et est envoyé, à la sortie du réacteur, vers des appareils d'analyse de la phase gaz (GC, GCMS, analyseur CO/CO<sub>2</sub>, analyseur O<sub>3</sub>). Ces appareils permettent de suivre l'acétaldéhyde résiduel et les différents sous-produits qui résultent de sa décomposition. Ils seront décrits plus précisément dans la section 2.2.3. Les données obtenues par l'analyse physico-chimique de la phase gaz sont ensuite couplées à celles obtenues par le diagnostic électrique afin de déterminer une efficacité globale du procédé lors de la dégradation de l'acétaldéhyde (paragraphe 2.2.4.2).

## 2.2.2 Protocole expérimental pour la dégradation de CH<sub>3</sub>CHO par le procédé diphasique

Plusieurs étapes de préparation sont nécessaires avant de pouvoir dégrader l'acétaldéhyde par le procédé plasma-catalyse.

Dans un premier temps, chaque élément constitutif du réacteur est nettoyé afin de s'assurer qu'aucun résidu issu de mesures précédentes ne vienne fausser les mesures à réaliser. Ces éléments sont ensuite rincés à l'acétone et séchés à l'étuve à 80 °C. Une fois propre et sec, le réacteur est assemblé et les billes de catalyseur sont introduites dans la zone de décharge. Pour chaque expérience, environ 4 g de billes de 1 mm ont été utilisés. Une fois mis en place, le catalyseur est balayé une heure sous un flux de N<sub>2</sub> (100 mL.min<sup>-1</sup>) afin de désorber le maximum d'impuretés adsorbées de façon réversible sur la surface.

Dans un second temps, le mélange de concentration connue d'acétaldéhyde dilué dans N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (20 %) est injecté dans le réacteur. Les expériences ont été réalisées dans des conditions réelles d'utilisation du procédé, c'est-à-dire sans saturation préalable de la surface. La décharge est donc générée, sous flux continu d'acétaldéhyde, à une fréquence initiale de 5 Hz, dès que le polluant est introduit dans le réacteur. Un temps de stabilisation de 30 minutes minimum est nécessaire pour que le système ait atteint l'état stationnaire (ES). Une fois l'ES atteint, la phase gaz est injectée dans les différents appareils de mesure utilisés (paragraphe 2.2.3) avant d'augmenter la fréquence à 10, 25, 50, 100 puis 110 Hz.

### 2.2.3 Analyse physico-chimique de la phase gaz

Différents appareils de mesure ont été utilisés pour caractériser la phase gazeuse en sortie du réacteur DBD (Figure 2-4). L'idée, grâce à ces analyses, est de mesurer le taux de conversion de l'acétaldéhyde et, d'identifier et quantifier les sous-produits majoritaires formés suite à la décomposition de ce polluant par le procédé diphasique plasma-catalyse.

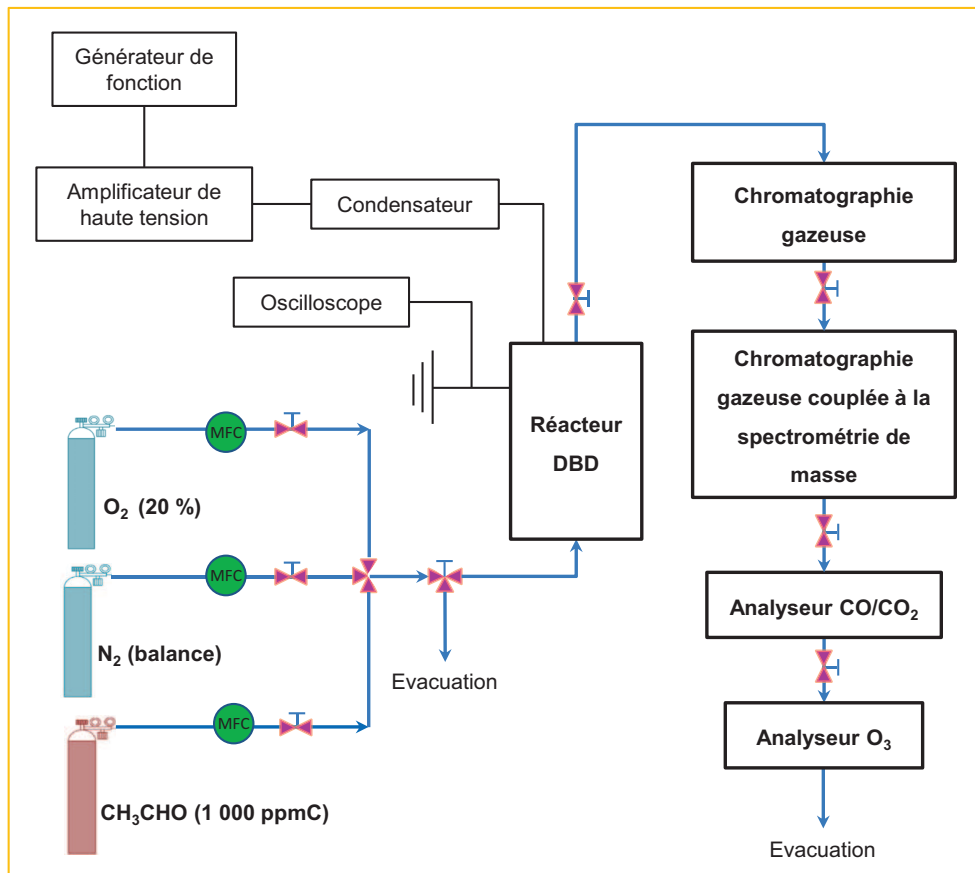


Figure 2-4 : Schéma général du dispositif d'analyse de la phase gaz utilisé lors de la dégradation de l'acétaldéhyde par plasma-catalyse

#### 2.2.3.1 Chromatographie en phase gazeuse (GC)

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode de séparation dont le principe général est fondé sur la migration différentielle des constituants du mélange à analyser à travers un substrat choisi. Ce procédé opère sur des produits totalement volatilisés, ce qui implique de maintenir une température minimale convenable selon la nature du mélange à analyser, tout en évitant la volatilisation du substrat. La séparation des composés dans la colonne du chromatographe se fait en fonction de l'affinité entre les molécules du mélange (phase mobile) et les molécules constituant le revêtement interne de la colonne (phase stationnaire).

Dans le cadre de cette étude, cette technique est (principalement) utilisée pour quantifier l'acétaldéhyde. Le chromatographe utilisé est un appareil de marque Shimadzu (GC 2010) équipé d'une vanne d'injection automatique (boucle d'injection 500  $\mu$ L), d'un injecteur diviseur split/splitless ( $T = 150$  °C) et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID –  $T = 250$  °C). Une colonne capillaire DB-WAX<sup>®</sup> en polyéthylène glycol de 30 mètres de long et 0,53 mm de diamètre interne, pouvant être chauffée de 20 °C jusqu'à 250 °C, est utilisée pour la séparation des composés.

### 2.2.3.2 Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GCMS)

Le couplage d'un GC avec un spectromètre de masse (MS) se substituant au détecteur FID permet de séparer, d'identifier (et de quantifier) des produits constituant un mélange, même de nature inconnue. L'échantillon à analyser, injecté dans le GCMS, passe tout d'abord dans la partie GC de l'appareil où les différentes molécules qui le constituent sont séparées et arrivent successivement au spectromètre de masse, au sein duquel elles sont fragmentées par ionisation électronique.

Le GCMS utilisé est un modèle Shimadzu GCMS-QP2010 Plus, couplant un chromatographe GC 2010, équipé d'une colonne Supelcowax<sup>®</sup> 10 en polyéthylène glycol, à un spectromètre de masse QP2010S-MS.

Les principaux sous-produits identifiés et quantifiés par GCMS lors de cette étude sont présentés dans la Figure 2-5 et répertoriés dans le Tableau 2-2.

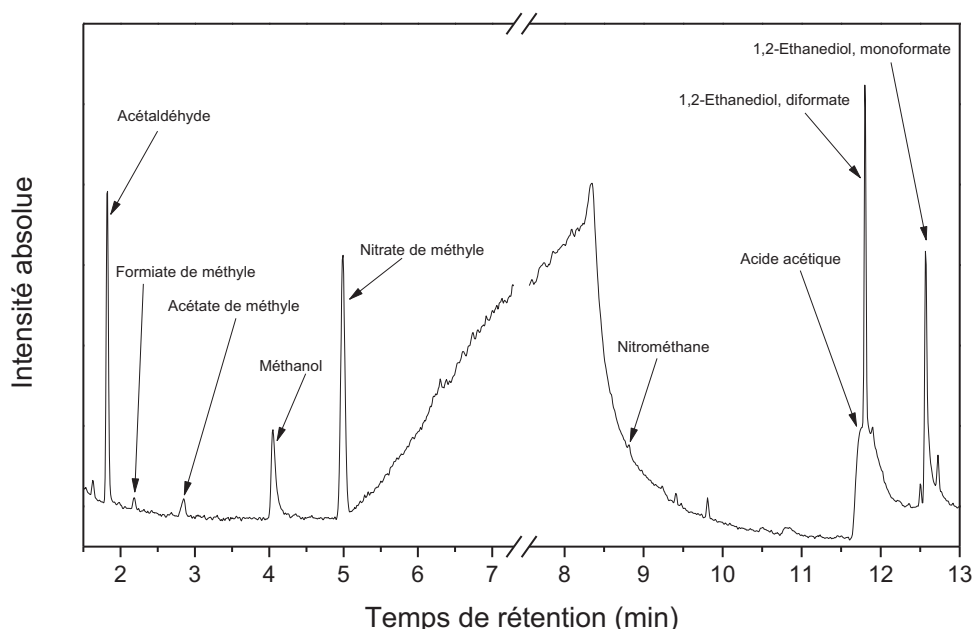
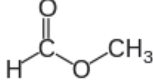
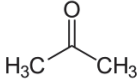
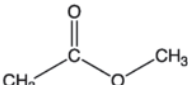
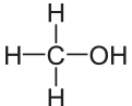

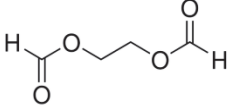
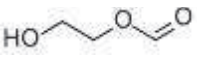
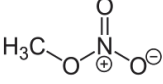
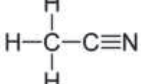
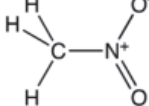


Figure 2-5 : Exemple de spectre GCMS obtenu au cours de la décomposition de l'acétaldéhyde par un plasma d'air synthétique à température ambiante et pression atmosphérique

Tableau 2-2 : Sous-produits détectés et identifiés en GCMS

Composé	Temps de rétention (min)	Formule semi-développée	Quantification
Composés non-nitrés			
Formiate de méthyle	2,1		Oui
Acétone	2,6 – 2,7		
Acétate de méthyle	2,8		Oui
Méthanol	4,0		Oui
Acide acétique	12,1		Oui
1,2-éthanediol, diformiate	12,2		Oui
1,2-éthanediol, monoformiate	13,1		Oui
Composés nitrés			
Nitrate de méthyle	5,2		Non
Acétonitrile	6,7		Oui
Nitrométhane	9,0		Oui

### 2.2.3.3 Analyseur de CO/CO<sub>2</sub> et analyseur d'O<sub>3</sub>

La quantification des produits de minéralisation de l'acétaldéhyde, tels que CO et CO<sub>2</sub>, est réalisée à l'aide d'un spectromètre infrarouge industriel (MIR 9000 – Environnement S.A.) dont le principe est basé sur l'absorption IR à corrélation par filtres gazeux de CO et CO<sub>2</sub>. L'utilisation de la corrélation par filtre gazeux permet de s'affranchir des interférences, c'est-à-dire du signal des gaz pouvant absorber dans la même région de nombre d'onde, existant dans toute mesure infrarouge classique. La plage de



mesure du spectromètre est comprise entre 0 et 1 000 ppm pour CO et CO<sub>2</sub> avec une précision de 2 % sur la pleine échelle.

L'analyseur d'ozone utilisé au cours de ce travail de thèse est un appareil de la société IN USA (modèle IN200-L2-LC). Cet appareil fonctionne sur le principe de l'absorption UV. Sa plage de mesure est comprise entre 0 et 9 999 ppm avec une précision de 1 % sur la pleine échelle.

## 2.2.4 Mesure de l'énergie injectée au réacteur et efficacité du procédé

### 2.2.4.1 Diagnostic électrique de la DBD

La mesure de l'énergie injectée, dans le cas d'une DBD, se fait généralement en utilisant les cycles de Lissajous [14] et implique de pouvoir mesurer la tension appliquée aux bornes du réacteur DBD.

Pour cela, on utilise une sonde haute tension (Lecroy P6015) d'impédance interne  $R_e = 10^8 \Omega$  ( $\pm 3 \%$ ), de capacité interne  $C_e = 3,0 \cdot 10^{-12} \text{ F}$  et de bande passante égale à 100 MHz. Cette sonde permet de mesurer des pics de tension de l'ordre de 40 kV et des tensions continues de 20 kV. Elle est reliée à un condensateur de mesure ( $C_{\text{mesure}}$ ) de 8 nF et à un oscilloscope (Waverunner 64Xi de bande passante 600 MHz et dont le taux d'échantillonnage vaut  $10 \text{ GS} \cdot \text{s}^{-1}$ ) qui permet de visualiser en temps réel le signal de la tension appliquée au réacteur, c'est-à-dire l'ensemble des charges traversant le gaz et collectées par le condensateur de mesure.

Une DBD peut être modélisée par une succession de capacités montées en série (Figure 2-6) : la capacité du gaz,  $C_{\text{gaz}}$ , la capacité du diélectrique,  $C_{\text{diélectrique}}$  et, une capacité de mesure,  $C_{\text{mesure}}$ . Lorsque la tension d'alimentation appliquée au réacteur est suffisamment importante pour générer la décharge ( $U_{\text{alim}} \geq U_{\text{claquage}}$ ), un canal résistif,  $R_{\text{gaz}}$ , apparaît en parallèle de  $C_{\text{gaz}}$ . Les charges fournies par le générateur de haute tension sont alors transmises à  $C_{\text{gaz}}$  et  $C_{\text{diélectrique}}$  via  $R_{\text{gaz}}$  et mesurées par  $C_{\text{mesure}}$ , ce qui permet de remonter à la tension effective appliquée sur le réacteur,  $U_{\text{DBD}}$ .

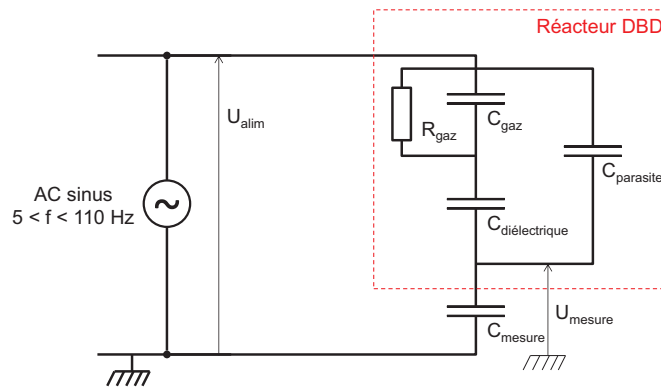


Figure 2-6 : Schéma électrique équivalent du réacteur DBD

Dans la pratique, la tension appliquée aux bornes de l'ensemble du circuit ( $U_{\text{alim}}$ ) et la tension aux bornes de  $C_{\text{mesure}}$ , notée  $U_{\text{mesure}}$ , peuvent être mesurées. Pour obtenir la puissance injectée pendant une période de l'alimentation sinusoïdale, il faut tracer la courbe paramétrique donnant la charge transférée dans le réacteur ( $Q_{\text{mesure}} = C_{\text{mesure}} U_{\text{mesure}}$ ) en fonction de la tension appliquée sur le réacteur ( $U_{\text{DBD}} = U_{\text{alim}} - U_{\text{mesure}}$ ).

Un exemple d'une courbe de Lissajous obtenue expérimentalement lors de la dégradation de l'acétaldéhyde (1 000 ppmC), à température ambiante, par un plasma d'air synthétique généré à pression atmosphérique est présenté dans la Figure 2-7.

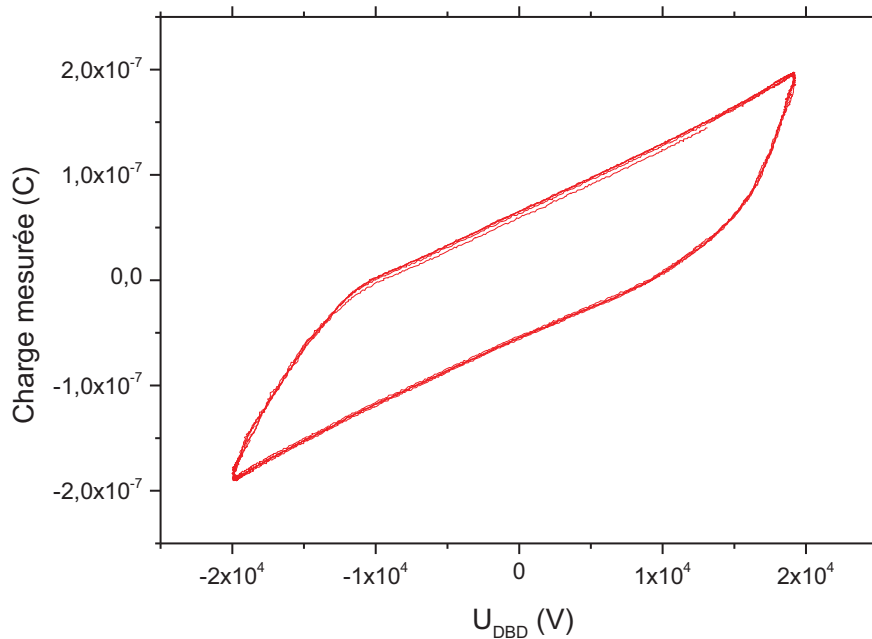


Figure 2-7 : Exemple d'une courbe de Lissajous obtenue lors de la dégradation de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (1 000 ppmC) dans  $\text{N}_2/\text{O}_2$  (20 %) par le procédé plasma seul ( $\text{HV} = 20 \text{ kV}$ ,  $f = 25 \text{ Hz}$ ,  $D_T = 100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $C_{\text{mesure}} = 8 \text{ nF}$ )

#### 2.2.4.2 Evaluation de l'efficacité du procédé

A partir de cette courbe (Figure 2-7), il est possible d'estimer la puissance injectée dans la décharge grâce à la relation :

$$P = E * f = \frac{1}{n} * C_{\text{mesure}} * A_{\text{Lissajous}} * f \quad \text{Equation 2-1}$$

où  $P$  est la puissance injectée dans la décharge (en W),  $E$  est l'énergie par période (en J),  $f$  est la fréquence (en Hz),  $n$  est le nombre de périodes,  $C_{\text{mesure}}$  est la capacité du condensateur de mesure (en F) et  $A_{\text{Lissajous}}$  est l'aire de la courbe de Lissajous (en  $\text{V}^2$ ).

L'énergie spécifique injectée (SIE – Specific Input Energy –  $J.L^{-1}$ ) dans la décharge est un paramètre clé des plasmas générés à pression atmosphérique. Elle est définie comme étant le rapport entre la puissance injectée dans la décharge (en W) et le débit (en  $L.s^{-1}$ ).

$$SIE = \frac{P (W)}{D (L.s^{-1})} \quad \text{Equation 2-2}$$

La prise en compte de l'acétaldéhyde résiduel et de la sélectivité en sous-produits, particulièrement CO et CO<sub>2</sub>, ainsi que de la SIE permet de quantifier l'efficacité du procédé plasma-catalyse pour la dégradation de ce polluant modèle. La sélectivité en CO<sub>x</sub> ( $S_{CO_x}$ ) est définie, dans ce travail, comme étant le pourcentage d'acétaldéhyde consommé et transformé en CO et CO<sub>2</sub>, respectivement :

$$\text{Taux résiduel (\%)} = \frac{[CH_3CHO]_{initial}}{[CH_3CHO]_{final}} * 100 \quad \text{Equation 2-3}$$

$$S_{CO_x} (\%) = \frac{\text{Nombre d'atome de carbone} * [CO_x]}{2([CH_3CHO]_{initial} - [CH_3CHO]_{final})} * 100 \quad \text{Equation 2-4}$$

En outre, le calcul du rendement énergétique, prenant en compte les différentes conditions expérimentales utilisées, permet également d'estimer la masse de polluant dégradée par kWh, et ce, quelle que soit la nature du polluant considéré.

$$\text{Rendement énergétique} = \frac{[CH_3CHO]_{initial} \cdot \eta \cdot M \cdot 0,15}{SIE} \quad \text{Equation 2-5}$$

avec  $[CH_3CHO]_{initial}$ , la concentration d'acétaldéhyde présente dans l'effluent à traiter (en ppm<sub>v</sub>),  $\eta$ , le taux de conversion maximum obtenu et  $M$ , la masse molaire d'acétaldéhyde (en  $g.mol^{-1}$ ). Ces calculs sont basés sur le fait qu'une mole de gaz occupe un volume de 24,04 L à température ambiante et pression atmosphérique.

## 2.3 Dispositifs expérimentaux pour l'étude des mécanismes de surface

### 2.3.1 Caractérisation des catalyseurs nanostructurés Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

#### 2.3.1.1 Mesures BET

Les mesures BET (Brunauer, Emmett et Teller) permettent de remonter à la valeur de la surface spécifique d'un matériau, c'est-à-dire à la surface totale accessible aux atomes et aux molécules par unité de masse de l'échantillon. Le principe physique repose sur l'adsorption de gaz à basse température.

L'analyseur BET utilisé au cours de ce travail de thèse est un appareil d'adsorption et de désorption de la marque Beckman Coulter (SA<sup>TM</sup> 3100) permettant le dégazage de l'échantillon à

analyser sous un flux d'azote (Air Liquide Alphagaz™ 1) et l'adsorption d'hélium (Air Liquide Alphagaz™ 2) lors du refroidissement de l'échantillon dans un dewar contenant de l'azote liquide.

Le Tableau 2-3 regroupe les résultats obtenus lors des mesures de surface spécifique du support SiO<sub>2</sub> seul, de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> et du catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> pour des matériaux frais et après exposition plasma.

**Tableau 2-3 : Surface spécifique des différents matériaux utilisés**

Type de matériau	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
SiO <sub>2</sub> -1 mm	1
TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> -1 mm	< 1
Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> -1 mm	< 1
Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> -1 mm après exposition plasma (SIE = 368 J.L <sup>-1</sup> pendant 30 min)	< 1
SiO <sub>2</sub> -150 µm	340
TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> -150 µm	353
Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> -150 µm	347
Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> -150 µm après exposition plasma (SIE = 128 J.L <sup>-1</sup> pendant 30 min)	335

### 2.3.1.2 Spectrométrie par torche à plasma (ICP)

Le principe de la spectrométrie par torche à plasma repose sur l'ionisation d'un échantillon en l'injectant, généralement, dans un plasma de gaz rare. La torche doit être réalisée dans un matériau résistant à la température du bord du plasma (2 000 K). Une telle température permet la désolvation de l'échantillon puis, la volatilisation et l'atomisation des éléments le composant. Lors de la désexcitation des ions, il y a émission d'énergie aux longueurs d'ondes spécifiques de chaque élément. Les ions ainsi formés peuvent être détectés par spectroscopie d'émission optique à l'aide d'un réseau polychromateur.

L'analyse ICP a été utilisée, au cours de notre étude, afin de quantifier l'argent déposé sur la surface TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. La procédure mise en œuvre lors de cette mesure est la suivante : tout d'abord, l'échantillon Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (m ~ 20 mg pour les billes de 150 µm et m ~ 1 g pour les billes de 1 mm) est dissout dans 10 mL d'une solution d'acide nitrique HNO<sub>3</sub> à 10 mol.L<sup>-1</sup>, à 50 °C pendant une nuit. La solution obtenue dans le cas des billes de 150 µm est diluée 20 fois dans l'eau distillée. Ensuite, une solution étalon contenant une concentration connue d'argent est injectée, en tant que référence, dans l'appareil de mesure (analyseur ICP-OES modèle iCAP™ 7 400 – Thermo Scientific™ – sensibilité de l'ordre du ppb), au centre d'un plasma d'argon (Air Liquide Alphagaz™ 1). Finalement, les solutions préparées contenant l'échantillon dissout sont injectées à leur tour.

Le Tableau 2-4 regroupe les résultats obtenus pour les différents échantillons d'Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> étudiés.

**Tableau 2-4 : Quantité d'argent contenue dans les différents échantillons Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> analysés**

Echantillon	Masse d'argent (mg.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )	Quantité d'argent (mol.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )
Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> -150 µm	9,7.10 <sup>-1</sup>	8,9.10 <sup>-3</sup>
Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> -1 mm	9,3.10 <sup>-4</sup>	8,6.10 <sup>-6</sup>
Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> -1 mm après exposition plasma (SIE = 368 J.L <sup>-1</sup> – 30 min)	1,1.10 <sup>-3</sup>	1,0.10 <sup>-5</sup>

### 2.3.1.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Dans ce travail, les images MEB ont été réalisées dans le but d'observer le relief du matériau, la dispersion des nanoclusters d'argent sur la monocouche de TiO<sub>2</sub> et d'accéder à une distribution en taille de ces nanoclusters.

Avant chaque acquisition, l'échantillon à analyser a été recouvert d'une couche de carbone d'environ 10 nm d'épaisseur afin de le rendre conducteur. L'acquisition des images des différents échantillons Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> a ensuite été effectuée sous vide poussé et à faible tension d'accélération en utilisant un MEB-FEG (Zeiss Supra 40 VP).

### 2.3.1.4 Réduction en Température Programmée (TPR-H<sub>2</sub>)

La Réduction en Température Programmée par l'hydrogène (TPR-H<sub>2</sub>) permet d'étudier la réduction de phases oxydes massiques ou supportées, grâce à un suivi, soit de l'hydrogène consommé, soit de l'eau produite, en fonction de la température et des conditions d'étude choisies.

Dans le cadre de cette étude, la TPR a été utilisée afin de déterminer la nature des sites actifs, et notamment des nanoclusters d'argent (Ag<sup>0</sup>, AgO et/ou Ag<sub>2</sub>O, etc.), en surface des catalyseurs Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> synthétisés. L'ensemble de ces mesures a été effectué, en collaboration avec l'équipe de P. Da Costa, à l'Institut Jean le Rond d'Alembert situé sur le site de Saint-Cyr l'Ecole. L'instrument utilisé est un analyseur de chimisorption dynamique BELCat-M de la société BEL Japan, Inc. (faisant partie de MicrotracBEL Corp. depuis octobre 2015).

La procédure expérimentale utilisée pour ce type d'analyse est la suivante : dans un premier temps, un prétraitement thermique de l'échantillon ( $50 \leq m_{\text{échantillon}} \leq 70$  mg) sous flux d'argon ( $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) est réalisé à 400 °C ( $10 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ ) pendant 2 heures afin de désorber la majeure partie des impuretés adsorbées de façon réversible sur la surface. En parallèle, un mélange Ar/H<sub>2</sub> (5 %) est injecté directement au détecteur TCD en tant que référence.

Une fois le prétraitement thermique effectué, l'échantillon est refroidi sous flux d'argon jusqu'à atteindre une température de 60 °C. L'injection du mélange Ar/H<sub>2</sub> dans la cellule de mesure contenant

l'échantillon et la montée en température jusqu'à 950°C (7,5 °C.min<sup>-1</sup>) sont ensuite déclenchées simultanément. Durant la montée en température, l'hydrogène est consommé par les espèces oxydées présentes à la surface du matériau et cette consommation est détectée au TCD. Afin de s'affranchir du signal due à l'eau désorbée et/ou formée lors de l'expérience, un piège à eau est systématiquement installé à l'entrée du détecteur TCD.

### 2.3.1.5 Réduction en Température Programmée après exposition plasma

Afin d'étudier l'état de surface d'un échantillon Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> après exposition à un plasma non-thermique d'air synthétique, un dispositif permettant de générer une DBD à l'intérieur de la cellule TPR a été adapté sur l'analyseur BELCat-M (Figure 2-8).

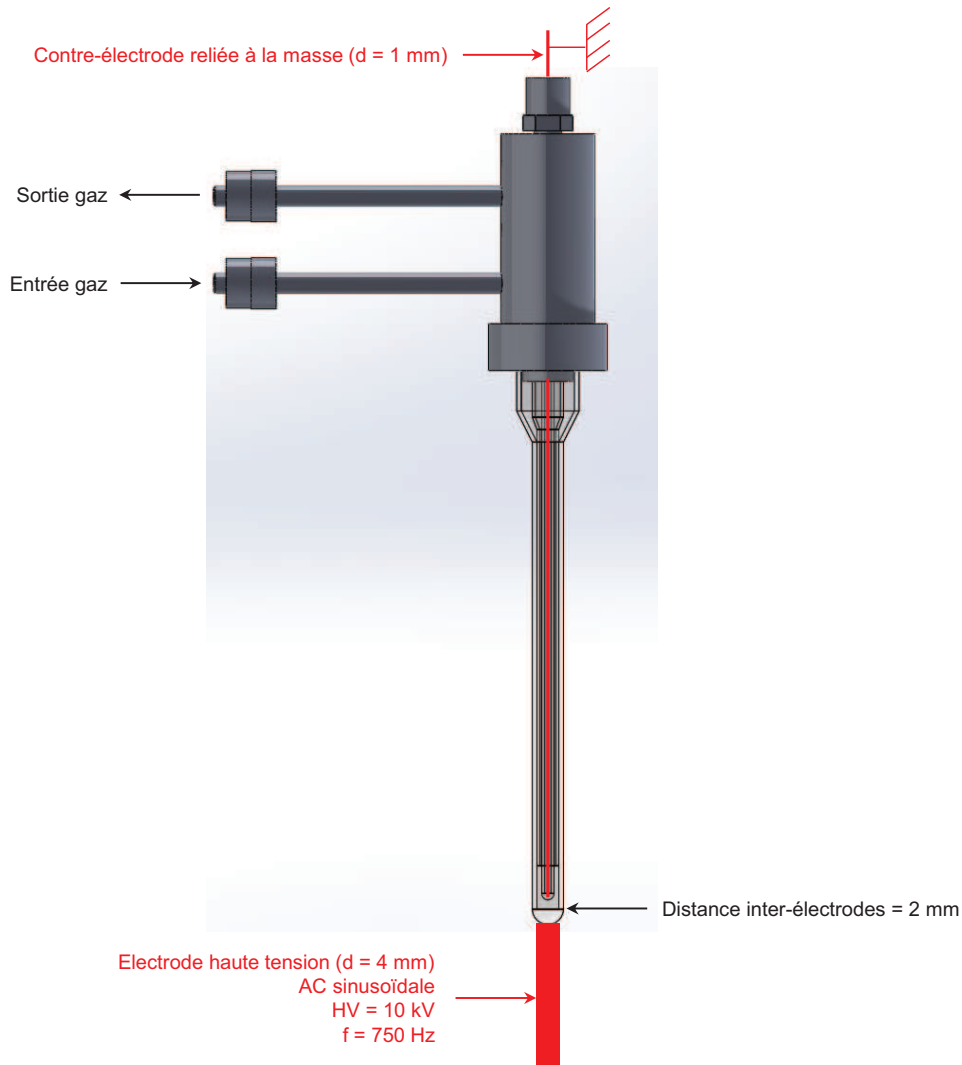


Figure 2-8 : Schéma illustrant l'adaptation d'une décharge à barrière diélectrique au sein de la cellule TPR

Pour ce type d'expérience, la procédure expérimentale utilisée est la suivante : dans un premier temps, l'échantillon ( $50 \leq m_{\text{échantillon}} \leq 70$  mg) est introduit dans la cellule TPR et est soumis à un plasma d'air synthétique, généré à pression atmosphérique, pendant 2 heures. Le débit d'air utilisé est fixé à  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  et l'énergie injectée dans la décharge est estimée au maximum à  $120 \text{ J}\cdot\text{L}^{-1}$ . Une fois le prétraitement plasma effectué, la réduction en température est réalisée dans les mêmes conditions que précédemment, c'est-à-dire sous un flux d'Ar/H<sub>2</sub> (5 %) ( $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) entre 60 et 950 °C ( $7,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Afin de s'affranchir du signal parasite pouvant être dû à l'eau désorbée et/ou formée lors de l'expérience, un piège à eau a également été installé à l'entrée du détecteur TCD.

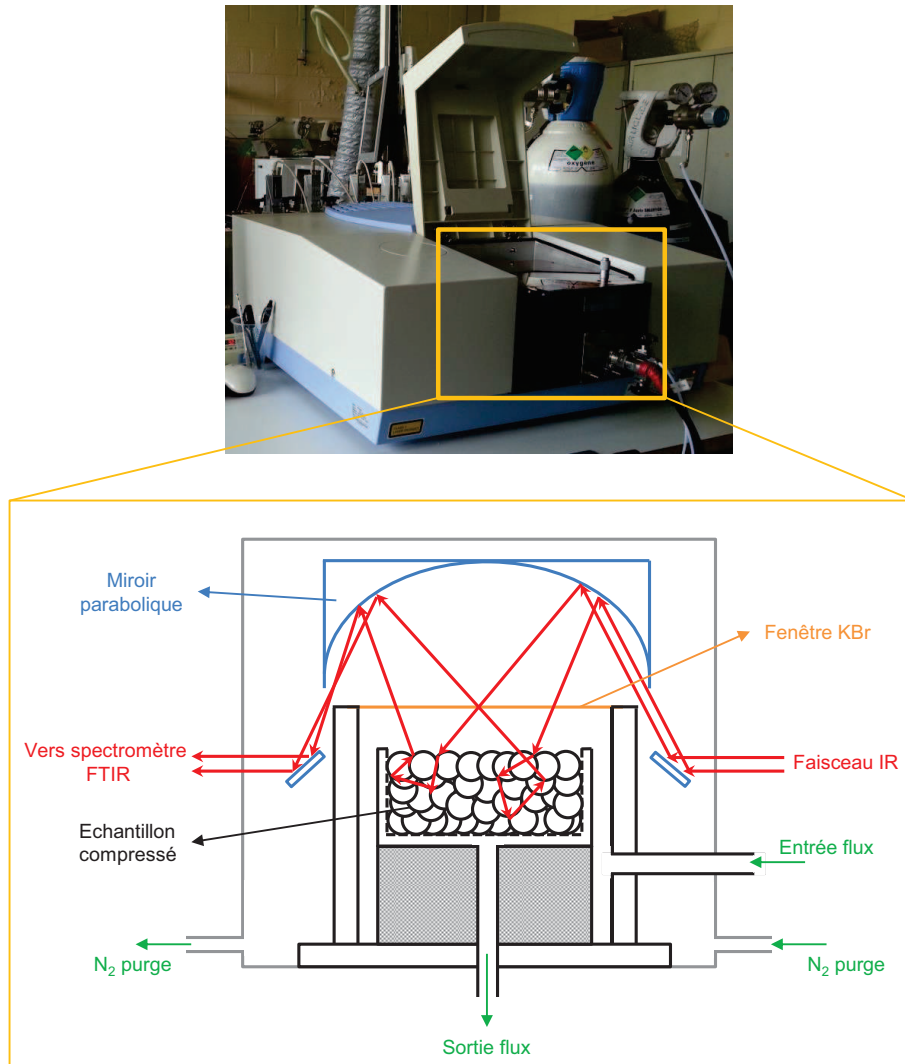
## 2.3.2 Analyse de l'interaction polluant/surface par spectroscopie infrarouge à réflexion diffuse

### 2.3.2.1 Présentation générale du DRIFTS

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon (solide, liquide ou gaz) à analyser et la transmission de la partie non absorbée du signal jusqu'au détecteur. Elle permet d'identifier la nature des molécules présentes dans l'échantillon via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques.

Les matériaux pulvérulents et non-transparents dans l'infrarouge, tels que le catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> utilisé pour cette étude, ne peuvent pas être étudiés par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier classique. C'est la raison pour laquelle une cellule DRIFTS, permettant la diffusion du rayonnement infrarouge dans le matériau, a été installée sur un spectromètre FTIR et utilisée pour étudier la cinétique de décomposition de l'acétaldéhyde sur la surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

Le spectromètre utilisé (Figure 2-9) est le modèle IRPrestige-21 de Shimadzu dont la source infrarouge est une source en céramique haute luminescence à longue durée de vie. La séparatrice est constituée d'un film en germanium (Ge) déposé, par évaporation, sur un substrat de bromure de potassium (KBr). La plage de mesure des nombres d'onde s'étend de 4000 à  $350 \text{ cm}^{-1}$  et la résolution de l'appareil peut varier de 0,5 à  $16 \text{ cm}^{-1}$ . Le détecteur utilisé est un détecteur standard DLATGS à haute sensibilité équipé d'un régulateur thermique. Le compartiment dans lequel se place l'échantillon est équipé d'une cellule DRIFTS (DiffusIR™ – Pike technologies) dans laquelle s'insère une chambre de chauffe (DiffusIR™ environmental chamber – Pike technologies) dont la gamme de température s'étend de la température ambiante à 500°C. La chambre de chauffe peut contenir une coupelle poreuse en céramique (diamètre = 6 mm, profondeur = 1,6 mm) dans laquelle se place l'échantillon à analyser. Un schéma d'une vue en coupe de la cellule DRIFTS utilisée est représenté sur la Figure 2-9.



**Figure 2-9 : Photographie du spectromètre infrarouge utilisé pour l'étude des phénomènes de surface et schéma d'une vue en coupe de la cellule DRIFTS**

Afin d'éliminer au maximum les interférences dues aux gaz présents dans la cellule DRIFTS (enceinte représentée en gris), celle-ci est balayée en continu par un flux d'azote. L'échantillon, placé et compressé dans la coupelle poreuse, est situé au centre de la chambre de chauffe et est traversé par l'effluent gazeux d'intérêt. Le faisceau infrarouge est dirigé vers la surface de l'échantillon grâce à un miroir parabolique. Il est diffusé dans les différentes couches qui composent l'échantillon et partiellement absorbé. La partie non-absorbée ressort de l'échantillon et est dirigée vers le détecteur DLATGS du FTIR à l'aide du même miroir.

### 2.3.2.2 Procédure expérimentale

L'adsorption de différents COV ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ) a été réalisée sur les échantillons de support et/ou catalyseur ayant subi, ou non, un prétraitement thermique sous azote. En outre, ces échantillons n'ont subi aucun traitement d'activation préalable (oxydation ou réduction à haute



température). Les concentrations en COV, présents dans l'effluent gazeux à adsorber, ont été choisies de telle sorte qu'elles correspondent aux concentrations maximales détectées en sortie de réacteur plasma-catalyse. Le flux d'ozone utilisé dans ce type d'expérience est produit par un générateur d'ozone (Anseros® COM-AD-01) à partir d'un flux d'oxygène pur.

La procédure expérimentale dans le cas d'un échantillon  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  et/ou  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  prétraité thermiquement est la suivante : dans un premier temps, la surface (environ 12 mg de poudre compressée) est placée dans la cellule DRIFTS et traitée à 400 °C ( $100 \text{ °C.min}^{-1}$ ) sous un flux d'azote ( $100 \text{ mL.min}^{-1}$ ) pendant 2 heures. Dans un second temps, l'échantillon est refroidi à température ambiante sous un flux de  $\text{N}_2$ , jusqu'à ce qu'il ait atteint une température proche de l'ambiante. Une fois l'échantillon refroidi, il est balayé sous un flux de  $\text{N}_2/\text{O}_2$  (20 %), et ce, afin d'enregistrer le spectre référence de la surface après traitement thermique. Une fois la surface préparée, le mélange gazeux d'air synthétique contenant le (ou les) composé(s) organique(s) volatil(s) d'intérêt – préalablement stabilisé pendant le prétraitement thermique – est adsorbé sur la surface.

Dans le cas d'une expérience d'adsorption avec un catalyseur non prétraité thermiquement, l'échantillon est balayé sous un flux d'azote ( $100 \text{ mL.min}^{-1}$ ) pendant une heure à température ambiante avant d'être soumis à un flux de  $\text{N}_2/\text{O}_2$  (20 %). S'en suit la procédure d'adsorption.

L'effluent gazeux en sortie de cellule DRIFTS est analysé par les mêmes appareils de mesure que ceux décrits dans le paragraphe 2.2.3. Un schéma général du dispositif expérimental utilisé est présenté dans la Figure 2-10.

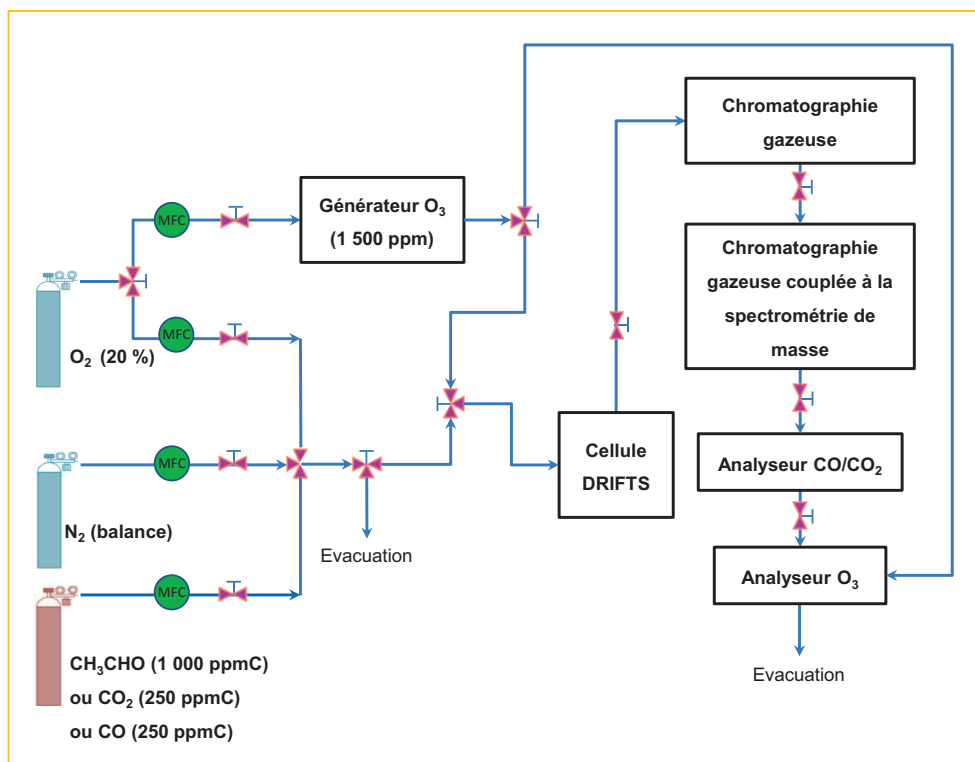


Figure 2-10 : Schéma général du dispositif d'analyse de l'interaction effluent gazeux/surface

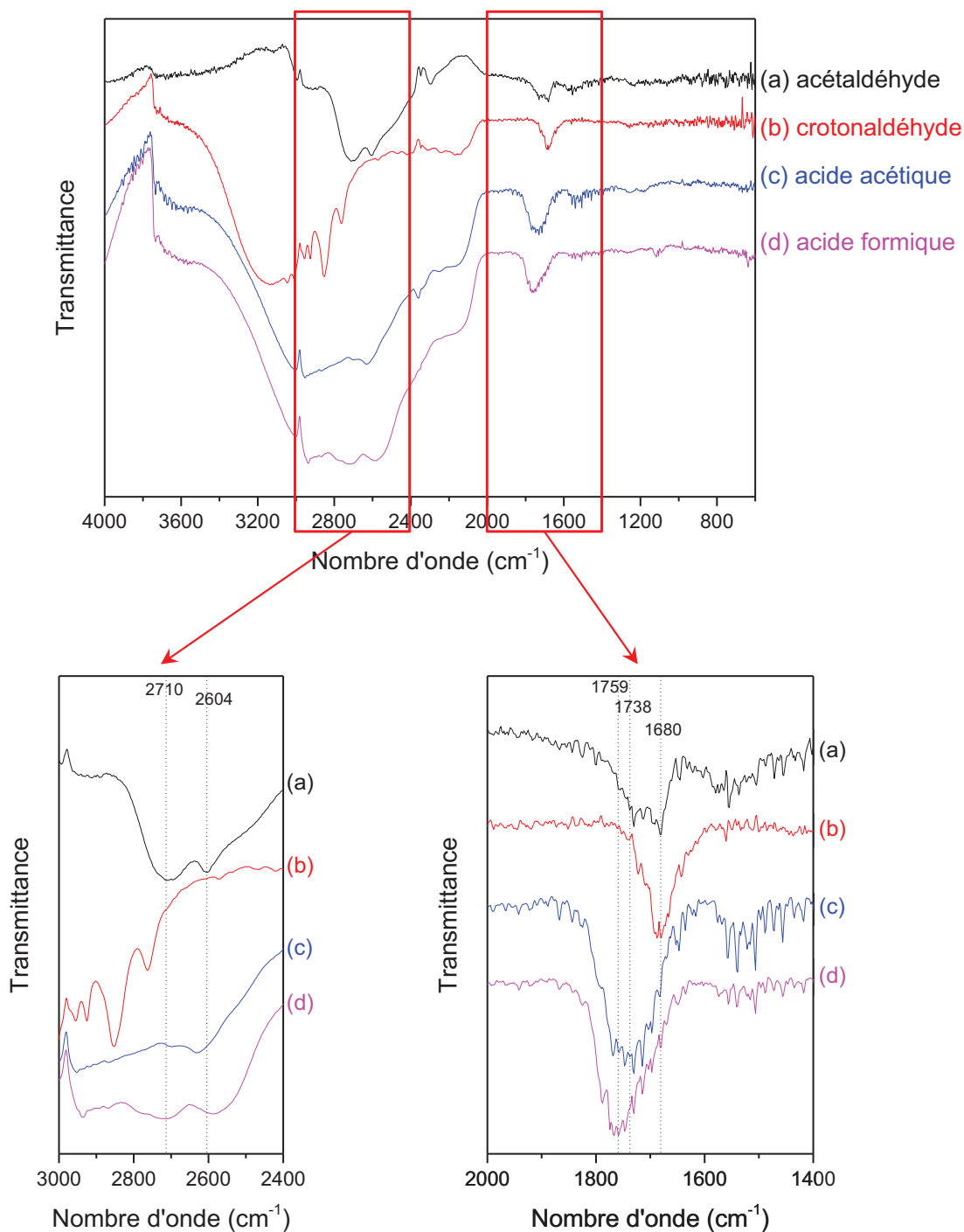
### 2.3.2.3 Analyse et interprétation d'un spectre DRIFTS

L'identification des espèces présentes en surface durant les différentes expériences d'adsorption réalisées s'appuie essentiellement sur les données de la littérature. Néanmoins, en phase adsorbée, les nombres d'onde correspondant aux modes de vibration des groupements fonctionnels d'un composé donné peuvent être déplacés à des nombres d'onde supérieurs ou inférieurs selon la nature de la surface sur laquelle a lieu l'adsorption.

Afin de confirmer l'attribution de certaines bandes d'absorption infrarouge, faite à partir des données de la littérature, nous avons adsorbé plusieurs produits purs (crotonaldéhyde, acide acétique, acide formique) possiblement formés lors de l'oxydation de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . Pour ces expériences, le mélange réactionnel a été réalisé en faisant buller un flux d'azote ( $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) dans les produits purs liquides, à température ambiante.

En tant qu'exemple pour l'analyse et l'interprétation des spectres DRIFTS obtenus, la Figure 2-11 présente les résultats obtenus après 3 heures d'oxydation de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  par l'ozone, ainsi que les spectres d'adsorption des différents produits purs sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ .

Cette figure présente les spectres DRIFTS, entre  $4\,000$  et  $600 \text{ cm}^{-1}$ , obtenus après 3 heures d'ozonation de la surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  saturée en  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (spectre a), après 1 minute d'adsorption du crotonaldéhyde (spectre b) et de l'acide acétique (spectre c) et après 10 minutes d'adsorption de l'acide formique (spectre d) sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  à température ambiante et pression atmosphérique. Un zoom sur les zones  $3\,000\text{-}2\,400 \text{ cm}^{-1}$  et  $2\,000\text{-}1\,400 \text{ cm}^{-1}$  est également présenté.



**Figure 2-11 : Spectres DRIFTS obtenus après 3 heures d'ozonation de la surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> saturée en acétaldéhyde (a), 1 minute d'adsorption du crotonaldéhyde (2 400 ppmC) (b), 1 minute d'adsorption de l'acide acétique (1 500 ppmC) (c) et 10 minutes d'adsorption de l'acide formique (1 120 ppmC) (d) sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> à température ambiante et pression atmosphérique**

L'ensemble des bandes observées ainsi que leurs attributions ont été compilées dans le Tableau 2-5.

**Tableau 2-5 : Tableau récapitulatif des bandes d'absorption détectées et identifiées au cours de l'ozonation de CH<sub>3</sub>CHO adsorbé sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> et de l'adsorption du crotonaldéhyde, de l'acide formique et de l'acide acétique à température ambiante**

Bande n°	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Attribution	Spectre a	Spectre b	Spectre c	Spectre d	Ref.
1	2 710	Formaldéhyde	✓			✓	[15, 16]
2	2 604	Acide formique	✓			✓	[17]
3	1 759	Acide formique	✓			✓	
4	1 738	Acide acétique	✓		✓		
5	1 680	Crotonaldéhyde	✓	✓			

Aux faibles nombres d'onde, l'identification des bandes d'absorption détectées dans la zone 1 800-1 600 cm<sup>-1</sup> (spectre a) avec les bandes d'absorption caractéristiques des modes de vibration des groupements carbonyles (C=O) de chacun des produits purs nous permet de confirmer l'attribution de la bande centrée à 1 680 cm<sup>-1</sup> comme pouvant être caractéristique des modes de vibration du crotonaldéhyde. En outre, nous pouvons également proposer les attributions suivantes :  $\nu_{C=O} = 1 759$  cm<sup>-1</sup> peut correspondre aux modes de vibration de l'acide formique, HCOOH,  $\nu_{C=O} = 1 738$  cm<sup>-1</sup> peut correspondre aux modes de vibration de l'acide acétique, CH<sub>3</sub>COOH. Cette dernière attribution semble être cohérente avec l'attribution de la bande à 1 730 cm<sup>-1</sup>, qui apparaît après 15 minutes d'ozonation, comme pouvant correspondre aux espèces acétates, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, adsorbées.

Aux plus hauts nombres d'onde, l'identification directe des bandes d'absorption présentes sur le spectre de la surface saturée en acétaldéhyde après 3 heures d'ozonation (spectre a) est plus délicate. En effet, la bande d'absorption présente à 2 710 cm<sup>-1</sup> (spectre a) est très proche de la bande d'absorption présente sur les spectres de l'acide acétique et de l'acide formique (2 700 et 2 713 cm<sup>-1</sup>, respectivement). De la même façon, la bande d'absorption centrée à 2 604 cm<sup>-1</sup> (spectre a) est très proche de la bande observée sur les spectres de l'acide acétique et de l'acide formique (2 630 et 2 586 cm<sup>-1</sup>, respectivement).

Dans le cas de l'adsorption de CH<sub>3</sub>COOH pur sur une surface, la bande centrée à 2 700 cm<sup>-1</sup> peut correspondre aux modes de vibration des dimères de l'acide acétique [18]. Dans le cas de l'adsorption de HCOOH, la bande d'absorption centrée à 2 713 cm<sup>-1</sup> peut être attribuée au formaldéhyde pouvant se former sur la surface suite à la désoxygénation de l'acide formique [15, 16]. Considérant la faible quantité d'acétaldéhyde présente sur la surface au début de l'ozonation ( $273 \pm 7$   $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ ), il est peu probable que l'acide acétique formé sur la surface soit présent en quantités suffisantes pour former des dimères. Nous considérerons donc que la bande située à 2 710 cm<sup>-1</sup> après 3 heures d'ozonation de la surface saturée en acétaldéhyde correspond majoritairement à la bande de vibration du formaldéhyde.

La bande d'absorption située à  $2\,604\text{ cm}^{-1}$  se situe pratiquement à égale distance de la bande correspondant aux modes de vibration des dimères de l'acide acétique ( $2\,630\text{ cm}^{-1}$ , [18]) et de la bande correspondant aux modes de vibration de l'acide formique adsorbé de façon moléculaire sur la surface ( $2\,586\text{ cm}^{-1}$ , [17]). Parce que la quantité d'acétaldéhyde présente initialement sur la surface est faible, cette bande ne correspond probablement pas à une espèce issue de l'adsorption de l'acide acétique. Les données de la littérature nous laisse supposer que cette bande est assignable à l'acide formique.

#### 2.3.2.4 Attribution des différentes bandes d'absorption infrarouge

Le Tableau 2-6 regroupe l'ensemble des bandes d'absorption observées durant ce travail ainsi que leurs attributions. Ces attributions sont proposées en considérant les données de la littérature et les résultats obtenus précédemment lors de l'adsorption de produits purs sur la surface  $\text{Ag/TiO}_2/\text{SiO}_2$ , à température ambiante et pression atmosphérique.

**Tableau 2-6 : Récapitulatif des bandes d'absorption détectées durant ce travail de thèse et de leurs attributions en fonction des données de la littérature**

Mode de vibration	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) dans la littérature [15-17, 19-49]
<i>Acétaldéhyde</i>		
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2 924	2 930-2 915
Résonance de Fermi	2 865-2 860	2 870-2 845
$\nu(\text{CH})$	2 750-2 740	2 760-2 725
$\nu(\text{C=O})$	1 715-1 710	1 730-1 700
<i>Crotonaldéhyde</i>		
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2 940-2 930	2 940-2 920
$\nu(\text{C=O})$	1 685-1 680	1 690-1 640
<i>Dioxyde de carbone</i>		
$\nu_{as}(\text{C=O})$	2 365-2 330	2 350-2 340
<i>Monoxyde de carbone</i>		
$\nu(\text{C=O})$ sur $\text{Ag}^0$	-	2 148-2 120
$\nu(\text{C=O})$ sur $\text{Ag}^+$	2 197	2 230-2 190
$\nu(\text{C=O})$ sur $\text{Ag}^{\delta+}$	-	2 170-2 150
$\nu(\text{C=O})$ sur $\text{Ti}^{4+}$	2 125-2 115	2 150-2 100
$\nu(\text{C=O})$ bidentate	1 942	2 000-1 900
$\nu(\text{C=O})$ tridentate	1 807	1 900-1 800
<i>Acétone</i>		
$\nu(\text{CH})$	2 770-2 765	2 775-2 760
$\nu(\text{C=O})$	1 700-1 685	1 730-1 695

Tableau 2-6 (suite)

Mode de vibration	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> ) dans la littérature [15-17, 19-49]
<i>Carboxylate</i>		
$\nu(\text{CO})$	1 730-1 670	1 750-1 670
$\nu_{as}(\text{COO})$	1 610-1 510	1 590-1 535
$\nu_s(\text{COO})$	1 510-1 415	1 460-1 415
<i>Acétate</i>		
$\nu(\text{CH})$	2 916	2 940-2 905
$\nu(\text{C=O})$	1 735-1 730	1 740-1 730
<i>Formiate</i>		
$\nu_{as}(\text{OCO}) + \delta(\text{CH})$	2 970-2 965	2 980-2 950
$\nu(\text{CH})$	2 890-2 870	2 885-2 845
<i>Ethoxyde</i>		
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2 920-2 905	2 920-2 895
$\nu_s(\text{CH}_2)$	2 880-2 870	2 880-2 835
<i>Carbonate</i>		
$\nu_{as}(\text{COO})$ monodentate	1 558	1 570-1 550
$\nu_{as}(\text{COO})$ bidentate	1 360-1 245	1 350-1 200
$\nu_s(\text{COO})$ bidentate	1 099	1 100-1 050
<i>Bicarbonate</i>		
$\nu_s(\text{COO})$ bidentate	1 685-1 645	1 680-1 610
$\nu_{as}(\text{COO})$ bidentate	1 558	1 595-1 560
<i>Formaldéhyde</i>		
$\nu(\text{CH})$	2 735-2 710	2 750-2 720
$\nu(\text{C=O})$	1 742	1 750-1 710
<i>Acide formique</i>		
$\nu(\text{CH})$	2 911	2 940-2 910
	2 610-2 600	2 615-2 570
$\nu(\text{C=O})$	1 759	1 740-1 660
$\delta(\text{OH})$	1 238	1 240-1 230
<i>Acide acétique</i>		
$\nu(\text{C=O})$	1 738	1 755-1 720

## 2.4 Conclusion

Ce chapitre a permis de passer en revue les caractéristiques des différents éléments constituant le procédé plasma-catalyse utilisé pour la dégradation d'un COV modèle, l'acétaldéhyde, ainsi que les diagnostics électriques et physico-chimiques utilisés pour quantifier les performances de ce procédé en matière de rendement énergétique et de sélectivité en sous-produits.

Le procédé de fabrication des catalyseurs nanostructurés, au LSPM au sein de l'équipe d'A. Kanaev, a été explicité ainsi que les techniques d'analyse permettant de caractériser leur surface spécifique, leur morphologie et leur composition. Un système de caractérisation du catalyseur *in-situ* (suite à son exposition au plasma) par réduction en température programmée a également été mis en place pour analyser l'influence de la décharge sur l'état de surface. Cette dernière partie de TPR a été réalisée en collaboration avec l'équipe de P. Da Costa (IJLRDA-UPMC, Saint-Cyr l'Ecole).

Pour finir, la spectroscopie DRIFTS a été présentée et permettra d'étudier l'interaction entre la phase gaz et la surface. Les bandes d'absorption infrarouge détectées durant ce travail de thèse ont été répertoriées et comparées à celles obtenues dans la littérature. En outre, l'adsorption des produits purs pouvant potentiellement être présents en surface a été réalisée afin de confirmer les attributions proposées.

Ces différentes techniques seront utilisées dans les chapitres suivants afin de comprendre quels sont les processus physico-chimiques mis en jeu au sein du procédé diphasique plasma-catalyse et, plus particulièrement, quelles cinétiques réactionnelles peuvent avoir lieu à l'interface solide/gaz.

## Références

- [1] A. Soloviev, R. Tufeu, C. Sanchez, A.V. Kanaev, Nucleation stage in the  $\text{Ti}(\text{OPr})_4$  sol-gel process, *The Journal of Physical Chemistry B*, 105 (2001) 4175-4180.
- [2] A. Soloviev, H. Jensen, E.G. Søggaard, A.V. Kanaev, Aggregation kinetics of sol-gel process based on titanium tetraisopropoxide, *Journal of Materials Science*, 38 (2003) 3315-3318.
- [3] M. Rivallin, M. Benmami, A. Gaunand, A. Kanaev, Temperature dependence of the titanium oxide sols precipitation kinetics in the sol-gel process, *Chemical Physics Letters*, 398 (2004) 157-162.
- [4] M. Rivallin, M. Benmami, A. Kanaev, A. Gaunand, Sol-gel reactor with rapid micromixing: Modelling and measurements of titanium oxide nano-particle growth, *Chemical Engineering Research and Design*, 83 (2005) 67-74.
- [5] M. Benmami, K. Chhor, A.V. Kanaev, Supported nanometric titanium oxide sols as a new efficient photocatalyst, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 19766-19771.
- [6] M. Benmami, K. Chhor, A.V. Kanaev, High photocatalytic activity of monolayer nanocoatings prepared from non-crystalline titanium oxide sol nanoparticles, *Chemical Physics Letters*, 422 (2006) 552-557.
- [7] R. Azouani, A. Soloviev, M. Benmami, K. Chhor, J.F. Bocquet, A. Kanaev, Stability and growth of titanium-oxo-alkoxy  $\text{Ti}_x\text{O}_y(\text{O}^i\text{Pr})_z$  clusters, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 16243-16248.
- [8] R. Azouani, A. Michau, K. Hassouni, K. Chhor, J.F. Bocquet, J.L. Vignes, A. Kanaev, Elaboration of pure and doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles in sol-gel reactor with turbulent micromixing: Application to nanocoatings and photocatalysis, *Chemical Engineering Research and Design*, 88 (2010) 1123-1130.
- [9] R. Azouani, S. Tieng, K. Chhor, J.F. Bocquet, P. Eloy, E.M. Gaigneaux, K. Klementiev, A.V. Kanaev,  $\text{TiO}_2$  doping by hydroxyurea at the nucleation stage: towards a new photocatalyst in the visible spectral range, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12 (2010) 11325-11334.
- [10] S. Tieng, R. Azouani, K. Chhor, A. Kanaev, Nucleation-growth of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles doped with iron acetylacetonate, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 5244-5250.
- [11] S. Tieng, A. Kanaev, K. Chhor, New homogeneously doped  $\text{Fe}(\text{III})\text{-TiO}_2$  photocatalyst for gaseous pollutant degradation, *Applied Catalysis A: General*, 399 (2011) 191-197.
- [12] M. Bouslama, M.C. Amamra, O. Brinza, S. Tieng, K. Chhor, M. Abderrabba, J.L. Vignes, A. Kanaev, Isolation of titania nanoparticles in monolithic ultraporos alumina: Effect of nanoparticle aggregation on anatase phase stability and photocatalytic activity, *Applied Catalysis A: General*, 402 (2011) 156-161.
- [13] M. Bouslama, M.C. Amamra, Z. Jia, M. Ben Amar, K. Chhor, O. Brinza, M. Abderrabba, J.L. Vignes, A. Kanaev, Nanoparticulate  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  photocatalytic media: Effect of particle size and polymorphism on photocatalytic activity, *ACS Catalysis*, 2 (2012) 1884-1892.
- [14] T.C. Manley, The electric characteristics of the ozonator discharge, *J. Electrochem. Soc.*, 84 (1943) 83-96.
- [15] T. Kecskés, J. Raskó, J. Kiss, FTIR and mass spectrometric study of  $\text{HCOOH}$  interaction with  $\text{TiO}_2$  supported Rh and Au catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 268 (2004) 9-16.
- [16] S. Nishiyama, T. Hara, S. Tsuruya, M. Masai, Infrared spectroscopy study of aldehydes adsorbed on Rh-Sn bimetallic systems: Selective activation of aldehydes by tin, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 4431-4439.
- [17] G.C. Cabilla, A.L. Bonivardi, M.A. Baltanás, Infrared study of the adsorption of formic acid on clean and Ca-promoted  $\text{Pd}/\text{SiO}_2$  catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 255 (2003) 181-195.
- [18] R.P. Young, Infrared spectroscopic studies of adsorption and catalysis. Part 3. Carboxylic acids and their derivatives adsorbed on silica, *Canadian Journal of Chemistry*, 47 (1969) 2237-2247.



- [19] M. Allian, E. Borello, P. Ugliengo, G. Spano, E. Garrone, Infrared spectroscopy study of the adsorption of carbonyl compounds on severely outgassed silica: Spectroscopic and thermodynamic results, *Langmuir*, 11 (1995) 4811-4817.
- [20] R.P. Young, N. Sheppard, Infrared spectroscopic studies of adsorption and catalysis: Acetone and acetaldehyde on silica and silica-supported nickel, *Journal of Catalysis*, 7 (1967) 223-233.
- [21] J. Raskó, J. Kiss, Adsorption and surface reactions of acetaldehyde on TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Applied Catalysis A: General*, 287 (2005) 252-260.
- [22] M. Singh, N. Zhou, D.K. Paul, K.J. Klabunde, IR spectral evidence of aldol condensation: Acetaldehyde adsorption over TiO<sub>2</sub> surface, *Journal of Catalysis*, 260 (2008) 371-379.
- [23] J.E. Rekoske, M.A. Barteau, Competition between acetaldehyde and crotonaldehyde during adsorption and reaction on anatase and rutile titanium dioxide, *Langmuir*, 15 (1999) 2061-2070.
- [24] J. Raskó, T. Kecskés, J. Kiss, FT-IR and mass spectrometric studies on the interaction of acetaldehyde with TiO<sub>2</sub>-supported noble metal catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 287 (2005) 244-251.
- [25] K. Rintramee, K. Föttinger, G. Rupprechter, J. Wittayakun, Ethanol adsorption and oxidation on bimetallic catalysts containing platinum and base metal oxide supported on MCM-41, *Applied Catalysis B: Environmental*, 115-116 (2012) 225-235.
- [26] M.A. Natal-Santiago, J.M. Hill, J.A. Dumesic, Studies of the adsorption of acetaldehyde, methyl acetate, ethyl acetate, and methyl trifluoroacetate on silica, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 140 (1999) 199-214.
- [27] B. Hauchecorne, D. Terrens, S. Verbruggen, J.A. Martens, H. Van Langenhove, K. Demeestere, S. Lenaerts, Elucidating the photocatalytic degradation pathway of acetaldehyde: An FTIR in situ study under atmospheric conditions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 106 (2011) 630-638.
- [28] M.A. Hasan, M.I. Zaki, L. Pasupulety, Oxide-catalyzed conversion of acetic acid into acetone: an FTIR spectroscopic investigation, *Applied Catalysis A: General*, 243 (2003) 81-92.
- [29] S. Gaur, H. Wu, G.G. Stanley, K. More, C.S.S.R. Kumar, J.J. Spivey, CO oxidation studies over cluster-derived Au/TiO<sub>2</sub> and AUROLite™ Au/TiO<sub>2</sub> catalysts using DRIFTS, *Catalysis Today*, 208 (2013) 72-81.
- [30] C.-C. Yang, Y.-H. Yu, B. van der Linden, J.C.S. Wu, G. Mul, Artificial photosynthesis over crystalline TiO<sub>2</sub>-based catalysts: fact or fiction?, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (2010) 8398-8406.
- [31] C.F. Mao, M.A. Vannice, Formaldehyde oxidation over Ag catalysts, *Journal of Catalysis*, 154 (1995) 230-244.
- [32] K.L. Miller, C.W. Lee, J.L. Falconer, J.W. Medlin, Effect of water on formic acid photocatalytic decomposition on TiO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub>, *Journal of Catalysis*, 275 (2010) 294-299.
- [33] M.I. Zaki, M.A. Hasan, F.A. Al-Sagheer, L. Pasupulety, Surface chemistry of acetone on metal oxides: IR observation of acetone adsorption and consequent surface reactions on silica-alumina versus silica and alumina, *Langmuir*, 16 (2000) 430-436.
- [34] A.A. Tsyganenko, E.N. Storozheva, O.V. Manoilova, Manifestations of the acidity of adsorbed molecules in H-bonded complexes with silanol groups: Lewis acidity of ozone, *Catalysis Today*, 70 (2001) 59-71.
- [35] J.C. Lavalley, Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules, *Catalysis Today*, 27 (1996) 377-401.
- [36] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, L. Ilieva, V. Iadakov, Gold, silver and copper catalysts supported on TiO<sub>2</sub> for pure hydrogen production, *Catalysis Today*, 75 (2002) 169-175.
- [37] F. Solymosi, A. Erdöhelyi, M. Lancz, Surface interaction between H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> over palladium on various supports, *Journal of Catalysis*, 95 (1985) 567-577.
- [38] L.H. Little, C.H. Amberg, Infrared spectra of carbon monoxide and carbon dioxide adsorbed on chromia-alumina and on alumina, *Canadian Journal of Chemistry*, 40 (1962) 1997-2006.

- [39] Y. Hao, M. Mihaylov, E. Ivanova, K. Hadjiivanov, H. Knözinger, B.C. Gates, CO oxidation catalyzed by gold supported on MgO: Spectroscopic identification of carbonate-like species bonded to gold during catalyst deactivation, *Journal of Catalysis*, 261 (2009) 137-149.
- [40] S. Royer, D. Duprez, Catalytic oxidation of carbon monoxide over transition metal oxides, *ChemCatChem*, 3 (2011) 24-65.
- [41] A.M. Nadeem, G.I.N. Waterhouse, H. Idriss, The reactions of ethanol on TiO<sub>2</sub> and Au/TiO<sub>2</sub> anatase catalysts, *Catalysis Today*, 182 (2012) 16-24.
- [42] P.Y. Sheng, G.A. Bowmaker, H. Idriss, The reactions of ethanol over Au/CeO<sub>2</sub>, *Applied Catalysis A: General*, 261 (2004) 171-181.
- [43] Z. Yu, S.S.C. Chuang, In situ IR study of adsorbed species and photogenerated electrons during photocatalytic oxidation of ethanol on TiO<sub>2</sub>, *Journal of Catalysis*, 246 (2007) 118-126.
- [44] H.J. Freund, M.W. Roberts, Surface chemistry of carbon dioxide, *Surface Science Reports*, 25 (1996) 225-273.
- [45] C. Morterra, G. Magnacca, A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species, *Catalysis Today*, 27 (1996) 497-532.
- [46] B.-B. Chen, C. Shi, M. Crocker, Y. Wang, A.-M. Zhu, Catalytic removal of formaldehyde at room temperature over supported gold catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 132–133 (2013) 245-255.
- [47] A. Gazsi, A. Koós, T. Bánsági, F. Solymosi, Adsorption and decomposition of ethanol on supported Au catalysts, *Catalysis Today*, 160 (2011) 70-78.
- [48] A. Yee, S.J. Morrison, H. Idriss, A study of the reactions of ethanol on CeO<sub>2</sub> and Pd/CeO<sub>2</sub> by steady state reactions, temperature programmed desorption, and in-situ FT-IR, *Journal of Catalysis*, 186 (1999) 279-295.
- [49] G. Busca, J. Lamotte, J.C. Lavalley, V. Lorenzelli, FT-IR study of the adsorption and transformation of formaldehyde on oxide surfaces, *Journal of the American Chemical Society*, 109 (1987) 5197-5202.

## **Chapitre 3 - Dégradation de l'acétaldéhyde par un procédé diphasique couplant une DBD générée à pression atmosphérique et un catalyseur d'argent nanostructuré**

Dans ce chapitre, nous nous focaliserons sur l'étude de la dégradation de l'acétaldéhyde présent dans un effluent gazeux d'air synthétique, à température ambiante, à l'aide d'un procédé diphasique couplant une DBD générée à pression atmosphérique et un catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub> nanostructuré supporté sur des billes de silice de 1 mm de diamètre.

Nous commencerons, tout d'abord, par étudier l'efficacité de chacun des procédés seuls, le procédé en phase hétérogène et le procédé en phase homogène, pour la décomposition de l'acétaldéhyde à température ambiante. Ces deux procédés seront ensuite couplés par l'introduction du catalyseur d'argent dans la zone de décharge. Les résultats obtenus dans chaque cas seront présentés, en portant une attention particulière à l'efficacité de ces procédés vis-à-vis de l'oxydation de l'acétaldéhyde et de sa minéralisation en CO et CO<sub>2</sub>, ainsi qu'à la formation de sous-produits secondaires émis suite à la dégradation de CH<sub>3</sub>CHO.

Dans un second temps, une étude paramétrique du procédé diphasique plasma-catalyse sera menée. Cette étude, non exhaustive, permettra notamment d'évaluer l'influence des propriétés physiques du matériau Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> mais également l'influence de la configuration du lit catalytique et du volume occupé par ce lit sur la décomposition de l'acétaldéhyde pour un réacteur donné.

Nous concluons sur les conditions opératoires nécessaires pour l'oxydation de l'acétaldéhyde avec, à la fois, la plus faible énergie possible et un taux de minéralisation du polluant, sous forme de CO<sub>2</sub>, important.

### **3.1 Etude préliminaire : Procédés pour la dégradation de CH<sub>3</sub>CHO à pression atmosphérique et température ambiante**

Cette première section est centrée sur l'étude de la dégradation de l'acétaldéhyde à température ambiante et pression atmosphérique. Les résultats obtenus par deux procédés distincts – le procédé en phase homogène et le procédé en phase hétérogène, seuls – sont tout d'abord présentés, puis, ceux obtenus en combinant ces deux procédés, c'est-à-dire en introduisant le matériau nanostructuré dans la zone de décharge.

### 3.1.1 Réactivité du catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanostructuré à température ambiante

L'objectif de cette première sous-section est d'étudier la réactivité du matériau Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanostructuré à température ambiante vis-à-vis de la minéralisation de l'acétaldéhyde, CH<sub>3</sub>CHO.

Pour cela, les billes de catalyseur (environ 4 g) sont tout d'abord introduites dans le réacteur et balayées, à température ambiante, sous un flux d'azote pur pendant une heure afin de désorber le maximum d'espèces résiduelles adsorbées de façon réversible sur la surface. L'effluent gazeux d'air sec synthétique contenant l'acétaldéhyde (1 000 ppmC) est ensuite introduit dans le réacteur à un débit de 100 mL.min<sup>-1</sup>.

La Figure 3-1 présente l'évolution du rapport C/C<sub>0</sub> en fonction du temps. C et C<sub>0</sub> représentent, respectivement, la concentration en acétaldéhyde détectée en phase gazeuse en sortie de réacteur et la concentration en acétaldéhyde injectée dans le réacteur.

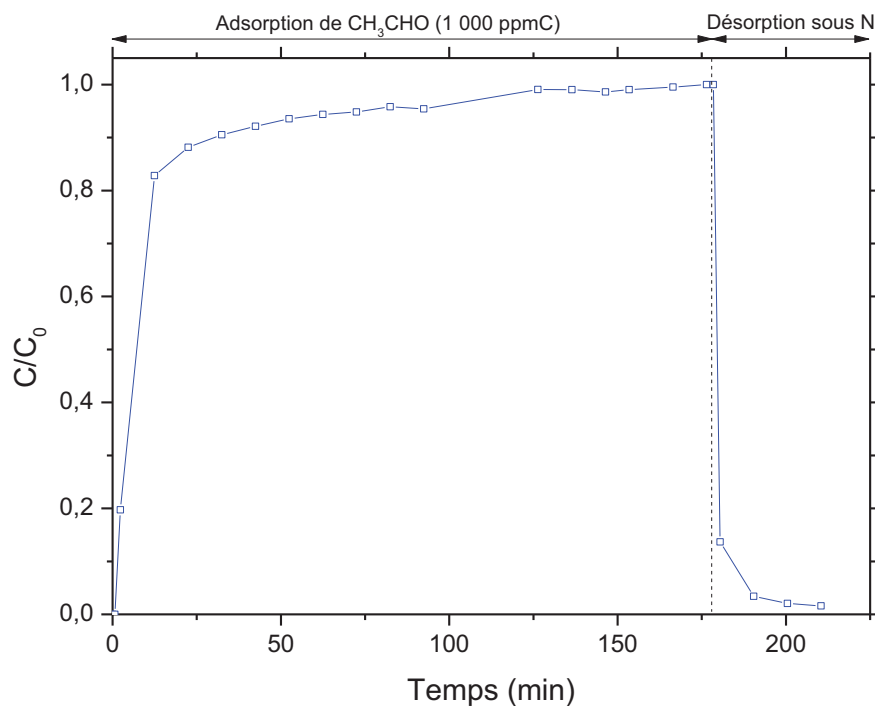


Figure 3-1 : Courbe de perçage de l'acétaldéhyde détecté en sortie de réacteur lors de l'adsorption du mélange CH<sub>3</sub>CHO (1 000 ppmC) dans N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (20%) sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> à température ambiante et pression atmosphérique

D'après cette figure, on peut observer que la concentration en CH<sub>3</sub>CHO détectée en sortie de réacteur augmente jusqu'à atteindre 0,95C<sub>0</sub> au bout d'environ 1 heure et 15 minutes et 0,99C<sub>0</sub> après 2 heures d'adsorption. De plus, aucun sous-produit, notamment CO et CO<sub>2</sub>, n'est détecté en sortie de réacteur. Ainsi, à température ambiante, l'adsorption de l'acétaldéhyde jusqu'à saturation de la

surface  $\text{Ag/TiO}_2/\text{SiO}_2$  ne donne pas lieu à la minéralisation du polluant, c'est-à-dire à sa décomposition en CO et  $\text{CO}_2$  gazeux.

Shimizu *et al.* [1] ont montré, à travers l'étude de l'activité et du vieillissement de différents catalyseurs  $\text{Ag/MO}_x$  en fonction de la température, qu'un catalyseur frais  $\text{Ag/TiO}_2$ , contenant 5 % en masse d'argent, n'est actif pour l'oxydation des suies sous  $\text{N}_2/\text{O}_2$  (20 %) qu'à partir de 354 °C. De la même façon, lors de la réduction catalytique sélective de NO par l'éthanol, Schill *et al.* [2] ont montré que le catalyseur  $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$  utilisé pour cette étude n'est actif qu'entre 350 et 500 °C.

Les résultats, obtenus lors de l'adsorption de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  sur  $\text{Ag/TiO}_2/\text{SiO}_2$  à température ambiante, ne sont donc pas surprenants. Dans ces conditions expérimentales, le catalyseur n'est probablement pas activé et la minéralisation de l'acétaldéhyde ne peut pas avoir lieu.

A partir de la courbe représentée en Figure 3-1, il est possible de déterminer la quantité d'acétaldéhyde adsorbée en surface ainsi que la quantité d'acétaldéhyde physisorbée et chimisorbée. En effet, pendant la phase d'adsorption, la quantité totale d'acétaldéhyde adsorbée en surface correspond à l'aire de la partie située au-dessus de la courbe. De plus, pendant la phase d'évacuation de la surface sous azote, l'aire sous la courbe est directement liée à la quantité d'acétaldéhyde désorbée. Cette quantité d'acétaldéhyde désorbée correspond à l'acétaldéhyde physisorbé, c'est-à-dire adsorbé sur la surface de façon réversible. La différence entre la quantité totale d'acétaldéhyde adsorbée en surface et la quantité d'acétaldéhyde désorbée permet d'obtenir la quantité d'acétaldéhyde chimisorbée en surface.

La quantité d'acétaldéhyde adsorbée sur la surface  $\text{Ag/TiO}_2/\text{SiO}_2$  a été mesurée à  $4,96 \pm 0,02 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ . Cette quantité tient compte de l'acétaldéhyde physisorbé ( $0,919 \pm 0,003 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ ) ainsi que de l'acétaldéhyde chimisorbé ( $4,04 \pm 0,02 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ ). Les quantités d'acétaldéhyde adsorbées et chimisorbées en surface représentent, respectivement, 8 % et 5 % de la quantité totale d'acétaldéhyde injectée dans le réacteur pendant les 3 heures d'adsorption. La part d'acétaldéhyde interagissant avec la surface est donc très faible par rapport à la quantité totale introduite dans le réacteur. L'absence de CO et  $\text{CO}_2$ , en tant que sous-produits issus de la minéralisation de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  sur la surface d'argent, pourrait alors soit être due au fait que le catalyseur n'est pas actif, comme proposé précédemment, soit due au fait que les quantités d'acétaldéhyde interagissant avec la surface sont trop faibles pour induire la formation de CO et  $\text{CO}_2$  en quantités suffisantes pour qu'ils soient détectés par l'analyseur industriel utilisé. Le fait que cette première étude soit menée de façon globale, c'est-à-dire en analysant uniquement la phase gazeuse en entrée et en sortie du réacteur, ne nous permet pas de confirmer ou d'infirmer ces deux hypothèses.

**Les résultats obtenus nous permettent de conclure que la capacité d'adsorption de l'acétaldéhyde sur la surface  $\text{Ag/TiO}_2/\text{SiO}_2$  est très faible. En outre, l'absence de  $\text{CO}_x$  en phase gazeuse, lors de la mise en contact de ce polluant et du catalyseur d'argent nanostructuré, à température ambiante, montre que les processus en phase hétérogène, se déroulant sur la surface  $\text{Ag/TiO}_2/\text{SiO}_2$ , ne sont pas favorables à la minéralisation de l'acétaldéhyde.**

### 3.1.2 Décomposition de CH<sub>3</sub>CHO par le procédé en phase homogène

Dans cette section, nous nous intéresserons à l'étude de la dégradation de l'acétaldéhyde par un procédé plasma. La décharge utilisée ici est une Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) basse fréquence de type cylindrique coaxiale. Elle est constituée de deux électrodes : une tige filetée centrale, sur laquelle est appliquée une haute tension alternative sinusoïdale, et un grillage métallique relié à la masse. Ces deux électrodes sont séparées par un cylindre en quartz de 2 mm d'épaisseur.

La dégradation de CH<sub>3</sub>CHO (1 000 ppmC dans N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (20 %)) par le procédé plasma est réalisée en introduisant le mélange gazeux (100 mL.min<sup>-1</sup>) dans le réacteur et en déclenchant immédiatement la décharge. L'augmentation de la fréquence à laquelle est appliquée la haute tension permet d'augmenter l'énergie (SIE) injectée dans la décharge. La SIE (Specific Input Energy) est définie comme étant le rapport entre la puissance injectée dans le réacteur et le débit d'effluent à traiter :

$$SIE (J.L^{-1}) = \frac{\text{Puissance (W)}}{\text{Débit (L.s^{-1})}} = \frac{\text{Fréquence (Hz)} * \text{Energie par pulse (J)}}{\text{Débit (L.s^{-1})}} \quad \text{Equation 3-1}$$

Ce paramètre est modifié toutes les 30 minutes, temps estimé nécessaire pour que le système atteigne l'état stationnaire.

Les résultats obtenus lors de la dégradation de l'acétaldéhyde à température ambiante et pression atmosphérique par le procédé en phase homogène en fonction de la SIE injectée dans le réacteur sont présentés dans la Figure 3-2. Cette figure est présentée dans un repère semi-logarithmique dans lequel la fraction d'acétaldéhyde résiduel est présentée en échelle logarithmique.

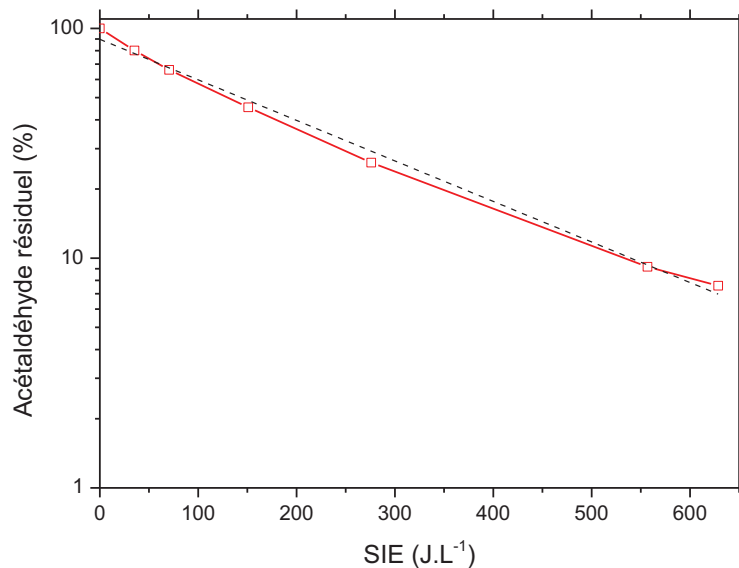


Figure 3-2 : Fraction d'acétaldéhyde résiduel (en %) en fonction de la SIE (en J.L<sup>-1</sup>) lors de la dégradation de l'acétaldéhyde par le procédé plasma à température ambiante et pression atmosphérique

Sur la Figure 3-2, on observe que l'augmentation de la SIE injectée dans le réacteur entraîne une diminution de la fraction d'acétaldéhyde résiduel. En effet, à 35 J.L<sup>-1</sup>, on détecte 80 % d'acétaldéhyde résiduel en sortie de réacteur alors qu'à 629 J.L<sup>-1</sup>, on ne détecte plus que 8 % d'acétaldéhyde résiduel. Ce pourcentage d'acétaldéhyde résiduel diminue de façon semi-logarithmique avec la SIE. L'efficacité de la décharge pour la conversion de l'acétaldéhyde peut alors être évaluée à travers le paramètre  $\beta$  représentant le coût en énergie :

$$\ln \frac{[CH_3CHO]_{out}}{[CH_3CHO]_{in}} = - \frac{SIE (J.L^{-1})}{\beta (J.L^{-1})} \quad \text{Equation 3-2}$$

où  $[CH_3CHO]_{in}$  et  $[CH_3CHO]_{out}$  sont les concentrations en acétaldéhyde dans la phase gaz en entrée et sortie de réacteur, respectivement [3-5].

**Dans notre cas, on obtient un coût énergétique  $\beta = 210 \text{ J.L}^{-1}$ , environ.** Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle mesurée par Koeta *et al.* [6] lors de l'étude de la décomposition de l'acétaldéhyde (1 000 ppmC) par un plasma d'azote pur généré à 1 bar et 20 °C ( $\beta = 350 \text{ J.L}^{-1}$ ).

Parmi les nombreuses études portant sur la dégradation de COV à température ambiante par un procédé plasma, certaines s'intéressent à la dégradation de l'acétaldéhyde ou plus généralement à la dégradation d'aldéhydes ou encore d'hydrocarbures. La plupart sont des études paramétriques dans lesquelles les auteurs évaluent l'influence de paramètres tels que la température, le taux d'oxygène et/ou le taux d'humidité dans le mélange, (etc.) sur l'efficacité du procédé plasma pour la minéralisation du polluant [7-9]. Peu d'études portent sur la compréhension des phénomènes physico-chimiques ayant lieu lors de la dégradation du polluant par le procédé plasma et les différentes voies réactionnelles mises en jeu pour des conditions expérimentales données.

L'équipe de S. Pasquiers s'est beaucoup intéressée à l'étude de la dégradation de l'acétaldéhyde par le procédé plasma à température ambiante. Les études expérimentales réalisées ont permis de remonter à une cinétique de minéralisation de ce polluant [6, 10-14].

Parmi elles, l'étude de Faider *et al.* [12] s'intéresse à l'effet de l'oxygène sur la décomposition de 2 000 ppmC d'acétaldéhyde par une DBD pulsée à température ambiante et 460 mbar. En utilisant un plasma d'air sec synthétique, ils ont pu convertir 81 % de l'acétaldéhyde introduit dans le réacteur avec une SIE injectée de 316 J.L<sup>-1</sup>. Ce résultat est très proche de celui obtenu dans cette étude, lors de la décomposition de 1 000 ppmC d'acétaldéhyde (77 % d'acétaldéhyde dégradé pour une SIE de 330 J.L<sup>-1</sup>).

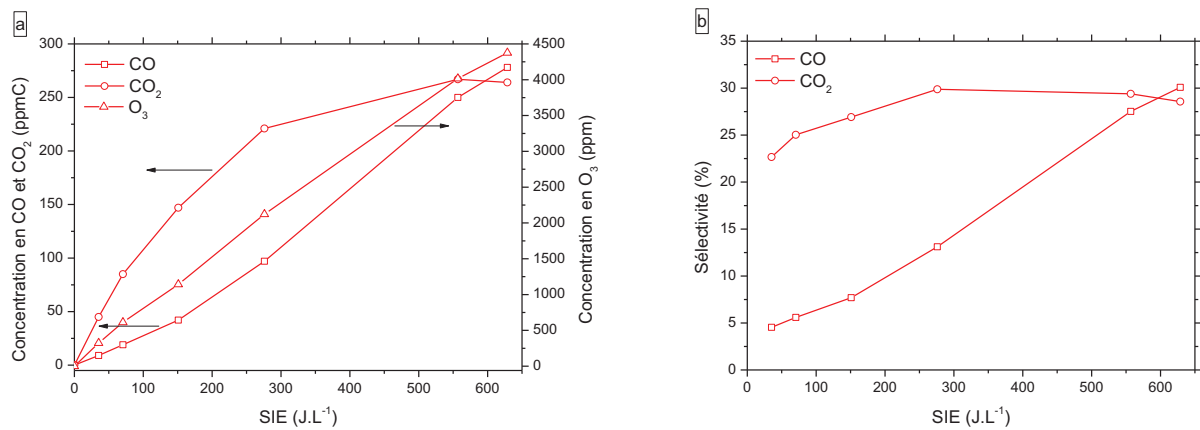
L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus dans leurs études leur a permis de proposer un modèle cinétique mettant en évidence les voies de décomposition principales de CH<sub>3</sub>CHO dans un plasma de N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (20 %) généré à température ambiante. A travers ce modèle, ils ont notamment évalué l'influence des réactions d'oxydation par l'oxygène atomique et les radicaux <sup>•</sup>OH, et du processus de quenching des états métastables de l'azote lors de la décomposition du polluant. Ce dernier phénomène avait déjà été étudié précédemment lors de l'interaction entre l'acétaldéhyde et un



plasma d'azote pur [11] et constituait la voie principale de formation de deux sous-produits : le méthane ( $\text{CH}_4$ ) et l'éthane ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ). En outre, d'autres sous-produits détectés en sortie de réacteur DBD ont été identifiés, quantifiés et introduits dans ce modèle [10]. Parmi eux, on retrouve notamment le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), le cyanure d'hydrogène (HCN), le formaldéhyde (HCHO), l'acide formique (HCOOH), le méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), l'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), le nitrate de méthyle ( $\text{CH}_3\text{ONO}_2$ ), le nitrate de peroxyacétyle ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$ ), l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ), le pentoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ), le protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ), le nitrométhane ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ), l'ozone ( $\text{O}_3$ ) ainsi que des traces d'acétate de méthyle ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ ), de butanal ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ ), de pentanal ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{CHO}$ ) et d'hexanal ( $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CHO}$ ).

Les résultats obtenus dans les différentes études menées par le groupe de S. Pasquier sont cohérents avec ceux obtenus dans le cadre de cette étude, notamment en ce qui concerne les sous-produits identifiés en sortie de réacteur DBD lors de la dégradation de  $\text{CH}_3\text{CHO}$ . En effet, on retrouve des sous-produits majoritaires issus de la décomposition de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (CO et  $\text{CO}_2$ ), un sous-produit issu de l'interaction entre l'oxygène présent dans l'effluent gazeux et le plasma ( $\text{O}_3$ ) et de nombreux autres sous-produits intermédiaires identifiés par GCMS, dont le méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), l'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), le nitrate de méthyle ( $\text{CH}_3\text{ONO}_2$ ), le nitrométhane ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ) et l'acétate de méthyle ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ ).

La Figure 3-3 présente les concentrations en CO,  $\text{CO}_2$  et  $\text{O}_3$  détectées en sortie de réacteur (Figure 3-3 (a)) ainsi que les sélectivités en CO et  $\text{CO}_2$  (Figure 3-3 (b)) obtenues lors de la décomposition de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  par le procédé en phase homogène en fonction de la SIE.



**Figure 3-3 : Concentration en CO,  $\text{CO}_2$  et  $\text{O}_3$  (en ppmC) détectée en sortie de réacteur DBD (a) et sélectivités en CO et  $\text{CO}_2$  (en %) (b) en fonction de la SIE (en  $\text{J.L}^{-1}$ ) lors de la décomposition de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  par le procédé plasma à température ambiante et pression atmosphérique**

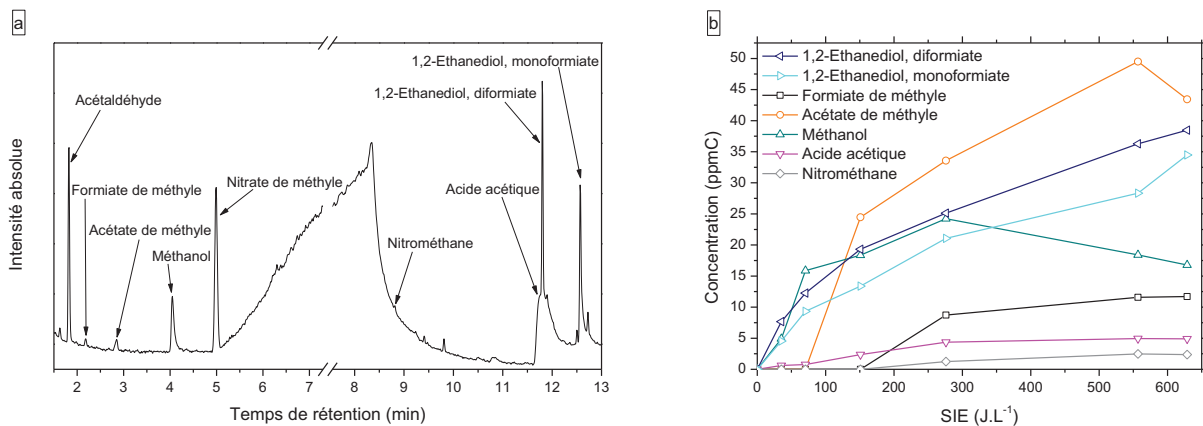
La Figure 3-3 (a) et la Figure 3-3 (b) indiquent que les concentrations en CO,  $\text{CO}_2$  et  $\text{O}_3$  en sortie de réacteur augmentent avec la SIE. En effet, pour une SIE de  $629 \text{ J.L}^{-1}$ , 4 376 ppm d'ozone, 278 ppmC de CO (soit une sélectivité de 30 %) et 264 ppmC de  $\text{CO}_2$  (soit une sélectivité de 29 %) sont détectés en sortie de réacteur DBD. Ainsi, 59 % de l'acétaldéhyde dégradé est converti en  $\text{CO}_x$ .



En outre, on peut observer sur la Figure 3-3 (b) que la sélectivité en CO est linéaire tandis que la sélectivité en CO<sub>2</sub> augmente jusqu'à 276 J.L<sup>-1</sup> puis diminue légèrement entre 276 et 629 J.L<sup>-1</sup>, entraînant une inversion de la sélectivité en CO et CO<sub>2</sub> à partir de 595 J.L<sup>-1</sup>. **Les mécanismes de consommation et de formation de CO sont donc les mêmes quelle que soit la SIE injectée dans la décharge alors qu'un changement de cinétique s'opère pour CO<sub>2</sub> à partir de 276 J.L<sup>-1</sup>.**

La grande quantité d'ozone détectée en sortie de réacteur (Figure 3-3 (a)) laisse penser que soit cette espèce est formée en large excès et n'est jamais consommée totalement, soit elle n'est pas directement responsable de la décomposition de l'acétaldéhyde au sein du procédé plasma. En l'occurrence, l'ozone est un composé chimique stable thermiquement jusqu'à 250 °C [15] et connu pour son fort pouvoir oxydant en phase liquide. Il permet, par exemple, le clivage des doubles liaisons C=C grâce à la formation d'un intermédiaire ozonure de type R<sup>+</sup>-O<sub>3</sub><sup>-</sup> [16, 17]. En revanche, sa réactivité en phase gazeuse avec des molécules telles que l'acétylène ou l'acétaldéhyde est limitée, avec des constantes de réaction de 8,6.10<sup>-20</sup> et 3,4.10<sup>-20</sup> cm<sup>3</sup>.molécule<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, respectivement [18]. **Ainsi, cette molécule ne peut pas être considérée comme responsable de la dégradation de l'acétaldéhyde en phase gaz, lors de l'utilisation du procédé en phase homogène.**

D'autres sous-produits carbonés et nitrés ont également été identifiés et quantifiés en phase gaz en sortie de réacteur DBD ; ces derniers sont présentés dans la Figure 3-4.



**Figure 3-4 : Sous-produits détectés en phase gaz par GCMS lors de la dégradation de l'acétaldéhyde par le procédé plasma seul à 629 J.L<sup>-1</sup> (a) et évolution de la concentration en sous-produits formés en fonction de la SIE injectée**

La Figure 3-4 (a) présente le spectre GCMS de la phase gaz obtenu lors de la décomposition de l'acétaldéhyde par plasma seul à 629 J.L<sup>-1</sup>. Parmi les nombreux sous-produits formés en phase gaz, le formiate, l'acétate et le nitrate de méthyle (CH<sub>3</sub>OCHO, CH<sub>3</sub>C(O)OCH<sub>3</sub> et CH<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>, respectivement) ont été identifiés ainsi que le méthanol (CH<sub>3</sub>OH), le nitrométhane (CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>), l'acide acétique (CH<sub>3</sub>COOH), le 1,2-éthanediol, monoformiate (CHOO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH) et le 1,2-éthanediol, diformiate (CHOO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCHO). Parmi ces sous-produits, seul le nitrate de méthyle n'a pas pu être quantifié car sa commercialisation a été interdite en Europe depuis la fin de la seconde Guerre Mondiale.

L'évolution de la concentration en sous-produits formés lors de la décomposition de l'acétaldéhyde par le procédé plasma en fonction de la SIE injectée dans le réacteur est présentée dans la Figure 3-4 (b). Cette figure met en évidence une augmentation de la concentration du formiate de méthyle ( $\text{CH}_3\text{OCHO}$ ) et du 1,2-éthanediol, mono- et diformiate ( $\text{CHOO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  et  $\text{CHOO}(\text{CH}_2)_2\text{OCHO}$ ) en phase gaz lorsque l'énergie injectée dans la DBD augmente. En revanche, une diminution de la concentration des autres sous-produits est observée à partir d'une certaine SIE :  $276 \text{ J.L}^{-1}$  pour le méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) et,  $557 \text{ J.L}^{-1}$  pour le nitrométhane ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ), l'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) et l'acétate de méthyle ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ ).

L'observation de cette décroissance dans l'évolution des concentrations de certains sous-produits indique un changement de cinétique quand on augmente la SIE, entraînant probablement une décomposition plus poussée de ces sous-produits intermédiaires lorsque l'on apporte plus d'énergie à la décharge.

**Pour conclure, contrairement aux résultats obtenus par le procédé en phase hétérogène seul à température ambiante, l'utilisation d'une DBD générée à pression atmosphérique permet de dégrader l'acétaldéhyde, contenu dans un flux de  $\text{N}_2/\text{O}_2$  (20 %), avec un coût énergétique de 210 J par litre d'effluent à traiter. En outre, cette dégradation s'accompagne de la minéralisation de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  en  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ . L'ozone, formé en quantité importante au sein du plasma d'air synthétique, ne peut pas être considéré comme responsable de la décomposition de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  en phase gaz.**

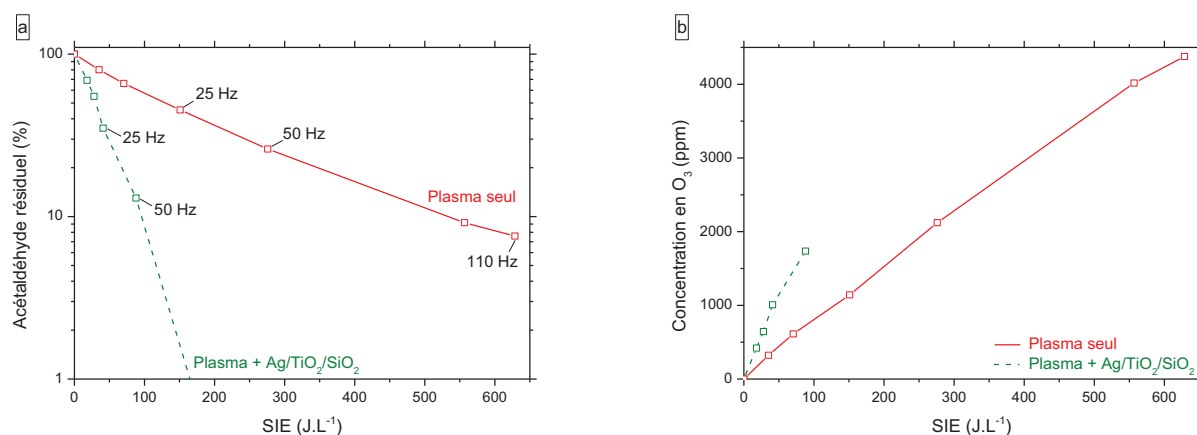
### 3.1.3 Couplage plasma-catalyse pour la décomposition de $\text{CH}_3\text{CHO}$

Dans ce paragraphe, le procédé en phase homogène a été couplé au procédé en phase hétérogène, procédé sélectif favorisant la formation de  $\text{CO}_2$  lors de la décomposition de composés organiques [19-22].

La procédure expérimentale utilisée est la suivante : dans un premier temps, les billes de catalyseur sont introduites dans le réacteur et balayées, à température ambiante, sous un flux d'azote pendant une heure afin de désorber le maximum d'impuretés adsorbées de façon réversible en surface. Dans un second temps, l'effluent gazeux contenant l'acétaldéhyde, dans les mêmes proportions que précédemment, est introduit dans le réacteur et la décharge est déclenchée de façon simultanée. La surface n'est donc pas saturée lorsque la décharge est générée.

#### 3.1.3.1 Dégradation de l'acétaldéhyde

La Figure 3-5 présente les résultats obtenus lors de la décomposition de l'acétaldéhyde par le procédé diphasique combinant la DBD et le catalyseur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  nanostructuré à température ambiante et pression atmosphérique. Ces résultats sont comparés avec ceux obtenus en plasma seul.



**Figure 3-5 : Fraction d'acétaldéhyde résiduel (en %) (a) et concentration en O<sub>3</sub> (en ppm) (b) détectées en sortie de réacteur en fonction de la SIE (en J.L<sup>-1</sup>) lors de la dégradation de l'acétaldéhyde par plasma seul et par plasma-catalyse à température ambiante et pression atmosphérique**

La Figure 3-5 (a) présente la fraction d'acétaldéhyde résiduel détectée en sortie de réacteur en fonction de la SIE injectée pour le procédé plasma seul et le procédé diphasique. **Pour une même SIE, le procédé diphasique permet d'atteindre des taux de conversion en acétaldéhyde plus élevés que le procédé plasma seul.** En effet, à 80 J.L<sup>-1</sup>, 85 % de l'acétaldéhyde injecté dans le réacteur est détruit par le couplage plasma + Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, contre seulement 37 % en utilisant le procédé plasma seul. En outre, la combinaison plasma + catalyseur d'argent permet de détruire l'intégralité de l'acétaldéhyde avec une SIE injectée dans le réacteur de seulement 168 J.L<sup>-1</sup>. Dans les deux cas, des quantités non négligeables d'ozone sont détectées en phase gazeuse en sortie de réacteur (Figure 3-5 (b)). Cette molécule est issue de l'interaction entre l'oxygène présent dans l'effluent gazeux à traiter et le plasma. A 80 J.L<sup>-1</sup>, 680 ppm et 1 620 ppm sont détectés en sortie de réacteur pour le procédé plasma seul et le procédé diphasique, respectivement.

Plusieurs paramètres expérimentaux pourraient expliquer l'efficacité observée quant au taux de décomposition de l'acétaldéhyde lors du couplage plasma-catalyse, notamment :

- **La surface spécifique du matériau utilisé**

En procédé diphasique, une masse de 4 g de billes d'Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> de 1 mm est introduite dans la zone de décharge. La surface spécifique de ce catalyseur a été mesurée par analyse BET et vaut 1 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, environ. Des expériences d'adsorption de l'acétaldéhyde ont été réalisées à température ambiante et pression atmosphérique jusqu'à saturation de la surface. Les résultats obtenus ont permis de mesurer une quantité de CH<sub>3</sub>CHO adsorbée en surface égale à 8 % de la quantité totale d'acétaldéhyde injectée dans le réacteur. En outre, après 30 minutes d'adsorption, 90 % des 1 000 ppmC d'acétaldéhyde injectés sont détectés en sortie de réacteur et la surface est totalement saturée au bout de 2 heures d'adsorption. La surface spécifique du catalyseur ne peut donc pas être le paramètre à l'origine de l'efficacité de décomposition de CH<sub>3</sub>CHO par plasma-catalyse.

- **L'influence du temps de séjour de l'effluent à traiter dans le réacteur plasma-catalyse par rapport au réacteur plasma seul**

Dans cette étude, les dimensions du réacteur DBD et de la zone de décharge sont identiques et l'effluent gazeux à traiter est introduit dans le réacteur à un débit de  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , quel que soit le procédé utilisé pour la décomposition de  $\text{CH}_3\text{CHO}$ . En procédé diphasique, une masse de 4 g de billes de catalyseur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  a été introduite dans la zone de décharge. Le temps de séjour de l'effluent dans le réacteur est défini comme le ratio entre le volume du réacteur et le débit d'effluent à traiter traversant le réacteur. En plasma seul, le temps de séjour de l'acétaldéhyde dans le réacteur DBD a été estimé à 23,8 secondes tandis qu'en plasma-catalyse, en tenant compte du volume occupé par le catalyseur dans la zone de décharge, le temps de séjour du polluant au sein du réacteur est estimé à 21,9 secondes. Un écart relatif de 8 % est calculé entre ces deux valeurs. Le temps de séjour de l'effluent à traiter dans le réacteur est donc du même ordre de grandeur en plasma seul et en plasma-catalyse. Ce paramètre n'explique donc pas l'efficacité observée lors de la décomposition du polluant avec le procédé diphasique.

- **L'augmentation de l'énergie par pulse injectée dans la zone de décharge au sein du procédé diphasique par rapport au procédé plasma**

La SIE injectée dans la décharge dépend à la fois de l'énergie par pulse, de la fréquence à laquelle la haute tension est appliquée et du débit d'effluent à traiter. Dans cette étude, c'est l'augmentation de la fréquence qui induit une augmentation de la SIE.

L'énergie injectée par pulse dans le procédé plasma seul et dans le procédé diphasique est constante quelle que soit la SIE, et donc, quelle que soit la fréquence à laquelle la haute tension est appliquée au réacteur. Elle est mesurée à 10 mJ et 3 mJ en plasma seul et en plasma-catalyse, respectivement. Ainsi, l'énergie par pulse injectée en plasma-catalyse est plus de trois fois inférieure à celle injectée en plasma seul. Ce paramètre ne peut donc pas expliquer pourquoi le procédé diphasique est beaucoup plus efficace que le procédé plasma seul pour décomposer  $\text{CH}_3\text{CHO}$ .

- **L'augmentation de la fréquence à laquelle est appliquée la haute tension en plasma-catalyse par rapport au procédé plasma seul**

Pour notre étude, l'énergie par pulse ne dépend pas de la SIE et sa valeur est plus élevée dans le cas du procédé plasma seul que dans le cas du procédé diphasique. De plus, le débit d'effluent à traiter est identique pour les deux procédés. La SIE ne dépend donc, dans ce cas, que de la fréquence à laquelle la haute tension est appliquée.

Physiquement, la fréquence représente le nombre de traitements plasma subi par un volume de gaz. Plus la fréquence est élevée, plus le nombre de traitements subi par le volume de gaz est important. Si l'on se place à un taux d'acétaldéhyde résiduel de 35 % (Figure 3-5 (a)), on peut observer que 65 % de l'acétaldéhyde injecté dans le réacteur est décomposé par le procédé plasma seul avec une SIE de  $210 \text{ J}\cdot\text{L}^{-1}$ , correspondant à une fréquence de 35 Hz. En revanche, la décomposition de 65 % de l'acétaldéhyde injecté dans le réacteur plasma-catalyse ne nécessite que

41 J.L<sup>-1</sup>, ce qui correspond à une fréquence de 25 Hz. Ainsi, pour un même taux de conversion, la fréquence utilisée en plasma-catalyse est inférieure à celle utilisée en plasma seul. Cela signifie que, pour un même taux de conversion, le nombre de traitements plasma subi par le volume de gaz en plasma-catalyse est inférieur à celui subi par ce même volume de gaz en plasma seul. En conséquence, l'efficacité de décomposition de l'acétaldéhyde par le procédé diphasique ne peut pas être expliquée par une fréquence plus importante de la haute tension appliquée au réacteur par rapport au procédé plasma seul.

- **La formation d'une quantité beaucoup plus importante d'ozone dans le cas du procédé plasma-catalyse**

En plasma seul et en plasma-catalyse, la concentration d'ozone détectée en sortie de réacteur DBD augmente avec la SIE (Figure 3-5 (b)). En effet, plus on fournit une énergie importante à la décharge, plus l'efficacité d'excitation des molécules constituant l'effluent gazeux est élevée, ce qui entraîne la formation d'espèces réactives en quantités de plus en plus importantes. Parmi ces espèces, l'oxygène atomique, dont la durée de vie est faible (quelques centaines de microsecondes à 460 mbar dans N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (20 %) [12, 23]), va pouvoir se recombiner avec le dioxygène présent dans le milieu pour former de l'ozone, principalement selon la réaction suivante [24] :



Or, étant donné que, dans notre étude, la SIE ne dépend que de la fréquence, on peut supposer que la quantité d'ozone formée et détectée en sortie de réacteur est régie uniquement par ce dernier paramètre. La Figure 3-6 présente la concentration d'ozone détectée en sortie de réacteur en fonction de la fréquence à laquelle la haute tension est appliquée lors de la décomposition de l'acétaldéhyde par le procédé plasma et le procédé diphasique.

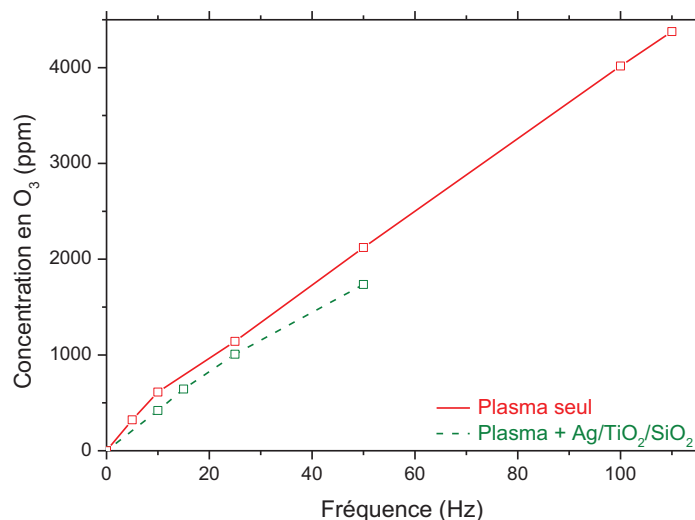


Figure 3-6 : Concentration d'ozone (en ppm) détectée en sortie de réacteur en fonction de la fréquence (en Hz) lors de la décomposition de CH<sub>3</sub>CHO (1 000 ppmC) dans N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (20 %) par plasma seul et par plasma-catalyse à température ambiante et pression atmosphérique

Sur la Figure 3-6, on peut constater que la concentration d'ozone détectée en sortie de réacteur varie de façon linéaire pour les deux procédés. De plus, à une même fréquence, la quantité d'ozone détectée en plasma seul est légèrement plus importante que celle détectée en plasma-catalyse (écart relatif compris entre 10 et 30 %). Pour une même fréquence, on ne forme donc pas plus d'ozone en plasma-catalyse qu'en plasma seul. L'efficacité du procédé plasma-catalyse ne peut donc pas être reliée simplement à un excès d'ozone sur la surface par rapport au procédé plasma seul.

**Ces cinq paramètres ayant été analysés, la seule hypothèse restante, pouvant expliquer l'efficacité du procédé diphasique plasma-catalyse lors de la décomposition de l'acétaldéhyde, est l'existence de phénomènes de surface, au sein du procédé, dus à la présence du catalyseur dans la zone de décharge.**

Un effet similaire, c'est-à-dire une efficacité de décomposition accrue, a déjà été mis en évidence dans la littérature lors de la dégradation de composés organiques volatils par un procédé diphasique combinant un plasma généré à pression atmosphérique et un catalyseur. Le Tableau 3-1 regroupe quelques données obtenues dans la littérature en combinant une DBD à un catalyseur d'oxydes mixtes à des températures n'excédant pas 70 °C.

**Tableau 3-1 : Décomposition de différents COV par couplage plasma-catalyse à pression atmosphérique**

	Subrahmanyam [25]	Ding [26]	Cette étude
Type de décharge	DBD sinusoïdale	DBD sinusoïdale	DBD sinusoïdale
Catalyseur	MnO <sub>x</sub> /SMF	Ag/CeO <sub>2</sub>	Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>
Mélange gazeux	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O (300 ppmC) dans N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (20%)	HCHO (276 ppmC) dans N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (20%)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O (1 000 ppmC) dans N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (20 %)
Pression / Température	P <sub>atm</sub> / T <sub>amb</sub>	P <sub>atm</sub> / 70 °C	P <sub>atm</sub> / T <sub>amb</sub>
SIE (J.L <sup>-1</sup> )	195	108	88
Taux de conversion (%)	99	99	87
Sélectivité en CO <sub>2</sub> (%)	87	86	24

Subrahmanyam *et al.* [25] ont travaillé sur la décomposition de l'isopropanol dans un réacteur DBD contenant un catalyseur de type MnO<sub>x</sub>/SMF, le support SMF étant un ensemble de fibres métalliques frittées. La combinaison du réacteur DBD avec le support SMF seul permet une dégradation de 80 % de l'isopropanol injecté dans le réacteur avec une sélectivité en CO<sub>2</sub> de 40 % à 195 J.L<sup>-1</sup>. L'ajout d'un oxyde de manganèse supporté sur SMF dans la zone de décharge permet de décomposer quasiment l'intégralité de l'isopropanol injecté avec la même énergie fournie au réacteur, une sélectivité accrue

en  $\text{CO}_2$  et une sélectivité en  $\text{CO}_x$  atteignant 100 %. En parallèle, la concentration d'ozone produite durant la décomposition de l'isopropanol a été mesurée et vaut environ 900 ppm dans le cas du couplage DBD + SMF contre 100 ppm pour le couplage DBD +  $\text{MnO}_x/\text{SMF}$ . Les auteurs en concluent une décomposition *in-situ* de l'ozone sur l'oxyde de manganèse et proposent d'attribuer l'efficacité du procédé DBD +  $\text{MnO}_x/\text{SMF}$  à la génération, en phase adsorbée, d'espèces oxygénées réactives issues de cette décomposition.

De nombreuses études mettent en évidence le fait que l'ozone se décompose à température ambiante en présence d'une surface d'oxydes métalliques telle que Au/NiO [27], Au/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [27],  $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$  [28],  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [29], Ag/ $\text{SiO}_2$  [30].

Ainsi, l'hypothèse avancée par Subrahmanyam *et al.* [25] pourrait être étendue à notre propre étude, notamment si l'on considère l'étude menée par Imamura *et al.* [31]. Lors de cette étude, les auteurs ont détecté la présence des ions  $\text{O}_2^-$ , par spectroscopie à Résonance Paramagnétique Electronique (spectroscopie EPR), suite à la décomposition de l'ozone sur un catalyseur d'argent. En supposant que cette réaction de décomposition ne soit pas une réaction en une étape, ils ont proposé la formation d'intermédiaires réactionnels sur la surface tels que des atomes d'oxygène, des ions ozonure ( $\text{O}_3^-$ ) et des ions oxygène ( $\text{O}^-$ ) pouvant mener à la formation des ions  $\text{O}_2^-$ , beaucoup plus stables. Ces espèces oxygénées sont très réactives, en particulier  $\text{O}^-$  qui est connu pour avoir la plus grande activité entre toutes [32].

**A partir des résultats obtenus par Imamura *et al.* [31], Karupiah *et al.* [33] ont proposé la formation d'un complexe très réactif  $\text{Ag}^+-\text{O}^-$  – issu de la décomposition de l'ozone sur une surface contenant de l'argent – pour expliquer l'efficacité d'un procédé diphasique plasma-catalyse en matière de dégradation et de taux de minéralisation du polluant.**

Ding *et al.* [26] ont, quant à eux, combiné une DBD à un catalyseur d'argent supporté pour la décomposition du formaldéhyde, HCHO, à 70 °C. La décomposition du formaldéhyde a préalablement été réalisée avec le catalyseur Ag/ $\text{CeO}_2$  à 70 °C. Dans ces conditions expérimentales, 33 % de HCHO est détruit et intégralement transformé en  $\text{CO}_2$ . A 70 °C et en introduisant ce catalyseur dans la zone de décharge, la quasi-totalité du formaldéhyde est détruite avec une SIE de  $108 \text{ J.L}^{-1}$  et une sélectivité en  $\text{CO}_2$  et en  $\text{CO}_x$  de 86 % et 100 %, respectivement. En d'autres termes, l'ajout d'une puissance de 1 W, par rapport au procédé catalyse seul à 70 °C, permet de décomposer l'ensemble du formaldéhyde introduit dans le réacteur. Les auteurs attribuent cet effet de synergie aux radicaux  $\text{O}^*$  et  $\text{HO}_2^*$  générés par le plasma et permettant d'initier l'inter-conversion d'Ag- $\text{Ag}_2\text{O}$  et  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$  au sein d'un cycle catalytique redox.

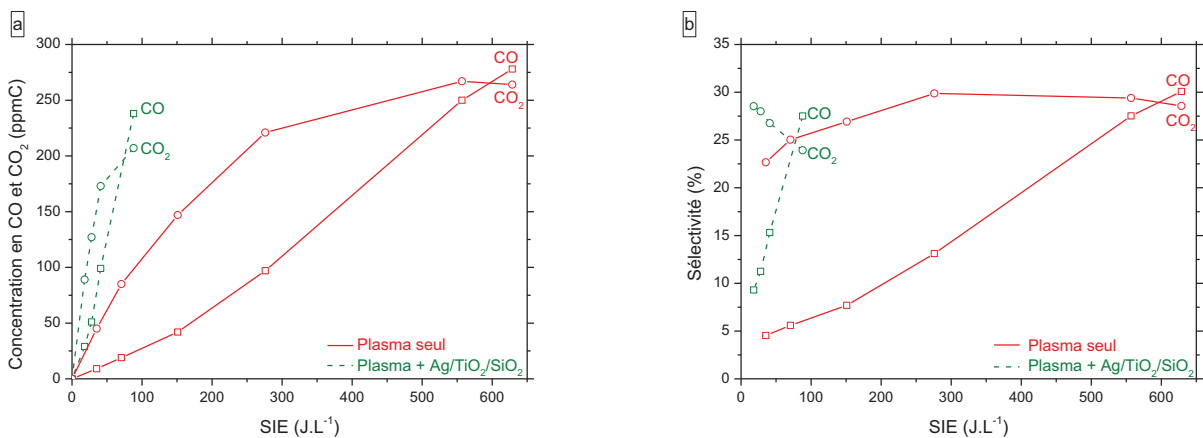
En effet, dans ce cycle catalytique conjugué,  $\text{Ag}_2\text{O}$  réagit tout d'abord avec le formaldéhyde, qui va être oxydé, et produire  $\text{Ag}^0$ . Le support  $\text{CeO}_2$  réagit ensuite avec  $\text{Ag}^0$  pour former  $\text{Ag}_2\text{O}$  et  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . L'apport d'espèces oxygénées générées par le plasma, telles que  $\text{O}^*$  et  $\text{HO}_2^*$ , permet d'oxyder à nouveau  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  en  $\text{CeO}_2$  et de compléter le cycle catalytique. Ce cycle peut ensuite être répété tant que l'apport en espèces oxygénées est maintenu.



Dans notre cas, le catalyseur utilisé est un catalyseur d'argent supporté sur  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . Ce support d'oxydes mixtes ne possède pas les propriétés d'oxydo-réduction du support  $\text{CeO}_2$ . Cependant, on peut imaginer un cycle catalytique similaire faisant intervenir le couple redox  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$  uniquement, ou encore le couple  $\text{Ag}/\text{Ag}^+-\text{O}^-$ . L'acétaldéhyde pourrait être oxydé par  $\text{Ag}_2\text{O}$  ou  $\text{Ag}^+-\text{O}^-$ , ce qui entraînerait la formation d' $\text{Ag}^0$ . L'apport constant, par le plasma, d'espèces oxygénées réactives pourrait ensuite oxyder de nouveau l'argent qui réagirait avec une nouvelle molécule d'acétaldéhyde ou même des fragments issus de sa décomposition.

### 3.1.3.2 Sous-produits formés lors de la décomposition de $\text{CH}_3\text{CHO}$ par le procédé diphasique

La décomposition de l'acétaldéhyde, contenu dans un flux d'air synthétique, par le procédé diphasique combinant la DBD et le catalyseur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  est accompagnée de la formation de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{O}_3$  en phase gaz en sortie de réacteur (Figure 3-7 (a) et (b)). Les résultats obtenus avec le procédé diphasique sont comparés à ceux obtenus en plasma seul.



**Figure 3-7 : Concentrations en  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  (en ppmC) (a) et sélectivités en  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  (en %) (b) détectées en sortie de réacteur lors de la décomposition de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (1 000 ppmC) dans  $\text{N}_2/\text{O}_2$  (20 %) par les procédés plasma et plasma-catalyse à température ambiante et pression atmosphérique**

Sur la Figure 3-7 (a) et la Figure 3-7 (b), à 80  $\text{J.L}^{-1}$ , les 847 ppmC d'acétaldéhyde dégradés par le procédé diphasique sont convertis en 216 ppmC de  $\text{CO}$  et 202 ppmC de  $\text{CO}_2$ , soit une sélectivité de 25 et 24 % en  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ , respectivement. A cette même énergie, les 366 ppmC de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  dégradés par le procédé plasma seul sont transformés en 22 ppmC de  $\text{CO}$  et 92 ppmC de  $\text{CO}_2$ , soit une sélectivité de 6 et 25 % en  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ , respectivement. Ainsi, à 80  $\text{J.L}^{-1}$ , un taux de minéralisation équivalent en  $\text{CO}_2$  est atteint avec les deux procédés. Néanmoins, une plus grande sélectivité en  $\text{CO}$  est atteinte avec le procédé diphasique, indiquant une décomposition plus poussée de l'acétaldéhyde en plasma-catalyse. En effet, à cette énergie, en plasma-catalyse, les 85 % de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  dégradés



sont convertis à 49 % en  $\text{CO}_x$  tandis qu'en plasma seul, les 37 % de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  décomposés sont convertis en  $\text{CO}_x$  à seulement 31 %.

Quel que soit le procédé considéré, une inversion de la sélectivité en  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  (Figure 3-7 (b)) est observée lorsque l'on augmente la SIE injectée dans la décharge. Cette inversion est observée à partir de  $595 \text{ J.L}^{-1}$  lors de la décomposition de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  par plasma seul alors qu'elle apparaît dès  $77 \text{ J.L}^{-1}$  avec le procédé diphasique. De la même façon, des sélectivités en  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  similaires à celles obtenues en plasma seul sont atteintes en plasma-catalyse à des énergies beaucoup plus faibles. En effet, une sélectivité en  $\text{CO}$  de 28 % est atteinte à  $176 \text{ J.L}^{-1}$  en plasma seul contre  $88 \text{ J.L}^{-1}$  en plasma-catalyse. De plus, une sélectivité de 24 % en  $\text{CO}_2$  est atteinte avec le procédé diphasique à  $88 \text{ J.L}^{-1}$  tandis que  $486 \text{ J.L}^{-1}$  sont nécessaires en plasma seul pour atteindre ce même taux de minéralisation.

**Nous avons proposé, au paragraphe 3.1.3.1, d'expliquer l'efficacité du procédé diphasique lors de la décomposition de l'acétaldéhyde par un effet de surface. On peut ici supposer que ces mêmes phénomènes de surface sont responsables d'une décomposition plus poussée du polluant, favorisant la formation de  $\text{CO}_x$  à faibles énergies par rapport au procédé en phase homogène.**

En plus des sous-produits majoritaires  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  et de la détection d'ozone en sortie de réacteur, la formation de sous-produits intermédiaires (ou secondaires) en phase gaz lors de la décomposition de l'acétaldéhyde a également été observée par GCMS (Figure 3-8).

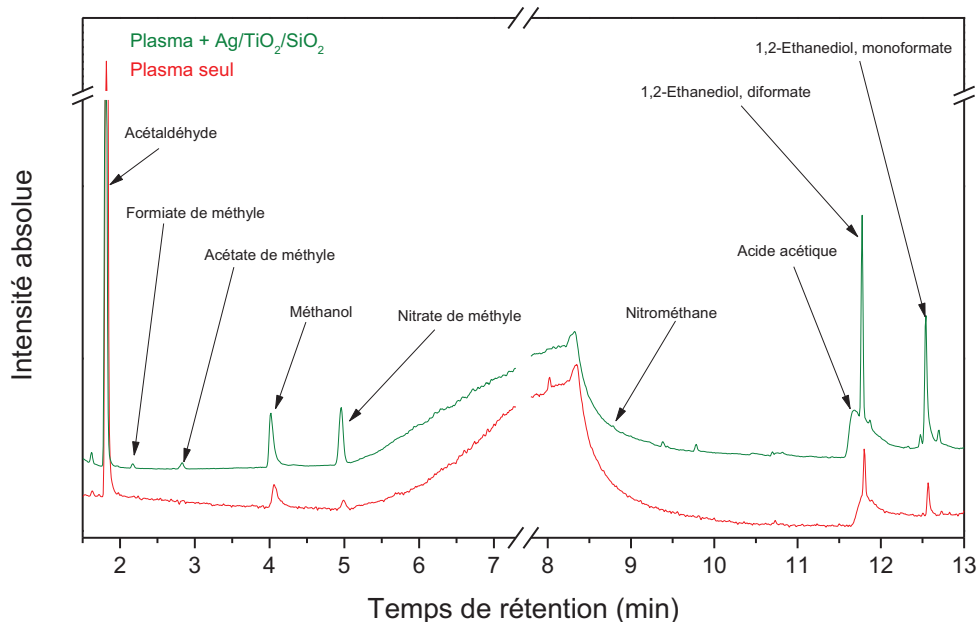


Figure 3-8 : Sous-produits détectés en phase gaz en sortie de réacteur par GCMS lors de la décomposition de l'acétaldéhyde par le procédé plasma seul et par le procédé diphasique plasma-catalyse à  $80 \text{ J.L}^{-1}$

Comme observé sur la Figure 3-8, la nature des sous-produits identifiés par GCMS est strictement la même que l'on utilise le procédé en phase homogène ou le procédé diphasique et ce, quelle que soit l'énergie injectée dans le réacteur.

La comparaison de ces deux procédés a été réalisée par l'intermédiaire d'un bilan de carbone afin d'estimer plus précisément leur efficacité vis-à-vis de la décomposition et de la minéralisation de l'acétaldéhyde, contenu dans un flux d'air synthétique, à température ambiante et pression atmosphérique. Pour cela, la quantification de la fraction d'acétaldéhyde résiduel et des sous-produits formés a été effectuée à un même taux de conversion, c'est-à-dire à 75 % de décomposition de l'acétaldéhyde injecté dans le réacteur (Figure 3-9).

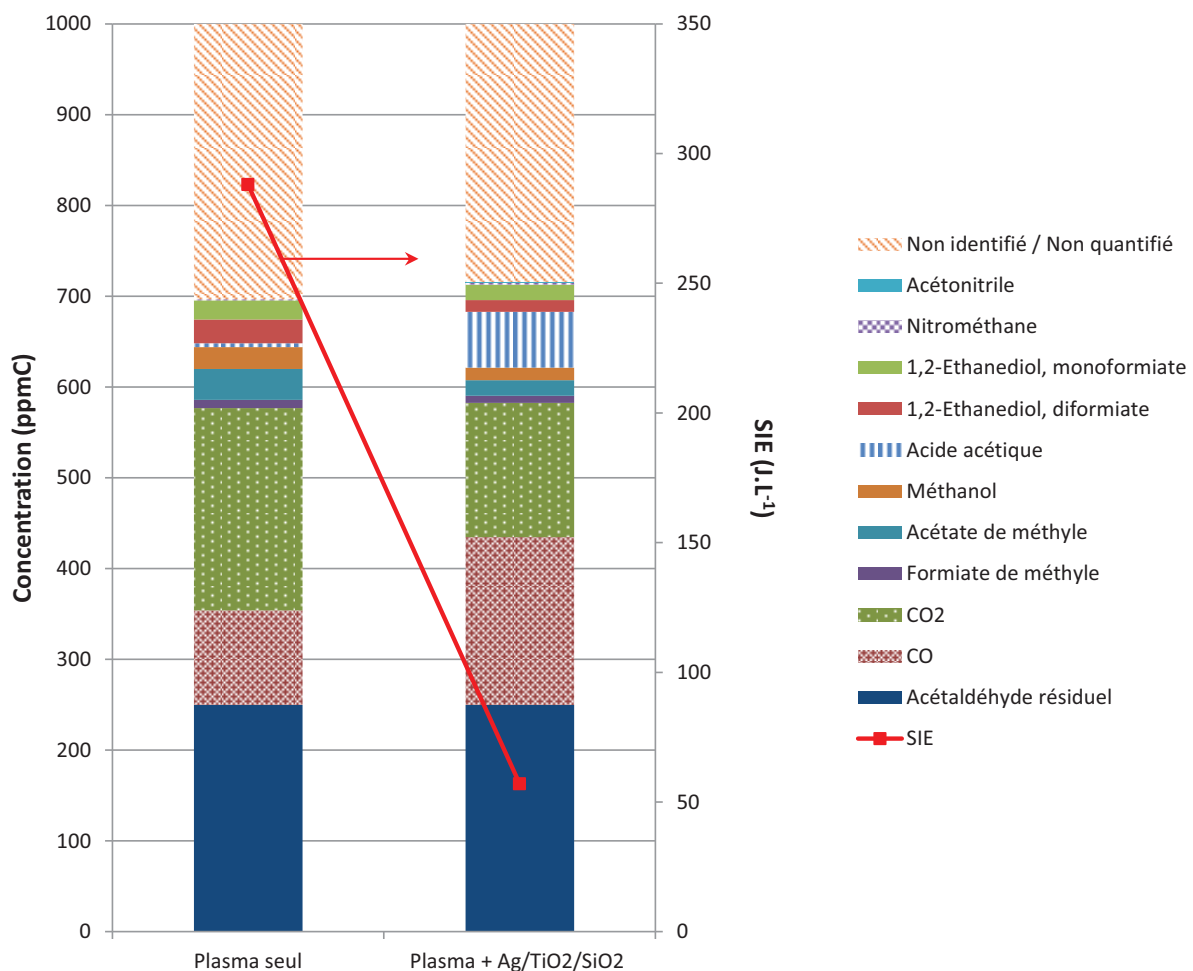


Figure 3-9 : Bilan carbone (en ppmC) obtenu lors de la dégradation de l'acétaldéhyde (1 000 ppmC) dans N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (20%) par plasma seul et plasma catalysé à un taux de conversion de 75 %

A taux de conversion identique (*i.e.* 75 %), l'énergie nécessaire pour décomposer l'acétaldéhyde est cinq fois moins élevée dans le cas du procédé plasma-catalysé que dans le cas du procédé plasma seul (57 J.L<sup>-1</sup> vs. 288 J.L<sup>-1</sup>, respectivement). Les taux de transformation de l'acétaldéhyde en CO<sub>x</sub> sont sensiblement les mêmes pour les deux procédés. Néanmoins, le procédé diphasique est plus sélectif envers la formation de CO qu'envers la formation de CO<sub>2</sub>. Les taux de

transformation de l'acétaldéhyde en sous-produits intermédiaires sont très proches et représentent 12 % et 13 % du bilan carbone pour le procédé plasma seul et le procédé diphasique, respectivement. On remarque tout de même une quantité d'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) plus importante en sortie de réacteur dans le cas du procédé diphasique alors que dans le cas du procédé plasma seul, ce sous-produit est formé en quantité moins importante que les autres.

Etant donnée la différence de SIE injectée dans la décharge en plasma seul et en plasma-catalyse à un taux de conversion en acétaldéhyde de 75 %, on peut penser que cette quantité importante d'acide acétique détectée avec le procédé diphasique est soit due au fait que l'énergie injectée au réacteur n'est pas suffisante pour décomposer cette espèce, soit due à un effet de surface.

Certains auteurs proposent, lors de la décomposition de l'acétaldéhyde sur une surface de  $\text{TiO}_2$  [34] ou d'argent supporté [35], son oxydation en acide acétique (Equation 3-4) ou en acétate (Equation 3-5 à Equation 3-7) lorsqu'il réagit avec l'oxygène présent en surface :



Au cours du paragraphe précédent, présentant les résultats de décomposition de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  par le procédé diphasique, nous avons mis en avant le fait que l'ozone, formé au sein de la décharge, peut être décomposé sur la surface et entraîner la formation d'un complexe  $\text{Ag}^+-\text{O}^-$  très réactif. Ce complexe pourrait être à l'origine de l'oxydation de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  en  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , ou en sa forme adsorbée. Cette hypothèse peut également être généralisée. En effet, on peut considérer que la décomposition de l'ozone sur la surface entraîne la formation d'espèces oxygénées adsorbées très réactives sur Ag mais également sur  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$ . En conséquence, la formation d'acide acétique lors de la décomposition de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  par plasma-catalyse pourrait faire intervenir des espèces oxygénées réactives adsorbées sur chacun des constituants de la surface.

### 3.2 Etude paramétrique du procédé diphasique plasma-catalyse utilisé pour la décomposition de l'acétaldéhyde

La section précédente a permis de mettre en évidence l'effet du couplage d'un catalyseur d'argent nanostructuré à une DBD générée à pression atmosphérique. En effet, l'utilisation de ce procédé diphasique permet d'améliorer de façon significative la décomposition et la minéralisation de l'acétaldéhyde en  $\text{CO}_x$  grâce à un effet de synergie se produisant entre la surface et la décharge.

Néanmoins, cet effet peut dépendre des conditions expérimentales et de la configuration du réacteur plasma-catalyse.

Dans la suite de ce chapitre, une étude paramétrique succincte du procédé diphasique, utilisé pour la décomposition de l'acétaldéhyde à température ambiante et pression atmosphérique, sera donc réalisée en vue de déterminer les conditions opératoires nécessaires à l'observation de cet effet de synergie.

Ainsi, des paramètres tels que : (i) l'influence des propriétés physiques du catalyseur (quantité d'argent, taille des nanoclusters, dispersion, ...), (ii) l'utilisation d'un lit catalytique fixe ou d'un lit catalytique électro-fluidisé et, (iii) l'influence du volume occupé par la surface dans la zone de décharge, seront étudiés dans ce paragraphe et leurs effets sur le procédé diphasique seront évalués.

### 3.2.1 Influence des propriétés physiques du matériau Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> et de la préparation du support

Le but de cette première partie est d'évaluer l'influence du matériau Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> sur le procédé diphasique. Pour cela, on utilise deux lots différents de catalyseur d'argent nanostructuré. Le premier, Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (lot1), correspond au catalyseur utilisé dans le paragraphe précédent et a été synthétisé en utilisant la méthode de préparation standard détaillée dans le Chapitre 2. La quantité d'argent présente sur la surface après la réduction photocatalytique des ions Ag<sup>+</sup>, mesurée par ICP, est de 0,93 µg.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>.

Pour modifier la quantité d'argent déposée en surface et sa distribution sur le support, deux solutions sont envisageables : diminuer le temps d'irradiation lors du dépôt d'argent sur la surface ou préparer le support SiO<sub>2</sub>, sur lequel se font les dépôts de TiO<sub>2</sub> puis d'Ag, de façon différente. Au cours de cette étude, le catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (lot2) a été synthétisé en préparant la surface SiO<sub>2</sub> différemment par rapport à la méthode standard.

Pour cela, les billes de silice, utilisées comme support, ont été lavées dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré (98 %) pendant 1 heure à température ambiante puis rincées à l'eau déionisée et séchées à l'étuve pendant 24 heures à 80 °C. Pour le lot1, lors de la préparation de ces mêmes billes avec la méthode standard, le lavage dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré se fait pendant 4 heures à 80 °C. La quantité d'argent déposée à la surface du catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (lot2) est de 5,3 µg.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>.

Les images MEB de la surface de chacun des lots de catalyseur sont présentées dans la Figure 3-10.

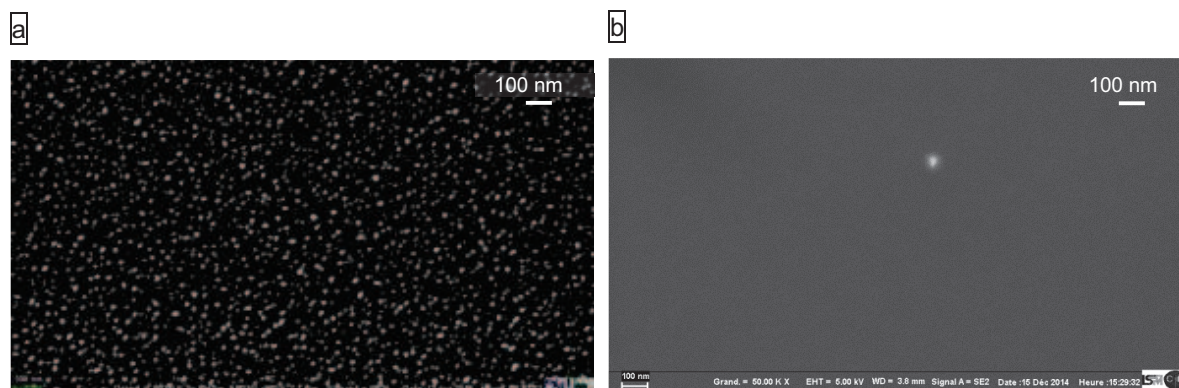


Figure 3-10 : Images MEB du catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (lot1) (a) et du catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (lot2) (b)

Les résultats obtenus par ICP et les images MEB présentées concordent et prouvent effectivement que la méthode utilisée pour la préparation du support influe grandement sur le dépôt d'argent. En effet, pour l'échantillon Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (lot1), on obtient une surface sur laquelle des nanoclusters d'argent de petite taille sont distribués de façon homogène. En revanche, pour l'échantillon Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (lot2), on obtient une surface sur laquelle des agrégats d'argent sont dispersés de façon non homogène.

Ces deux lots ont été combinés à la décharge lors de la décomposition de l'acétaldéhyde à température ambiante. Les résultats obtenus avec chacun des lots sont présentés dans la Figure 3-11.

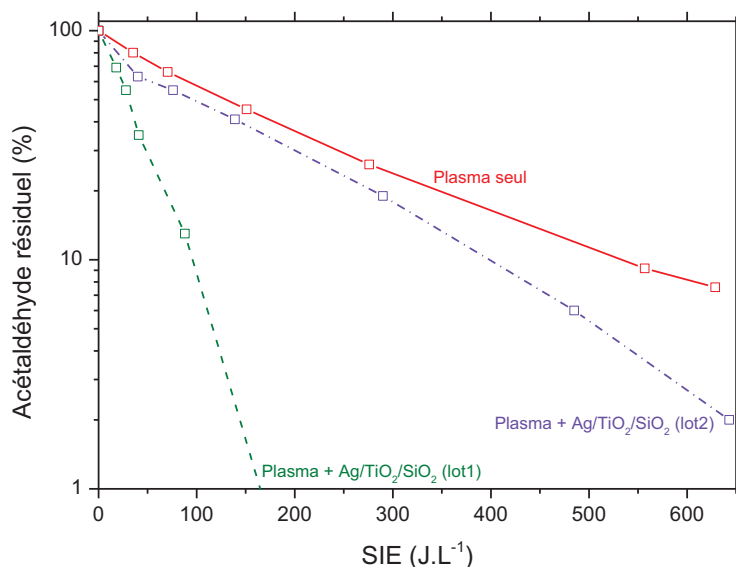
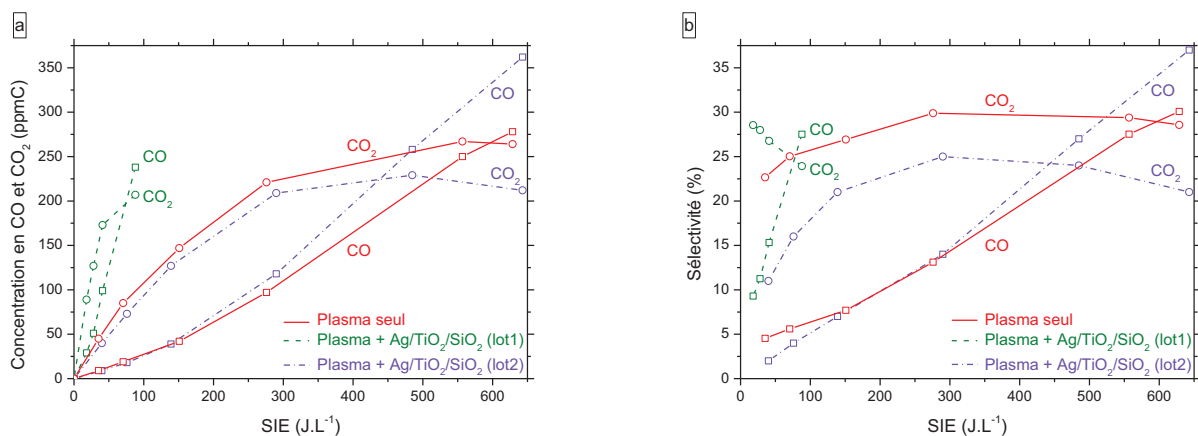


Figure 3-11 : Fraction d'acétaldéhyde résiduel (en %) détectée en sortie de réacteur en fonction de la SIE (en J.L<sup>-1</sup>) et de l'échantillon Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> utilisé lors de la décomposition de CH<sub>3</sub>CHO par plasma seul et par plasma-catalyse à température ambiante et pression atmosphérique

Sur la Figure 3-11, on peut observer un léger effet de surface dans le cas du couplage plasma + Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (lot2). En effet, à 80 J.L<sup>-1</sup>, le taux de conversion de l'acétaldéhyde s'élève à 53 % pour ce procédé alors qu'il n'est que de 37 % pour le procédé plasma seul. En revanche, cet effet de surface est beaucoup moins important que celui observé dans le cas du procédé diphasique utilisant le catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (lot1), pour lequel 85 % de l'acétaldéhyde est décomposé avec une SIE injectée dans le réacteur de 80 J.L<sup>-1</sup>. **Il semble donc que la taille des nanoclusters d'argent et leur distribution sur la surface TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> influent sur l'efficacité du procédé lors de la décomposition de l'acétaldéhyde. Ainsi, on peut supposer que les nanoclusters d'argent de petite taille (d ~ 12 nm) présents en surface seuls et/ou combinés au TiO<sub>2</sub> nanométrique sont les principaux responsables de l'effet de synergie observé lors du couplage du plasma avec Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (lot1).**

La dégradation de l'acétaldéhyde s'accompagne de la formation de CO et CO<sub>2</sub> dans la phase gaz en sortie de réacteur. Les résultats obtenus en matière de concentration et de sélectivité en CO et CO<sub>2</sub> détectées en sortie de réacteur avec chacun des trois procédés sont présentés dans la Figure 3-12.



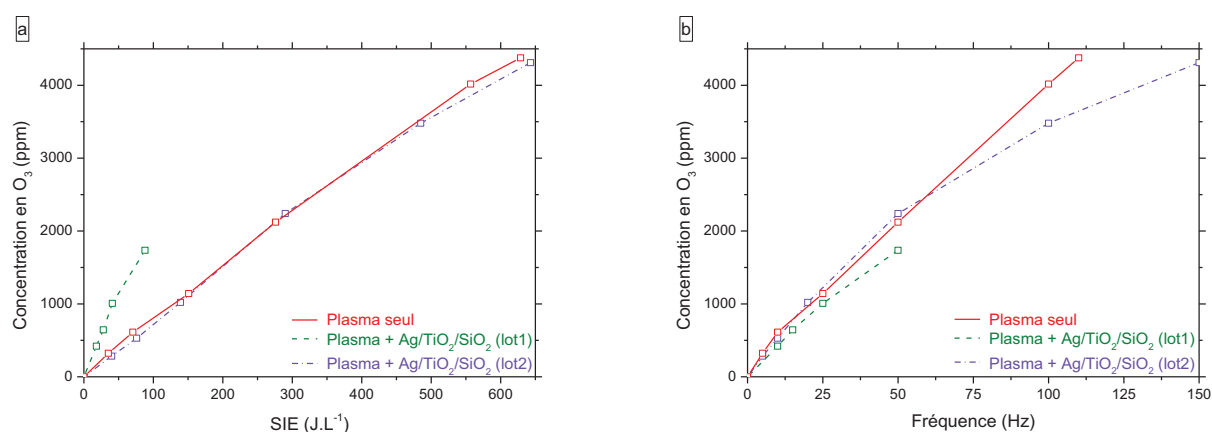
**Figure 3-12 : Concentrations en CO et CO<sub>2</sub> (en ppmC) (a) et sélectivités en CO et CO<sub>2</sub> (en %) (b) en fonction de la SIE (en J.L<sup>-1</sup>) et de l'échantillon Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> utilisé lors de la décomposition de CH<sub>3</sub>CHO (1 000 ppmC) dans N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (20 %) par les procédés plasma et plasma-catalyse**

La Figure 3-12 (a) présente l'évolution des concentrations en CO et CO<sub>2</sub> en fonction de la SIE pour chaque procédé. Jusqu'à 276 J.L<sup>-1</sup> environ, les concentrations en CO et CO<sub>2</sub> obtenues en plasma seul et en plasma-catalyse avec Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (lot2) sont proches avec un écart relatif de 9 % et 16 % pour les valeurs de [CO] et [CO<sub>2</sub>], respectivement. Pour des SIE supérieures, l'écart entre les concentrations en CO et CO<sub>2</sub> obtenues en plasma seul et plasma-catalyse avec Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (lot2) augmente : les quantités de CO formées en plasma seul sont inférieures à celles obtenues en plasma-catalyse tandis que les quantités de CO<sub>2</sub> formées sont supérieures à celles obtenues avec le procédé diphasique. A 629 J.L<sup>-1</sup>, un écart relatif de 36 % pour CO et 20 % pour CO<sub>2</sub> est observé entre les deux procédés.

La Figure 3-12 (b) présente la sélectivité en CO et CO<sub>2</sub> de chaque procédé en fonction de la SIE injectée dans la décharge. Sur cette figure, on peut observer que, lorsque l'on décompose CH<sub>3</sub>CHO par plasma seul, la sélectivité en CO augmente linéairement avec la SIE. En revanche, la sélectivité en CO<sub>2</sub> augmente dans un premier temps jusqu'à 276 J.L<sup>-1</sup> puis diminue entre 276 et 629 J.L<sup>-1</sup>. La même tendance est observée lors du couplage plasma + Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (lot2) : la sélectivité en CO augmente linéairement avec la SIE tandis que la sélectivité en CO<sub>2</sub> augmente tout d'abord jusqu'à 290 J.L<sup>-1</sup> puis diminue pour des SIE supérieures à cette valeur. Un changement de cinétique s'opère donc pour CO<sub>2</sub> aux alentours de 280 J.L<sup>-1</sup> pour ces deux procédés. L'évolution des sélectivités en CO et CO<sub>2</sub> en fonction de la SIE est différente dans le cas du couplage plasma + Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (lot1) puisqu'elles sont toutes les deux linéaires. Cependant, celle de CO augmente tandis que celle de CO<sub>2</sub> diminue avec la SIE. Ainsi pour ce procédé, les mécanismes de consommation et de formation de CO et CO<sub>2</sub> restent les mêmes quelle que soit la SIE.

**Pour chaque procédé, une inversion de sélectivité est observée : la sélectivité en CO devient supérieure à la sélectivité en CO<sub>2</sub> à partir d'une certaine SIE.** En plasma seul, cette inversion est effective à partir de 595 J.L<sup>-1</sup>. Lorsque l'on combine la DBD et le catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, on peut remarquer que cette inversion de sélectivité a lieu à une SIE moins élevée. En effet, le couplage plasma + Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (lot2) entraîne une inversion de la sélectivité en CO et CO<sub>2</sub> aux alentours de 440 J.L<sup>-1</sup>, tandis que dans le cas d'Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (lot1) cette inversion est observée aux alentours de 77 J.L<sup>-1</sup>. Si on se reporte à la Figure 3-11, on peut remarquer que, dans chaque cas, l'inversion de sélectivité en CO et CO<sub>2</sub> a lieu lorsque 10 % d'acétaldéhyde résiduel environ sont détectés en sortie de réacteur.

La décomposition de l'acétaldéhyde est également accompagnée de la formation d'ozone en phase gaz pour chacun des trois procédés (Figure 3-13).



**Figure 3-13 : Concentration d'O<sub>3</sub> (en ppm) détectée en sortie de réacteur en fonction de la SIE (en J.L<sup>-1</sup>) (a) et en fonction de la fréquence (en Hz) d'application de la haute tension (b) lors de la décomposition de CH<sub>3</sub>CHO (1 000 ppmC) dans N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (20 %) par les procédés plasma et plasma-catalyse**



La concentration d'ozone détectée en sortie de réacteur suit une évolution linéaire et augmente lorsque la SIE augmente (Figure 3-13 (a)). Le tracé de cette même concentration en fonction de la fréquence à laquelle est appliquée la haute tension (Figure 3-13 (b)) montre que la quantité d'ozone formée en plasma seul et en plasma + Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (lot2) est identique jusqu'à 50 Hz (soit 280 J.L<sup>-1</sup>). Passée cette fréquence, la concentration d'ozone détectée en phase gaz en plasma seul est supérieure à celle mesurée avec le procédé diphasique. En effet, à 110 Hz, un écart relatif de 16 %, entre les valeurs de concentration d'ozone mesurées, est observé pour ces deux procédés. Lorsque l'on utilise la surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (lot1), la concentration en ozone détectée en sortie de réacteur est inférieure à celle obtenue avec les deux autres procédés, quelle que soit la SIE considérée. L'écart relatif mesuré entre les valeurs de concentration d'ozone détectée en plasma + Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (lot1) et les deux autres procédés est compris entre 10 et 30 %.

Même si les différences entre les concentrations d'ozone détectées en sortie de réacteur en présence et en absence de catalyseur dans la zone de décharge sont relativement faibles, il est tout de même possible qu'une partie de l'ozone formé soit décomposé sur la surface pour former des espèces oxygénées réactives en phase adsorbée.

**L'observation de l'évolution du taux résiduel en acétaldéhyde (Figure 3-11), des concentrations et sélectivités en CO et CO<sub>2</sub> (Figure 3-12 (a) et (b)) et de la concentration en ozone (Figure 3-13) semble donc indiquer un léger effet de surface lorsque l'on combine la décharge et Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (lot2), notamment pour les hautes énergies. Néanmoins, on est très loin de l'effet de synergie observé lorsque l'on combine le plasma et Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (lot1).**

Le catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (lot1) sera utilisé dans la suite de ce chapitre afin de continuer l'étude paramétrique du procédé diphasique.

### 3.2.2 Couplage plasma + lit fixe vs. plasma + lit électro-fluidisé

Parmi les études portant sur la décomposition de molécules par un procédé diphasique couplant une décharge et un catalyseur, toutes utilisent des réacteurs dans lesquels le catalyseur (ou le support) est introduit sous la forme d'un lit fixe [25, 26, 36, 37]. Cependant, de nombreuses études ont déjà montré qu'une configuration en lit fluidisé permet de favoriser l'efficacité d'un procédé donné, notamment des procédés catalytiques [38-40].

Au cours d'une étude précédente, une configuration de type électro-fluidisée a été observée lors du couplage DBD + Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> [41]. En effet, de par la conductivité électrique des billes de SiO<sub>2</sub>, la génération d'une décharge à basse fréquence ( $0 < f \leq 50$  Hz) entraîne un phénomène de charge-décharge des billes à chaque période d'impulsion. Ainsi, les billes de catalyseur sont attirées tour à tour vers l'électrode centrale puis vers l'électrode externe constituant le réacteur et créent un lit électro-fluidisé. Lorsque la fréquence appliquée pour générer la décharge est supérieure à 100-



150 Hz, l'agitation du lit diminue (car la fréquence est trop élevée pour que les billes aient le temps de suivre le champ électrique) jusqu'à ce que le lit devienne fixe.

Les résultats présentés précédemment lors de la décomposition de l'acétaldéhyde par le procédé diphasique plasma-catalyse à une fréquence comprise entre 5 et 150 Hz ont donc permis d'apprécier l'effet de l'introduction d'un lit de billes Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> électro-fluidisé dans la zone de décharge.

L'objectif de cette partie est d'étudier l'influence de la configuration du lit catalytique dans la zone de décharge. En d'autres termes, nous nous intéresserons à l'étude de la décomposition de l'acétaldéhyde à température ambiante par le procédé combinant une DBD et un lit catalytique fixe de billes d'Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> et nous comparerons les résultats obtenus avec ceux du procédé en lit électro-fluidisé. Un schéma illustrant l'apparence du système dans les deux configurations, lit électro-fluidisé et lit fixe, est présenté dans la Figure 3-14.

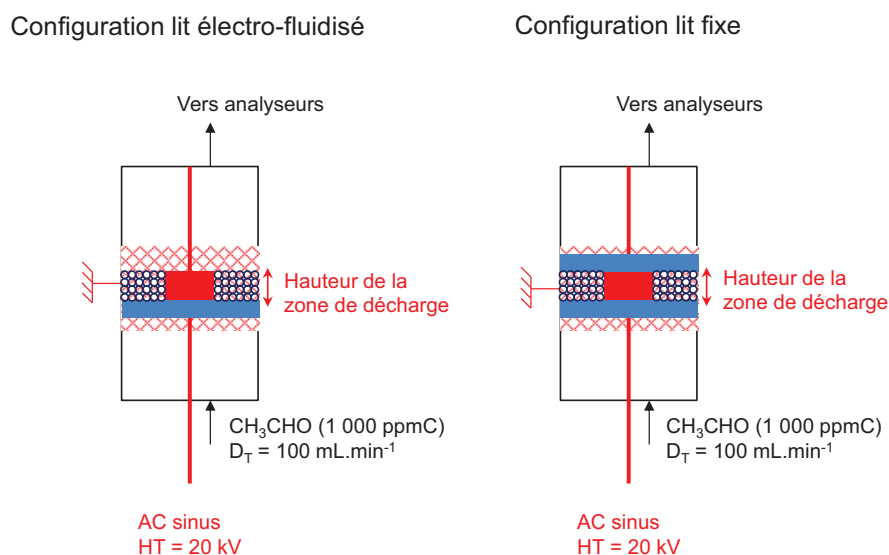


Figure 3-14 : Schéma du système en configuration lit électro-fluidisé et en configuration lit fixe

Lors de la décomposition de l'acétaldéhyde avec un lit électro-fluidisé, les billes sont introduites dans la zone de décharge dans laquelle un cylindre en acier inoxydable de 15 mm de diamètre et 10 mm de hauteur (représenté par le rectangle plein rouge) permet de fixer la distance inter-électrodes à 5,5 mm. Un support plastique percé, afin de laisser passer le flux d'acétaldéhyde, surmonté d'une membrane perméable permet de maintenir les billes dans la zone de décharge (représenté par le rectangle plein bleu). En absence de décharge, le lit peut être considéré comme un lit fixe. La hauteur du lit catalytique est égale à 10 mm, pour une masse de 4 g de billes. Lorsque la décharge est générée, les billes se chargent et se déchargent et vont pouvoir suivre les variations du champ électrique dans toute la zone située au-dessus du support plastique.

Afin de pouvoir décomposer l'acétaldéhyde en configuration lit fixe avec une fréquence d'application de la haute tension et une SIE injectée dans la décharge similaires à celles utilisées en lit électro-fluidisé, un second support plastique surmonté d'une membrane perméable est placé au-dessus du lit catalytique. Ce support permet de contraindre le lit catalytique et d'empêcher les billes d'être attirées vers l'électrode centrale puis l'électrode externe lorsque la décharge est générée. Le temps de contact entre le catalyseur et le polluant est alors réduit et la composition de la phase gaz dans la zone de décharge est moins homogène par rapport à la configuration en lit électro-fluidisé.

Les résultats obtenus pour ces deux configurations sont présentés dans la Figure 3-15 et comparés à ceux obtenus en plasma seul.

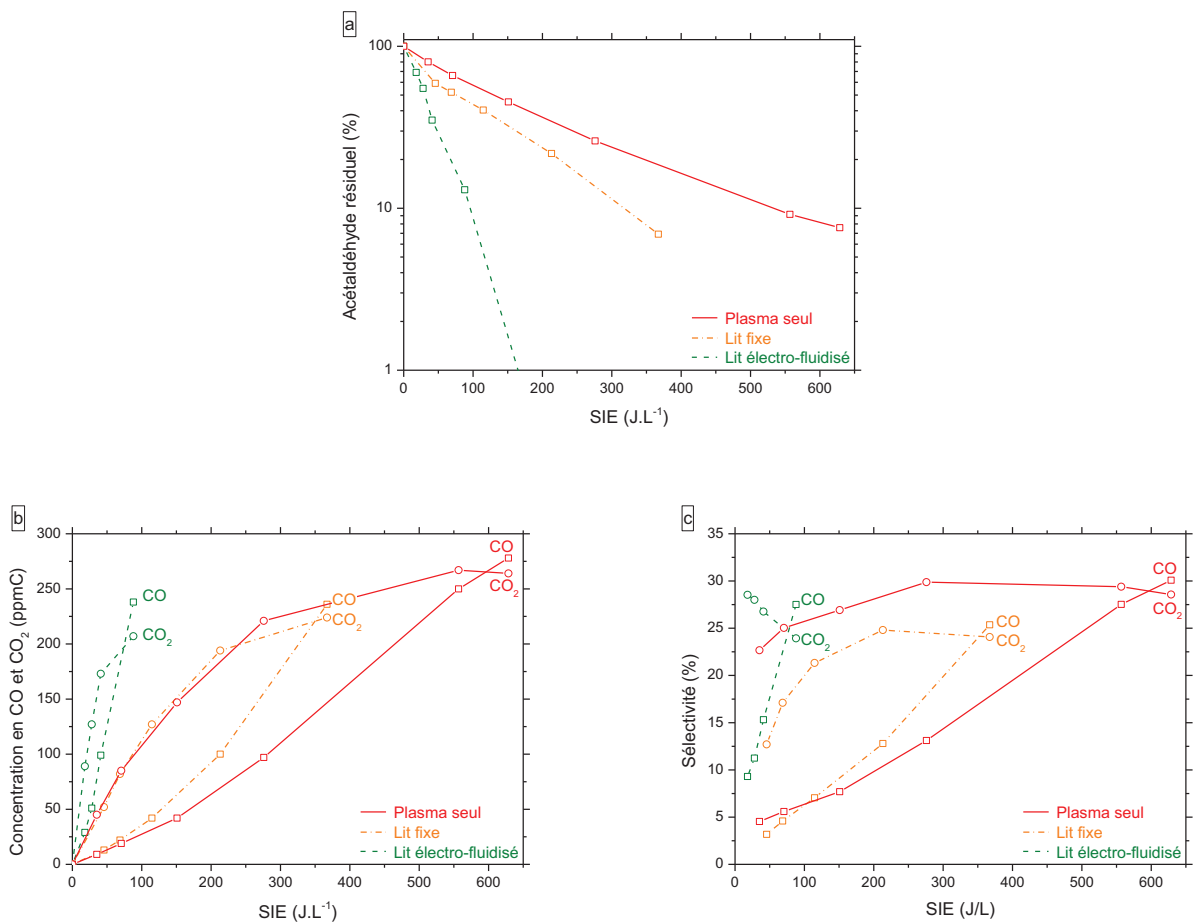


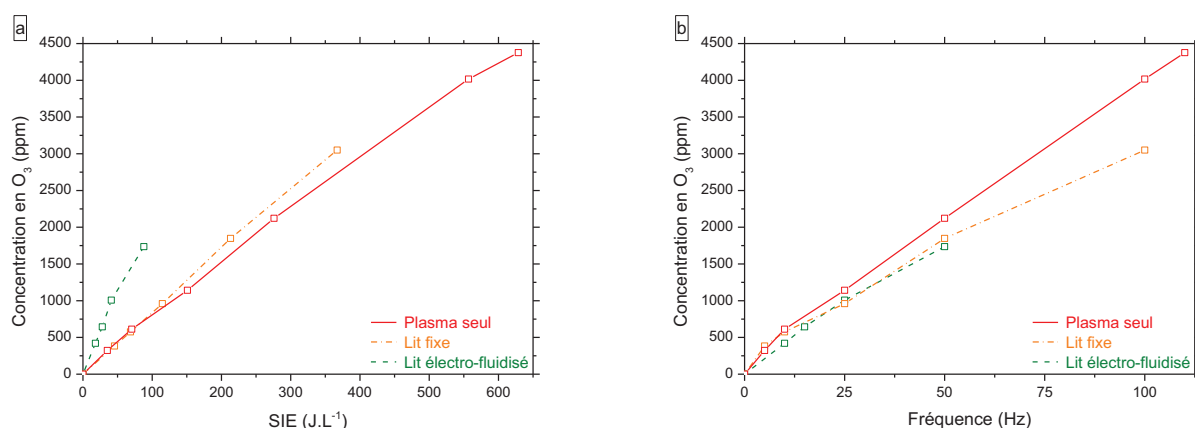
Figure 3-15 : Fraction d'acétaldéhyde résiduel (en %) (a), concentrations en CO et CO<sub>2</sub> (en ppmC) (b) et sélectivités en CO et CO<sub>2</sub> (en %) (c) en sortie de réacteur en fonction de la SIE (en  $\text{J.L}^{-1}$ ) lors de la décomposition de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  par plasma seul et par plasma-catalyse lit fixe ou lit électro-fluidisé

Chacun des graphiques présentés sur la Figure 3-15 montre que **l'utilisation du procédé diphasique en configuration lit fixe n'apporte qu'une faible amélioration par rapport au procédé en phase homogène**. En effet, à  $80 \text{ J.L}^{-1}$ , le taux de conversion de l'acétaldéhyde (Figure 3-15 (a)) s'élève à 51 % pour le procédé diphasique en lit fixe contre 37 % pour le procédé plasma seul. Pour ces deux procédés, les sélectivités en CO et CO<sub>2</sub> sont très proches (5 % et 18 % pour le procédé

diphasique contre 6 % et 25 % pour le procédé plasma seul, respectivement) et inférieures à celles obtenues avec le procédé diphasique en lit électro-fluidisé, pour lequel 85 % de l'acétaldéhyde est converti en 25 % de CO et 24 % de CO<sub>2</sub>.

Sur la Figure 3-15 (c), on peut observer que les sélectivités en CO et CO<sub>2</sub> obtenues lors de la décomposition de l'acétaldéhyde avec le lit fixe suivent la même tendance que celles obtenues avec le procédé plasma seul. En effet, en lit fixe, la sélectivité en CO est quasiment linéaire et augmente avec la SIE tandis que la sélectivité en CO<sub>2</sub> augmente entre 0 et 213 J.L<sup>-1</sup> puis diminue au-dessus de 213 J.L<sup>-1</sup>. Un changement de cinétique s'opère donc pour CO<sub>2</sub> à des énergies supérieures à 213 J.L<sup>-1</sup>.

L'évolution de la concentration en ozone détectée en sortie de réacteur lors de la décomposition de l'acétaldéhyde par plasma seul, plasma + lit fixe et plasma + lit électro-fluidisé est présentée dans la Figure 3-16.



**Figure 3-16 : Concentration d'O<sub>3</sub> (en ppm) détectée en sortie de réacteur en fonction de la SIE (en J.L<sup>-1</sup>) (a) et de la fréquence (en Hz) d'application de la haute tension (b) lors de la dégradation de CH<sub>3</sub>CHO (1 000 ppmC) dans N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (20 %) par les procédés plasma et plasma-catalyse**

La Figure 3-16 (a) présente l'évolution de la concentration en ozone détectée en sortie de réacteur en fonction de la SIE injectée dans la décharge pour chacun des procédés utilisés. Pour chaque procédé, la concentration en ozone augmente linéairement avec la SIE. L'évolution de la concentration en ozone a également été vérifiée en fonction de la fréquence à laquelle la haute tension est injectée dans la décharge (Figure 3-16 (b)). Dans ce cas, la concentration en ozone en sortie de réacteur est plus élevée dans le cas du procédé plasma seul alors qu'elle est identique pour le procédé en lit fixe et le procédé en lit électro-fluidisé. **Le fait d'utiliser un lit fixe et donc de réduire le temps de contact entre le catalyseur et l'effluent gazeux ne semble pas impacter la décomposition de l'ozone.** Effectivement, étant donné que le lit fixe est intégralement situé dans la zone de décharge, l'ozone formé entre directement en contact avec la surface et peut se décomposer pour former des espèces oxygénées réactives. Néanmoins, comme dans le cas du procédé diphasique en lit électro-fluidisé, l'écart relatif entre les concentrations d'ozone détectées en plasma seul et en plasma-catalyse en configuration lit fixe est compris entre 10 et 30 %. L'ozone n'est donc

que faiblement décomposé sur la surface. Ce faible taux de décomposition pourrait peut-être être expliqué par une recombinaison sur la surface des espèces réactives issues de la décomposition de l'ozone en dioxygène.

La quantité de sous-produits intermédiaires obtenue en phase gaz, lors de la décomposition de l'acétaldéhyde par le procédé diphasique en lit fixe, à une même SIE et à un même taux de conversion est évaluée à travers les bilans de carbone présentés dans la Figure 3-17.

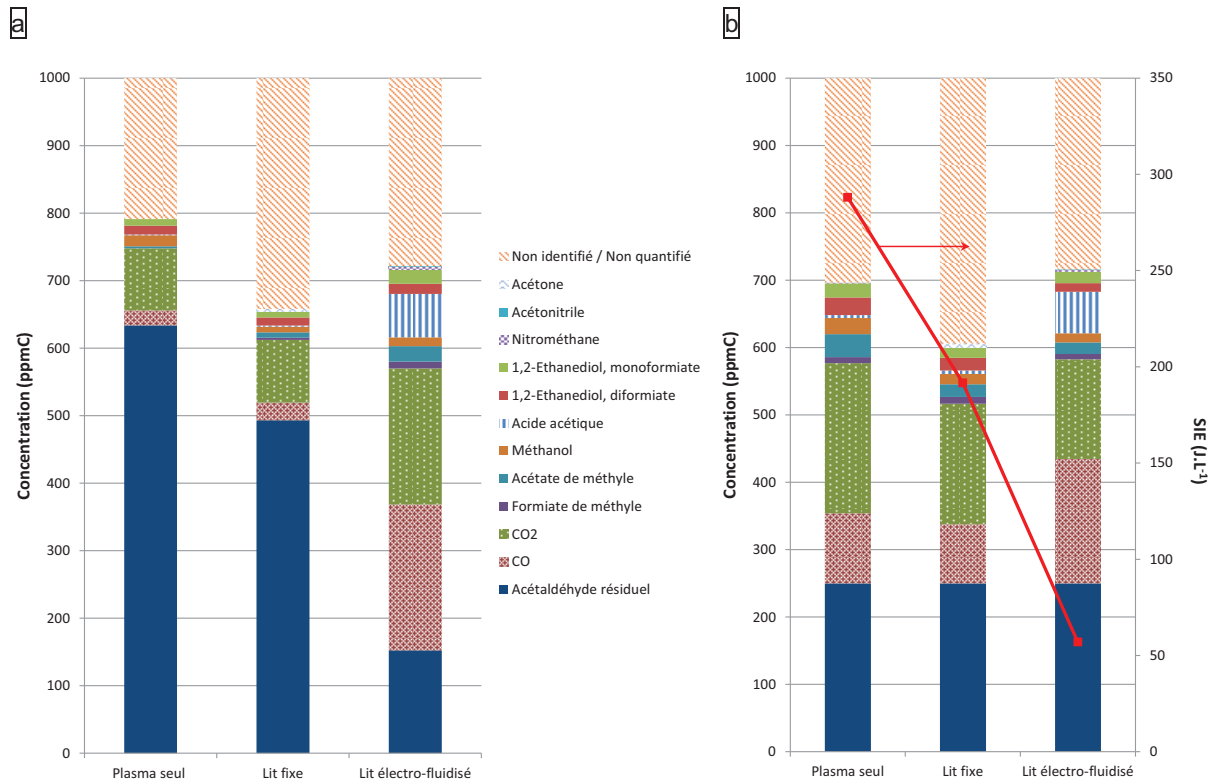


Figure 3-17 : Bilans carbone (en ppmC) obtenus lors de la décomposition de CH<sub>3</sub>CHO (1 000 ppmC) dans N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (20 %) à 80 J.L<sup>-1</sup> (a) et à un taux de conversion de 75 % (b) par plasma seul et par plasma-catalyse en lit fixe et en lit électro-fluidisé

A une même énergie (*i.e.* 80 J.L<sup>-1</sup>) (Figure 3-17 (a)), les quantités de CO et CO<sub>2</sub> formées par le procédé en lit fixe et le procédé plasma seul sont proches et largement inférieures à celles obtenues avec le procédé diphasique en lit électro-fluidisé. En effet, 22, 26 et 216 ppmC de CO et 92, 93 et 202 ppmC de CO<sub>2</sub> sont formés lors de la dégradation de CH<sub>3</sub>CHO par plasma seul, lit fixe et lit électro-fluidisé, respectivement. La même tendance est observée pour les sous-produits intermédiaires détectés en phase gaz. Ils représentent 4 % du bilan carbone en plasma seul et en lit fixe contre 15 % en lit électro-fluidisé.

Lorsque l'on se place à un taux de conversion de 75 %, on observe une diminution de la SIE nécessaire à la décomposition de l'acétaldéhyde en fonction du procédé utilisé. En effet, 288 J.L<sup>-1</sup> sont nécessaires en plasma seul pour décomposer 750 ppmC d'acétaldéhyde. Cette SIE est réduite à

192 J.L<sup>-1</sup> et 57 J.L<sup>-1</sup> avec le procédé diphasique en lit fixe et en lit électro-fluidisé, respectivement. La dégradation de l'acétaldéhyde est accompagnée de la formation de CO et CO<sub>2</sub>. Pour ces deux sous-produits, les concentrations détectées en sortie de réacteur lit fixe sont inférieures à celles obtenues en plasma seul (88 vs. 104 ppmC pour CO et 179 vs. 223 ppmC pour CO<sub>2</sub>, respectivement). Un écart relatif compris entre 16 et 20 % est observé pour les concentrations de CO et CO<sub>2</sub> mesurées en plasma seul et en réacteur lit fixe.

La majorité des sous-produits intermédiaires formée par plasma seul et par lit fixe est détectée en phase gaz dans des proportions quasiment identiques. Dans ces deux configurations, l'acide acétique (CH<sub>3</sub>COOH) est présent en faibles concentrations par rapport au procédé diphasique en lit électro-fluidisé. On remarque, cependant, l'apparition de l'acétone (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>) en phase gaz dans le cas du procédé en lit fixe. Ce sous-produit a déjà été identifié précédemment au cours de la thèse de Charles Klett [42] lors de la décomposition de l'acétaldéhyde par un plasma d'azote pur. Au cours de cette étude, il a pu observer la disparition de l'acétone de la phase gaz au profit de l'apparition de l'acide acétique (CH<sub>3</sub>COOH) lorsque l'acétaldéhyde est décomposé par un plasma d'air synthétique. On peut donc penser que l'acétone n'est qu'un intermédiaire réactionnel qui va pouvoir être oxydé en acide acétique grâce aux espèces oxygénées générées par le plasma.

Ainsi, il est très probable que l'acétone ne soit également qu'un intermédiaire réactionnel menant à la formation d'acide acétique gazeux dans le cas de la dégradation de CH<sub>3</sub>CHO par le procédé diphasique plasma-catalyse. Néanmoins, étant donné que le fait d'avoir un lit catalytique fixe limite l'homogénéisation de la composition du mélange gazeux dans le réacteur – ce qui peut entraver partiellement certaines réactions chimiques – et réduit le temps de contact entre la surface et l'effluent gazeux, cet intermédiaire se retrouve en phase gaz en sortie du réacteur alors qu'il est totalement absent dans le cas du procédé diphasique en lit électro-fluidisé.

### 3.2.3 Influence de la chimie homogène en phase gaz sur le procédé

Après avoir traité de l'influence de la quantité d'argent et du type de lit catalytique, nous nous intéressons à présent à l'influence de la chimie homogène en phase gaz sur le procédé.

Pour cela, nous utilisons le paramètre  $V_{cat}/V_{gaz}$  représentant le ratio entre le volume de catalyseur introduit dans la zone de décharge et le volume disponible pour la phase gaz dans la zone de décharge.

En faisant varier ce paramètre, il est possible de donner plus ou moins d'importance à la chimie homogène ayant lieu dans la zone de décharge au sein du procédé. En effet, si  $V_{cat}/V_{gaz} = 0$ , le réacteur ne contient pas de catalyseur et la décomposition de l'acétaldéhyde se fait uniquement en chimie homogène dans le plasma. En revanche, plus on augmente la valeur de  $V_{cat}/V_{gaz}$ , plus la zone de décharge est occupée par le catalyseur et le volume disponible pour la phase gaz est restreint.

Jusqu'à présent, les résultats présentés ont été obtenus avec  $V_{\text{cat}}/V_{\text{gaz}} = 9$ , ce qui correspond à un lit catalytique occupant la totalité de la zone de décharge.

La Figure 3-18 illustre les deux configurations utilisées pour cette étude.

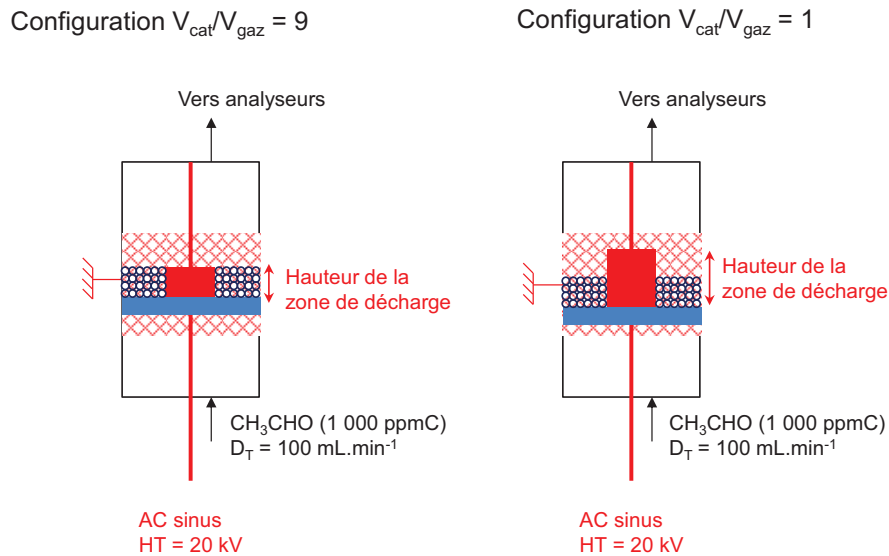


Figure 3-18 : Schéma du dispositif en configuration  $V_{\text{cat}}/V_{\text{gaz}} = 9$  et  $V_{\text{cat}}/V_{\text{gaz}} = 1$

Pour cette étude, la variation du ratio  $V_{\text{cat}}/V_{\text{gaz}}$  est réalisée en augmentant la hauteur de la zone de décharge.

Pour cela, les dimensions du cylindre en inox au centre du réacteur (représenté par le rectangle plein rouge) sont de 15 mm x 10 mm et 15 mm x 20 mm (diamètre x hauteur) pour la configuration  $V_{\text{cat}}/V_{\text{gaz}} = 9$  et  $V_{\text{cat}}/V_{\text{gaz}} = 1$ , respectivement.

La distance inter-électrodes est maintenue à 5,5 mm, les propriétés de la décharge ne sont donc pas modifiées. De même, la masse de catalyseur ainsi que le débit d'effluent gazeux à traiter restent constants et égaux à 4 g et  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , respectivement.

La Figure 3-19 présente les résultats obtenus lors de la dégradation de l'acétaldéhyde par le procédé plasma-catalyse en lit électro-fluidisé avec un ratio  $V_{\text{cat}}/V_{\text{gaz}} = 1$ . Ces résultats sont comparés à ceux obtenus par le procédé plasma seul et par le procédé diphasique en lit électro-fluidisé avec un ratio  $V_{\text{cat}}/V_{\text{gaz}} = 9$ .

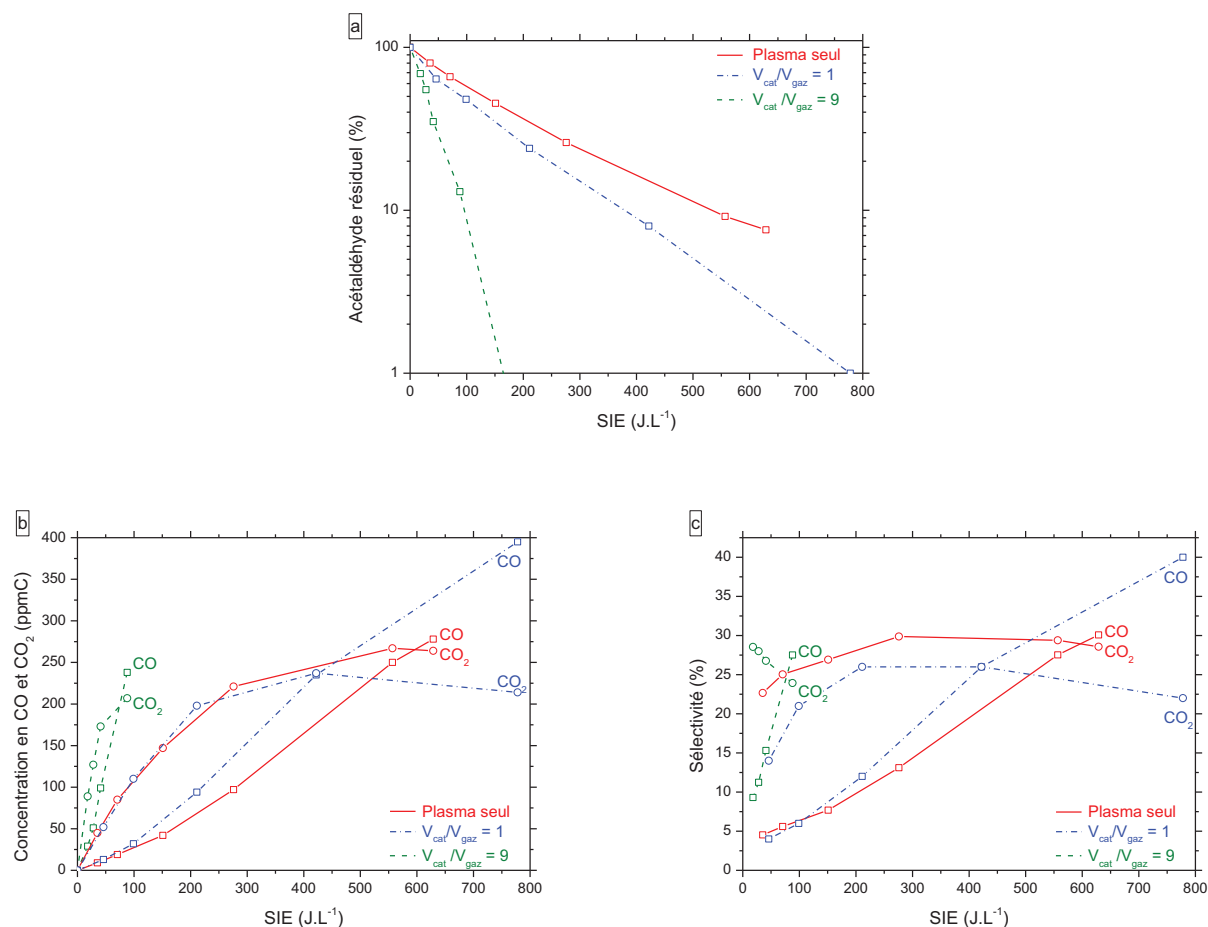


Figure 3-19 : Fraction d'acétaldéhyde résiduel (en %) (a), concentrations en CO et CO<sub>2</sub> (en ppmC) (b) et sélectivités en CO et CO<sub>2</sub> (en %) (c) détectées en sortie de réacteur en fonction de la SIE (en J.L<sup>-1</sup>) et du ratio  $V_{cat}/V_{gaz}$  lors de la décomposition de l'acétaldéhyde

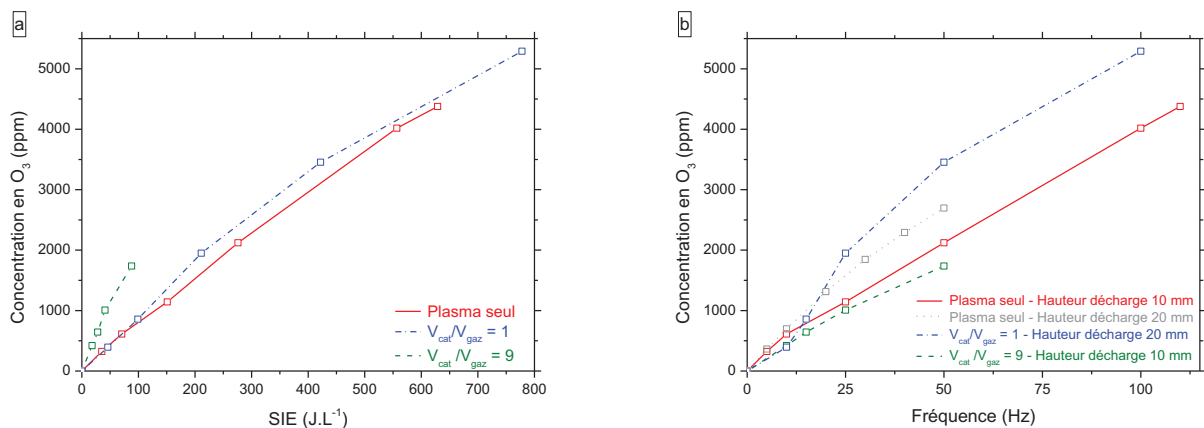
Pour des SIE comprises entre 0 et 100 J.L<sup>-1</sup>, on constate que les résultats obtenus avec le procédé diphasique pour un ratio  $V_{cat}/V_{gaz} = 1$  sont légèrement meilleurs par rapport à ceux obtenus avec le procédé plasma, pour ce qui est de la fraction d'acétaldéhyde résiduel. En effet, 50 % de l'acétaldéhyde injecté dans le réacteur est décomposé avec ce procédé diphasique contre 40 % avec le procédé plasma seul (Figure 3-19 (a)). Les concentrations en CO et CO<sub>2</sub> détectées pour chacun des procédés sont, en revanche très proches, puisque l'on en forme 32 et 111 ppmC en plasma-catalyse contre 27 et 108 ppmC en plasma seul, respectivement (Figure 3-19 (b)).

Pour des SIE supérieures à 100 J.L<sup>-1</sup>, on s'éloigne des résultats obtenus en plasma seul mais l'efficacité du procédé reste tout de même largement inférieure à celle obtenue dans le cas du procédé diphasique avec  $V_{cat}/V_{gaz} = 9$ . En effet, comme observé sur la Figure 3-19 (a), à 168 J.L<sup>-1</sup>, le taux de dégradation de l'acétaldéhyde s'élève à 69 % pour le procédé diphasique avec  $V_{cat}/V_{gaz} = 1$  contre 59 % pour le procédé plasma seul et 100 % pour le procédé diphasique avec  $V_{cat}/V_{gaz} = 9$ . En outre, 778 J.L<sup>-1</sup> sont nécessaires au procédé diphasique ( $V_{cat}/V_{gaz} = 1$ ) pour dégrader pratiquement l'intégralité de l'acétaldéhyde injectée dans le réacteur.

A cette même énergie, *i.e.*  $168 \text{ J.L}^{-1}$ , les taux de conversion en CO et CO<sub>2</sub> sont similaires en plasma seul et en plasma-catalyse avec  $V_{\text{cat}}/V_{\text{gaz}} = 1$  (Figure 3-19 (b) et (c)). Les 59 % d'acétaldéhyde dégradés en plasma seul sont convertis en 35 % de CO<sub>x</sub> et les 69 % d'acétaldéhyde décomposés avec le procédé diphasique, cité précédemment, sont transformés en 34 % de CO<sub>x</sub>. A cette énergie, les 85 % de CH<sub>3</sub>CHO décomposés par le procédé diphasique en lit électro-fluidisé lorsque  $V_{\text{cat}}/V_{\text{gaz}} = 9$  sont transformés à plus de 50 % en CO<sub>x</sub>.

La Figure 3-19 (c) représente l'évolution des sélectivités en CO et CO<sub>2</sub> en fonction de la SIE pour le procédé plasma seul et le procédé diphasique lorsque  $V_{\text{cat}}/V_{\text{gaz}} = 1$  et 9. Sur cette figure, on peut observer que les sélectivités en CO et CO<sub>2</sub> obtenues lors de la décomposition de l'acétaldéhyde avec un ratio de 1 suivent la même tendance que celles obtenues avec le procédé plasma seul. En effet, la sélectivité en CO augmente linéairement avec la SIE tandis que la sélectivité en CO<sub>2</sub> augmente entre 0 et  $211 \text{ J.L}^{-1}$  puis diminue au-dessus de  $211 \text{ J.L}^{-1}$ . Un changement de cinétique s'opère donc pour CO<sub>2</sub> à des énergies supérieures à  $211 \text{ J.L}^{-1}$ , comme précédemment observé lors de l'utilisation du procédé diphasique en lit fixe.

La concentration d'ozone détectée en sortie de réacteur a été suivie selon la SIE injectée dans la décharge et selon la fréquence d'application de la haute tension. Les résultats correspondants sont présentés dans la Figure 3-20.



**Figure 3-20 : Concentration en O<sub>3</sub> (en ppm) détectée en sortie de réacteur en fonction de la SIE (en J.L<sup>-1</sup>) (a) et de la fréquence (en Hz) d'application de la haute tension (b) lors de la décomposition de CH<sub>3</sub>CHO (1 000 ppmC) dans N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> par les procédés plasma et plasma-catalyse**

Entre 0 et  $100 \text{ J.L}^{-1}$ , la concentration d'ozone détectée en sortie de réacteur est identique dans le cas du procédé plasma seul et dans le cas du procédé diphasique avec  $V_{\text{cat}}/V_{\text{gaz}} = 1$  (Figure 3-20 (a)). Pour des SIE supérieures à  $100 \text{ J.L}^{-1}$ , la concentration d'ozone est légèrement supérieure dans le cas du procédé diphasique mais reste tout de même très proche de celle détectée en sortie de réacteur plasma seul. A une même SIE, la concentration en ozone détectée en sortie de réacteur plasma-catalyse avec  $V_{\text{cat}}/V_{\text{gaz}} = 9$  est largement supérieure à celle détectée lors de la décomposition de CH<sub>3</sub>CHO par les deux autres procédés.



Nous avons vu précédemment qu'à faibles SIE, les concentrations en CO et CO<sub>2</sub> formées par le procédé plasma seul et le procédé diphasique avec  $V_{\text{cat}}/V_{\text{gaz}} = 1$  sont très proches (Figure 3-19 (b)). En outre, la concentration en ozone pour ces deux procédés est quasiment identique. **Ainsi, la chimie homogène dans la décharge semble avoir un rôle prépondérant dans le cas du procédé diphasique lorsque  $V_{\text{cat}}/V_{\text{gaz}} = 1$ .**

Afin de pouvoir comparer les quantités d'ozone générées dans chacun des trois procédés, la concentration en O<sub>3</sub> détectée en sortie de réacteur a été tracée en fonction de la fréquence utilisée pour alimenter la DBD en haute tension. La courbe représentant la quantité d'ozone détectée en sortie de réacteur plasma seul, en fonction de la fréquence, pour une hauteur de décharge de 20 mm a également été tracée. Ces résultats sont reportés dans la Figure 3-20 (b).

Sur la Figure 3-20 (b), en considérant la concentration d'ozone formée en plasma seul, on peut observer que l'augmentation de la hauteur de décharge entraîne une augmentation de la quantité d'ozone détectée en sortie de réacteur, et donc de la quantité d'ozone formée dans la zone de décharge. En effet, pour une fréquence de 50 Hz, 2 121 ppm d'ozone sont formés avec une hauteur de décharge de 10 mm contre 2 697 ppm lorsque cette hauteur est doublée. Dans les deux cas, l'énergie par pulse vaut 10 et 11 mJ, respectivement, soit un écart relatif de 10 % entre ces deux valeurs. Ce paramètre n'est donc, à priori, pas responsable de l'augmentation de la quantité d'ozone formée. En revanche, le fait d'augmenter la hauteur de la zone de décharge entraîne l'augmentation du temps de séjour de l'effluent dans la décharge, expliquant que des quantités plus importantes d'ozone soient formées dans le cas d'une hauteur de décharge de 20 mm par rapport à une hauteur de décharge de 10 mm.

A 10 Hz, les concentrations en ozone détectées en sortie de réacteur pour le procédé diphasique lorsque  $V_{\text{cat}}/V_{\text{gaz}} = 9$  et  $V_{\text{cat}}/V_{\text{gaz}} = 1$  sont identiques et égales à 420 ppm. Au-delà de cette fréquence, c'est-à-dire entre 10 et 100 Hz, la quantité d'ozone détectée en sortie de réacteur est plus élevée lorsque  $V_{\text{cat}}/V_{\text{gaz}} = 1$  que lorsque ce même ratio vaut 9, elle est même plus élevée que la quantité d'ozone détectée en sortie de réacteur plasma seul pour les deux configurations utilisées. De plus, l'énergie par pulse mesurée dans le cas du procédé diphasique avec  $V_{\text{cat}}/V_{\text{gaz}} = 1$  vaut 15 mJ contre 10 mJ environ en plasma seul (soit un écart relatif de 30 %) et 3 mJ en plasma-catalyse avec  $V_{\text{cat}}/V_{\text{gaz}} = 9$  (soit un écart relatif de 80 %).

A 10 Hz, on peut imaginer que le lit catalytique est électro-fluidisé de la même façon que l'on soit dans le cas  $V_{\text{cat}}/V_{\text{gaz}} = 9$  ou 1. Les billes peuvent ainsi suivre les variations du champ électrique de la même façon dans toute la zone de décharge, la phase gaz y est également répartie de façon homogène et l'ozone formé peut se décomposer sur la surface pour former les espèces oxygénées qui vont pouvoir ensuite réagir avec l'acétaldéhyde en phase adsorbée.

Pour des fréquences supérieures à 10 Hz, les billes vont avoir de plus en plus de mal à suivre les fluctuations du champ électrique et le lit ne sera que partiellement électro-fluidisé. Cet effet sera probablement atténué dans le cas d'un ratio  $V_{\text{cat}}/V_{\text{gaz}} = 9$  car la hauteur de lit catalytique est identique

à la hauteur de la zone de décharge. Les filaments de plasma n'auront donc pas d'autre choix que de se propager à travers les billes. En revanche, dans le cas d'un ratio  $V_{cat}/V_{gaz} = 1$ , la hauteur de la zone de décharge est doublée par rapport à la hauteur du lit catalytique. Ainsi, les filaments constituant la décharge, et donc l'ozone, auront plutôt tendance à être générés là où la quantité de billes est la plus faible, c'est-à-dire entre la moitié supérieure du cylindre inox central et la contre-électrode. Ceci, ajouté au fait que l'énergie par pulse est plus élevée dans la configuration  $V_{cat}/V_{gaz} = 1$  que dans les deux autres configurations, laisse penser que l'ozone sera généré en plus grandes quantités et ne sera pas autant décomposé que dans la configuration  $V_{cat}/V_{gaz} = 9$ .

Les sous-produits intermédiaires formés lors de la décomposition de  $CH_3CHO$  par le procédé plasma seul (hauteur de décharge = 10 mm) et les deux procédés diphasiques ont été identifiés et quantifiés. Les résultats obtenus sont présentés sous la forme de bilans carbone dans la Figure 3-21.

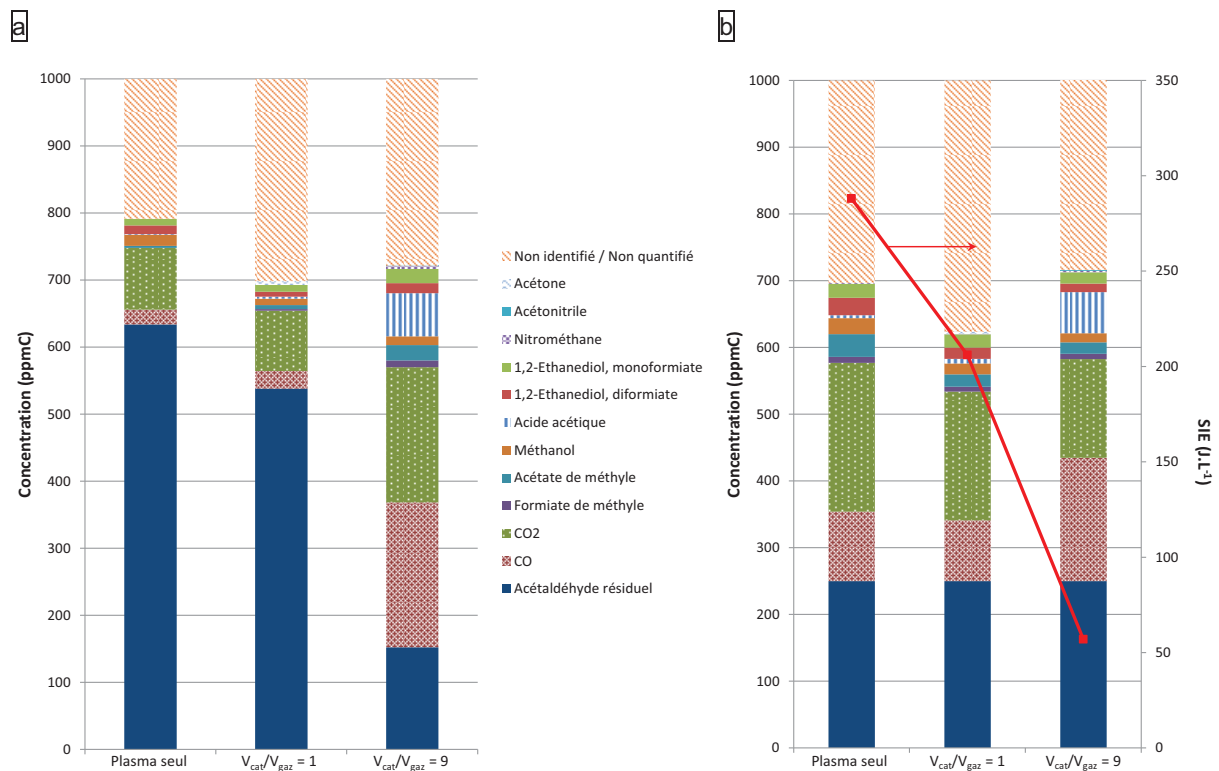


Figure 3-21 : Bilans carbone (en ppmC) obtenus lors de la dégradation de  $CH_3CHO$  (1 000 ppmC) dans  $N_2/O_2$  (20 %) par plasma seul et plasma-catalyse (pour  $V_{cat}/V_{gaz} = 1$  et  $V_{cat}/V_{gaz} = 9$ ) à  $80 J.L^{-1}$  (a) et à 75 % de conversion (b)

A une SIE de  $80 J.L^{-1}$ , la quantité de sous-produits intermédiaires formée en plasma seul et en plasma-catalyse avec  $V_{cat}/V_{gaz} = 1$  est identique : ils représentent 4 % du bilan carbone global dans les deux cas. A cette énergie, ces deux procédés sont donc bien moins efficaces que le procédé diphasique lorsque  $V_{cat}/V_{gaz} = 9$ .

A taux de conversion identique, la SIE nécessaire pour détruire 75 % de l'acétaldéhyde diminue selon l'ordre suivant : plasma seul >  $V_{\text{cat}}/V_{\text{gaz}} = 1 > V_{\text{cat}}/V_{\text{gaz}} = 9$ . Les quantités de CO, CO<sub>2</sub> et sous-produits intermédiaires formés restent similaires en plasma seul et avec le procédé diphasique lorsque  $V_{\text{cat}}/V_{\text{gaz}} = 1$ , bien que légèrement plus faibles dans ce dernier cas.

Parmi les sous-produits formés en phase gaz pour le procédé diphasique avec un ratio  $V_{\text{cat}}/V_{\text{gaz}} = 1$ , on remarque la présence d'acétone (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>). Le même argument, utilisé pour expliquer la détection d'une quantité plus importante d'ozone en sortie de réacteur plasma-catalyse avec un ratio de 1 qu'avec un ratio de 9, peut être utilisé ici. En effet, il est possible que – de par la configuration du système lorsque  $V_{\text{cat}}/V_{\text{gaz}} = 1$  – les filaments de plasma soient générés préférentiellement dans la partie supérieure de la zone de décharge, entraînant la formation d'un lit catalytique partiellement électro-fluidisé. L'homogénéisation de la composition de la phase gazeuse s'en trouve donc affectée.

En outre, l'acétone a également été détecté en phase gaz en sortie de réacteur lors de la décomposition de l'acétaldéhyde par plasma-catalyse en configuration lit fixe (paragraphe 3.2.2). Dans ce paragraphe, il a été établi que l'acétone n'est probablement qu'un intermédiaire réactionnel voué à se transformer en acide acétique (CH<sub>3</sub>COOH). Dans le cas de la configuration  $V_{\text{cat}}/V_{\text{gaz}} = 1$ , cette même hypothèse est avancée. L'acétone n'est qu'un intermédiaire réactionnel, qui apparaît ici en phase gaz car il n'a pas pu être oxydé totalement en acide acétique. Cette oxydation incomplète est certainement liée au fait que le lit catalytique n'est que partiellement électro-fluidisé pour une configuration avec un ratio de 1 (par rapport à un ratio de 9). Le temps de contact effluent/surface est donc réduit et la composition de la phase gaz dans la zone de décharge n'est pas homogène.

### **3.3 Conclusion**

Ce chapitre nous a permis, dans une première partie, de comparer l'efficacité de trois procédés utilisés pour la dégradation de l'acétaldéhyde à température ambiante : le procédé en phase hétérogène, le procédé en phase homogène et le procédé diphasique plasma-catalyse.

L'adsorption de l'effluent gazeux d'air synthétique contenant l'acétaldéhyde sur le matériau nanostructuré Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> en absence de plasma a permis de mesurer une capacité d'adsorption du polluant sur la surface égale à  $4,96 \pm 0,02 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ . De plus, CO et CO<sub>2</sub> ne sont pas détectés en phase gazeuse en sortie de réacteur, ce qui indique que, dans ces conditions expérimentales, la minéralisation de l'acétaldéhyde n'a pas lieu. Ce résultat peut être expliqué par le fait que le catalyseur d'argent n'est pas actif à température ambiante et/ou par le fait que la quantité d'acétaldéhyde adsorbée est tellement faible que les quantités de CO et CO<sub>2</sub> qui pourraient être formées sont insuffisantes pour être détectées.

L'étude de la dégradation du même effluent gazeux, à température ambiante, par une DBD générée à pression atmosphérique a montré que le procédé en phase homogène seul est efficace par

rapport au procédé en phase hétérogène seul. En effet, dans ces conditions expérimentales, l'acétaldéhyde injecté dans le réacteur DBD peut être dégradé à hauteur de 92 % avec une SIE de  $629 \text{ J.L}^{-1}$ , équivalent à 1 W, environ. Le polluant ainsi consommé est principalement minéralisé en 30 % de CO, 29 % de CO<sub>2</sub> et 13 % d'autres sous-produits identifiés en phase gazeuse. En outre, une grande quantité d'ozone, due à l'interaction entre la décharge et l'oxygène présent dans l'effluent à traiter, est également détectée en sortie de réacteur. Néanmoins, nous avons mis en évidence le fait que cette molécule n'était pas directement responsable de la minéralisation de l'acétaldéhyde en phase gaz, au sein du procédé en phase homogène.

Finalement, ces deux procédés ont été couplés en introduisant le catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanostructuré dans la zone de décharge. Les résultats obtenus avec le procédé diphasique indiquent un meilleur taux de dégradation du polluant à des énergies beaucoup plus faibles : l'acétaldéhyde est décomposé à hauteur de 85 % à  $80 \text{ J.L}^{-1}$  et totalement décomposé avec une SIE de  $168 \text{ J.L}^{-1}$ . De plus, les 85 % de CH<sub>3</sub>CHO consommés mènent à la formation de sous-produits identiques à ceux observés en procédé homogène et sont convertis à 25 % en CO et 24 % en CO<sub>2</sub>. L'analyse de plusieurs paramètres expérimentaux nous a permis de conclure que seul un effet de surface, ou un effet de synergie issu de l'interaction entre la décharge et la surface, pouvait expliquer une telle efficacité du procédé. En l'occurrence, l'ozone, formé en quantité importante, pourrait interagir avec la surface et former un complexe Ag<sup>+</sup>-O<sup>-</sup> très réactif pouvant ensuite oxyder le polluant et/ou les différentes espèces issues de sa décomposition, au sein du procédé diphasique.

Dans une seconde partie, nous nous sommes focalisés sur le procédé diphasique plasma-catalyse. Une étude paramétrique, non-exhaustive, a permis de montrer que l'observation d'un effet de synergie plus ou moins important est fonction de plusieurs paramètres expérimentaux. En effet, il dépend notamment de :

- La taille et la distribution des nanoclusters d'argent présents sur la surface du catalyseur, elles-mêmes reliées intrinsèquement aux conditions de préparation du support SiO<sub>2</sub>,
- La configuration du lit catalytique : la présence d'un lit électro-fluidisé dans la zone de décharge semble favoriser l'observation d'un effet de synergie,
- Du volume occupé par la surface dans la zone de décharge : le fait de maximiser l'espace occupé par la surface semble favoriser la chimie de surface, par rapport à la chimie homogène en phase gaz, et améliorer l'efficacité du procédé.

Ainsi, ce chapitre nous a permis de déterminer les conditions optimales pour obtenir un effet de synergie entre la décharge et le catalyseur et dégrader la majeure partie de l'acétaldéhyde introduit dans le réacteur sous forme de CO<sub>x</sub>. La compréhension des processus physico-chimiques liés à un tel effet de surface nécessite une étude poussée de l'interaction ayant lieu entre l'effluent gazeux, la surface et le plasma. Une telle étude étant complexe, nous commencerons par nous focaliser, dans le Chapitre 4, sur l'analyse des phénomènes se produisant lors de l'interaction surface/effluent gazeux, en absence de plasma.

## Références

- [1] K.-I. Shimizu, M. Katagiri, S. Satokawa, A. Satsuma, Sintering-resistant and self-regenerative properties of Ag/SnO<sub>2</sub> catalyst for soot oxidation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 108–109 (2011) 39-46.
- [2] L. Schill, S.S.R. Putluru, C.F. Jacobsen, C.H. Hansen, R. Fehrmann, A.D. Jensen, Ethanol-selective catalytic reduction of NO by Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Activity and deactivation by alkali salts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 127 (2012) 323-329.
- [3] C. Klett, S. Touchard, A. Vega, M. Redolfi, X. Duten, K. Hassouni, An experimental and modelling study of acetaldehyde oxidation by an atmospheric non-thermal plasma discharge, *Acta Technica*, 56 (2011) T43-T55.
- [4] K. Yan, E.J.M. Van Heesch, A.J.M. Pemen, P.A.H.J. Huijbrechts, From chemical kinetics to streamer corona reactor and voltage pulse generator, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 21 (2001) 107-137.
- [5] L.A. Rosocha, R.A. Korzekwa, Advanced oxidation and reduction processes in the gas phase using non-thermal plasmas, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 4 (1999) 247-264.
- [6] O. Koeta, N. Blin-Simiand, W. Faider, S. Pasquiers, A. Bary, F. Jorand, Decomposition of acetaldehyde in atmospheric pressure filamentary nitrogen plasma, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 32 (2012) 991-1023.
- [7] A.M. Vandenbroucke, R. Morent, N. De Geyter, C. Leys, Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement, *Journal of Hazardous Materials*, 195 (2011) 30-54.
- [8] K. Kinoshita, Y. Fujiyama, H.-H. Kim, S. Katsura, A. Mizuno, Control of tobacco smoke and odors using discharge plasma reactor, *Journal of Electrostatics*, 42 (1997) 83-91.
- [9] N. Sano, T. Nagamoto, H. Tamon, T. Suzuki, M. Okazaki, Removal of acetaldehyde and skatole in gas by a corona-discharge reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36 (1997) 3783-3791.
- [10] O. Koeta, N. Blin-Simiand, S. Pasquiers, F. Jorand, A. Bary, Effect of oxygen percentage on the removal of acetaldehyde by Dielectric Barrier Discharge, *Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol.*, 6 (2012) 227-232.
- [11] W. Faider, S. Pasquiers, N. Blin-Simiand, L. Magne, Role of quenching of metastable states in acetaldehyde decomposition by a non-equilibrium nitrogen plasma at sub-atmospheric pressure, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46 (2013) 105202.
- [12] W. Faider, S. Pasquiers, N. Blin-Simiand, L. Magne, Effect of oxygen on the conversion of acetaldehyde in homogeneous plasmas of N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CHO mixtures, *Plasma Sources Science and Technology*, 22 (2013) 065010.
- [13] S. Pasquiers, W. Faider, N. Blin-Simiand, L. Magne, P. Jeanney, F. Jorand, Role of nitrogen metastable states in non-thermal plasma conversion of Volatile Organic Compounds, *Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol.*, 6 (2012) 149-155.
- [14] L. Magne, S. Pasquiers, V. Edon, F. Jorand, C. Postel, J. Amorim, Production of hydroxyl radicals and removal of acetaldehyde in a photo-triggered discharge in N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CHO mixtures, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38 (2005) 3446.
- [15] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced inorganic chemistry : A comprehensive text*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1988.
- [16] G.D. Fong, R.L. Kuczkowski, Mechanism of the ozonolysis of ethylene in the liquid phase, *Journal of the American Chemical Society*, 102 (1980) 4763-4768.
- [17] J.I. Choe, M. Srinivasan, R.L. Kuczkowski, Mechanism of the ozonolysis of propene in the liquid phase, *Journal of the American Chemical Society*, 105 (1983) 4703-4707.
- [18] D.H. Stedman, H. Niki, Ozonolysis rates of some atmospheric gases, *Environmental Letters*, 4 (1973) 303-310.

- [19] D.S. Afanasev, O.A. Yakovina, N.I. Kuznetsova, A.S. Lisitsyn, High activity in CO oxidation of Ag nanoparticles supported on fumed silica, *Catalysis Communications*, 22 (2012) 43-47.
- [20] Obuchi E., Sakamoto T., Nakano K., S. F., Photocatalytic decomposition of acetaldehyde over  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  catalyst, *Chemical Engineering Science*, 54 (1999) 1525-1530.
- [21] C.W. Reed, VOC Catalytic Oxidation on Manganese Oxide Catalysts Using Ozone, Doctor of Philosophy in Chemical Engineering, Virginia Polytechnic Institute and State University, 2005.
- [22] M. Baldi, E. Finocchio, F. Milella, G. Busca, Catalytic combustion of  $\text{C}_3$  hydrocarbons and oxygenates over  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , *Applied Catalysis B: Environmental*, 16 (1998) 43-51.
- [23] I.A. Kossyi, A.Y. Kostinsky, A.A. Matveyev, V.P. Silakov, Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures, *Plasma Sources Science and Technology*, 1 (1992) 207.
- [24] L. Magne, S. Pasquiers, N. Blin-Simian, C. Postel, Production and reactivity of the hydroxyl radical in homogeneous high pressure plasmas of atmospheric gases containing traces of light olefins, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40 (2007) 3112.
- [25] C. Subrahmanyam, A. Renken, L. Kiwi-Minsker, Novel catalytic Dielectric Barrier Discharge reactor for gas-phase abatement of isopropanol, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 27 (2007) 13-22.
- [26] H.-X. Ding, A.-M. Zhu, F.-G. Lu, Y. Xu, J. Zhang, X.-F. Yang, Low-temperature plasma-catalytic oxidation of formaldehyde in atmospheric pressure gas streams, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39 (2006) 3603.
- [27] Z. Hao, D. Cheng, Y. Guo, Y. Liang, Supported gold catalysts used for ozone decomposition and simultaneous elimination of ozone and carbon monoxide at ambient temperature, *Applied Catalysis B: Environmental*, 33 (2001) 217-222.
- [28] H. Einaga, A. Ogata, Benzene oxidation with ozone over supported manganese oxide catalysts: Effect of catalyst support and reaction conditions, *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2009) 1236-1241.
- [29] H. Chen, C.O. Stanier, M.A. Young, V.H. Grassian, A kinetic study of ozone decomposition on illuminated oxide surfaces, *The Journal of Physical Chemistry A*, 115 (2011) 11979-11987.
- [30] A. Naydenov, P. Konova, P. Nikolov, F. Klingstedt, N. Kumar, D. Kovacheva, P. Stefanov, R. Stoyanova, D. Mehandjiev, Decomposition of ozone on  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$  catalyst for abatement of waste gases emissions, *Catalysis Today*, 137 (2008) 471-474.
- [31] S. Imamura, M. Ikebata, T. Ito, T. Ogita, Decomposition of ozone on a silver catalyst, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30 (1991) 217-221.
- [32] M. Che, A.J. Tench, Characterization and reactivity of molecular oxygen species on oxide surfaces, in: H.P. D.D. Eley, B.W. Paul (Eds.) *Advances in Catalysis*, Academic Press, 1983, pp. 1-148.
- [33] J. Karuppiyah, E. Linga Reddy, P. Manoj Kumar Reddy, B. Ramaraju, R. Karvembu, C. Subrahmanyam, Abatement of mixture of volatile organic compounds (VOCs) in a catalytic non-thermal plasma reactor, *Journal of Hazardous Materials*, 237-238 (2012) 283-289.
- [34] D.S. Muggli, J.T. McCue, J.L. Falconer, Mechanism of the photocatalytic oxidation of ethanol on  $\text{TiO}_2$ , *Journal of Catalysis*, 173 (1998) 470-483.
- [35] M.A. Barteau, M. Bowker, R.J. Madix, Formation and decomposition of acetate intermediates on the  $\text{Ag}(110)$  surface, *Journal of Catalysis*, 67 (1981) 118-128.
- [36] X. Zhu, X. Gao, R. Qin, Y. Zeng, R. Qu, C. Zheng, X. Tu, Plasma-catalytic removal of formaldehyde over  $\text{Cu-Ce}$  catalysts in a dielectric barrier discharge reactor, *Applied Catalysis B: Environmental*, 170-171 (2015) 293-300.
- [37] H.-H. Kim, H. Kobara, A. Ogata, S. Futamura, Comparative assessment of different nonthermal plasma reactors on energy efficiency and aerosol formation from the decomposition of gas-phase benzene, *IEEE Transactions on Industry Applications*, 41 (2005) 206-214.



- [38] X. Chen, K. Honda, Z.-G. Zhang, A comprehensive comparison of CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> reforming activities of NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts under fixed- and fluidized-bed operations, *Applied Catalysis A: General*, 288 (2005) 86-97.
- [39] A. Effendi, K. Hellgardt, Z.G. Zhang, T. Yoshida, Characterisation of carbon deposits on Ni/SiO<sub>2</sub> in the reforming of CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> using fixed- and fluidised-bed reactors, *Catalysis Communications*, 4 (2003) 203-207.
- [40] P. Lan, Q. Xu, M. Zhou, L. Lan, S. Zhang, Y. Yan, Catalytic steam reforming of fast pyrolysis bio-oil in fixed bed and fluidized bed reactors, *Chemical Engineering & Technology*, 33 (2010) 2021-2028.
- [41] Z. Jia, A. Vega-González, M. Ben Amar, K. Hassouni, S. Tieng, S. Touchard, A. Kanaev, X. Duten, Acetaldehyde removal using a diphasic process coupling a silver-based nano-structured catalyst and a plasma at atmospheric pressure, *Catalysis Today*, 208 (2013) 82-89.
- [42] C. Klett, Etude de la dégradation d'un Composé Organique Volatil modèle, l'acétaldéhyde, par des procédés diphasiques utilisant des techniques de décharges électriques non-thermiques à pression atmosphérique couplées à un lit fixe, Thèse de doctorat en Génie des Procédés, Université Paris 13, 2011.

## **Chapitre 4 - Etude des phénomènes physico-chimiques ayant lieu lors de l'adsorption de CH<sub>3</sub>CHO sur un catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanostructuré**

Au cours du Chapitre 3 , nous avons mis en évidence l'efficacité du procédé diphasique couplant une DBD générée à pression atmosphérique et un catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanostructuré pour la dégradation et la minéralisation de l'acétaldéhyde en CO<sub>x</sub> à température ambiante. Un effet de synergie, issu de l'interaction entre la décharge et la surface, a notamment été observé au sein de ce procédé. Afin de comprendre les processus physico-chimiques engendrés par un tel effet, il est donc nécessaire d'étudier précisément l'interaction existant entre l'effluent gazeux, le catalyseur et le plasma.

Une telle étude étant complexe, nous avons choisi, dans un premier temps, de nous affranchir de la phase plasma et de ne considérer que la phase hétérogène. Dans ce chapitre, nous nous focaliserons donc sur l'étude de l'interaction entre le catalyseur d'argent nanostructuré, Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, et l'acétaldéhyde à température ambiante et pression atmosphérique.

Pour cela, une étude préliminaire de la surface sera menée, par Réduction en Température Programmée sous hydrogène (TPR-H<sub>2</sub>), afin de déterminer la nature des sites actifs présents. L'influence des différents matériaux constitutifs de la surface sur l'adsorption de l'acétaldéhyde sera également étudiée, par spectroscopie infrarouge à réflexion diffuse (Spectroscopie DRIFT) afin de déterminer s'il existe des modes d'adsorption différents de CH<sub>3</sub>CHO sur SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> et Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, respectivement.

Suite à cela, des mesures d'adsorption de mélanges simples (CH<sub>3</sub>CHO, CO et CO<sub>2</sub> dilués dans un flux d'air synthétique, respectivement) et de mélanges binaires (CO/CO<sub>2</sub> dans N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (20 %) sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> frais et sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> saturé en acétaldéhyde), suivies par spectroscopie DRIFT, permettront de déterminer quel composé, entre l'acétaldéhyde et les sous-produits majoritaires issus de sa décomposition par le procédé plasma-catalyse, a le plus d'affinité avec la surface.

Finalement, les modes d'adsorption de l'acétaldéhyde sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> seront étudiés précisément sur une surface ayant subi ou non un prétraitement thermique et, également, en fonction de la durée d'adsorption du polluant sur la surface. Un schéma cinétique global de l'adsorption de l'acétaldéhyde sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> sera proposé à partir des résultats obtenus.



## 4.1 Nature et effet des différents constituants de la surface $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

### 4.1.1 Nature des sites actifs présents sur la surface

La nature des différents sites actifs constituant le catalyseur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  supporté sur  $\text{SiO}_2$  ( $d \sim 150 \mu\text{m}$ ) a été étudiée par des mesures de Réduction en Température Programmée sous hydrogène (TPR- $\text{H}_2$ ). Afin d'évaluer la contribution de chacun des matériaux constituant cette surface, le support  $\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  ont également été étudiés.

On rappelle que la surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  étudiée est constituée d'un support de  $\text{SiO}_2$  totalement recouvert par une monocouche de  $\text{TiO}_2$  nanostructurée sur laquelle sont déposés des nanoclusters d'argent.

Les résultats obtenus lors de la TPR des échantillons  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  et  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  sont présentés dans la Figure 4-1. Afin de pouvoir comparer de façon quantitative ces trois résultats, les signaux TCD obtenus ont été normalisés par rapport à la masse d'échantillon correspondante.

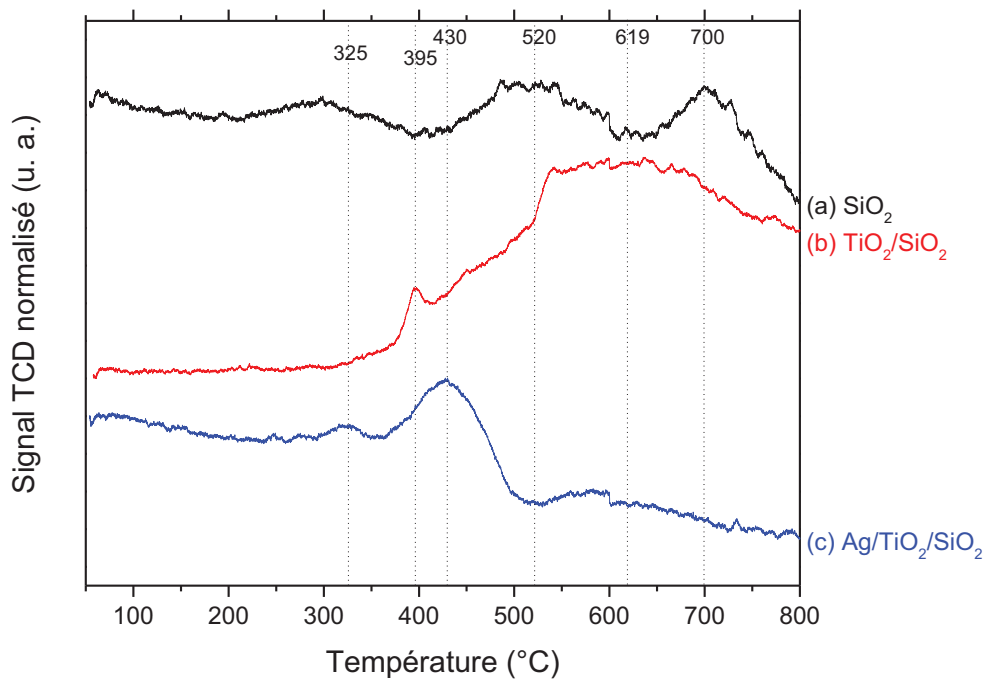


Figure 4-1 : Spectres obtenus suite à la TPR sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5 %) de  $\text{SiO}_2$  (a),  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  (b) et  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  (c) prétraités thermiquement à  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  sous un flux d'argon pendant 2 heures

La Figure 4-1 présente les spectres obtenus, entre  $60$  et  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , suite à la TPR- $\text{H}_2$  des échantillons  $\text{SiO}_2$  (spectre a),  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  (spectre b) et  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  (spectre c) ayant subi un prétraitement thermique.

Dans les trois cas, plusieurs pics de réduction, correspondant à une consommation d'hydrogène par des espèces oxydées présentes en surface, sont observables et situés à des températures différentes selon la nature de l'échantillon étudié.

Pour l'échantillon  $SiO_2$  (Figure 4-1 spectre a), deux pics de réduction sont observés aux alentours de 520 °C et 700 °C. Les données de la littérature montrent que, lorsqu'elle est chauffée à une température comprise entre 400 et 450 °C, la silice perd la moitié des groupements OH présents à sa surface [1]. En outre, la réduction d'un gel de silice sous un flux d'hydrogène jusqu'à 1 000 °C n'est pas suffisante pour éliminer tous les groupements hydroxyles présents en surface [2]. Parmi les auteurs ayant caractérisé les catalyseurs de type  $Co/SiO_2$ , utilisés notamment pour la synthèse de Fischer-Tropsch, Gardezi *et al.* [1] observent un pic entre 800 et 900 °C qu'ils attribuent aux espèces silicates,  $Si-O^-$ , particulièrement difficiles à réduire.

Dans le cas de notre étude, le pic de réduction centré vers 520 °C est relativement large et s'étend entre 400 et 620 °C, environ. Conformément aux données de la littérature, il pourrait correspondre à la réduction des groupements OH de surface. Le second pic de réduction, présent aux plus hautes températures (700 °C), correspondrait à la réduction des espèces  $Si-O^-$ .

Dans le cas de  $TiO_2/SiO_2$  (Figure 4-1 spectre b), deux pics de réduction sont observés et situés vers 395 °C et 619 °C. On peut également remarquer que les pics de réduction observés dans le cas de la silice seule n'apparaissent pas dans le spectre b. Ce résultat n'est pas surprenant puisqu'une monocouche de dioxyde de titane nanométrique est déposée par procédé sol-gel sur le support  $SiO_2$  afin d'obtenir la surface  $TiO_2/SiO_2$ . Cette observation permet donc de confirmer le fait que **la silice est totalement recouverte par le dioxyde de titane** dans l'échantillon analysé.

Parmi les auteurs ayant étudié la réduction de catalyseurs supportés sur  $TiO_2$ , certains n'observent aucun pic de réduction entre 25 et 800 °C pour le support seul [3, 4]. D'autres, en revanche, observent un faible et large signal situé entre 400 et 750 °C au cours de la réduction de  $TiO_2$  nanométrique par l'hydrogène [5-7]. Ce signal est attribué à la réduction des ions  $Ti^{4+}$  en  $Ti^{3+}$ .

En outre, selon Panagiotopoulou *et al.* [8], pour des températures supérieures à 500 °C,  $TiO_2$  peut être réduit par  $H_2$  en  $TiO_{2-x}$ , avec  $x < 2$ , selon la réaction suivante :



Dans le cas de notre étude, le dioxyde de titane nanométrique déposé sur la silice est amorphe. Or, l'apport d'une source d'énergie thermique à ce matériau peut permettre sa cristallisation partielle voire totale. Kang *et al.* [9] ont, notamment, mis en évidence la cristallisation de nanotubes de  $TiO_2$  amorphes entre 400 et 600 °C. Pour de telles températures, les nanotubes étudiés manifestent toutes les caractéristiques propres à une structure de type anatase. De plus, une seconde phase cristalline est détectée entre 470 et 550 °C, il s'agit d'une structure de type brookite. Pour des températures supérieures à 700 °C, la phase anatase disparaît au profit de la phase rutile.

En ce qui concerne l'échantillon TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> étudié, il est donc envisageable, d'après ces données, que ce matériau ait été partiellement cristallisé dans une structure de type anatase lors du prétraitement thermique à 400 °C sous un flux d'argon. Sachant qu'en règle générale, plus un oxyde est cristallisé et plus sa température de réduction est faible [8], on peut proposer d'attribuer le pic présent à 395 °C (Figure 4-1 spectre b) à la réduction de Ti<sup>4+</sup> en Ti<sup>3+</sup> lorsque le dioxyde de titane a une structure anatase.

Le large pic de faible intensité s'étendant entre 500 et 800 °C, quant à lui, pourrait correspondre à la réduction de Ti<sup>4+</sup> en Ti<sup>3+</sup> lorsque TiO<sub>2</sub> est amorphe. Néanmoins, l'idée que TiO<sub>2</sub> amorphe puisse cristalliser également durant la réduction sous hydrogène, pour des températures supérieures à 400 °C, devrait aussi être prise en compte.

Le dernier échantillon, Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, présente deux pics de réduction à des températures plus basses que dans le cas de la silice seul et de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Ces deux pics sont situés à 325 °C et 430 °C (Figure 4-1 spectre c).

L'ensemble des données de la littérature traitant de la réduction de catalyseurs d'argent supportés par TPR montre que le pic de réduction correspondant à l'oxyde d'argent Ag<sub>2</sub>O apparaît généralement entre 150 et 250 °C [10-12]. Les deux pics observés dans le cas du catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub> supporté sur silice ne semblent donc pas attribuables à Ag<sub>2</sub>O pur présent sur la surface. Afin de s'en assurer, il est possible de calculer la quantité d'hydrogène consommée lors de la TPR en intégrant l'aire sous chaque pic. Connaissant la quantité d'argent déposée, on peut ensuite calculer le ratio  $n_{H_2}/n_{Ag}$  représentant la quantité de matière d'hydrogène consommée sur la quantité d'argent présente en surface.

L'argent n'ayant que deux états d'oxydation possibles (Ag<sup>0</sup> ou Ag<sup>+</sup>), sa forme oxydée sera réduite selon la réaction :



Le ratio maximum que l'on peut obtenir pour cette réaction est donc  $n_{H_2}/n_{Ag} = 0,5$ .

Le ratio calculé pour l'ensemble des pics observés dans le cas de l'échantillon Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (Figure 4-1 spectre c) vaut 1. Ce résultat indique qu'une (ou plusieurs) autre(s) espèce(s) est (ou sont) réduite(s) en plus de l'argent. Ayant précédemment confirmé expérimentalement le fait que le dioxyde de titane déposé recouvre intégralement le support SiO<sub>2</sub>, il semble que seul TiO<sub>2</sub> puisse être réduit en même temps que l'argent. Nous attribuons donc les pics de réduction observés à 365 °C et 430 °C, à la fois, à la réduction de l'argent oxydé en Ag<sup>0</sup> et à celle du Ti<sup>4+</sup> en Ti<sup>3+</sup>.

Cette attribution semble cohérente avec la faible quantité d'argent déposée en surface (0,97 mg.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>) et les données de la littérature. En effet, les études portant sur des catalyseurs métalliques supportés sur TiO<sub>2</sub> mettent en évidence une forte interaction métal-support [8, 13, 14].

Une telle interaction est caractérisée par le fait que les ions Ti<sup>4+</sup> proches des particules métalliques, déposées sur la surface de TiO<sub>2</sub>, peuvent être réduits à une température inférieure à celle des autres ions Ti<sup>4+</sup>. Autrement dit, le shift vers les plus basses températures, observé pour les pics de réduction de la surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, semble mettre en évidence une contribution de l'argent dans la réaction de réduction de TiO<sub>2</sub> par H<sub>2</sub>. En effet, en présence d'un métal, la réduction de Ti<sup>4+</sup> peut être favorisée par l'adsorption dissociative de H<sub>2</sub> sur ce métal [8] :



**En conclusion, les mesures réalisées dans cette section ont permis de mettre en évidence le fait qu'après un prétraitement thermique sous un gaz inerte, la surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> est partiellement, voire totalement, oxydée. En outre, les sites actifs détectés correspondent majoritairement aux ions Ti<sup>4+</sup> présents dans la matrice de TiO<sub>2</sub>. Une contribution de l'argent est également détectée et permet de diminuer la température de réduction des ions Ti<sup>4+</sup>.**

#### 4.1.2 Influence des différents matériaux constituant la surface sur l'adsorption de l'acétaldéhyde

Dans cette partie, l'adsorption de l'acétaldéhyde a été réalisée sur les différents constituants de la surface (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> et Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>) et suivie par spectroscopie DRIFT.

Le but de ces expériences est de déterminer l'influence des différents matériaux constituant la surface sur les modes d'adsorption de CH<sub>3</sub>CHO. Elles ont été réalisées à température ambiante et pression atmosphérique sur des échantillons ayant subi un prétraitement thermique sous N<sub>2</sub>. Celui-ci est réalisé afin de maximiser le signal d'absorption infrarouge obtenu et de minimiser les quantités d'impuretés pouvant être présentes en surface.

Afin d'aider à la lecture des spectres DRIFTS, les nombres d'onde caractéristiques utilisés, tout au long de ce chapitre, pour l'identification des espèces adsorbées sont présentés dans le Tableau 4-1.

**Tableau 4-1 : Nombres d'onde (en cm<sup>-1</sup>) caractéristiques de quelques espèces adsorbées sur des catalyseurs supportés sur TiO<sub>2</sub> et/ou SiO<sub>2</sub>**

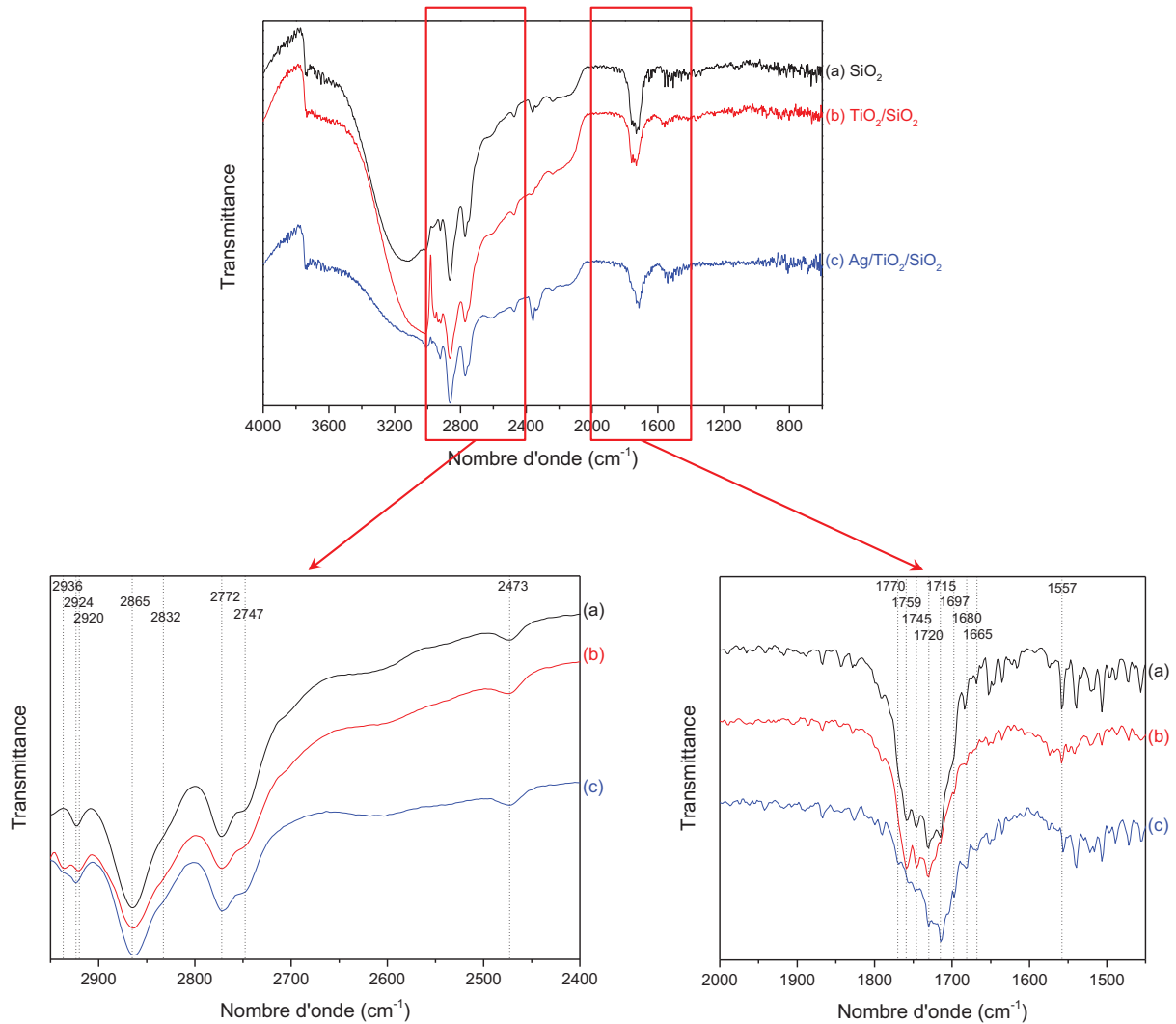
Composé	Mode de vibration	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> ) dans la littérature [15-34]
Acétaldéhyde	$\nu_s(\text{CH}_3)$	2 924	2 930-2 915
	Résonance de Fermi	2 863	2 870-2 845
	$\nu(\text{CH})$	2 749	2 760-2 725
	$\nu(\text{C=O})$	1 713	1 730-1 700

Tableau 4-1 (suite)

Composé	Mode de vibration	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> ) dans la littérature [15-34]
Crotonaldéhyde	$\nu_s(\text{CH}_3)$	2 936	2 940-2 920
	$\nu(\text{C=O})$	1 680	1 690-1 640
CO <sub>2</sub>	$\nu_{as}(\text{C=O})$	2 365-2 330	2 350-2 340
CO	$\nu(\text{C=O})$ sur Ag <sup>0</sup>	-	2 148-2 120
	$\nu(\text{C=O})$ sur Ag <sup>+</sup>	-	2 230-2 190
	$\nu(\text{C=O})$ sur Ag <sup>δ+</sup>	-	2 170-2 150
Acétone	$\nu(\text{CH})$	2 770	2 775-2 760
	$\nu(\text{C=O})$	1 697	1 730-1 695
Carboxylate	$\nu_{as}(\text{COO})$	1 610-1 510	1 590-1 535
	$\nu_s(\text{COO})$	1 510-1 415	1 460-1 415
Acétate	$\nu(\text{C=O})$	1 735-1 730	1 740-1 730
Bicarbonate	$\nu_s(\text{COO})$ bidentate	1 667	1 680-1 660

Les résultats obtenus lors de l'adsorption de CH<sub>3</sub>CHO sur les différents matériaux constituant le catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> et ayant subi un prétraitement thermique sont présentés dans la Figure 4-2.

Sur cette figure, les spectres DRIFTS obtenus après 3 heures d'adsorption de l'acétaldéhyde sur SiO<sub>2</sub> (spectre a), TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (spectre b) et Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (spectre c) sont présentés en transmittance entre 4 000 et 600 cm<sup>-1</sup>. Deux zooms de ces spectres entre 2 950 et 2 400 cm<sup>-1</sup> et 2 000 et 1 400 cm<sup>-1</sup> sont également présentés.



**Figure 4-2 : Spectres DRIFTS obtenus après 3 heures d'adsorption de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (1 000 ppmC) dans  $\text{N}_2/\text{O}_2$  (20 %) sur  $\text{SiO}_2$  (a) ;  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  (b) et  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  (c) à température ambiante et pression atmosphérique**

Quelle que soit la surface analysée, une large bande est observée entre  $3\,520$  et  $3\,025\text{ cm}^{-1}$  et caractéristique de la présence de groupements hydroxyles (OH) en surface de chacun des trois échantillons.

Aux plus grands nombres d'onde ( $2\,950$ - $2\,400\text{ cm}^{-1}$ ), les bandes d'absorption infrarouge observées lors de l'adsorption de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  sur  $\text{SiO}_2$  sont situées à  $2\,924$ ,  $2\,865$ ,  $2\,832$  (épaulement),  $2\,772$ ,  $2\,747$  et  $2\,473\text{ cm}^{-1}$ . A ces bandes vient s'ajouter celle à  $2\,936\text{ cm}^{-1}$  dans le cas de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  et  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . Aux nombres d'onde plus faibles ( $2\,000$ - $1\,450\text{ cm}^{-1}$ ), deux bandes larges sont observées sur chacun des spectres : la première est située entre  $1\,800$  et  $1\,650\text{ cm}^{-1}$  et la seconde entre  $1\,600$  et  $1\,450\text{ cm}^{-1}$ . Dans cette gamme de nombres d'onde, les mêmes bandes d'absorption sont observées quelle que soit la nature de la surface. Néanmoins, on peut remarquer que l'intensité de chacune des bandes constituant la bande large située entre  $1\,800$  et  $1\,650\text{ cm}^{-1}$  évolue de manière différente après 3 heures d'adsorption selon la surface étudiée.

Dans la suite de ce paragraphe, nous nous focaliserons uniquement sur les différences observées entre ces trois spectres afin de déterminer les effets respectifs de chaque constituant de la surface sur l'interaction entre l'acétaldéhyde et celle-ci. Une analyse et une interprétation plus poussées des spectres d'adsorption de l'acétaldéhyde seront présentées dans le paragraphe 4.2.2.

Hormis les intensités respectives de chacune des bandes observées dans la Figure 4-2 suite à l'adsorption de l'acétaldéhyde, la différence majeure observée entre ces trois spectres se situe aux hauts nombres d'onde. En effet, une bande infrarouge supplémentaire est observée après 3 heures d'adsorption de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  sur  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  et située à  $2\,936\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande est également observée sur le spectre d'adsorption de l'acétaldéhyde sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . Elle est attribuable au crotonaldéhyde ( $\text{CH}_3(\text{CH})_2\text{CHO}$ ), produit de condensation de l'acétaldéhyde sur la surface (aussi appelé 2-butenal).

L'attribution de cette bande d'absorption et son absence lorsque l'acétaldéhyde est adsorbé sur  $\text{SiO}_2$  est cohérente avec les données de la littérature. En effet, Young et Sheppard [16] ont montré, à travers leur étude d'adsorption de l'acétaldéhyde par spectroscopie infrarouge, que la réaction d'aldolisation de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  menant à la formation de crotonaldéhyde n'a pas lieu sur une surface de silice à température ambiante. En revanche, l'adsorption de l'acétaldéhyde sur la silice à  $120\text{ °C}$  a permis aux auteurs d'observer la formation de ce produit de condensation. Dans notre étude, l'adsorption de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  sur  $\text{SiO}_2$  a été réalisée à température ambiante, ce qui explique pourquoi la condensation de l'acétaldéhyde en crotonaldéhyde n'est pas observée (Figure 4-2 spectre a).

En revanche, plusieurs auteurs – dont Idriss *et al.* [35], Rekoske et Barteau [19], Raskó *et al.* [17, 20], Singh *et al.* [18], etc. – ont observé la formation de crotonaldéhyde lors de l'adsorption de  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , à température ambiante ou proche de l'ambiante, sur une surface de  $\text{TiO}_2$  ou un catalyseur supporté sur  $\text{TiO}_2$ .

En outre, l'étude de Singh *et al.* [18], réalisée entre  $-40$  et  $-16\text{ °C}$ , a mis en évidence la cinétique de condensation de l'acétaldéhyde sur  $\text{TiO}_2$  par spectroscopie infrarouge. En effet, au cours de leur étude, ils ont pu suivre l'évolution de l'état d'une surface de  $\text{TiO}_2$  saturée en acétaldéhyde en fonction de la température et observer la formation de 3-hydroxybutanal et 2-butenal lorsque la température augmente.

A partir de ces données expérimentales, ils ont proposé le mécanisme réactionnel de  $\beta$ -aldolisation de l'acétaldéhyde sur  $\text{TiO}_2$  présenté dans la Figure 4-3.

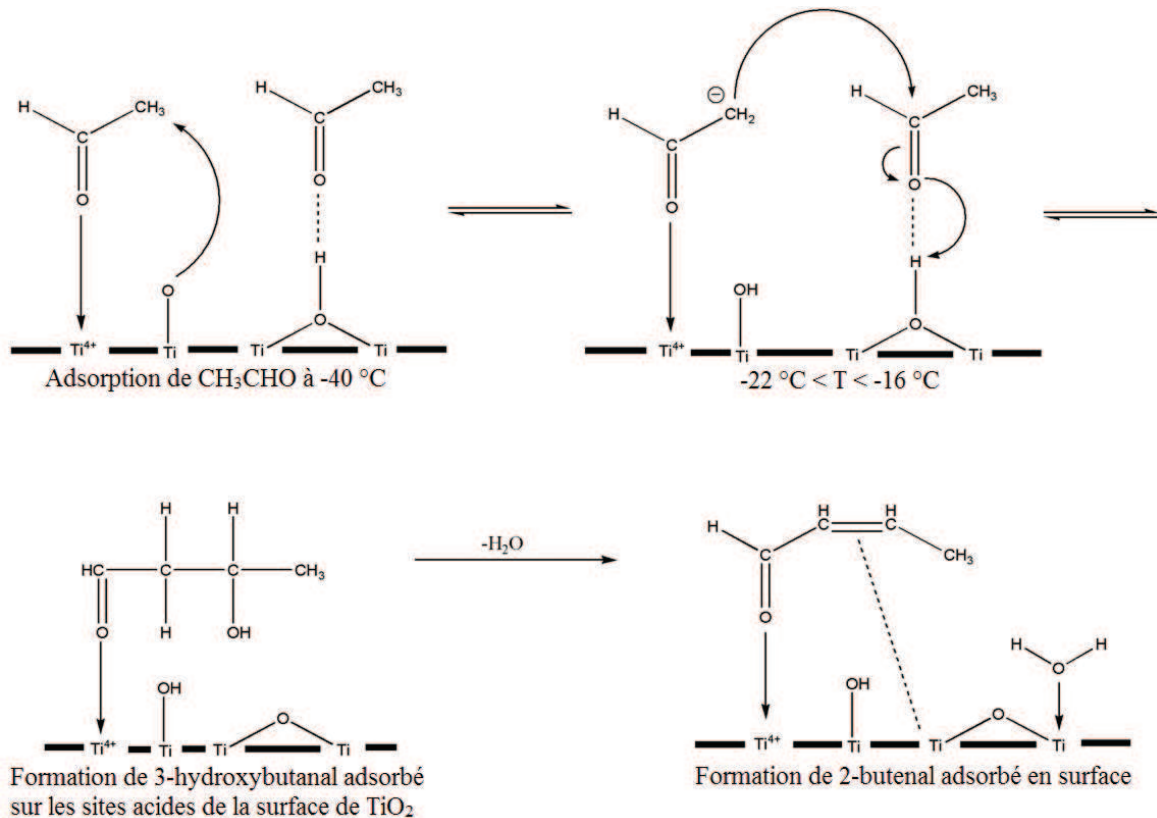
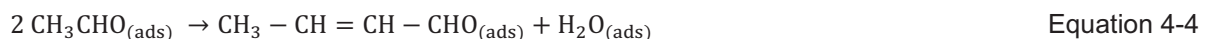


Figure 4-3 : Schéma du mécanisme de  $\beta$ -aldolisation de l'acétaldéhyde sur une surface de  $\text{TiO}_2$  (schéma issu de l'article de Singh *et al.* [18])

Dans le cas de notre étude, les bandes caractéristiques du 3-hydroxybutanal ne sont pas observables sur les spectres DRIFTS obtenus lors de l'adsorption de l'acétaldéhyde. Ceci est probablement dû à l'utilisation de conditions expérimentales différentes lors de la mise en œuvre de l'adsorption.

En effet, lors de l'étude menée par Singh *et al.* [18], une trempe a été réalisée lors de l'adsorption de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  sur  $\text{TiO}_2$ , ce qui leur a permis d'observer expérimentalement chaque étape de la condensation de ce composé sur la surface. Notre étude, en revanche, est menée à température ambiante. Dans notre cas, on peut donc supposer que la formation puis décomposition de cet intermédiaire réactionnel, le 3-hydroxybutanal, est trop rapide pour qu'il puisse être détecté en surface. Néanmoins, les spectres obtenus nous permettent de mettre en évidence que, dans nos conditions expérimentales, le crotonaldéhyde ne se forme que sur les surfaces  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  et  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  selon la réaction suivante :



Cette étude de l'adsorption de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  sur les différents matériaux constituant le catalyseur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  a permis de mettre en évidence le fait que la majeure partie des bandes d'absorption observées en DRIFTS sont les mêmes quelle que soit la surface étudiée. La seule différence observée réside dans le fait que l'acétaldéhyde peut se condenser lorsqu'il



**entre en contact avec les surfaces  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  et  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  alors que la silice seule n'est pas réactive vis-à-vis de la réaction de  $\beta$ -aldolisation de  $\text{CH}_3\text{CHO}$ .**

Le catalyseur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  étant composé d'une monocouche nanostructurée de  $\text{TiO}_2$  recouvrant totalement le support  $\text{SiO}_2$  et, les bandes infrarouge observées lors de l'adsorption de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  sur  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  et  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  étant les mêmes, la suite de cette étude sera menée sur le catalyseur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , uniquement.

## **4.2 Adsorption et réactivité de la surface à température ambiante et pression atmosphérique**

### **4.2.1 Affinité de la surface $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ avec $\text{CO}_2$ , $\text{CO}$ et $\text{CH}_3\text{CHO}$**

Dans le Chapitre 3 , nous avons établi le fait que l'adsorption d'un effluent d'air synthétique contenant 1 000 ppmC d'acétaldéhyde sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  en absence de plasma, à température ambiante, ne permet pas de minéraliser ce polluant en  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  (paragraphe 3.1.1). Néanmoins, un effet de surface a été mis en évidence lors la décomposition de l'acétaldéhyde et de sa minéralisation en  $\text{CO}_x$  par le procédé diphasique plasma-catalyse (paragraphe 3.1.3).

Afin de comprendre la nature des mécanismes de surface pouvant intervenir au sein de ce procédé, il est donc nécessaire, dans un premier temps, d'évaluer l'affinité des composés chimiques majoritairement présents avec la surface ainsi que leur réactivité en phase adsorbée. Dans ce but, l'adsorption de différents mélanges gazeux (unitaires et binaires contenant  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{CO}$  et/ou  $\text{CO}_2$ ) sur le catalyseur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  a été réalisée.

#### **4.2.1.1 Adsorption de mélanges unitaires**

L'adsorption de mélanges unitaires d'air synthétique contenant chacun des trois COV d'intérêt ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ ) a été réalisée, à température ambiante et pression atmosphérique, sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  prétraité thermiquement et suivie par spectroscopie infrarouge à réflexion diffuse. Le prétraitement thermique est réalisé dans le but de maximiser le signal d'absorption infrarouge obtenu et de minimiser les quantités d'impuretés pouvant être présentes en surface.

##### **4.2.1.1.1 Adsorption du dioxyde de carbone**

La courbe de perçage obtenue suite à l'adsorption d'un mélange d'air synthétique contenant du dioxyde de carbone (250 ppmC dans  $\text{N}_2/\text{O}_2$  (20 %)) sur la surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  prétraitée thermiquement est présentée dans la Figure 4-4.

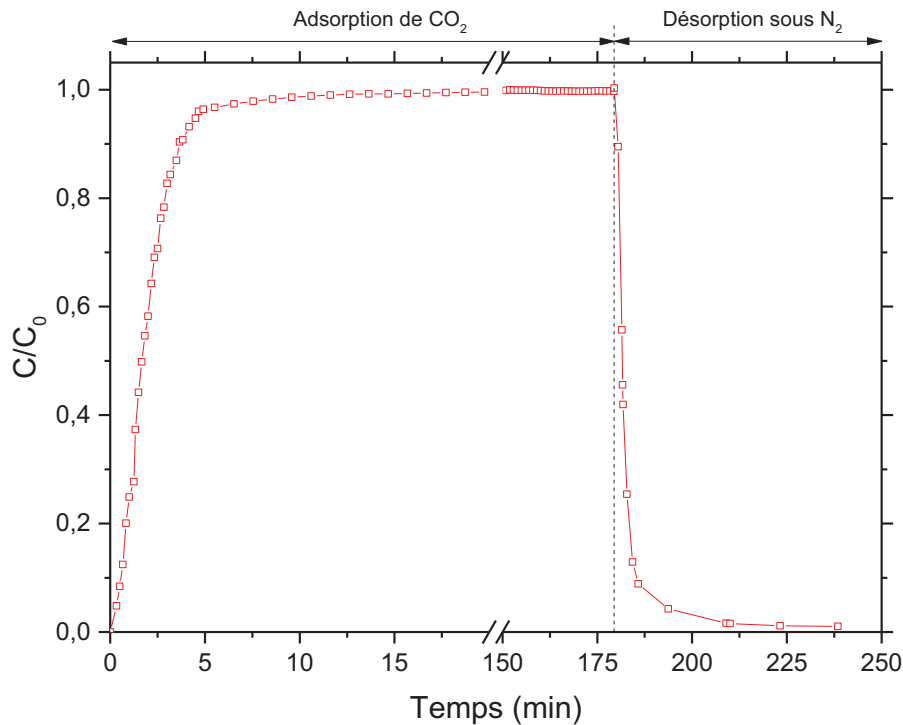


Figure 4-4 : Courbe de perçage obtenue lors de l'adsorption de  $\text{CO}_2$  (250 ppmC) dilué dans  $\text{N}_2/\text{O}_2$  (20 %) sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  et de la désorption de  $\text{CO}_2$  sous  $\text{N}_2$  à température ambiante et pression atmosphérique

Cette figure représente la concentration de  $\text{CO}_2$  détectée en phase gazeuse en sortie de la cellule DRIFTS en fonction du temps d'adsorption. Lors de la phase d'adsorption du mélange, on peut observer que la concentration en  $\text{CO}_2$  augmente dès le début de l'adsorption, à  $t = 0$ , jusqu'à atteindre 95 % de la concentration de  $\text{CO}_2$  injectée dans la cellule DRIFTS au bout de 5 minutes et 99 % de la concentration injectée au bout de 10 minutes. De la même façon, on peut observer une diminution de la concentration en  $\text{CO}_2$  dès le début de la désorption jusqu'à ce qu'elle soit pratiquement nulle après 15 minutes de désorption sous azote.

A partir de cette figure, il est possible de calculer la quantité de  $\text{CO}_2$  adsorbée en surface. En effet, cette quantité correspond à l'aire située au-dessus de la courbe pour des temps d'adsorption compris entre  $t = 0$  (début de l'adsorption) et  $t_{\text{sat}}$  (temps à partir duquel la surface est saturée). La quantité de  $\text{CO}_2$  adsorbée tient compte à la fois de la quantité de  $\text{CO}_2$  physisorbée, *i.e.* adsorbée de façon réversible sur la surface, et de la quantité de  $\text{CO}_2$  chimisorbée, *i.e.* adsorbée de façon irréversible sur la surface. Sachant que l'aire obtenue sous la courbe lors de la désorption sous azote représente une quantité de  $\text{CO}_2$  physisorbée exclusivement, il est possible de déterminer une quantité de  $\text{CO}_2$  adsorbée de façon irréversible ou difficilement réversible. Dans nos conditions expérimentales, de par une désorption à température ambiante, les quantités de  $\text{CO}_2$  adsorbées de façon irréversible mesurées incluent très probablement une part de  $\text{CO}_2$  physisorbée.

Après 3 heures d'adsorption, la quantité de  $\text{CO}_2$  adsorbée est égale à  $300 \pm 6 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ , ce qui représente approximativement 2 % de la quantité totale de  $\text{CO}_2$  injectée dans la cellule DRIFTS

pendant toute la durée d'adsorption. En outre, les quantités de  $\text{CO}_2$  adsorbées de façon réversible et irréversible sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  ont été mesurées à  $289 \pm 2 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$  et  $11 \pm 8 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ , respectivement.

Au vu de ces résultats, on peut conclure que  **$\text{CO}_2$ , à température ambiante et pression atmosphérique, n'est pratiquement pas chimisorbé sur la surface d'argent.**

Les spectres DRIFTS, tracés entre  $4000$  et  $600 \text{ cm}^{-1}$ , obtenus lors de l'adsorption de  $250 \text{ ppmC}$  de dioxyde de carbone sur la surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  sont présentés en transmittance dans la Figure 4-5.

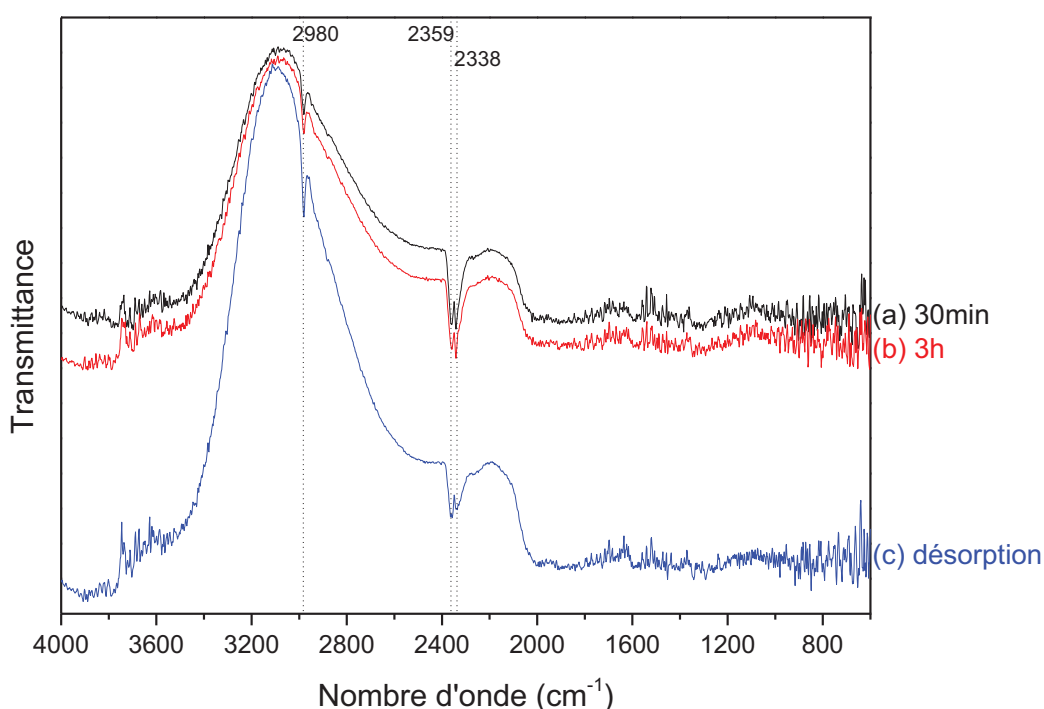


Figure 4-5 : Spectres DRIFTS obtenus après 30 minutes (a) et 3 heures (b) d'adsorption du mélange  $\text{CO}_2$  ( $250 \text{ ppmC}$ ) dans  $\text{N}_2/\text{O}_2$  ( $20 \%$ ) sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , et après 45 minutes de désorption sous  $\text{N}_2$  pur (c) à température ambiante et pression atmosphérique

L'état de surface est sondé par DRIFTS après 30 minutes (Figure 4-5 spectre a) et 3 heures (Figure 4-5 spectre b) d'adsorption du mélange d'air synthétique contenant  $\text{CO}_2$  ainsi qu'après 45 minutes de désorption sous azote pur (Figure 4-5 spectre c).

Les spectres DRIFTS présentés dans la Figure 4-5 montrent que, quelle que soit la durée d'adsorption, une bande centrée à  $2980 \text{ cm}^{-1}$  et un doublet, situé à  $2359$  et  $2338 \text{ cm}^{-1}$  sont observés.

La bande centrée à  $2980 \text{ cm}^{-1}$  est une bande récurrente qui apparaît uniquement sur les surfaces  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  et  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . En outre, elle apparaît quel que soit le composé chimique avec lequel la

surface est balayée :  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (Figure 4-2),  $\text{CO}_2$  (Figure 4-5),  $\text{N}_2$  pur,  $\text{N}_2/\text{O}_2$  (20 %). Il est donc fort probable que cette bande d'absorption soit liée à la matrice de  $\text{TiO}_2$  [36]. C'est la raison pour laquelle nous n'en tiendrons pas compte dans la suite de cette étude.

Le doublet, situé à 2 359 et 2 338  $\text{cm}^{-1}$ , est caractéristique des vibrations d'élongation asymétriques de  $\text{CO}_2$  physisorbé [37-41]. L'intensité de ce doublet augmente avec la durée d'adsorption de  $\text{CO}_2$  sur le catalyseur et diminue légèrement après 45 minutes de désorption sous  $\text{N}_2$ . En outre, l'absence de bandes d'absorption caractéristiques d'espèces issues de la chimisorption de  $\text{CO}_2$  – telles que les carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) ou les bicarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ) [32, 40, 42] dont les nombres d'onde caractéristiques sont notamment compris entre 1 600 et 1 400  $\text{cm}^{-1}$  – est remarquable sur chacun des spectres présentés dans la Figure 4-5. Cette observation est cohérente avec les données expérimentales obtenues par les mesures d'adsorption (Figure 4-4) qui ont montré que  $\text{CO}_2$  est principalement physisorbé et que l'interaction entre la surface et ce composé est de type électrostatique. Ceci implique que **le catalyseur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  n'est pas réactif vis-à-vis de  $\text{CO}_2$  dans ces conditions expérimentales.**

En spectroscopie infrarouge, un certain nombre de molécules peuvent être utilisées afin de sonder et caractériser une surface préalablement activée [32, 43, 44] et finalement titrer les différents sites acides et/ou basiques qui s'y trouvent [45]. Le dioxyde de carbone étant acide, il peut s'adsorber spécifiquement sur les sites basiques des oxydes métalliques. Ainsi, l'interaction de  $\text{CO}_2$  avec un groupement hydroxyle ( $\text{OH}$ ) de surface linéaire peut aboutir à la formation d'espèces de type bicarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ). De la même façon, l'adsorption de  $\text{CO}_2$  sur un ion oxygéné basique ( $\text{O}^{2-}$ ) peut entraîner la formation d'espèces de type carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) sur la surface. Dans certains cas,  $\text{CO}_2$  peut également s'adsorber de manière dissociative, entraînant la formation d'une espèce carbonylée et d'un ion  $\text{O}^-$  [26, 42], ou alors s'adsorber sur un site vacant pour former un groupement carbonyle de surface [42]. Ces espèces ne sont pas observées sur la surface du catalyseur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  lors de l'adsorption de  $\text{CO}_2$ . Ceci peut s'expliquer notamment par le fait que la surface utilisée pour cette étude n'a subi aucun traitement d'activation (oxydation ou réduction à haute température) avant d'effectuer l'adsorption du dioxyde de carbone.

Parmi les études de la littérature portant sur la caractérisation de surfaces et/ou matériaux par spectroscopie infrarouge, un certain nombre d'entre elles s'intéresse à l'étude de l'adsorption de  $\text{CO}_2$  sur des oxydes métalliques tels que :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [46-49],  $\text{ZrO}_2$  [50],  $\text{TiO}_2$  [51],  $\text{SiO}_2$  [31, 52],  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  [45]. Dans tous les cas, quelle que soit la surface étudiée, les auteurs observent une ou plusieurs bandes entre 2 370 et 2 330  $\text{cm}^{-1}$  et concluent que ces bandes peuvent être attribuées à la forme physisorbée du dioxyde de carbone, voire à  $\text{CO}_2$  gazeux [49].

Dans notre cas, il semble que le signal observé soit dû à la présence de  $\text{CO}_2$  physisorbé. Néanmoins, la présence des mêmes bandes caractéristiques de  $\text{CO}_2$  après 45 minutes de désorption sous azote pur alors que ce composé n'est plus détecté en sortie de cellule DRIFTS laisse penser qu'une autre source de dioxyde de carbone pourrait exister.

Ce signal, après 45 minutes de désorption, pourrait alors soit être dû à une quantité résiduelle de dioxyde de carbone présente sur le chemin optique du spectrophotomètre, soit être dû à une impureté présente dans la bouteille d'azote utilisée, soit encore provenir de quantités résiduelles présentes sur la surface de l'échantillon compressé qui désorbent sous l'action exercée par le flux d'azote.

**En conclusion, dans nos conditions expérimentales, la surface n'est que très faiblement réactive vis-à-vis de  $CO_2$  et l'interaction entre une si faible quantité de ce composé et  $Ag/TiO_2/SiO_2$  ne donne pas lieu à la formation de bandes d'absorption attribuables aux espèces de type carboxylate (carbonates, bicarbonates, ...).**

#### 4.2.1.1.2 Adsorption du monoxyde de carbone

La courbe de perçage obtenue suite à l'adsorption de CO sur la surface d'argent prétraitée thermiquement est présentée dans la Figure 4-6.

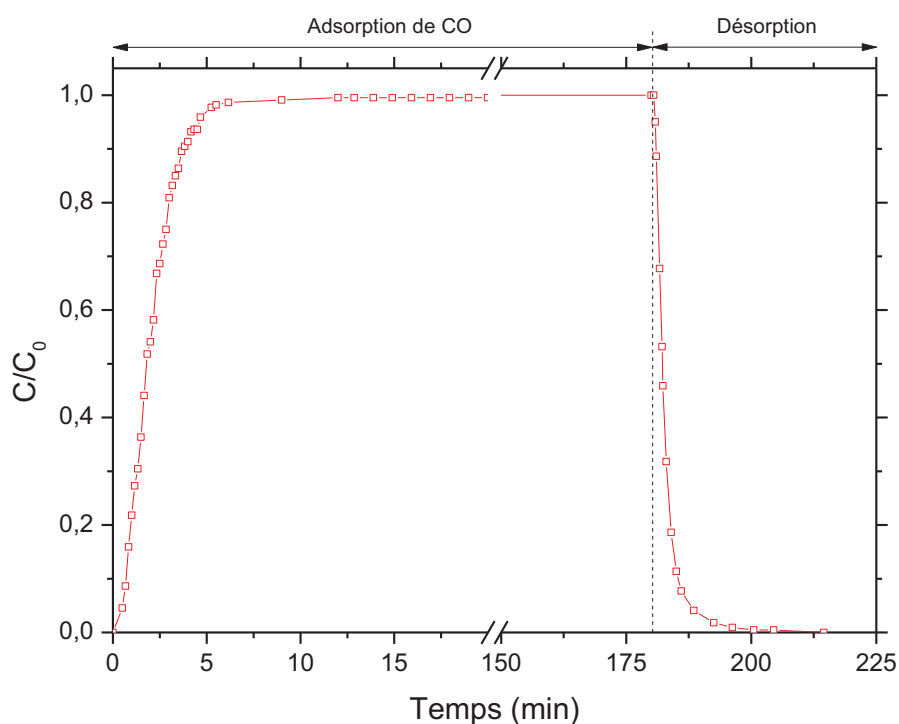


Figure 4-6 : Courbe de perçage obtenue lors de l'adsorption du mélange d'air synthétique contenant 250 ppmC de CO sur  $Ag/TiO_2/SiO_2$  et de la désorption de CO sous azote pur à température ambiante et pression atmosphérique

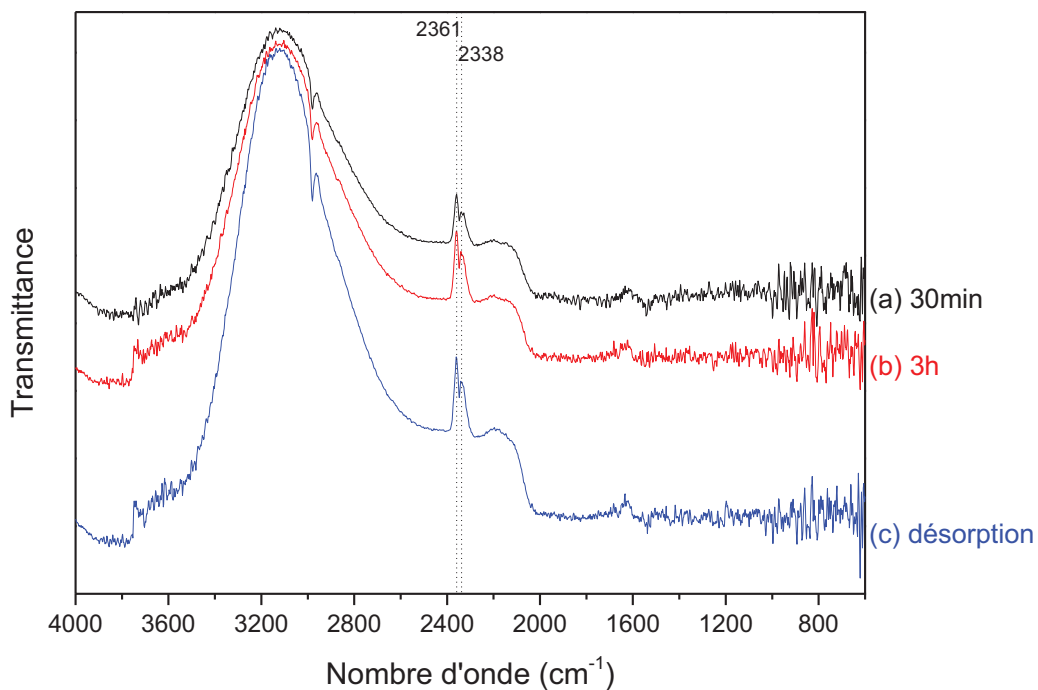
Cette figure représente la concentration de CO détectée en phase gazeuse en sortie de la cellule DRIFTS en fonction du temps d'adsorption. On peut observer que la concentration de monoxyde de carbone augmente dès le début de l'adsorption, à  $t = 0$ , jusqu'à atteindre 95 % de la concentration de CO injectée dans la cellule DRIFTS au bout de 5 minutes et 99 % de la concentration injectée au bout

de 6 minutes. Lors de la désorption, la concentration en monoxyde de carbone diminue dès l'arrêt de l'alimentation en CO jusqu'à atteindre une valeur pratiquement nulle au bout de 9 minutes.

Tout comme dans le cas de l'adsorption du dioxyde de carbone, la quantité de monoxyde de carbone adsorbée sur le catalyseur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  au bout de 3 heures d'adsorption a été mesurée et vaut  $263 \pm 5 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ , ce qui représente environ 2 % de la quantité totale de CO injectée dans la cellule DRIFTS. La quantité de CO adsorbée sur le catalyseur est donc du même ordre de grandeur que la quantité de  $\text{CO}_2$  adsorbée ( $300 \pm 6 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ ) sur cette même surface. La part de CO adsorbée de façon réversible et irréversible représente  $248 \pm 1 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$  et  $15 \pm 6 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ , respectivement. Ainsi, la majeure partie de CO est adsorbée de façon réversible sur la surface.

**En outre, les quantités mesurées de CO et  $\text{CO}_2$  irréversiblement adsorbés sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  sont du même ordre de grandeur ( $15 \pm 6 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$  vs.  $11 \pm 8 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ , respectivement).**

Les spectres DRIFTS, tracés entre  $4\,000$  et  $600 \text{ cm}^{-1}$ , obtenus lors de l'adsorption du monoxyde de carbone sur la surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  sont présentés en transmittance dans la Figure 4-7.



**Figure 4-7 : Spectres DRIFTS obtenus après 30 minutes (a) et 3 heures (b) d'adsorption du mélange CO (250 ppmC) dans  $\text{N}_2/\text{O}_2$  (20 %) sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , et après 30 minutes de désorption sous azote (c) à température ambiante et pression atmosphérique**

La Figure 4-7 présente les spectres de la surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , dans la zone  $4\,000$ - $600 \text{ cm}^{-1}$ , suite à l'adsorption d'un mélange d'air synthétique contenant 250 ppmC de monoxyde de carbone. Ces spectres sont présentés en transmittance et ont été obtenus après 30 minutes (spectre a) et 3 heures (spectre b) d'adsorption, ainsi qu'après 30 minutes de désorption sous azote pur (spectre c) à

température ambiante et pression atmosphérique. Quelle que soit la durée d'adsorption, les mêmes bandes d'absorption infrarouge sont détectées : un doublet d'intensité négative entre  $2\,365$  et  $2\,320\text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes restent inchangées lors de la phase de désorption sous  $\text{N}_2$ .

Ce doublet est caractéristique des vibrations d'élongation antisymétriques de la molécule de  $\text{CO}_2$  physisorbée en surface. Le fait que l'intensité de cette bande caractéristique du  $\text{CO}_2$  soit négative indique que cette molécule est désorbée de la surface. Cette désorption peut être due à la désorption de  $\text{CO}_2$  résiduel présent en surface malgré le prétraitement thermique.

**Les spectres DRIFTS présentés dans la Figure 4-7 ne laissent observer aucune bande d'absorption infrarouge qui pourrait être reliée à des groupements carbonyles de surface provenant de l'adsorption de CO.** En outre, tout comme dans le cas de l'adsorption de  $\text{CO}_2$  sur le catalyseur d'argent, l'adsorption de CO ne s'accompagne pas de la formation d'espèces carboxylates telles que les formiates et/ou les carbonates. La surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  n'est donc pas réactive vis-à-vis de l'oxydation de CO.

Les données de la littérature mettent en évidence l'utilisation de CO pour la caractérisation des sites acides et basiques des oxydes métalliques [32, 53-55]. Le caractère nucléophile des groupements OH présents sur une surface d'oxydes métalliques peut notamment être évalué par l'adsorption de monoxyde de carbone. La formation d'espèces adsorbées de type formiate ( $\text{HCOO}^-$ ) est une conséquence directe de la présence de groupements hydroxyles nucléophiles sur la surface. En outre, CO peut également interagir avec des sites basiques  $\text{O}^{2-}$  pour former des espèces de type carbonate et autres dérivés. Selon le type d'espèce formé, il est même possible de remonter à la structure cristalline de certains sites actifs de surface [32].

Parmi les études portant sur l'adsorption du monoxyde de carbone sur un catalyseur métallique supporté (Ir-, Pt-, Au-, Rh-, Ag-, etc.), un certain nombre s'intéresse à l'effet du support ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ...) sur les modes d'adsorption de CO [33, 56-61]. Quel que soit le matériau utilisé comme support, ces études ont montré que CO ne s'adsorbe pas sur le support mais sur les sites métalliques sous forme de groupements carbonyles linéaires, bidentates et/ou tridentates. En outre, dans le cas d'un catalyseur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ , Boccuzzi *et al.* [33] ont montré que l'adsorption de CO sous forme de carbonyles n'avait lieu que sur un catalyseur ayant subi un prétraitement oxydant à haute température. L'oxydation de ces groupements carbonyles sur le site métallique peut ensuite entraîner la formation d'espèces de type carboxylate qui vont ensuite diffuser vers le support [56, 57, 62-64].

Dans le cas de notre étude, compte tenu de la quantité de CO adsorbée ( $263 \pm 5\ \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ ), il est possible qu'aucun signal relatif aux groupements carbonyles adsorbés sur l'argent ne soit observé car la quantité de CO se trouvant en surface est inférieure aux limites de détection du DRIFTS. Cette faible quantité adsorbée pourrait, notamment, être expliquée par le fait qu'une faible quantité d'argent est déposée sur la surface  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  ( $0,97\ \text{mg.g}_{\text{cat}}^{-1}$  soit  $8,9\ \text{mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ ) et que notre étude est menée sur un catalyseur n'ayant subi aucun traitement d'activation. Ce dernier argument pourrait également expliquer l'absence d'espèces adsorbées issues de l'oxydation de CO.

Dans nos conditions expérimentales, l'adsorption du monoxyde de carbone sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  est donc majoritairement réversible. En outre, tout comme dans le cas de  $\text{CO}_2$ , cette surface n'est que très faiblement réactive vis-à-vis de  $\text{CO}$  et l'interaction entre  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  et une si faible quantité de  $\text{CO}$  ne donne pas lieu à la formation de bandes infrarouge attribuables aux groupements carbonyles ou aux espèces de type carboxylate en phase adsorbée.

#### 4.2.1.1.3 Adsorption de l'acétaldéhyde

La courbe de perçage obtenue lors de l'adsorption de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  dilué dans  $\text{N}_2/\text{O}_2$  (20 %) sur la surface d'argent prétraitée thermiquement et de sa désorption sous  $\text{N}_2$  pur est présentée dans la Figure 4-8.

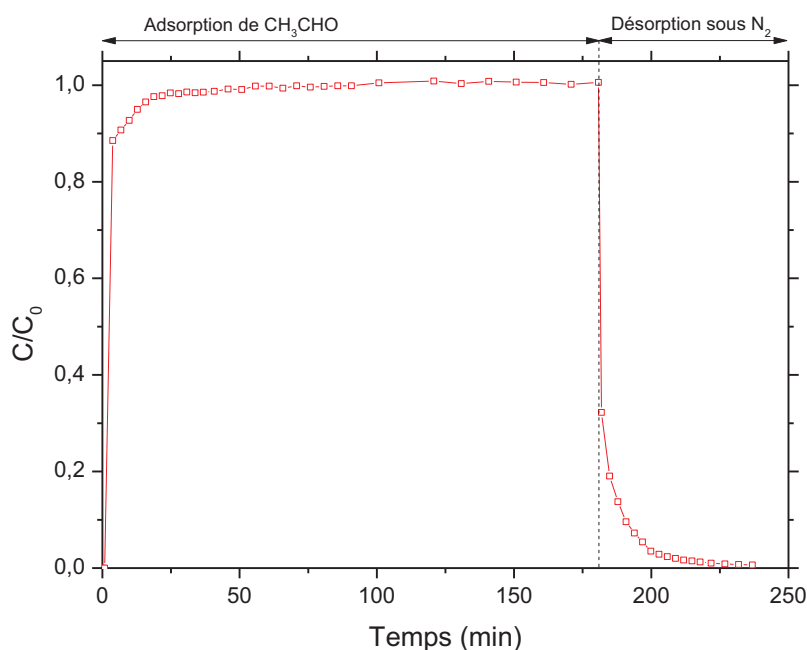
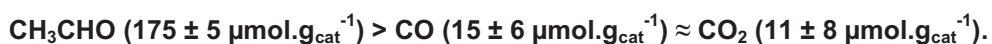


Figure 4-8 : Courbe de perçage obtenue lors de l'adsorption de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (1 000 ppmC) dans  $\text{N}_2/\text{O}_2$  (20 %) sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  et de sa désorption sous  $\text{N}_2$  pur à température ambiante et pression atmosphérique

Les mesures d'adsorption et de désorption réalisées ont permis de quantifier l'acétaldéhyde adsorbé, ainsi que la part de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  adsorbée de façon réversible et irréversible. Ces quantités valent  $693 \pm 3$ ,  $518 \pm 2$  et  $175 \pm 5 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ , respectivement. La quantité totale d'acétaldéhyde adsorbée représente 9 % de la quantité totale injectée dans la cellule DRIFTS.

La comparaison des quantités de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_3\text{CHO}$  chimisorbées en surface permet de déterminer l'affinité de ces espèces avec la surface. **Un classement de ces trois espèces par ordre d'affinité décroissant peut être proposé comme suit :**





Un tel résultat n'est pas sans conséquences pour la dégradation de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  par le procédé diphasique plasma-catalyse. En effet, au vu de l'affinité de l'acétaldéhyde et des sous-produits  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  avec la surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , l'adsorption de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  sur la surface devrait se faire préférentiellement par rapport à celle des deux sous-produits majoritaires issus de sa minéralisation. Ceci impliquerait notamment que  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  présents en phase adsorbée suite à la décomposition du polluant soient désorbés par l'acétaldéhyde gazeux injecté en continu dans le réacteur plasma-catalyse. En outre, ce paramètre d'affinité des composés chimiques avec la surface pourrait peut-être constituer une piste pour expliquer les quantités importantes de  $\text{CO}$  détectées en sortie de réacteur plasma-catalyse.

Les résultats obtenus lors de l'adsorption de l'acétaldéhyde dilué dans  $\text{N}_2/\text{O}_2$  (20 %) sur la surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  prétraitée thermiquement sont présentés dans la Figure 4-9.

Cette figure présente les spectres DRIFTS obtenus, en transmittance entre 4 000 et 600  $\text{cm}^{-1}$ , durant l'adsorption de l'acétaldéhyde sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  à température ambiante et pression atmosphérique. Un zoom de ces différents spectres entre 3 000 et 1 450  $\text{cm}^{-1}$  est également présenté dans cette figure. Dans chaque spectre, plusieurs bandes d'absorption sont observées. Après 1 minute d'adsorption de l'acétaldéhyde (spectre a), les bandes d'absorption observées sont situées à 2 922, 2 864, 2 832 (épaulement), 2 772, 2 747, 2 479, 2 361, 2 336 et 1 713  $\text{cm}^{-1}$ . Après 30 minutes (spectre b) et 3 heures (spectre c) d'adsorption de l'acétaldéhyde, l'intensité de ces bandes augmente et d'autres bandes apparaissent. Il s'agit de celles situées à 2 938, 2 606, 2 239, 1 680 et 1 537  $\text{cm}^{-1}$ . Une large bande d'absorption, issue de l'évolution de la bande située à 1 713  $\text{cm}^{-1}$  avec le temps d'adsorption, est également observée dans la zone 1 800-1 600  $\text{cm}^{-1}$ .

Après 1 minute d'adsorption, une partie des bandes d'absorption observées dans le spectre a de la Figure 4-9 peut être attribuée aux modes de vibration de l'acétaldéhyde : 2 922  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{S CH}_3}$ ), 2 864  $\text{cm}^{-1}$  (résonance de Fermi), 2 747  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CH}}$ ), 1 713  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$ ). Ces mêmes bandes sont observées dans les spectres b et c correspondant à 30 minutes et 3 heures d'adsorption de l'acétaldéhyde, respectivement.

Les bandes d'absorption restantes peuvent être caractéristiques des modes de vibration du crotonaldéhyde (2 938  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{S CH}_3}$ ), 1 680  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$ )), de l'acétone (2 832  $\text{cm}^{-1}$  (résonance de Fermi), 2 772  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CH}}$ ), 2 606  $\text{cm}^{-1}$  (harmoniques et combinaisons)), de  $\text{CO}_2$  physisorbé ( $\nu_{\text{as CO}_2} = 2 361$  et 2 336  $\text{cm}^{-1}$ ), de  $\text{CO}$  adsorbé de façon monodentate (2 239  $\text{cm}^{-1}$ ) et d'espèces de type carboxylate (1 537  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as COO}}$ )).

**L'attribution d'un certain nombre de bandes infrarouge au crotonaldéhyde (produit de condensation de l'acétaldéhyde sur la surface), à l'acétone, à  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  et à d'autres espèces de la famille des carboxylates témoigne d'un début de décomposition de l'acétaldéhyde sur la surface. Néanmoins, aucune minéralisation de l'acétaldéhyde en  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  n'est observée puisqu'on ne détecte pas ces deux espèces en phase gaz en sortie de DRIFTS. Ce résultat est**

cohérent avec celui obtenu lors de l'adsorption de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  sur les billes d' $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  à température ambiante (cf. Chapitre 3 paragraphe 3.1.1).

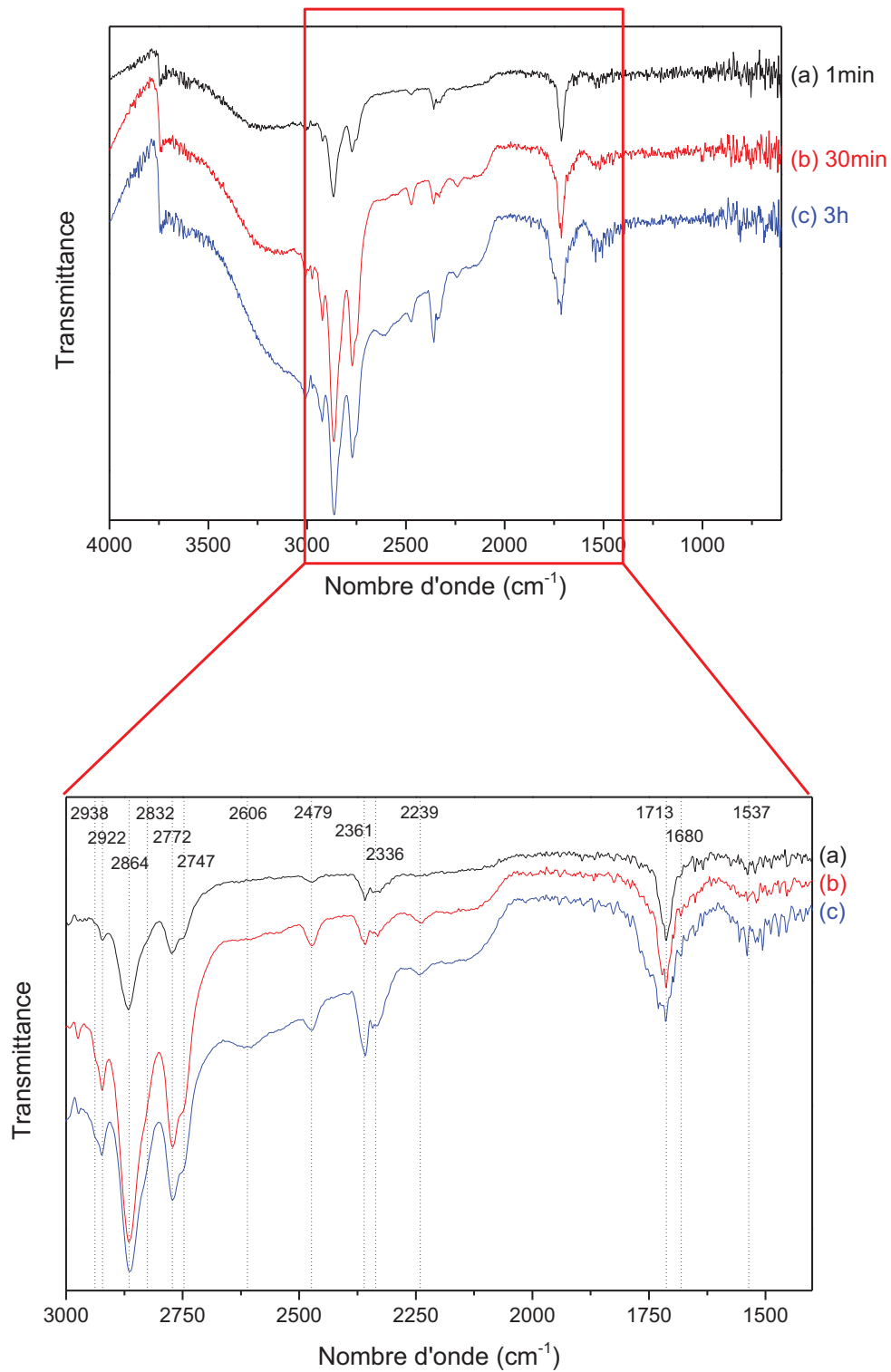


Figure 4-9 : Spectres DRIFTS obtenus après 1 minute (a) ; 30 minutes (b) et 3 heures (c) d'adsorption du mélange  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (1 000 ppmC) dans  $\text{N}_2/\text{O}_2$  (20 %) sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  à température ambiante et pression atmosphérique

Les phénomènes de surface ayant lieu lors de l'adsorption de l'acétaldéhyde seront étudiés de manière plus approfondie dans la partie 4.2.2.

#### 4.2.1.2 Adsorption du mélange binaire CO/CO<sub>2</sub>

Les mesures d'adsorption réalisées pour chacun des mélanges unitaires montrent que l'affinité de la surface avec chacun des composés semble suivre l'ordre suivant : CH<sub>3</sub>CHO > CO ≈ CO<sub>2</sub>.

Les courbes de perçage obtenues pour cette expérience sont présentées dans la Figure 4-10.

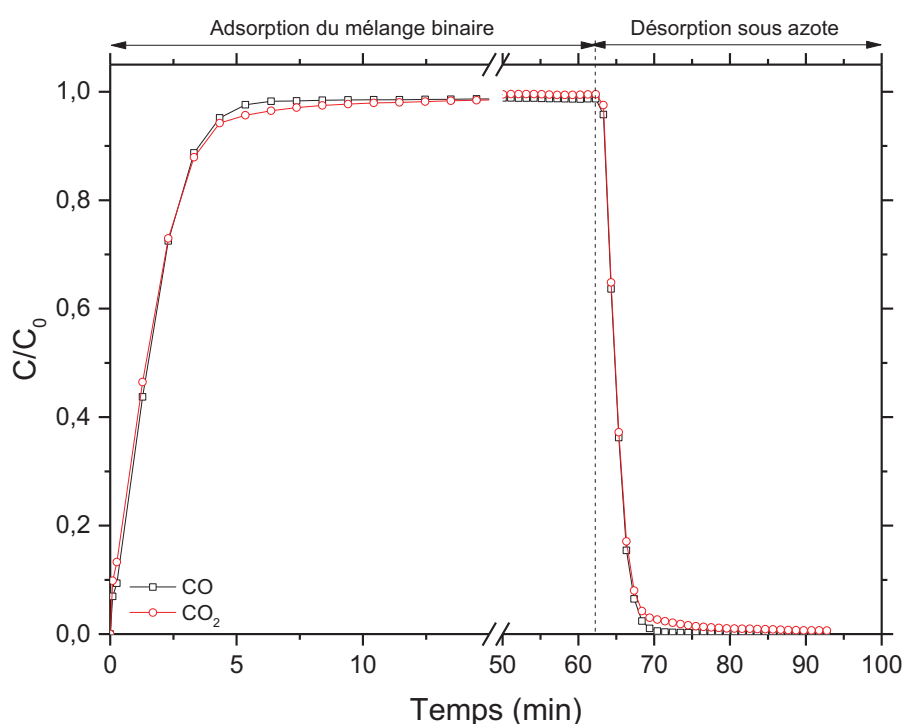


Figure 4-10 : Courbes de perçage obtenues lors de l'adsorption du mélange binaire CO (219 ppmC) + CO<sub>2</sub> (228 ppmC) dans N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (20 %) sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> et lors de la désorption sous N<sub>2</sub> pur à température ambiante et pression atmosphérique

Les courbes de perçage obtenues pour CO et CO<sub>2</sub> lors de l'adsorption du mélange binaire et les mesures réalisées ont permis de mettre en évidence le fait que la saturation de la surface est atteinte en 10 minutes environ. En outre, la quantité de CO et CO<sub>2</sub> adsorbée en surface s'élève à 227 ± 2 et 267 ± 2 μmol.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>, respectivement. Après désorption de CO et CO<sub>2</sub> sous azote, on mesure 170 ± 1 et 192 ± 1 μmol.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> de CO et CO<sub>2</sub> physisorbés, respectivement. En fin d'expérience, il reste donc sur la surface environ 58 ± 3 μmol.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> de CO et 75 ± 3 μmol.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> adsorbés de façon irréversible.

La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus lors de l'adsorption des mélanges unitaires CO et CO<sub>2</sub> (Tableau 4-2) met en évidence le fait que **la quantité totale adsorbée est la même, que**

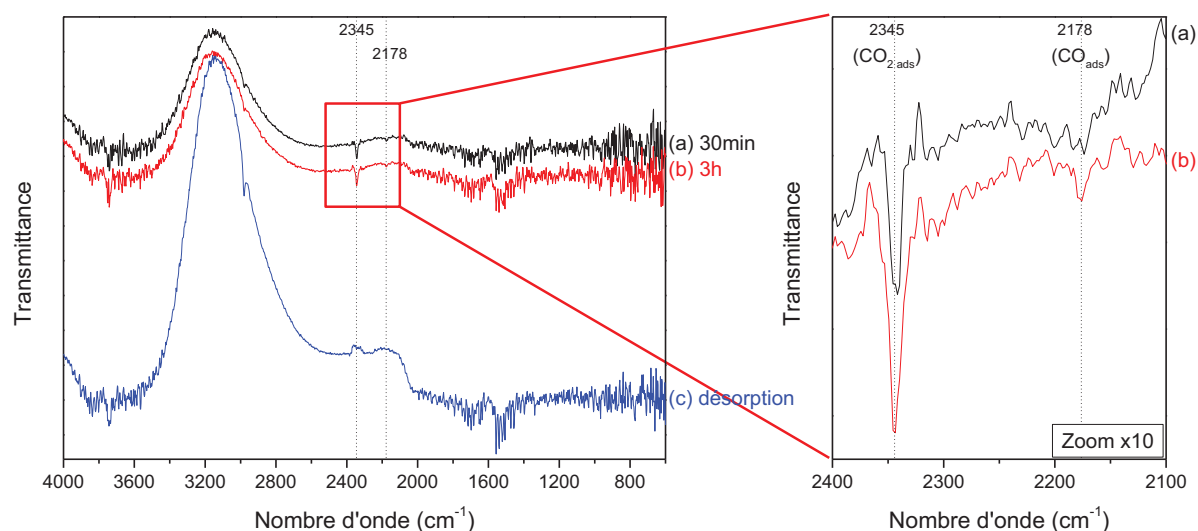
**l'on adsorbe ces composés ensemble ou séparément. La différence observée réside dans les quantités réversiblement et irréversiblement adsorbées mesurées.**

En effet, l'adsorption du binaire  $\text{CO}/\text{CO}_2$  permet d'adsorber fortement des quantités de  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  plus importantes par rapport à l'adsorption des mélanges unitaires  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ . Cependant, les quantités considérées ici restent très faibles : les quantités de  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  irréversiblement adsorbées sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  représentent moins de 1 % de la quantité totale de  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  injectée dans la cellule DRIFTS pendant l'adsorption.

**Tableau 4-2 : Récapitulatif des quantités totales adsorbées, ainsi que de la part réversiblement et irréversiblement adsorbée de  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  (en  $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ ) lors de l'adsorption des mélanges unitaires  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  et du mélange binaire  $\text{CO}/\text{CO}_2$  dilués dans un flux d'air synthétique à température ambiante et pression atmosphérique**

Type de mélange	Composé chimique	Quantité adsorbée ( $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ )	Part réversible ( $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ )	Part irréversible ( $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ )
Unitaire	$\text{CO}$	$263 \pm 5$	$248 \pm 1$	$15 \pm 6$
Unitaire	$\text{CO}_2$	$300 \pm 6$	$289 \pm 2$	$11 \pm 8$
Binaire	$\text{CO}$	$227 \pm 2$	$170 \pm 1$	$58 \pm 3$
	$\text{CO}_2$	$267 \pm 2$	$192 \pm 1$	$75 \pm 3$

Les résultats de spectroscopie DRIFTS obtenus lors de l'adsorption de ce mélange binaire sur la surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  prétraitée thermiquement sont présentés dans la Figure 4-11.



**Figure 4-11 : Spectres DRIFTS obtenus après 30 minutes (a) et 1 heure (b) d'adsorption du mélange binaire  $\text{CO}$  (219 ppmC) +  $\text{CO}_2$  (228 ppmC) dans  $\text{N}_2/\text{O}_2$  (20 %) sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  et après 30 minutes de désorption sous azote (c) à température ambiante et pression atmosphérique**

Cette figure présente les spectres DRIFTS obtenus après 30 minutes (spectre a) et 1 heure (spectre b) d'adsorption du mélange  $\text{CO}$  (219 ppmC) +  $\text{CO}_2$  (228 ppmC) dans  $\text{N}_2/\text{O}_2$  (20 %) sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , ainsi qu'après 30 minutes de désorption sous  $\text{N}_2$  (spectre c) à température ambiante et pression atmosphérique. Un zoom de la zone  $2400\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$  après 30 minutes et 1 heure d'adsorption du mélange binaire est également présenté.

Après 30 minutes et 1 heure d'adsorption de ce mélange binaire, les bandes d'absorption détectées sont situées à  $2345$  et  $2178\text{ cm}^{-1}$ . La première est caractéristique des modes de vibration asymétriques du  $\text{CO}_2$  physisorbé et la seconde des modes de vibration de  $\text{CO}$  adsorbé de façon linéaire sur la surface. L'intensité de ces deux bandes varie très peu entre 30 minutes et 1 heure d'adsorption. En outre, on peut noter, une fois de plus, l'absence de bandes caractéristiques des espèces de type carbonate, formiate et/ou bicarbonate.

**Les mesures d'adsorption et spectres DRIFTS obtenus lors de l'adsorption du mélange binaire  $\text{CO}/\text{CO}_2$  montrent que la surface est rapidement saturée par ce mélange et qu'une fois la saturation atteinte, ces deux composés restent adsorbés de façon moléculaire sur la surface sans dissociation ni décomposition. Un simple balayage de la surface sous  $\text{N}_2$  permet de désorber plus de 60 % des espèces adsorbées. En outre, la surface n'est que très faiblement réactive vis-à-vis du binaire  $\text{CO}/\text{CO}_2$ , comme dans le cas des mélanges unitaires  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ .**

Dans la littérature, peu d'études s'intéressent à l'adsorption d'un binaire constitué d'un mélange de  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ . Parmi elles, l'étude de Wirawan et Creaser [65] est centrée sur l'adsorption de mélanges multi-constituants  $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CO}$  sur un support zéolithe de type BaZSM-5 à pression atmosphérique et à des températures comprises entre  $50$  et  $200\text{ °C}$ . Dans leurs conditions expérimentales, l'adsorption de mélanges unitaires contenant  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  leur a tout d'abord permis de constater que l'adsorption de  $\text{CO}_2$ , molécule plus acide et plus polaire que  $\text{CO}$ , est favorisée sur BaZSM-5 par rapport à celle de  $\text{CO}$  et entraîne la formation d'espèces chimisorbées de type carbonate. Lors de l'adsorption du mélange binaire  $\text{CO}/\text{CO}_2$ , ils ont également observé que la capacité d'adsorption de ce mélange sur BaZSM-5 est plus faible que celle des deux composés pris séparément. Les auteurs expliquent ce phénomène par le fait que  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  contenus dans le mélange binaire s'adsorbent de manière compétitive sur la surface. Dans le cas de notre étude, un tel phénomène semble pouvoir être écarté lors de l'adsorption du mélange binaire  $\text{CO}/\text{CO}_2$ .

En outre, certains articles ont montré que, dans certains cas, la présence de  $\text{CO}$  en phase adsorbée ou dans l'effluent gazeux à adsorber, peut promouvoir l'adsorption d'autres molécules [66-69]. Par exemple, Hagen *et al.* [67] ont étudié la formation de clusters de type  $\text{Au}_n(\text{CO})_m(\text{O}_2)_u^-$  issus de la coadsorption de  $\text{CO}$  et  $\text{O}_2$  sur des clusters anioniques d'or ( $\text{Au}_{1-3}^-$ ) à des températures cryogéniques. Une étude préliminaire, au cours de laquelle  $\text{O}_2$  seul a été adsorbé sur  $\text{Au}_2^-$  et  $\text{Au}_3^-$ , leur a permis d'observer une réactivité de l'oxygène uniquement avec  $\text{Au}_2^-$ , menant à la formation d'espèces  $\text{Au}_2\text{O}_2^-$  en surface. En revanche, dès lors que le trimère  $\text{Au}_3^-$  est mis en contact avec le mélange binaire  $\text{CO}/\text{O}_2$ , les clusters  $\text{Au}_3(\text{CO})\text{O}_2^-$  et  $\text{Au}_3(\text{CO})(\text{O}_2)_2^-$  sont formés en phase adsorbée.

Afin d'expliquer de tels résultats, Zhai *et al.* [69] ont étudié les propriétés électroniques des complexes  $Au_n(CO)_m^-$  par spectroscopie photoélectronique et par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ils en ont, notamment, conclu que la chimisorption de CO sur les nanoclusters d'or entraîne une déstabilisation de l'orbitale la plus haute occupée de  $Au_n$ . Selon eux, ce phénomène peut permettre de promouvoir l'adsorption de  $O_2$  sur les complexes  $Au_n(CO)_m^-$ . **Les auteurs parlent, dans ce cas, d'adsorption coopérative. Dans le cas de l'adsorption du mélange binaire CO/CO<sub>2</sub> sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, un tel mécanisme peut être envisagé pour expliquer le fait qu'une plus grande quantité de CO<sub>2</sub> est irréversiblement adsorbée en présence de CO.**

Les spectres DRIFTS obtenus lors de l'adsorption du mélange binaire (Figure 4-11) montrent que le signal attribuable au CO<sub>2</sub> physisorbé apparaît sous la forme d'un singulet centré à 2 345 cm<sup>-1</sup> alors que, dans le cas de l'adsorption de CO<sub>2</sub> seul, la bande d'absorption de CO<sub>2</sub> physisorbé apparaît sous la forme d'un doublet à 2 359 et 2 338 cm<sup>-1</sup> (Figure 4-5).

L'étude menée par Peri [45] sur les modes d'adsorption de CO<sub>2</sub> sur un aérogel de silice laisse penser que l'observation d'un doublet est due à des interactions de forces différentes entre CO<sub>2</sub> et la surface. Ceci pourrait être dû à la présence de sites de surface de nature différente. En effet, Tan *et al.* [70] ont montré, au cours de leur étude sur la coadsorption de CO<sub>2</sub> en présence de composés tels que H<sub>2</sub>O, NO et O<sub>2</sub> sur un catalyseur métallique supporté, que le dioxyde de carbone peut s'adsorber sur deux types de sites de surface : les sites métalliques et les sites actifs du support.

Ainsi, lors de l'adsorption du mélange binaire, on peut émettre l'hypothèse selon laquelle CO favorise l'adsorption de CO<sub>2</sub> et occupe une partie des sites de surface sur lesquels CO<sub>2</sub> ne s'adsorbe plus, ce qui explique la disparition du doublet entre 2 370 et 2 330 cm<sup>-1</sup> au profit du singulet centré à 2 345 cm<sup>-1</sup>. Compte tenu de l'hypothèse formulée dans le paragraphe 4.2.1.1.2, concernant l'adsorption de CO sur la surface d'argent, on peut supposer que l'ensemble des sites sur lesquels CO va s'adsorber, dans le cas du mélange binaire CO/CO<sub>2</sub>, est constitué des nanoclusters d'argent.

Dans leur étude concernant les modes de vibration de CO<sub>2</sub> en phase gaz, liquide et solide, Rutkowski *et al.* [71] ont, quant à eux, observé la disparition progressive de la double bande rovibrationnelle caractéristique de CO<sub>2</sub> lors du passage de la phase gaz, à la phase liquide puis à la phase solide. Les auteurs attribuent ce phénomène à la diminution de la perturbation des états rotationnels de CO<sub>2</sub> lorsque la densité augmente.

Dans notre étude portant sur l'adsorption du mélange binaire CO/CO<sub>2</sub>, l'hypothèse selon laquelle CO<sub>2</sub> serait physisorbé et se condenserait plus sur la surface, que dans le cas de l'adsorption du mélange unitaire, peut également être avancée pour tenter d'expliquer le fait que la bande d'absorption infrarouge observée pour ce composé est un singulet. Afin de déterminer si une telle hypothèse est envisageable dans nos conditions expérimentales, la loi de Kelvin a été appliquée à notre système. Cette relation n'est applicable, dans notre cas, que sous couvert d'un certain nombre d'hypothèses : (i) les conditions expérimentales utilisées sont telles que le mélange binaire étudié se

comporte comme un gaz parfait, (ii) on se place dans le cas d'un mouillage parfait ( $\theta = 0$  donc  $\cos\theta = 1$ ) et, (iii) les pores constituant la surface sont cylindriques.

Les données utilisées pour appliquer la loi de Kelvin sont :  $\gamma = 0,349 \text{ mN.m}^{-1}$  [72],  $V_l = 0,028 \text{ L.mol}^{-1}$  [73],  $r_k = 50 \text{ \AA}$  et  $T = 298 \text{ K}$ . Le rapport  $\frac{P}{P_{sat}}$  ainsi calculé vaut 1, ce qui implique que la pression de CO<sub>2</sub> à l'intérieur du pore est égale à sa pression de vapeur saturante. L'hypothèse selon laquelle le dioxyde de carbone pourrait se condenser dans les pores de la surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> lors de l'adsorption du mélange binaire CO/CO<sub>2</sub> n'est donc pas valable, dans nos conditions expérimentales.

La présence d'un singulet caractéristique du CO<sub>2</sub> adsorbé sur les spectres DRIFTS obtenus lors de l'adsorption du binaire CO/CO<sub>2</sub> n'est donc pas due à la présence de CO<sub>2</sub> adsorbé et condensé sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

La seule piste restante pour expliquer le fait que CO<sub>2</sub> soit caractérisé par un doublet à 2 359 et 2 338 cm<sup>-1</sup> lorsqu'il est adsorbé seul et, par un singulet à 2 345 cm<sup>-1</sup> lorsqu'il est adsorbé en présence de CO, serait donc l'existence d'interactions de forces différentes entre CO<sub>2</sub> et Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. En effet, la surface utilisée présente plusieurs sites d'adsorption disponibles : les nanoclusters d'argent et les sites présents sur la matrice de TiO<sub>2</sub>.

Lors de l'adsorption du mélange d'air synthétique contenant CO<sub>2</sub>, le dioxyde de carbone peut s'adsorber sur chaque type de site. L'ajout de CO dans ce mélange peut modifier les modes d'adsorption de CO<sub>2</sub>, ce qui est confirmé par la disparition du doublet caractéristique de CO<sub>2</sub> au profit d'un singulet. L'apparition de ce singulet serait principalement due au fait que CO<sub>2</sub> ne s'adsorbe plus que sur un seul type de sites de surface. Ayant supposé précédemment que CO s'adsorbe préférentiellement sur les nanoclusters d'argent, la bande d'absorption à 2 345 cm<sup>-1</sup> serait caractéristique de CO<sub>2</sub> adsorbé sur les sites de la matrice de TiO<sub>2</sub>.

**En conclusion, dans nos conditions expérimentales, l'adsorption du binaire CO/CO<sub>2</sub> sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> permet d'adsorber de façon irréversible des quantités de CO et CO<sub>2</sub> plus importantes que l'adsorption des deux mélanges unitaires correspondants sur cette même surface. En outre, l'analyse DRIFTS tend à montrer que CO s'adsorberait préférentiellement sur les nanoclusters d'argent tandis que CO<sub>2</sub> s'adsorberait sur les sites de la matrice de TiO<sub>2</sub>. Cependant, l'interaction entre CO, CO<sub>2</sub> et Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> reste majoritairement réversible et la surface n'est pas réactive vis-à-vis de ces composés.**

#### 4.2.1.3 Adsorption du mélange binaire CO/CO<sub>2</sub> sur une surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> saturée en acétaldéhyde

L'adsorption des mélanges unitaires contenant CO<sub>2</sub>, CO et CH<sub>3</sub>CHO a montré qu'une quantité plus importante d'acétaldéhyde est réversiblement et irréversiblement adsorbée en surface par rapport aux quantités de CO et CO<sub>2</sub>. En outre, les spectres DRIFTS obtenus pour chacune des expériences



d'adsorption ont permis de mettre en évidence le fait que la surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  n'est pas réactive vis-à-vis de  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  alors que l'interaction de cette même surface avec l'acétaldéhyde permet d'initier la décomposition de ce composé. Finalement, l'adsorption du mélange  $\text{CO}/\text{CO}_2$  a montré que ces deux composés sont adsorbés en faibles quantités et presque intégralement de manière réversible sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  et que la surface n'est pas réactive vis-à-vis de ce mélange binaire.

Au cours de la décomposition de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  par plasma-catalyse (cf. Chapitre 3 paragraphe 3.1.3), l'injection du polluant dans le réacteur entraîne, d'une part, la fragmentation d'une partie des molécules par la décharge et, d'autre part, l'adsorption d'une autre partie sur la surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . Ensuite, les premiers ppmC de  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  sont détectés en sortie de réacteur. Une interaction potentielle existe donc entre l'acétaldéhyde en phase adsorbée et  $\text{CO}/\text{CO}_2$  en phase gaz.

Une telle interaction a été étudiée en absence de plasma. Pour cela, la surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , ayant subi un prétraitement thermique, a tout d'abord été saturée par l'acétaldéhyde, puis balayée sous azote afin de ne conserver sur la surface que l'acétaldéhyde adsorbé de façon irréversible. Suite à cela, l'adsorption du binaire  $\text{CO}/\text{CO}_2$  a été réalisée ainsi que sa désorption sous azote pur.

Les courbes de perçage de l'acétaldéhyde, du dioxyde de carbone et du monoxyde de carbone obtenues lors des différentes étapes de cette expérience sont présentées dans la Figure 4-12.

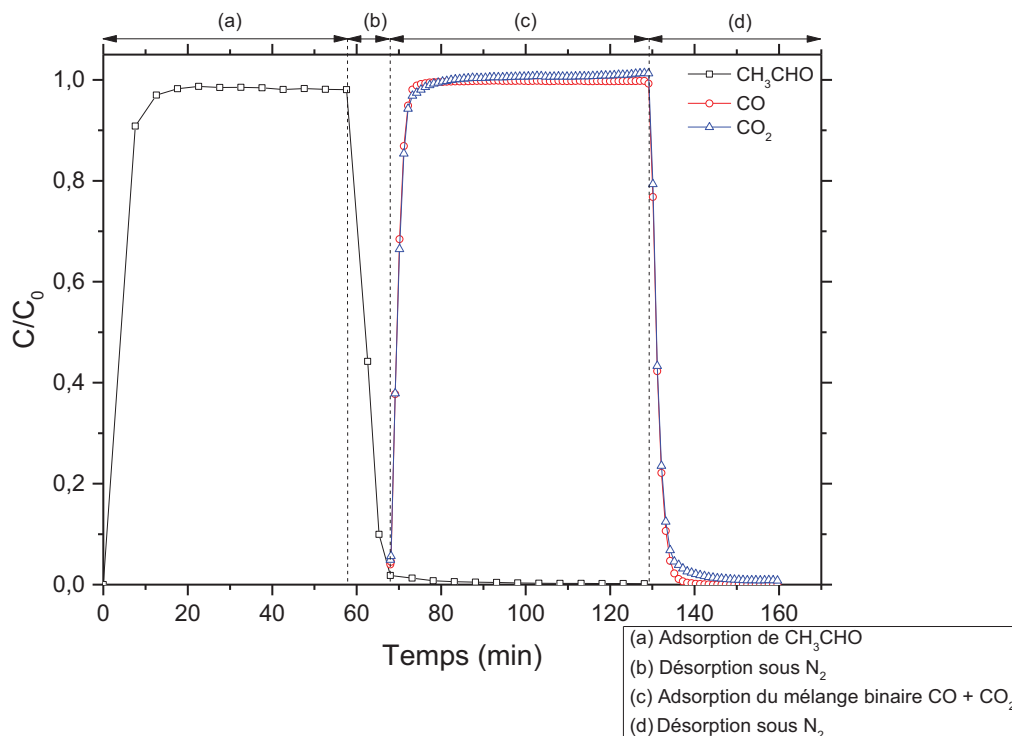


Figure 4-12 : Courbes de perçage obtenues lors de l'adsorption du mélange d'air synthétique contenant  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (1 000 ppmC) (a), de la désorption sous  $\text{N}_2$  pendant 10 minutes (b), de l'adsorption du mélange d'air synthétique contenant  $\text{CO}$  (250 ppmC) +  $\text{CO}_2$  (250 ppmC) (c) et de la désorption sous  $\text{N}_2$  pendant 30 minutes (d) à température ambiante et pression atmosphérique sur la surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$



Cette figure présente, dans un premier temps, la courbe de perçage relative à l'adsorption de l'acétaldéhyde sur la surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  à température ambiante et pression atmosphérique (zone a). Cette mesure permet de mettre en évidence le fait que la surface est rapidement saturée puisqu'environ 20 minutes sont nécessaires pour atteindre une concentration stable en acétaldéhyde, égale à 98 % de la concentration injectée dans la cellule DRIFTS.

Après avoir désorbé sous  $\text{N}_2$  la majeure partie de l'acétaldéhyde physisorbé pendant 10 minutes (zone b), le mélange binaire  $\text{CO}/\text{CO}_2$  est adsorbé sur la surface dans les mêmes conditions de pression et de température (zone c). Là encore, la saturation est atteinte rapidement (entre 5 et 7 minutes) et la concentration en  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  détectée en sortie de cellule DRIFTS reste ensuite stable pendant toute la durée d'adsorption.

On remarque également que, lors de l'adsorption du binaire sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , de faibles quantités d'acétaldéhyde sont détectées en sortie de cellule DRIFTS. Ceci est dû au fait que la surface saturée est balayée par le flux contenant le mélange  $\text{CO}/\text{CO}_2$ , ce qui peut favoriser la désorption de quantités de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  faiblement adsorbées et induire un échange entre  $\text{CO}/\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_3\text{CHO}$  sur la surface. En effet, Tan *et al.* [70] ont observé des effets d'échange  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2$  et  $\text{SO}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  lors de la coadsorption de ces molécules sur un catalyseur métallique supporté. Ce phénomène est spécifique à l'interaction de la molécule avec la surface considérée. Si l'on étend ces résultats à notre étude, il est possible que  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  s'adsorbent à la place certaines molécules d'acétaldéhyde déjà présentes en phase adsorbée.

Les mesures d'adsorption réalisées ont permis d'estimer les quantités totales de  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  adsorbées, ainsi que les quantités réversiblement et irréversiblement adsorbées tout au long de cette expérience. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 4-3, ainsi que ceux obtenus lors des expériences d'adsorption précédentes.

Après 1 heure d'adsorption de l'acétaldéhyde et 10 minutes de désorption sous  $\text{N}_2$  (étapes a et b), on mesure  $759 \pm 3 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$  de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  adsorbé. La part d'acétaldéhyde adsorbée de façon réversible et irréversible s'élève à  $529 \pm 3$  et  $230 \pm 6 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ , respectivement. Ces valeurs sont en bon accord avec celles mesurées au paragraphe 4.2.1.1.3 lors de l'adsorption et la désorption du mélange d'air synthétique contenant 1 000 ppmC de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  ( $693 \pm 3$ ,  $518 \pm 2$  et  $175 \pm 5 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ , respectivement). En effet, un écart relatif inférieur à 10 % est observé pour les quantités d'acétaldéhyde adsorbées et physisorbées. L'écart relatif, d'environ 25 %, observé pour les quantités d'acétaldéhyde irréversiblement adsorbées peut être expliqué par un temps de désorption sous  $\text{N}_2$  pur inférieur à celui utilisé pour les mesures d'adsorption précédentes. Ainsi, à la fin de l'étape b, il est probable que la totalité de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  pouvant être désorbé à température ambiante ne l'ait pas été.

Les mesures effectuées suite aux étapes c et d mettent en évidence le fait que les quantités de  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  irréversiblement adsorbées sont les mêmes, que l'on adsorbe le binaire sur une surface préalablement saturée en acétaldéhyde ou non. En outre, ces quantités sont plus importantes le cas de l'adsorption du mélange binaire que dans le cas de l'adsorption des mélanges unitaires  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$

sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (paragraphe 4.2.1.1.1 et 4.2.1.1.2). De plus, à la fin de l'étape d, on mesure  $68 \pm 12 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$  d'acétaldéhyde encore présent en phase adsorbée.

**Tableau 4-3 : Quantification de CH<sub>3</sub>CHO, CO et CO<sub>2</sub> adsorbés ainsi que de la part d'adsorption réversible et irréversible en  $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$  lors des différentes expériences d'adsorption des mélanges unitaires et binaires réalisées dans cette section**

Type de mélange	Composé chimique	Quantité adsorbée ( $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ )	Part d'adsorption réversible ( $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ )	Part d'adsorption irréversible ( $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ )
Unitaire	CO	263 ± 5	248 ± 1	15 ± 6
Unitaire	CO <sub>2</sub>	300 ± 6	289 ± 2	11 ± 8
Unitaire	CH <sub>3</sub> CHO	693 ± 3	518 ± 2	175 ± 5
Binaire	CO	227 ± 2	170 ± 1	58 ± 3
	CO <sub>2</sub>	267 ± 2	192 ± 1	75 ± 3
Binaire présaturé	CH <sub>3</sub> CHO (étapes a et b)	759 ± 3	529 ± 3	230 ± 6
	CO	183 ± 2	129 ± 1	53 ± 3
	CO <sub>2</sub>	230 ± 2	152 ± 2	78 ± 3
	CH <sub>3</sub> CHO (étapes c et d)	-	162 ± 6	68 ± 12

Le fait qu'environ un tiers de la quantité de CH<sub>3</sub>CHO adsorbée à la fin de l'étape b soit présente en surface, à la fin de cette expérience, semble signifier que **l'acétaldéhyde peut être fortement adsorbé sur certains sites actifs du catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>**. En effet, les molécules restantes en phase adsorbée sont celles qui n'ont pas été désorbées durant la première désorption (étape b), qui n'ont pas été échangées avec CO et CO<sub>2</sub> durant l'adsorption du binaire (étape c) et, qui n'ont pas non plus été désorbées durant la seconde désorption (étape d).

Ainsi, de ce point de vue, les résultats obtenus au cours de l'adsorption de CO/CO<sub>2</sub> sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> préalablement saturé en acétaldéhyde semblent en bon accord avec les conclusions précédentes établissant que CH<sub>3</sub>CHO a une forte affinité avec la surface par rapport à CO et CO<sub>2</sub>.

En plus des mesures d'adsorption, l'analyse de la surface par spectroscopie DRIFTS a également été effectuée lors de l'adsorption du mélange binaire CO/CO<sub>2</sub> sur une surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> préalablement saturée en acétaldéhyde. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 4-13.

Cette figure présente les spectres DRIFTS obtenus après 60 minutes d'adsorption de l'acétaldéhyde sur la surface (spectre a), 10 minutes de désorption sous azote (spectre b) puis

1 minute, 30 minutes et 1 heure d'adsorption du binaire  $\text{CO}/\text{CO}_2$  (spectre c, d et e, respectivement) sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  à température ambiante et pression atmosphérique.

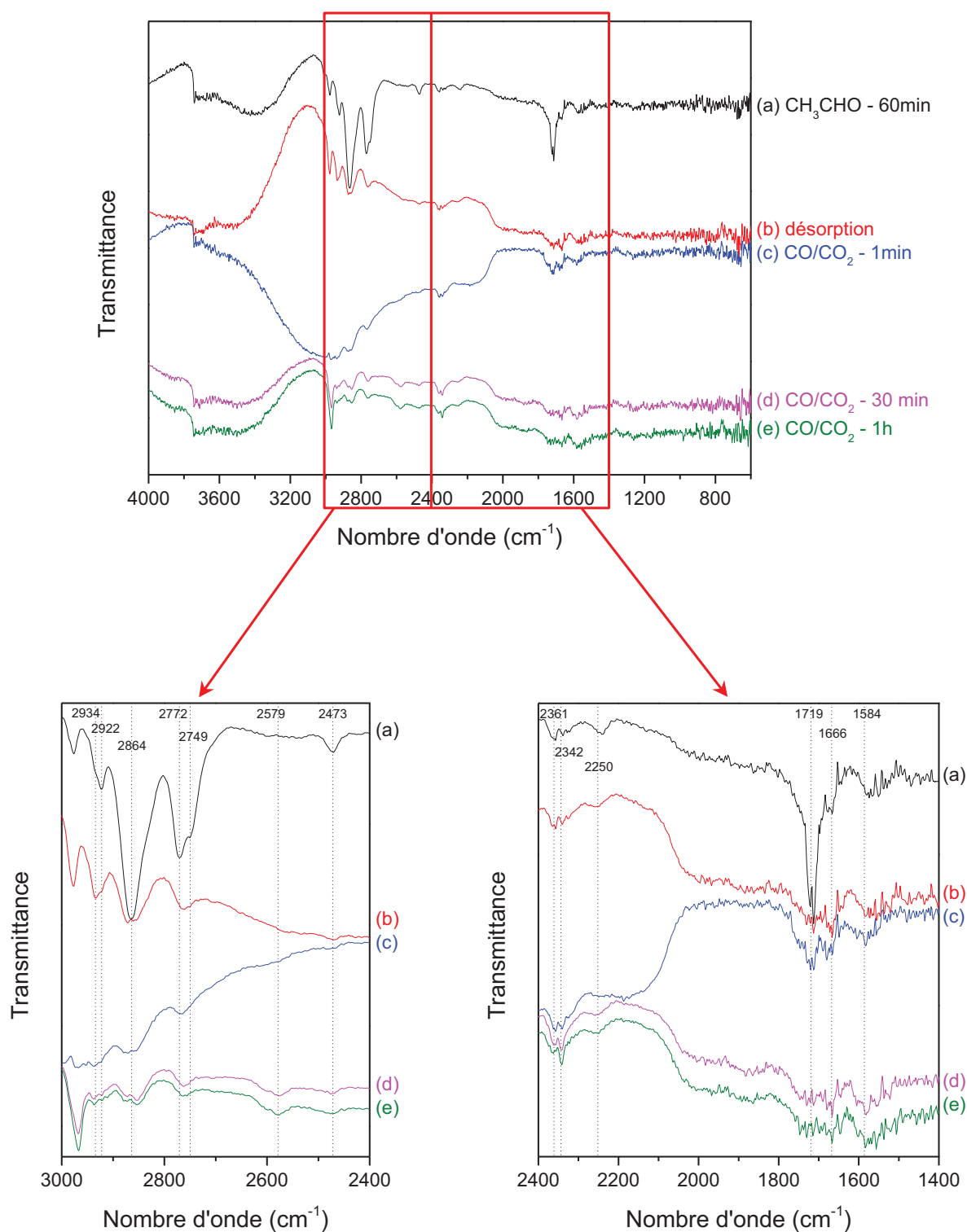


Figure 4-13 : Spectres DRIFTS obtenus après 60 minutes de saturation de la surface avec le mélange  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (1 000 ppmC) dans  $\text{N}_2/\text{O}_2$  (20 %) (a), 10 minutes de désorption sous azote (b), 1 minute (c), 30 minutes (d) et 1 heure (e) d'adsorption du mélange  $\text{CO}$  (250 ppmC) +  $\text{CO}_2$  (250 ppmC) dans  $\text{N}_2/\text{O}_2$  (20 %) sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  à température ambiante et pression atmosphérique

Après 1 heure de saturation de la surface avec  $\text{CH}_3\text{CHO}$  les bandes d'absorption infrarouge observées sont situées à 2 934, 2 922, 2 864, 2 772, 2 749, 2 473, 2 361, 2 342, 2 250, 1 719, 1 666 et 1 584  $\text{cm}^{-1}$ . Suite à la désorption de l'acétaldéhyde sous azote, les mêmes bandes d'absorption infrarouge sont observées, bien que leur intensité ait considérablement diminué. Ceci est dû à la désorption d'une grande quantité d'acétaldéhyde adsorbée de façon réversible sur la surface, comme le montrent les mesures d'adsorption.

L'adsorption du binaire  $\text{CO}/\text{CO}_2$  sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  préalablement saturé en acétaldéhyde ne semble pas affecter l'état de surface. En effet, les mêmes bandes sont observées sans shift apparent et sans apparition de nouvelles bandes qui pourraient témoigner de l'interaction entre  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_3\text{CHO}$  adsorbés. La diminution de l'intensité des bandes présentes sur les spectres c, d et e (Figure 4-13) est attribuée au fait que la surface est balayée par le flux  $\text{CO}/\text{CO}_2$  ce qui contribue à désorber les molécules d'acétaldéhyde les plus faiblement adsorbées.

**Les résultats obtenus lors de l'adsorption du mélange binaire  $\text{CO}/\text{CO}_2$  sur une surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  préalablement saturée en  $\text{CH}_3\text{CHO}$  permettent donc de conclure que la présence de ce composé sur la surface n'entraîne pas de modification sur l'adsorption de  $\text{CO}/\text{CO}_2$  à partir d'un mélange binaire. En revanche, l'injection d'un flux contenant un mélange de  $\text{CO}/\text{CO}_2$  sur cette surface saturée met en évidence le fait que ces trois composés s'adsorbent, en partie, sur un même type de sites, puisque  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  parviennent à désorber une partie de l'acétaldéhyde présent sur la surface.**

Considérant l'ensemble des résultats obtenus dans ce sous-paragraphe, qui mettent en évidence la plus forte affinité et réactivité de l'acétaldéhyde sur la surface, la suite de ce chapitre sera centrée sur l'étude des modes d'adsorption de l'acétaldéhyde.

#### 4.2.2 Modes d'adsorption de l'acétaldéhyde sur la surface

L'adsorption de l'acétaldéhyde sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  prétraité thermiquement a été présentée dans le paragraphe 4.2.1.1.3, ce qui a permis d'estimer la quantité totale de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  adsorbée, ainsi que la part d'acétaldéhyde adsorbée de façon réversible et irréversible sur cette surface. Nous avons pu observer, au cours de cette étude, que la surface est réactive vis-à-vis de  $\text{CH}_3\text{CHO}$ . Ainsi, nous nous intéressons maintenant plus précisément aux modes d'interaction existant entre l'acétaldéhyde et le catalyseur d'argent utilisé pour cette étude.

Dans le Chapitre 3, la dégradation de l'acétaldéhyde par le procédé diphasique plasma-catalyse est menée dans des conditions opératoires un peu différentes par rapport à celles utilisées lors des expériences d'adsorption précédentes. En effet, en plasma-catalyse, le catalyseur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  ne subit aucun prétraitement thermique et, la surface n'est pas saturée lorsque le polluant est injecté dans le réacteur et le plasma initié. C'est la raison pour laquelle nous étudierons, dans cette section,

l'influence du traitement thermique ainsi que l'influence de la durée d'adsorption sur l'interaction ayant lieu entre l'acétaldéhyde et la surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ .

#### 4.2.2.1 Influence du prétraitement thermique du catalyseur $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sur l'adsorption de $\text{CH}_3\text{CHO}$ et l'état de surface

Afin d'évaluer l'influence du prétraitement thermique sur les modes d'adsorption de l'acétaldéhyde, les résultats obtenus dans le paragraphe 4.2.1.1.3 ont été confrontés à ceux obtenus lors de l'adsorption de l'acétaldéhyde sur une surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  non prétraitée thermiquement.

Les courbes de perçage obtenues lors de l'adsorption de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  sur la surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  ayant ou non subi un prétraitement thermique sont présentées dans la Figure 4-14 ainsi que les quantités d'eau et de dioxyde de carbone résiduelles désorbées dans chacun des cas.

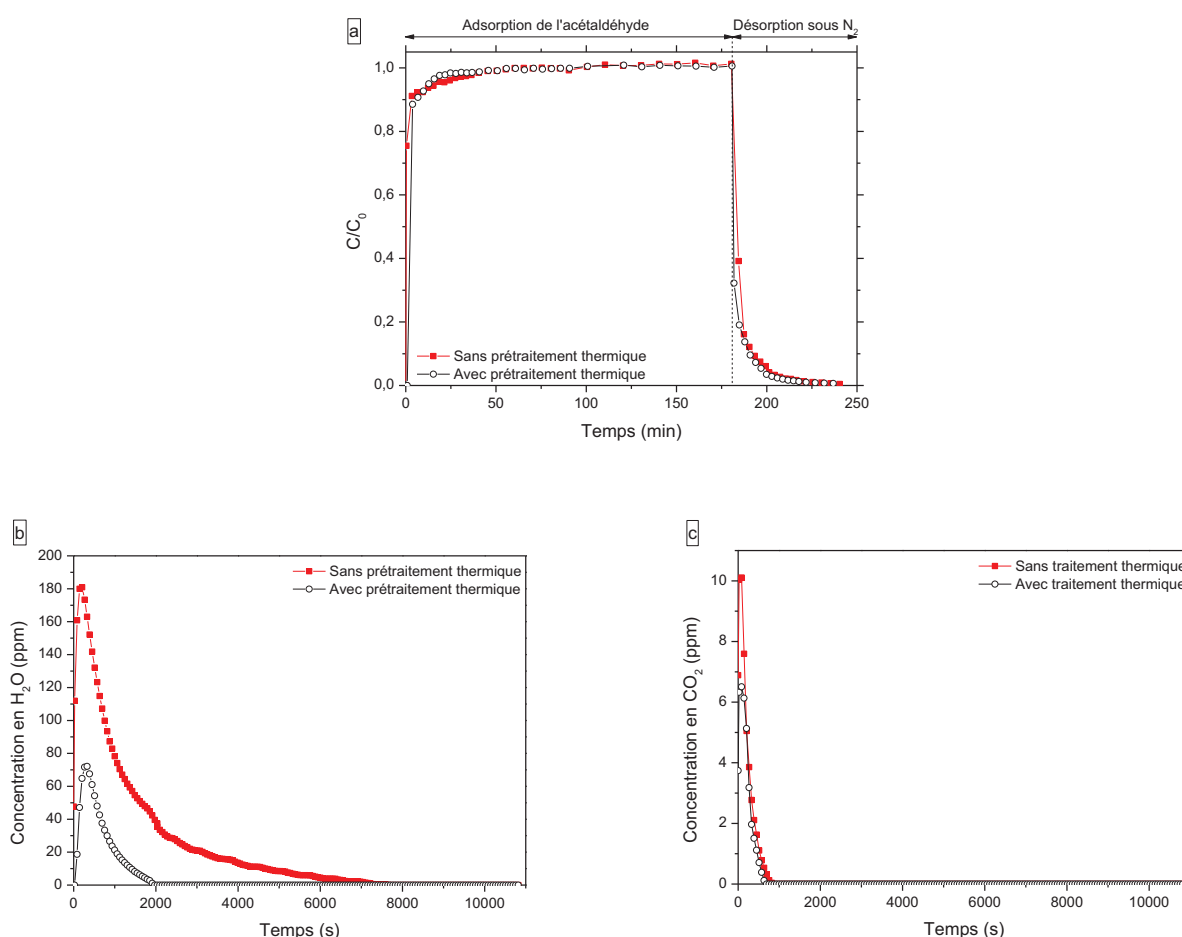


Figure 4-14 : Courbes de perçage obtenues lors de l'adsorption d'un mélange d'air synthétique contenant  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (1 000 ppmC) dans  $\text{N}_2/\text{O}_2$  (20 %) (a) et concentrations de  $\text{H}_2\text{O}$  (b) et de  $\text{CO}_2$  (c) détectées en sortie de cellule DRIFTS lors de l'adsorption de l'acétaldéhyde sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  avec ou sans prétraitement thermique

Les mesures d'adsorption réalisées lors de l'adsorption de l'acétaldéhyde sur une surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> ayant subi ou non un prétraitement thermique (Figure 4-14 (a)) permettent de mettre en évidence que, quelle que soit la préparation de la surface, la saturation est atteinte en 20 minutes environ. D'autre part, que la surface ait ou non subi un prétraitement thermique, **l'adsorption de l'acétaldéhyde semble favoriser la désorption d'une partie, voire de la totalité, de l'eau et du dioxyde de carbone résiduels**, comme observé sur la Figure 4-14 (b) et (c), respectivement.

Les quantités totales d'acétaldéhyde adsorbées ainsi que les quantités réversiblement et irréversiblement adsorbées sur la surface ayant subi ou non un prétraitement thermique, ainsi que les quantités d'eau et de dioxyde de carbone résiduelles désorbées pendant l'adsorption de CH<sub>3</sub>CHO dans les deux cas étudiés, sont regroupées dans le Tableau 4-4.

**Tableau 4-4 : Quantités de matière (en  $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ ) d'acétaldéhyde adsorbées (totale, réversible et irréversible) sur la surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> ayant été prétraitée thermiquement ou non et quantités de matière d'eau et de dioxyde de carbone (en  $\text{mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ ) désorbées lors de l'adsorption de l'acétaldéhyde sur la surface correspondante**

	Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> prétraité thermiquement	Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> non prétraité thermiquement
CH <sub>3</sub> CHO <sub>adsorbé_total</sub> ( $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ )	693 ± 3	698 ± 3
CH <sub>3</sub> CHO <sub>adsorbé_réversible</sub> ( $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ )	518 ± 2	592 ± 3
CH <sub>3</sub> CHO <sub>adsorbé_irréversible</sub> ( $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ )	175 ± 5	106 ± 6
H <sub>2</sub> O <sub>désorbée</sub> ( $\text{mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ )	14,8 ± 0,1	85,6 ± 0,3
CO <sub>2</sub> <sub>désorbé</sub> ( $\text{mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ )	0,55 ± 0,01	0,91 ± 0,01

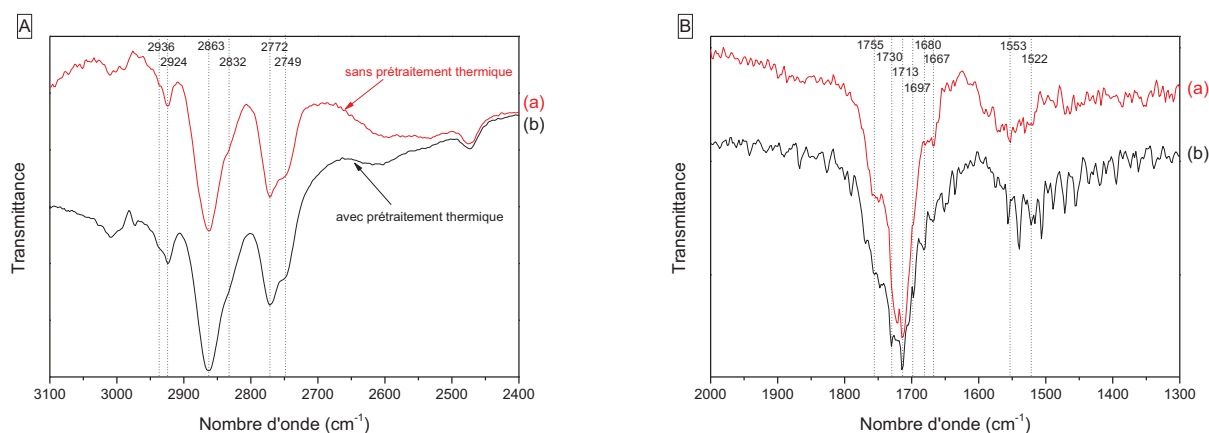
D'après les données expérimentales obtenues, on peut constater que les quantités totales d'acétaldéhyde adsorbées et les quantités adsorbées de façon réversible sur la surface d'argent ayant subi un prétraitement thermique sont du même ordre de grandeur que celles mesurées pour la surface non prétraitée thermiquement avec un écart relatif moyen d'environ 1 et 12 %, respectivement. En revanche, les quantités d'acétaldéhyde irréversiblement adsorbées diffèrent de façon notable : en effet, une quantité de CH<sub>3</sub>CHO plus importante est fortement adsorbée lorsque la surface a subi un traitement thermique préalable. Un écart relatif moyen de 44 % est mesuré selon que l'acétaldéhyde soit irréversiblement adsorbé sur une surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> ayant subi un prétraitement thermique ou non. Cette observation laisse supposer que **le traitement thermique permet de libérer une partie, au moins, des sites de la surface sur lesquels l'acétaldéhyde peut s'adsorber fortement**.

Dans le cas de l'adsorption de CH<sub>3</sub>CHO sur une surface non prétraitée thermiquement, la quantité d'eau désorbée est presque six fois plus élevée que celle détectée dans le cas d'une surface prétraitée thermiquement. On peut donc supposer que l'adsorption de l'acétaldéhyde permet de désorber une partie de l'eau résiduelle présente en surface, jusqu'à ce que la saturation de la surface et l'état stationnaire soient atteints. Néanmoins, la quantité d'eau résiduelle désorbée lors de

l'adsorption de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  non prétraité thermiquement est inférieure à la quantité d'eau désorbée lors du traitement thermique, que nous avons mesurée à  $219 \pm 1 \text{ mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ . Ceci nous permet d'affirmer que **la quantité d'eau résiduelle présente à la fin de la saturation de la surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  non prétraitée thermiquement est supérieure à celle présente à la fin de la saturation de la surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  prétraitée thermiquement.**

La quantité de dioxyde de carbone résiduel désorbée lors de l'adsorption de l'acétaldéhyde est du même ordre de grandeur que l'on considère la surface ayant subi un prétraitement thermique et celle n'ayant pas été traitée thermiquement. Néanmoins, cette quantité est inférieure d'environ un ordre de grandeur par rapport à la quantité de  $\text{CO}_2$  désorbée pendant le traitement thermique, que nous avons mesurée à  $6,9 \pm 0,2 \text{ mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ . Dans le cas d' $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  non prétraité thermiquement et saturé en acétaldéhyde, la quantité de  $\text{CO}_2$  résiduelle adsorbée sur la surface est donc également supérieure à celle présente sur la surface prétraitée thermiquement et saturée en acétaldéhyde.

Afin d'évaluer l'influence de l'eau et du dioxyde de carbone résiduels sur les modes d'adsorption de l'acétaldéhyde, la surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  prétraitée et non prétraitée thermiquement a été sondée par spectroscopie DRIFTS durant l'adsorption du mélange d'air synthétique contenant l'acétaldéhyde. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 4-15.



**Figure 4-15 : Spectres DRIFTS obtenus après 3 heures d'adsorption du mélange d'air synthétique et d'acétaldéhyde (1 000 ppmC) à température ambiante et pression atmosphérique sur un catalyseur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  n'ayant pas subi un prétraitement thermique (a) et ayant subi un prétraitement thermique (b)**

Sur cette figure, les spectres de la surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  prétraitée et non prétraitée thermiquement après 3 heures d'adsorption de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  sont présentés aux hauts nombres d'onde, entre 3 100 et 2 400  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 4-15 (A)), et aux plus faibles nombres d'onde, entre 2 000 et 1 300  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 4-15 (B)).

Aux hauts nombres d'onde (Figure 4-15 (A)), on peut constater que les bandes d'absorption infrarouge présentes sur le spectre de la surface sans prétraitement thermique (spectre a) et sur le spectre de la surface avec prétraitement thermique (spectre b) sont identiques. En effet, dans les deux cas, on observe des bandes d'absorption situées à 2 936, 2 924, 2 863, 2 832, 2 772 et



$2\,749\text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes peuvent être attribuées aux modes de vibration caractéristiques de l'acétaldéhyde ( $2\,924$ ,  $2\,864$  et  $2\,749\text{ cm}^{-1}$ ), du crotonaldéhyde ( $2\,936\text{ cm}^{-1}$ ) et de l'acétone ( $2\,832$  et  $2\,772\text{ cm}^{-1}$ ), comme détaillé précédemment (paragraphe 4.2.1.1.3).

Aux plus faibles nombres d'onde (Figure 4-15 (B)), l'allure des spectres obtenus dans le cas de la surface sans prétraitement thermique (spectre a) et de la surface avec prétraitement thermique (spectre b) est très proche. En effet, on observe, dans les deux cas, deux larges bandes situées dans les zones  $1\,800$ - $1\,600\text{ cm}^{-1}$  et  $1\,600$ - $1\,400\text{ cm}^{-1}$ . Ces deux larges bandes sont constituées d'une multitude de bandes d'absorption. Les principales bandes constituant le signal observé entre  $1\,800$  et  $1\,600\text{ cm}^{-1}$  sont situées à  $1\,755$ ,  $1\,730$ ,  $1\,713$ ,  $1\,697$ ,  $1\,680$  et  $1\,667\text{ cm}^{-1}$ . **Excepté du point de vue des intensités de chaque bande, aucune différence majeure n'est observée dans cette région caractéristique des modes de valence des groupements C=O et on retrouve, notamment, des bandes d'absorption attribuables à l'acétaldéhyde ( $1\,713\text{ cm}^{-1}$ ), au crotonaldéhyde ( $1\,680\text{ cm}^{-1}$ ), à l'acétone ( $1\,697\text{ cm}^{-1}$ ) et aux espèces de type carboxylate ( $1\,730\text{ cm}^{-1}$ ).**

En revanche, un shift est observé pour le signal détecté entre  $1\,600$  et  $1\,400\text{ cm}^{-1}$ . En effet, dans le cas de la surface d'argent non prétraitée thermiquement, ce signal est centré à  $1\,553\text{ cm}^{-1}$ , tandis que pour la surface ayant subi un prétraitement thermique, ce même signal est centré à  $1\,522\text{ cm}^{-1}$ . Ce shift vers les plus hauts nombres d'onde, observé dans le cas de l'adsorption de l'acétaldéhyde pendant 3 heures sur une surface d'argent non prétraitée thermiquement, peut être attribué aux espèces bicarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ) adsorbées, qui s'ajoutent aux espèces de type carboxylate (carbonates, formiates, acétates) présentes sur la surface.

En effet, d'après les données de la littérature, les modes de vibration caractéristiques,  $\nu_s(\text{COO})$ , des espèces bicarbonates adsorbées sur des catalyseurs supportés sur  $\text{TiO}_2$  se situent entre  $1\,670$  et  $1\,605\text{ cm}^{-1}$ . En outre, les modes de vibration symétriques des groupements COO des espèces bicarbonates monodentates, se situent principalement entre  $1\,640$  et  $1\,605\text{ cm}^{-1}$  et peuvent être couplées aux vibrations asymétriques,  $\nu_{as}(\text{COO})$ , situées aux alentours de  $1\,440\text{ cm}^{-1}$ . De la même façon, les vibrations symétriques,  $\nu_s(\text{COO})$ , des espèces bicarbonates bidentates se situent entre  $1\,670$  et  $1\,640\text{ cm}^{-1}$  et peuvent être couplées aux vibrations asymétriques,  $\nu_{as}(\text{COO})$ , situées aux alentours de  $1\,355\text{ cm}^{-1}$  [25, 26].

Au vu des signaux présents dans la zone  $1\,600$ - $1\,400\text{ cm}^{-1}$  sur les spectres a et b de la Figure 4-15 (B), on peut difficilement identifier de façon précise la contribution des espèces bicarbonates, carbonates, acétates, formiates adsorbées de façon monodentate ou bidentate sur la surface. Néanmoins, si l'on se place aux plus faibles nombres d'onde de la zone  $1\,800$ - $1\,600\text{ cm}^{-1}$ , on peut observer que la bande centrée à  $1\,667\text{ cm}^{-1}$  se distingue plus dans le cas de l'adsorption de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  sur une surface sans prétraitement thermique que dans le cas de cette même adsorption sur une surface prétraitée thermiquement. Cette bande pourrait être attribuée aux espèces bicarbonates bidentates adsorbées sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ .



Les bandes d'absorption infrarouge obtenues à 1 667 cm<sup>-1</sup> et dans la zone 1 600-1 400 cm<sup>-1</sup> nous permettent donc d'avancer l'hypothèse selon laquelle un plus grand nombre d'espèces bicarbonates sont présentes en phase adsorbées lorsque l'on adsorbe l'acétaldéhyde sur une surface d'argent n'ayant subi aucun prétraitement thermique. Ces espèces s'ajoutent aux autres espèces de type carboxylate précédemment identifiées sur une surface d'argent prétraitée thermiquement et saturée en acétaldéhyde.

**Les résultats obtenus grâce aux mesures d'adsorption de l'acétaldéhyde sur une surface d'argent prétraitée et non prétraitée thermiquement (Figure 4-14) nous ont permis de confirmer le fait qu'une plus grande quantité d'eau résiduelle est présente sur la surface d'argent non prétraitée thermiquement.** Ceci implique donc que la quantité de groupement hydroxyles, OH, présents sur cette surface est plus importante que sur la surface d'argent ayant subi un prétraitement thermique. Il semble donc logique, compte tenu des observations précédentes, d'envisager que ces groupements puissent être responsables de la formation d'espèces bicarbonates sur la surface lors de l'adsorption de CH<sub>3</sub>CHO.

Les données de la littérature rapportent, qu'en règle générale, le transfert d'un proton entre deux molécules ne nécessite que peu d'énergie [74-76]. La présence de bicarbonates HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> adsorbés en surface pourrait donc être due à un transfert de proton entre les groupements hydroxyles OH de la surface et les carbonates CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (Equation 4-5) qui pourraient être formés suite à l'adsorption et la transformation de l'acétaldéhyde sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.



**Le fait d'effectuer un prétraitement thermique de la surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> n'a donc pas une influence majeure sur les modes d'adsorption de l'acétaldéhyde.** Parmi les espèces de type carboxylate déjà présentes, cette mesure a permis de mettre en évidence la formation d'espèces bicarbonates lors de l'adsorption de l'acétaldéhyde dès lors que des groupements hydroxyles sont présents en surface. Les autres espèces identifiées précédemment sur une surface prétraitée thermiquement sont également présentes sur la surface au bout de 3 heures d'adsorption de CH<sub>3</sub>CHO.

Dans la suite de cette étude, nous pourrions donc utiliser une surface n'ayant subi aucun prétraitement thermique, ce qui nous permettra de nous rapprocher des conditions expérimentales utilisées lors de la dégradation de l'acétaldéhyde par le procédé diphasique plasma-catalyse.

#### 4.2.2.2 Influence de la durée d'adsorption sur l'état de surface

Dans le Chapitre 3, la décomposition et minéralisation de l'acétaldéhyde par le procédé diphasique plasma-catalyse est réalisée à température ambiante et pression atmosphérique sur une surface non préalablement saturée. Le relevé des données permettant de mesurer le taux de

conversion de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  ainsi que son taux de minéralisation en  $\text{CO}_x$  est effectué après 30 minutes de stabilisation du système, *i.e.* une fois l'état stationnaire atteint.

Dans cette partie, dans le but de nous rapprocher des temps de mise en contact effluent/surface utilisés en plasma-catalyse, nous nous intéressons à l'influence de la durée d'adsorption sur les modes d'adsorption de l'acétaldéhyde et la nature des espèces adsorbées issues de sa décomposition sur une surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  n'ayant pas subi de prétraitement thermique.

Les courbes de perçage obtenues lors de l'adsorption de l'acétaldéhyde sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  non prétraité thermiquement et de sa désorption sous azote pur sont présentées dans la Figure 4-16.

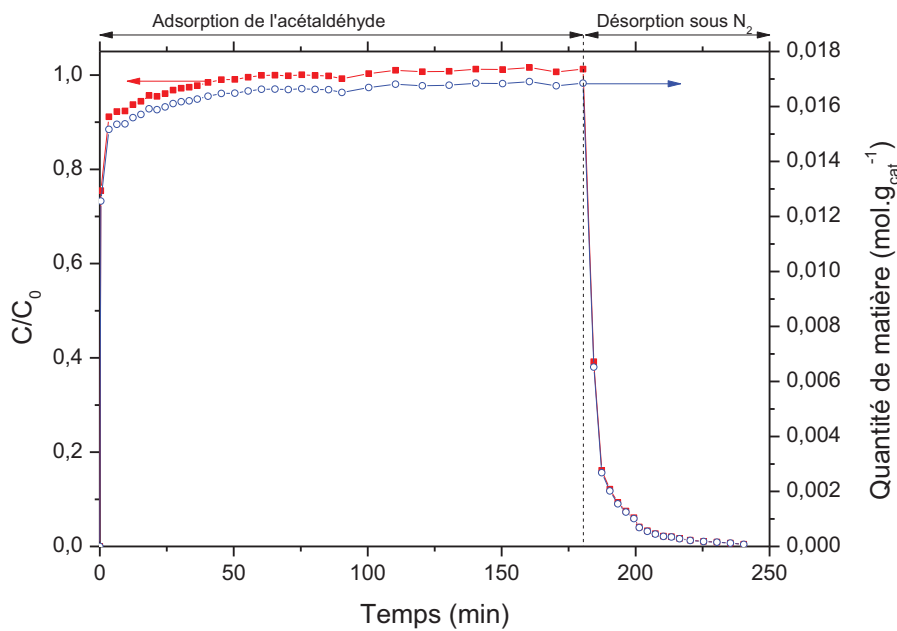


Figure 4-16 : Courbes de perçage obtenues lors de l'adsorption de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (1 000 ppmC) dans  $\text{N}_2/\text{O}_2$  (20 %) à température ambiante et pression atmosphérique sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  non prétraité thermiquement

Cette figure présente la concentration d'acétaldéhyde (en ppmC) détectée en sortie de cellule DRIFTS en fonction du temps (courbe rouge, marqueurs carrés pleins) ainsi que la quantité de matière d'acétaldéhyde adsorbée (en  $\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ ) en fonction du temps. Sans surprise, ces deux courbes suivent la même tendance : la concentration et la quantité de matière d'acétaldéhyde augmentent de la même façon lors de la phase d'adsorption jusqu'à atteindre un palier une fois la saturation atteinte. Lors de la désorption de l'acétaldéhyde sous azote, les deux courbes décroissent progressivement jusqu'à atteindre une concentration et une quantité de matière proches de zéro.

Au bout de 30 minutes d'adsorption, la concentration d'acétaldéhyde détectée en sortie de cellule DRIFTS s'élève à 972 ppmC (soit  $16,1 \text{ mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ ), ce qui représente 97 % de la concentration (quantité de matière, respectivement) totale d'acétaldéhyde injectée. En règle générale, on considère qu'une surface est saturée lorsque la quantité d'adsorbat détectée en sortie de réacteur atteint au

moins 95 % de la quantité d'adsorbat injectée. Dans notre cas, **la surface est donc saturée que l'on se place à 30 minutes ou 3 heures d'adsorption.**

Les spectres DRIFTS obtenus après 30 minutes et 3 heures d'adsorption de l'acétaldéhyde sur la surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  non prétraitée thermiquement sont présentés dans la Figure 4-17. Afin d'évaluer l'influence de la durée d'adsorption sur l'état de surface, nous nous focaliserons, dans cette section, sur les différences principales observables sur ces spectres DRIFTS.

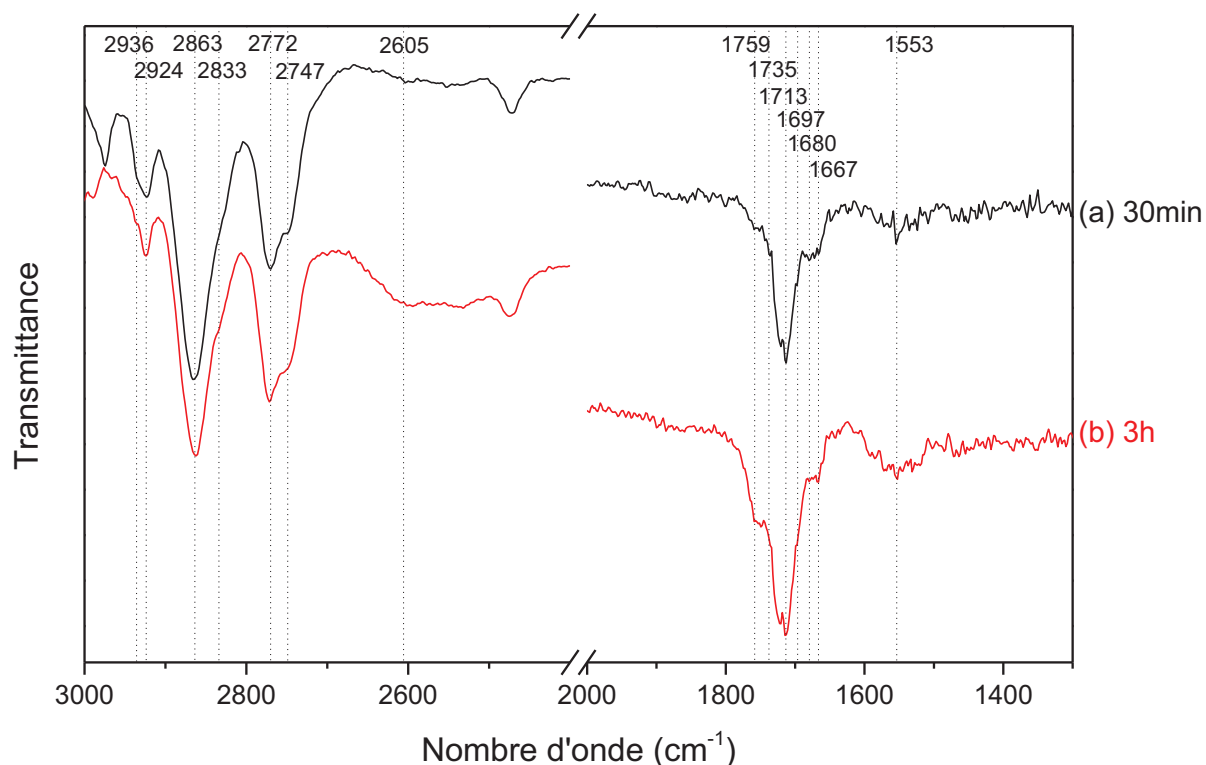


Figure 4-17 : Spectres DRIFTS obtenus après 30 minutes (a) et 3 heures (b) d'adsorption de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (1 000 ppmC) dans  $\text{N}_2/\text{O}_2$  (20 %) à température ambiante et pression atmosphérique sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  non prétraité thermiquement

Sur cette figure, les spectres de la surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  après 30 minutes (spectre a) et 3 heures (spectre b) d'adsorption de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  sont présentés aux hauts nombres d'onde, entre 3 000 et 2 400  $\text{cm}^{-1}$ , et aux plus faibles nombres d'onde, entre 2 000 et 1 300  $\text{cm}^{-1}$ .

Aux hauts nombres d'onde, l'intensité relative de chacune des bandes présentes sur ces spectres varie peu lorsque l'on passe de 30 minutes à 3 heures d'adsorption. Ainsi, la décomposition de l'acétaldéhyde sur la surface semble initiée avant 30 minutes d'adsorption. On remarque tout de même un changement notable pour les bandes situées à 2 936 et 2 605  $\text{cm}^{-1}$ . En effet, on constate une diminution de l'intensité de la bande située à 2 936  $\text{cm}^{-1}$  au bout de 3 heures d'adsorption et une légère augmentation de l'intensité de la bande située à 2 605  $\text{cm}^{-1}$ .

Aux faibles nombres d'ondes, l'intensité de chacune des bandes infrarouge augmente avec le temps d'adsorption mais aucun changement significatif n'est observé dans l'allure des spectres entre 30 minutes et 3 heures d'adsorption.

**D'après les résultats présentés dans la Figure 4-17, il semble qu'aucune nouvelle espèce issue de la décomposition de l'acétaldéhyde n'apparaisse entre 30 minutes et 3 heures.** En effet, aucune nouvelle bande d'adsorption infrarouge n'est observée, notamment dans la zone caractéristique des modes de vibration de  $\text{C}=\text{O}$  ( $1\ 800\text{-}1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ ). Cela signifierait donc que l'acétaldéhyde est décomposé en une multitude d'espèces (crotonaldéhyde, acétone, acétates, formiates, carbonates, bicarbonates, ...) avant même d'atteindre la saturation de la surface et, que la majeure partie des espèces issues de l'interaction entre  $\text{CH}_3\text{CHO}$  et la surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  sont formées dès les premières minutes d'adsorption.

Néanmoins, compte tenu des intensités relatives des bandes d'absorption présentes sur les spectres après 30 minutes (spectre a) et 3 heures d'adsorption (spectre b), il est fort probable que la quantité d'espèces formées suite à la décomposition de l'acétaldéhyde sur la surface reste limitée, notamment après 30 minutes d'adsorption.

Ainsi, après 30 minutes d'adsorption de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  sur une surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  non prétraitée thermiquement, on adsorbe suffisamment de polluant pour atteindre la saturation de la surface et, dans le même temps, on limite suffisamment sa décomposition pour avoir une quantité minimale de sous-produits en phase adsorbée. Ces conditions opératoires seront utilisées dans le chapitre suivant pour étudier l'effet de l'ozone sur une surface préalablement saturée en acétaldéhyde.

#### 4.2.2.3 Cinétique d'adsorption de $\text{CH}_3\text{CHO}$ sur $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

La Figure 4-18 reprend les résultats DRIFTS obtenus lors de l'adsorption de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  sur une surface d'argent, ayant subi un prétraitement thermique sous azote, à température ambiante et pression atmosphérique.

Dans cette figure, les spectres DRIFTS sont présentés en transmittance, entre  $3\ 000\text{-}2\ 500\ \text{cm}^{-1}$  et  $1\ 925\text{-}1\ 450\ \text{cm}^{-1}$ , après 1 minute (spectre a), 30 minutes (spectre b) et 3 heures (spectre c) d'adsorption du mélange d'air synthétique contenant 1 000 ppmC d'acétaldéhyde.

La description et l'attribution des bandes d'absorption observées sur ces spectres ayant déjà été effectuées au paragraphe 4.2.1.1.3 et rappelée au paragraphe 4.2.2.1, nous avons choisi de regrouper ces résultats dans le Tableau 4-5 afin de faciliter la lecture.

Dans ce tableau, les symboles « + » et « 0 » indiquent, respectivement, une augmentation de l'intensité et une absence de la bande d'absorption considérée.

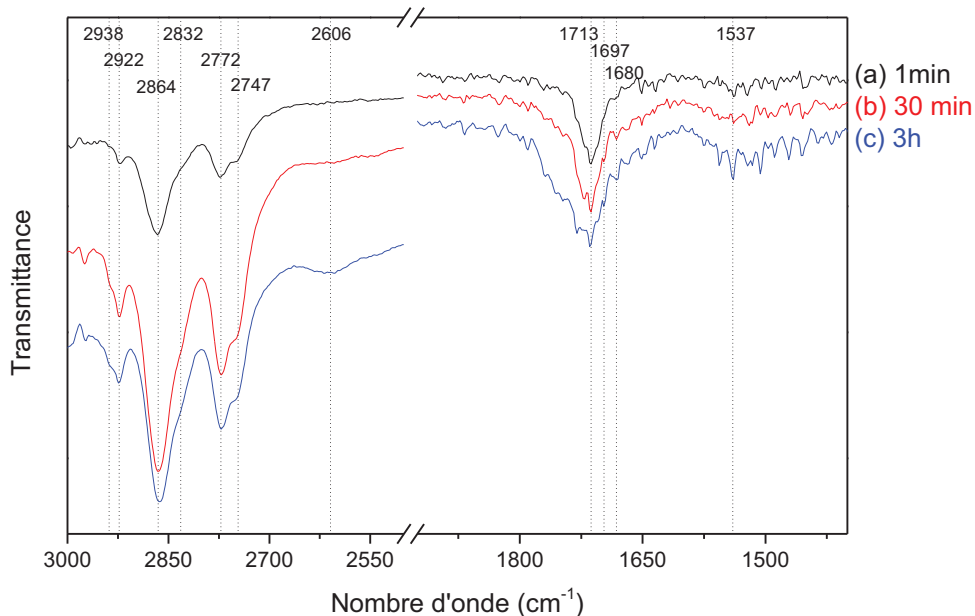


Figure 4-18 : Spectres DRIFTS obtenus après 1 minute (a), 30 minutes (b) et 3 heures (c) d'adsorption de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (1 000 ppmC) dans  $\text{N}_2/\text{O}_2$  (20 %) sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  à température ambiante et pression atmosphérique

Tableau 4-5 : Tableau récapitulatif des bandes d'absorption détectées et identifiées au cours de l'adsorption de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  et évolution de l'intensité de ces bandes en fonction de la durée d'adsorption

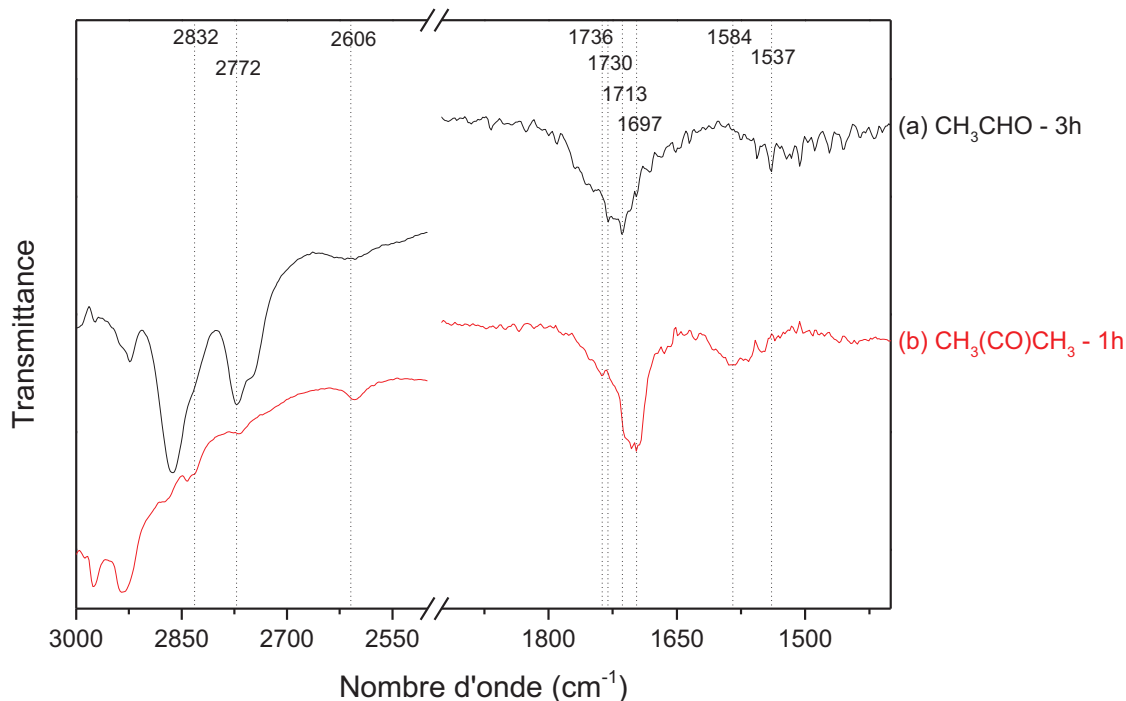
Bande n°	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution	Durée d'adsorption		
			1 min	30 min	180 min
1	2 938	Crotonaldéhyde ( $\nu_{\text{s CH}_3}$ )	0	+	+
2	2 922	Acétaldéhyde ( $\nu_{\text{s CH}_3}$ )	+	+	+
3	2 864	Acétaldéhyde (Résonance de Fermi)	+	+	+
4	2 832	Acétone (Résonance de Fermi)	+	+	+
5	2 772	Acétone ( $\nu_{\text{CH}}$ )	+	+	+
6	2 747	Acétaldéhyde ( $\nu_{\text{CH}}$ )	+	+	+
7	2 606	Acétone (Harmoniques et combinaisons de bandes)	0	+	+
8	1 713	Acétaldéhyde ( $\nu_{\text{C=O}}$ )	+	+	+
9	1 697	Acétone ( $\nu_{\text{C=O}}$ )	0	+	+
10	1 680	Crotonaldéhyde ( $\nu_{\text{C=O}}$ )	+	+	+
11	1 537	Carboxylates ( $\nu_{\text{as COO}}$ )	0	+	+

Les attributions proposées pour l'acétaldéhyde (bandes n° 2, 3, 6 et 8) sont en bon accord avec les résultats que Young et Sheppard [16] ont obtenu dans leur étude portant sur l'adsorption de l'acétaldéhyde sur des catalyseurs supportés sur silice à température ambiante. En effet, à travers cette étude, ils ont montré qu'une interaction de type liaison hydrogène existe entre les groupements hydroxyles présents sur la surface de silice et la fonction carbonyle de l'acétaldéhyde. L'existence d'une telle liaison entraîne le déplacement des modes de vibration caractéristiques de la molécule d'acétaldéhyde adsorbée par rapport à la molécule libre en phase gazeuse. Les mêmes interactions de type liaison H ont également été observées entre  $\text{TiO}_2$  et/ou des catalyseurs supportés sur  $\text{TiO}_2$  et l'acétaldéhyde [19, 20, 23].

La condensation de l'acétaldéhyde en crotonaldéhyde (bandes n° 1 et 10) par un mécanisme de  $\beta$ -aldolisation sur une surface contenant du  $\text{TiO}_2$  a été observée au cours de nombreuses études présentes dans la littérature [17-20, 35]. La formation d'acétone (bandes n° 4, 5, 7 et 9) adsorbé suite à l'adsorption de l'acétaldéhyde sur un catalyseur supporté sur silice et/ou dioxyde de titane est également observée dans la littérature [77, 78]. Afin de confirmer ou d'infirmer la présence de ces deux composés sur la surface, nous avons procédé à une extraction solide/liquide. Les composés adsorbés après 3 heures d'adsorption de l'acétaldéhyde ont été extraits par solubilisation avec différents solvants : éthanol, eau distillée, chloroforme, acétonitrile et hexane. Pour cela, le catalyseur a été extrait de la cellule DRIFTS et immergé dans l'un des cinq solvants pendant 24 heures. Le solvant a ensuite été filtré et analysé par GCMS. L'analyse du filtrat par GCMS a permis de confirmer la présence de ces deux composés.

En outre, nous avons pu mettre en évidence dans le paragraphe 4.1.2 que le crotonaldéhyde n'est pas issu de l'interaction entre l'acétaldéhyde et  $\text{SiO}_2$ , notamment en comparant les spectres de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  obtenus sur les différentes surfaces  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  et  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  mais également grâce à l'étude de Young et Sheppard [16].

Afin d'identifier clairement les bandes d'absorption infrarouge correspondant à l'acétone, l'adsorption de  $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$  sur la surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  a été réalisée et suivie par DRIFTS. Les résultats correspondant sont présentés dans la Figure 4-19.



**Figure 4-19 : Spectres DRIFTS obtenus après 3 heures d'adsorption du mélange  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (1 000 ppmC) dans  $\text{N}_2/\text{O}_2$  (20 %) (a) et après 1 heure d'adsorption du mélange  $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$  (4 500 ppmC) dans  $\text{N}_2/\text{O}_2$  (20 %) (b) sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  à température ambiante et pression atmosphérique**

Cette figure présente les spectres obtenus après 3 heures d'adsorption de l'acétaldéhyde (spectre a) et 1 heure d'adsorption de l'acétone (spectre b) sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  entre 3 000-2 500  $\text{cm}^{-1}$  et 1 925-1 400  $\text{cm}^{-1}$ . Par identification des bandes présentes sur le spectre de l'acétone, on peut observer que les bandes centrées à 2 832, 2 772, 2 606 et 1 697  $\text{cm}^{-1}$  après 3 heures d'adsorption de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (bandes n° 4, 5, 7 et 9) coïncident avec celles présentes sur le spectre d'adsorption de l'acétone pur ( $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$ ) sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . En outre, les attributions proposées pour ces quatre bandes d'absorption sont en accord avec celles trouvées dans la littérature [79-83].

La formation d'espèces de type carboxylate (acétates, carbonates, formiates, ...) à partir d'acétaldéhyde adsorbé sur des catalyseurs supportés sur  $\text{TiO}_2$  et des catalyseurs d'argent a également été observée à de nombreuses reprises dans la littérature [20, 23, 78, 80]. Ces mêmes espèces peuvent également être formées à partir de l'acétone adsorbé sur une surface [30, 79].

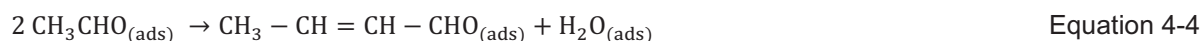
En outre, si l'on compare la zone 1 800-1 700  $\text{cm}^{-1}$  des spectres obtenus dans la Figure 4-19, on peut remarquer une évolution similaire de la bande large présente dans le spectre de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  et  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  vers les plus hauts nombres d'onde. Après 1 heure d'adsorption, le spectre de l'acétone laisse apparaître une bande de forte intensité aux alentours de 1 713  $\text{cm}^{-1}$  et une seconde bande d'intensité plus faible vers 1 735  $\text{cm}^{-1}$ . Ces deux bandes sont également présentes sur le spectre de l'acétaldéhyde après 3 heures d'adsorption et centrées à 1 713 et 1 730  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement.

Les attributions précédentes et les données de la littérature nous permettent d'assigner ces deux bandes à l'acétaldéhyde ( $\nu_{\text{C=O}} = 1713 \text{ cm}^{-1}$ ) et aux acétates ( $\nu_{\text{C=O}} = 1730\text{-}1735 \text{ cm}^{-1}$  en combinaison avec les bandes comprises entre  $1600$  et  $1550 \text{ cm}^{-1}$ ) [21, 22] adsorbés sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ .

En plus de la formation d'acétone à partir de l'acétaldéhyde adsorbé sur un catalyseur supporté sur  $\text{TiO}_2$  [77, 78], les données de la littérature mettent également en évidence le phénomène inverse, c'est-à-dire la formation d'acétaldéhyde à partir d'acétone adsorbé sur un catalyseur supporté sur  $\text{TiO}_2$  [80, 84]. Ces observations peuvent laisser penser que la transformation de l'acétaldéhyde en acétone en phase adsorbée est une réaction réversible dont l'intermédiaire réactionnel pourrait être une espèce de type carboxylate telle que les acétates de surface.

**L'ensemble de ces résultats combiné aux données de la littérature nous permettent de proposer un schéma global de la cinétique d'adsorption de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  sur la surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . Ce schéma cinétique global fait intervenir plusieurs chemins réactionnels pouvant avoir lieu en parallèle.**

Tout d'abord, comme proposé dans le paragraphe 4.1.2, l'acétaldéhyde peut se condenser sur la surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , à température ambiante et pression atmosphérique, pour former le crotonaldéhyde selon la réaction de  $\beta$ -aldolisation suivante [17-20, 35] :



D'après l'étude de Young et Sheppard [16], il est fort probable que le support  $\text{SiO}_2$  soit totalement inactif envers la réaction de condensation de l'acétaldéhyde dans nos conditions expérimentales, *i.e.* à température ambiante et pression atmosphérique. Cette réaction impliquerait donc principalement la matrice nanostructurée de  $\text{TiO}_2$  et peut-être également les nanoclusters d'argent, bien que présents sur la surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  en faibles quantités (environ  $8,94 \text{ mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}$  soit  $26,3 \text{ }\mu\text{mol.m}_{\text{cat}}^{-2}$ ). En effet, dans l'étude menée par Raskó *et al.* [20] sur les modes d'interaction entre l'acétaldéhyde et des surfaces de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  à température ambiante et pression atmosphérique, les auteurs ont pu observer : (i) un changement dans l'intensité des bandes d'absorption du crotonaldéhyde lorsqu'il est adsorbé sur  $\text{TiO}_2$  et sur  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$ , (ii) la disparition ou l'apparition de bandes d'absorption caractéristiques du crotonaldéhyde lorsqu'il est adsorbé sur une surface de  $\text{TiO}_2$  ou de  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$ . Ils en ont déduit que le crotonaldéhyde s'adsorbe très probablement sur les sites de Lewis de la surface de  $\text{TiO}_2$  à travers le doublet non liant des atomes d'oxygène tandis que, sur la surface de  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$ , il peut également s'adsorber sur les sites métalliques via l'atome de carbone de la fonction carbonyle. Dans le cas de notre étude, la présence de crotonaldéhyde adsorbé sur  $\text{TiO}_2$  et sur  $\text{Ag}$  est donc envisageable.

Dans leur étude portant sur la réduction de  $\text{NO}$  par l'éthanol, de Mello *et al.* [85] ont mis en évidence la décomposition de l'éthanol en acétaldéhyde sur des catalyseurs supportés sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ainsi que **la formation d'acétates, espèces plus stables en surface que l'acétaldéhyde.** Selon eux, la



présence des espèces acétates adsorbées est due à l'oxydation directe de l'acétaldéhyde sur la surface :



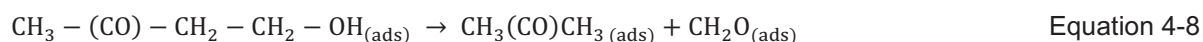
Plusieurs auteurs, dont Raskó *et al.* [20] et Hauchecorne *et al.* [23], considèrent que cette réaction peut également avoir lieu sur des surfaces de TiO<sub>2</sub> ou des catalyseurs supportés sur TiO<sub>2</sub>. En outre, d'après Hauchecorne *et al.* [23], la décomposition du crotonaldéhyde sur la surface peut être une voie de formation supplémentaire des acétates. Néanmoins, ils n'observent cette décomposition que lorsqu'une source d'énergie est apportée à la surface de TiO<sub>2</sub>. Dans le cas de notre étude, nous considérerons donc cette voie de formation comme négligeable à température ambiante et pression atmosphérique sur un catalyseur non activé.

Selon Kim et Barteau [86], l'interaction de deux espèces acétates, suffisamment proches, en phase adsorbée peut entraîner **la formation d'acétone et d'espèces carboxylates de type carbonate** (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) sur la surface :



Dans leur étude, cette réaction a été proposée pour des températures beaucoup plus élevées, situées aux alentours de 250 °C. Néanmoins, elle pourrait être cohérente avec notre propre étude étant donné qu'à la fois l'acétone et des espèces de type carboxylate sont observées sur la surface lors de l'adsorption de l'acétaldéhyde.

Ordonsky *et al.* [77] ont également observé la formation d'acétone sur des catalyseurs supportés sur silice mais ont proposé une voie de formation différente pouvant expliquer la présence d'acétone en surface. Selon eux, le 3-hydroxybutanal, intermédiaire réactionnel apparaissant lors de l'aldolisation de l'acétaldéhyde, serait à l'origine de la formation de l'acétone. En effet, cet intermédiaire réactionnel est en équilibre avec sa forme tautomère, le 4-hydroxy-2-butanone. La décomposition de cette forme tautomère sur le catalyseur supporté sur silice pourrait entraîner la formation d'acétone en phase adsorbée, accompagnée de la formation de formaldéhyde :

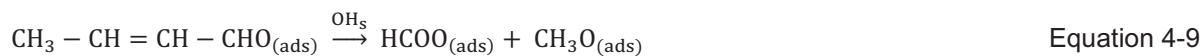


En l'état actuel de notre étude, il ne nous est pas possible de confirmer ou d'infirmer cette voie de formation.

Comme mentionné précédemment, certains auteurs ont également observé la formation d'acétaldéhyde lors de l'adsorption de l'acétone sur des surfaces de TiO<sub>2</sub> [80, 84]. Il est donc possible que la réaction de formation de l'acétone à partir de l'acétaldéhyde adsorbé (Equation 4-7 et Equation 4-8, notamment) soit une réaction réversible.

Parmi les espèces carboxylates identifiées et issues de la décomposition de l'acétaldéhyde sur la surface, il est possible qu'une certaine quantité d'espèces soit **de type formiate** (HCOO<sup>-</sup>). Ces

espèces peuvent provenir de la décomposition du crotonaldéhyde ou des acétates sur la surface [23, 87] :



Finalement, un certain nombre d'espèces de surface identifiées dans la littérature lors de l'adsorption de l'acétaldéhyde n'ont pas été mentionnées dans ce paragraphe, notamment les **espèces de type méthoxydes ( $\text{CH}_3\text{O}^-$ ) et éthoxydes ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ )**. Bien que non identifiées dans notre étude, il nous est difficile d'affirmer que ces espèces ne sont pas présentes sur la surface. En effet, si l'on considère l'Equation 4-10 ci-dessus illustrant l'une des voies possibles pour la formation de formiates, il est possible de former des espèces méthoxydes par décomposition du crotonaldéhyde sur la surface. En outre, les atomes d'hydrogène adsorbés en surface et issus de l'oxydation de l'acétaldéhyde (Equation 4-6), pourraient également permettre la réduction de molécules de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  adsorbées selon la réaction [17, 88] :



**En conclusion, dans ce paragraphe, l'étude des modes d'adsorption de l'acétaldéhyde sur la surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  prétraitée thermiquement a permis d'identifier expérimentalement un certain nombre d'espèces issues de la décomposition de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  sur la surface.**

En outre, l'extraction des différentes espèces adsorbées par des solvants purs n'a permis de détecter que le crotonaldéhyde et l'acétone. Des espèces telles que l'acide acétique, l'acide formique et l'éthanol, qui auraient pu être révélatrices de la présence d'acétates, de formiates et d'éthoxydes adsorbés, respectivement, n'ont pas été mises en évidence. Ceci peut soit signifier que ces espèces sont trop fortement adsorbées pour être extraites, soit qu'elles sont présentes en trop faibles quantités pour être détectées dans le solvant d'extraction.

Nimlos *et al.* [89] ont montré, lors de l'oxydation photocatalytique de l'éthanol et l'acétaldéhyde sur  $\text{TiO}_2$ , que les espèces carboxylates n'étaient que des sous-produits minoritaires et que leurs voies de formation n'étaient pas favorisées. Les résultats de leur étude nous laissent donc supposer que les espèces carboxylates adsorbées sur la surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  saturée en acétaldéhyde sont présentes en faibles quantités par rapport au crotonaldéhyde et à l'acétone. La cinétique d'adsorption de l'acétaldéhyde sur la surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  pourrait donc donner lieu, principalement, à la formation du crotonaldéhyde et de l'acétone (Equation 4-4 et Equation 4-7). La décomposition de ce polluant sur la surface d'argent reste cependant très limitée.

Finalement, un **schéma cinétique global de l'adsorption de  $\text{CH}_3\text{CHO}$**  est proposé dans la Figure 4-20, afin d'illustrer les différents processus physico-chimiques discutés précédemment et pouvant avoir lieu lors de l'adsorption de l'acétaldéhyde sur la surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ .

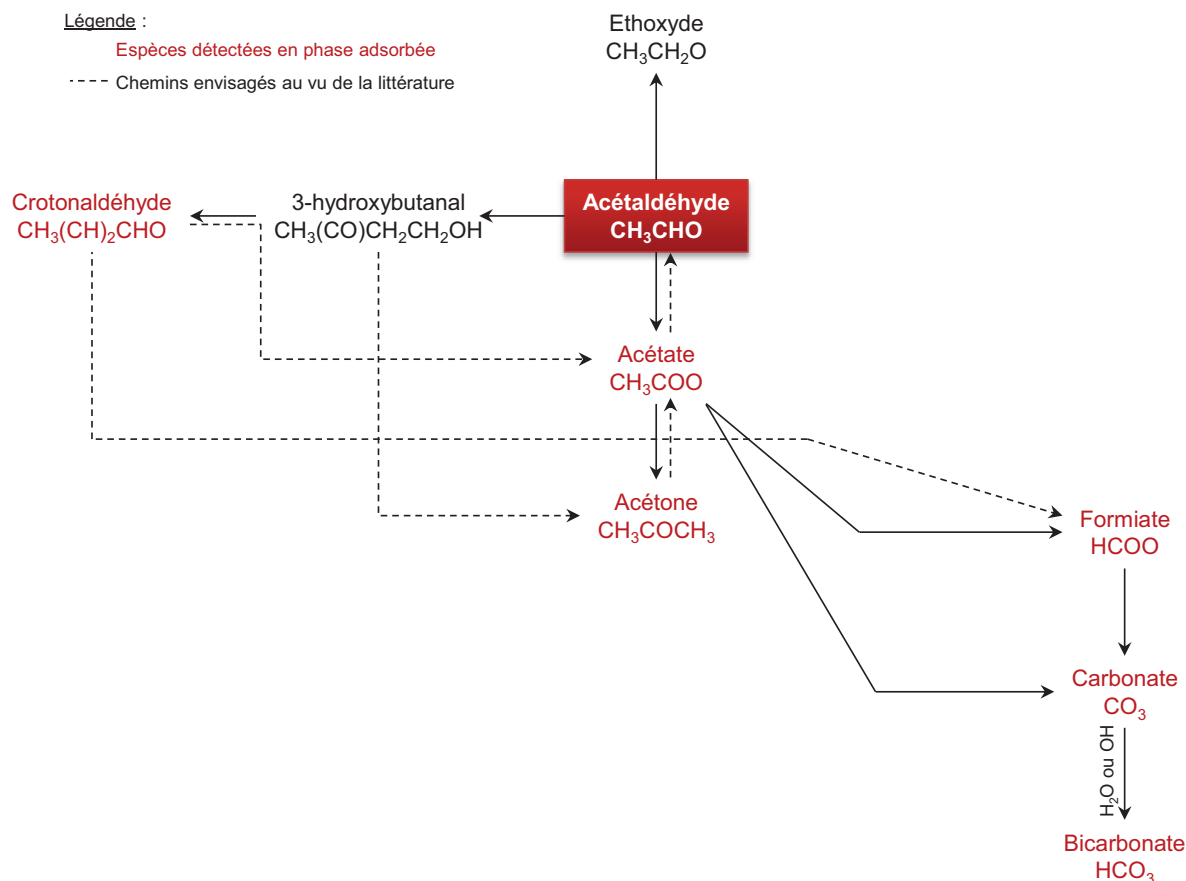


Figure 4-20 : Schéma cinétique global proposé pour l'adsorption de l'acétaldéhyde sur une surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  nanostructurée à température ambiante et pression atmosphérique

Hormis le 3-hydroxybutanal et les éthoxydes, toutes les espèces présentes dans ce schéma et issues de l'initiation de la décomposition de l'acétaldéhyde sur la surface d'argent nanostructurée ont été observées en phase adsorbée.

### 4.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les phénomènes physico-chimiques ayant lieu lors de l'adsorption de l'acétaldéhyde, et des sous-produits majoritaires,  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ , issus de sa décomposition par le procédé plasma-catalyse, sur un catalyseur d'argent nanostructuré ayant été prétraité thermiquement ou non.

Pour cela, nous nous sommes intéressés, dans un premier temps, à la nature des sites présents sur la surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . Les mesures de TPR- $\text{H}_2$  réalisées ont mis en évidence l'existence d'espèces oxydées en surface du catalyseur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , même après un prétraitement thermique à  $400\text{ }^\circ\text{C}$  sous un flux de gaz inerte. Ces espèces correspondent majoritairement aux ions  $\text{Ti}^{4+}$  présents dans la matrice de  $\text{TiO}_2$ . L'identification précise de l'état d'oxydation de l'argent présent en surface est

plus délicate, compte tenu notamment de la faible quantité déposée, et nécessiterait une étude plus poussée. Néanmoins, l'existence de sites actifs d'Ag est illustrée par le fait que la température minimale nécessaire à la réduction des ions  $\text{Ti}^{4+}$  est plus faible lorsque ces derniers sont situés à proximité de ce métal.

En outre, nous avons étudié l'interaction entre l'acétaldéhyde et les différents matériaux constituant la surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . Les résultats de cette étude nous ont permis d'observer la formation de crotonaldéhyde, produit de condensation de l'acétaldéhyde, sur les surfaces  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  et  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  à température ambiante et pression atmosphérique. Nous en avons déduit que le support  $\text{SiO}_2$  seul n'est pas actif vis-à-vis de la réaction de  $\beta$ -aldolisation (ou réaction de condensation) de l'acétaldéhyde dans nos conditions expérimentales, alors que les surfaces  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  et  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  le sont.

Dans un second temps, l'affinité de la surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  (prétraitée thermiquement) avec l'acétaldéhyde, CO et  $\text{CO}_2$  a été étudiée. Pour cela, plusieurs mesures d'adsorption ont été réalisées : l'adsorption de mélange unitaires ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ , CO et  $\text{CO}_2$  dilués dans  $\text{N}_2/\text{O}_2$  (20 %)) et l'adsorption de mélange binaires (CO/ $\text{CO}_2$  dilués dans  $\text{N}_2/\text{O}_2$  (20 %) et adsorbés sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  frais et préalablement saturé en  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ).

L'adsorption des trois mélanges unitaires nous a permis de remonter aux quantités de  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , CO et  $\text{CO}_2$  pouvant être irréversiblement adsorbées. Un classement de ces trois composés par ordre d'affinité décroissant avec la surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  a donc pu être établi :  $\text{CH}_3\text{CHO} > \text{CO} \approx \text{CO}_2$ . En outre, le suivi de ces mesures d'adsorption par spectroscopie DRIFT nous a permis d'observer qu' $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  n'est pas une surface réactive vis-à-vis de CO et  $\text{CO}_2$ , qui s'y adsorbent de façon moléculaire jusqu'à atteindre la saturation. En revanche, une fois l'acétaldéhyde adsorbé sur cette même surface, sa décomposition est initiée, comme en témoigne la présence d'espèces telles que le crotonaldéhyde, l'acétone et les carboxylates en phase adsorbée. Néanmoins, dans ces conditions expérimentales, la minéralisation du polluant n'a pas lieu (CO et  $\text{CO}_2$  ne sont pas détectés en phase gazeuse en sortie de cellule DRIFTS).

L'adsorption du mélange binaire CO/ $\text{CO}_2$  sur un catalyseur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  préalablement saturé en acétaldéhyde permet de mettre en évidence un phénomène d'adsorption compétitive de ces trois composés sur la surface.

Dans un troisième temps, une étude paramétrique succincte a été menée afin de déterminer l'influence du prétraitement thermique et de la durée d'adsorption sur les modes d'adsorption de l'acétaldéhyde. Il a été conclu que ces deux paramètres n'ont pas d'influence majeure sur les modes d'adsorption de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  : les mêmes espèces de surface sont détectées avec ou sans prétraitement thermique et quelle que soit la durée d'adsorption, une fois la saturation atteinte. Dans la suite de ce travail, il sera donc possible de s'affranchir du prétraitement thermique et d'adsorber  $\text{CH}_3\text{CHO}$  suffisamment longtemps pour atteindre la saturation (environ 30 minutes). Nous nous rapprocherons

ainsi des conditions expérimentales utilisés lors de la minéralisation de l'acétaldéhyde par le procédé diphasique plasma-catalyse.

Finalement, à partir de ces différentes études, un schéma cinétique illustrant l'adsorption de l'acétaldéhyde et l'initiation de sa décomposition sur la surface a pu être proposé. Ce schéma cinétique fait principalement intervenir le crotonaldéhyde et l'acétone, mais également des espèces de type carboxylate (carbonates, bicarbonates, formiates, acétates, ...).

L'ensemble de ces résultats est à prendre en compte si l'on veut comprendre par quels mécanismes est dégradé l'acétaldéhyde au sein du procédé plasma-catalyse.

Dans la suite de ce travail de thèse, nous nous placerons dans des conditions opératoires permettant de favoriser la minéralisation de l'acétaldéhyde en CO<sub>x</sub>, même en absence de plasma. Pour cela, nous étudierons, dans une première partie, l'évolution de l'état de surface d'un catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> préalablement saturé en acétaldéhyde lorsqu'on lui apporte une source d'énergie thermique. Dans un second temps, nous étudierons l'évolution de l'état de cette même surface lorsque l'on injecte une espèce oxydante très réactive telle que l'ozone, majoritaire dans le plasma.

## Références

- [1] S.A. Gardezi, J.T. Wolan, B. Joseph, Effect of catalyst preparation conditions on the performance of eggshell cobalt/ $\text{SiO}_2$  catalysts for Fischer-Tropsch synthesis, *Applied Catalysis A: General*, 447–448 (2012) 151-163.
- [2] A. Van Meerbeek, A. Jelli, J.J. Fripiat, Reduction of the surface of silica gel by hydrogen spillover, *Journal of Catalysis*, 46 (1977) 320-325.
- [3] S. Chettibi, N. Keghouche, Y. Benguedouar, M.M. Bettahar, J. Belloni, Structural and catalytic characterization of radiation-induced  $\text{Ni}/\text{TiO}_2$  nanoparticles, *Catalysis Letters*, 143 (2013) 1166-1174.
- [4] S. Yuan, P. Mériaudeau, V. Perrichon, Catalytic combustion of diesel soot particles on copper catalysts supported on  $\text{TiO}_2$ . Effect of potassium promoter on the activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 3 (1994) 319-333.
- [5] G. Córdoba, M. Viniegra, J.L.G. Fierro, J. Padilla, R. Arroyo, TPR, ESR, and XPS study of  $\text{Cu}^{2+}$  ions in sol-gel-derived  $\text{TiO}_2$ , *Journal of Solid State Chemistry*, 138 (1998) 1-6.
- [6] T. Huizinga, J. Van Grondelle, R. Prins, A temperature programmed reduction study of Pt on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$ , *Applied Catalysis*, 10 (1984) 199-213.
- [7] R.R. Shahi, A. Bhatnagar, S.K. Pandey, V. Dixit, O.N. Srivastava, Effects of Ti-based catalysts and synergistic effect of SWCNTs- $\text{TiF}_3$  on hydrogen uptake and release from  $\text{MgH}_2$ , *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 14255-14261.
- [8] P. Panagiotopoulou, A. Christodoulakis, D.I. Kondarides, S. Boghosian, Particle size effects on the reducibility of titanium dioxide and its relation to the water–gas shift activity of  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  catalysts, *Journal of Catalysis*, 240 (2006) 114-125.
- [9] X. Kang, S. Chen, Photocatalytic reduction of methylene blue by  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays: effects of  $\text{TiO}_2$  crystalline phase, *Journal of Materials Science*, 45 (2010) 2696-2702.
- [10] W.-L. Dai, Y. Cao, L.-P. Ren, X.-L. Yang, J.-H. Xu, H.-X. Li, H.-Y. He, K.-N. Fan,  $\text{Ag-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  composite as highly active catalyst for the formation of formaldehyde from the partial oxidation of methanol, *Journal of Catalysis*, 228 (2004) 80-91.
- [11] M.-f. Luo, X.-x. Yuan, X.-m. Zheng, Catalyst characterization and activity of  $\text{Ag-Mn}$ ,  $\text{Ag-Co}$  and  $\text{Ag-Ce}$  composite oxides for oxidation of volatile organic compounds, *Applied Catalysis A: General*, 175 (1998) 121-129.
- [12] A. Musi, P. Massiani, D. Brouri, J.-M. Trichard, P. Da Costa, On the characterisation of silver species for SCR of  $\text{NO}_x$  with ethanol, *Catalysis Letters*, 128 (2009) 25-30.
- [13] S.S. Kim, K.H. Park, S.C. Hong, A study of the selectivity of the reverse water-gas-shift reaction over  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  catalysts, *Fuel Processing Technology*, 108 (2013) 47-54.
- [14] K.J.A. Raj, M.G. Prakash, R. Mahalakshmy, T. Elangovan, B. Viswanathan, Selective hydrogenation of acetophenone over nickel supported on titania, *Catalysis Science & Technology*, 2 (2012) 1429-1436.
- [15] M. Allian, E. Borello, P. Ugliengo, G. Spano, E. Garrone, Infrared spectroscopy study of the adsorption of carbonyl compounds on severely outgassed silica: Spectroscopic and thermodynamic results, *Langmuir*, 11 (1995) 4811-4817.
- [16] R.P. Young, N. Sheppard, Infrared spectroscopic studies of adsorption and catalysis: Acetone and acetaldehyde on silica and silica-supported nickel, *Journal of Catalysis*, 7 (1967) 223-233.
- [17] J. Raskó, J. Kiss, Adsorption and surface reactions of acetaldehyde on  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , *Applied Catalysis A: General*, 287 (2005) 252-260.
- [18] M. Singh, N. Zhou, D.K. Paul, K.J. Klabunde, IR spectral evidence of aldol condensation: Acetaldehyde adsorption over  $\text{TiO}_2$  surface, *Journal of Catalysis*, 260 (2008) 371-379.
- [19] J.E. Rekoske, M.A. Barteau, Competition between acetaldehyde and crotonaldehyde during adsorption and reaction on anatase and rutile titanium dioxide, *Langmuir*, 15 (1999) 2061-2070.

- [20] J. Raskó, T. Kecskés, J. Kiss, FT-IR and mass spectrometric studies on the interaction of acetaldehyde with TiO<sub>2</sub>-supported noble metal catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 287 (2005) 244-251.
- [21] K. Rintramee, K. Föttinger, G. Rupprechter, J. Wittayakun, Ethanol adsorption and oxidation on bimetallic catalysts containing platinum and base metal oxide supported on MCM-41, *Applied Catalysis B: Environmental*, 115–116 (2012) 225-235.
- [22] M.A. Natal-Santiago, J.M. Hill, J.A. Dumesic, Studies of the adsorption of acetaldehyde, methyl acetate, ethyl acetate, and methyl trifluoroacetate on silica, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 140 (1999) 199-214.
- [23] B. Hauchecorne, D. Terrens, S. Verbruggen, J.A. Martens, H. Van Langenhove, K. Demeestere, S. Lenaerts, Elucidating the photocatalytic degradation pathway of acetaldehyde: An FTIR in situ study under atmospheric conditions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 106 (2011) 630-638.
- [24] M.A. Hasan, M.I. Zaki, L. Pasupulety, Oxide-catalyzed conversion of acetic acid into acetone: an FTIR spectroscopic investigation, *Applied Catalysis A: General*, 243 (2003) 81-92.
- [25] S. Gaur, H. Wu, G.G. Stanley, K. More, C.S.S.R. Kumar, J.J. Spivey, CO oxidation studies over cluster-derived Au/TiO<sub>2</sub> and AUOLite™ Au/TiO<sub>2</sub> catalysts using DRIFTS, *Catalysis Today*, 208 (2013) 72-81.
- [26] C.-C. Yang, Y.-H. Yu, B. van der Linden, J.C.S. Wu, G. Mul, Artificial photosynthesis over crystalline TiO<sub>2</sub>-based catalysts: fact or fiction?, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (2010) 8398-8406.
- [27] C.F. Mao, M.A. Vannice, Formaldehyde oxidation over Ag catalysts, *Journal of Catalysis*, 154 (1995) 230-244.
- [28] T. Kecskés, J. Raskó, J. Kiss, FTIR and mass spectrometric study of HCOOH interaction with TiO<sub>2</sub> supported Rh and Au catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 268 (2004) 9-16.
- [29] K.L. Miller, C.W. Lee, J.L. Falconer, J.W. Medlin, Effect of water on formic acid photocatalytic decomposition on TiO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub>, *Journal of Catalysis*, 275 (2010) 294-299.
- [30] M.I. Zaki, M.A. Hasan, F.A. Al-Sagheer, L. Pasupulety, Surface chemistry of acetone on metal oxides: IR observation of acetone adsorption and consequent surface reactions on silica–alumina versus silica and alumina, *Langmuir*, 16 (2000) 430-436.
- [31] A.A. Tsyganenko, E.N. Storozheva, O.V. Manoilova, Manifestations of the acidity of adsorbed molecules in H-bonded complexes with silanol groups: Lewis acidity of ozone, *Catalysis Today*, 70 (2001) 59-71.
- [32] J.C. Lavalley, Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules, *Catalysis Today*, 27 (1996) 377-401.
- [33] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, L. Ilieva, V. Iadakiev, Gold, silver and copper catalysts supported on TiO<sub>2</sub> for pure hydrogen production, *Catalysis Today*, 75 (2002) 169-175.
- [34] F. Solymosi, A. Erdöhelyi, M. Lancz, Surface interaction between H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> over palladium on various supports, *Journal of Catalysis*, 95 (1985) 567-577.
- [35] H. Idriss, K.S. Kim, M.A. Barteau, Carbon-carbon bond formation via aldolization of acetaldehyde on single crystal and polycrystalline TiO<sub>2</sub> surfaces, *Journal of Catalysis*, 139 (1993) 119-133.
- [36] C.T. Lynch, K.S. Mazdiyasn, J.S. Smith, W.J. Crawford, Infrared spectra of transition metal alkoxides, *Analytical Chemistry*, 36 (1964) 2332-2337.
- [37] M. Dalibart, L. Servant, Spectroscopie dans l'infrarouge, *Techniques de l'ingénieur*, 2845 (2000) 1-25.
- [38] D.L. Blaney, Does adsorbed carbon dioxide contribute to the infrared spectrum of Mars?, *Abstracts of the Lunar and Planetary Science Conference*, 23 (1992) 121.
- [39] Y. Liu, Q. Ma, H. He, Comparative study of the effect of water on the heterogeneous reactions of carbonyl sulfide on the surface of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO, *Atmos. Chem. Phys.*, 9 (2009) 6273-6286.



- [40] Y. Amenomiya, Y. Morikawa, G. Pleizier, Infrared spectroscopy of  $\text{C}^{18}\text{O}_2$  on alumina, *Journal of Catalysis*, 46 (1977) 431-433.
- [41] J.B. Peri, Oxygen exchange between carbon dioxide (oxygen-18) and acidic oxide and zeolite catalysts, *The journal of physical chemistry*, 79 (1975) 1582-1588.
- [42] A. Auroux, A. Gervasini, Microcalorimetric study of the acidity and basicity of metal oxide surfaces, *The Journal of Physical Chemistry*, 94 (1990) 6371-6379.
- [43] G. Busca, The surface acidity of solid oxides and its characterization by IR spectroscopic methods. An attempt at systematization, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1 (1999) 723-736.
- [44] J.A. Lercher, C. Gründling, G. Eder-Mirth, Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe molecules, *Catalysis Today*, 27 (1996) 353-376.
- [45] J.B. Peri, Infrared study of adsorption of carbon dioxide, hydrogen chloride, and other molecules on "acid" sites on dry silica-alumina and  $\gamma$ -alumina, *The Journal of Physical Chemistry*, 70 (1966) 3168-3179.
- [46] C.-F. Mao, M.A. Vannice, High surface area  $\alpha$ -alumina. I.: Adsorption properties and heats of adsorption of carbon monoxide, carbon dioxide, and ethylene, *Applied Catalysis A: General*, 111 (1994) 151-173.
- [47] C.F. Mao, M.A. Vannice, High surface area  $\alpha$ -aluminas II. Adsorption of oxygen, ethylene, carbon dioxide and carbon monoxide on silver dispersed on HSA  $\alpha$ -alumina, *Applied Catalysis A: General*, 122 (1995) 41-59.
- [48] M. Cabrejas Manchado, J.M. Guil, A. Perez Masia, A. Ruiz Paniego, J.M. Trejo Menayo, Adsorption of  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ , and  $\text{CO}_2$  on a  $\gamma$ -alumina: Volumetric and calorimetric studies, *Langmuir*, 10 (1994) 685-691.
- [49] N.D. Parkyns, Influence of thermal pretreatment on the infrared spectrum of carbon dioxide adsorbed on alumina, *The Journal of Physical Chemistry*, 75 (1971) 526-531.
- [50] K. Pokrovski, K.T. Jung, A.T. Bell, Investigation of  $\text{CO}$  and  $\text{CO}_2$  adsorption on tetragonal and monoclinic zirconia, *Langmuir*, 17 (2001) 4297-4303.
- [51] G.B. Raupp, J.A. Dumesic, Adsorption of carbon monoxide, carbon dioxide, hydrogen, and water on titania surfaces with different oxidation states, *The Journal of Physical Chemistry*, 89 (1985) 5240-5246.
- [52] A.A. Tsyganenko, E.N. Storozheva, O.V. Manoilova, T. Lesage, M. Daturi, J.C. Lavalley, Brønsted acidity of silica silanol groups induced by adsorption of acids, *Catalysis Letters*, 70 (2000) 159-163.
- [53] M.I. Zaki, H. Knözlinger, Characterization of oxide surfaces by adsorption of carbon monoxide - A low temperature infrared spectroscopy study, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 43 (1987) 1455-1459.
- [54] M.I. Zaki, H. Knözinger, Carbon monoxide — A low temperature infrared probe for the characterization of hydroxyl group properties on metal oxide surfaces, *Materials Chemistry and Physics*, 17 (1987) 201-215.
- [55] C.D. Zeinalipour-Yazdi, A.L. Cooksy, A.M. Efstathiou, A Diffuse Reflectance Infrared Fourier-Transform spectra and Density Functional Theory study of  $\text{CO}$  adsorption on  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 13872-13878.
- [56] A. Erdöhelyi, K. Fodor, G. Suru, Reaction of carbon monoxide with water on supported iridium catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 139 (1996) 131-147.
- [57] A. Erdöhelyi, F. Solymosi, Effects of the support on the adsorption and dissociation of  $\text{CO}$  and on the reactivity of surface carbon on  $\text{Rh}$  catalysts, *Journal of Catalysis*, 84 (1983) 446-460.
- [58] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, FTIR study of the electronic effects of  $\text{CO}$  adsorbed on gold nanoparticles supported on titania, *Surface Science*, 454-456 (2000) 942-946.
- [59] G. Jacobs, L. Williams, U. Graham, D. Sparks, B.H. Davis, Low-temperature water-gas shift: In-situ DRIFTS-reaction study of a  $\text{Pt}/\text{CeO}_2$  catalyst for fuel cell reformer applications, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 10398-10404.



- [60] J.-D. Grunwaldt, A. Baiker, Gold/Titania interfaces and their role in carbon monoxide oxidation, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 1002-1012.
- [61] E.M. Cordi, J.L. Falconer, Oxidation of volatile organic compounds on a Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 151 (1997) 179-191.
- [62] F. Solymosi, A. Erdöhelyi, M. Kocsis, Surface interaction between H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> on Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, studied by adsorption and infrared spectroscopic measurements, *Journal of Catalysis*, 65 (1980) 428-436.
- [63] Daniel Bianchi, Tarik Chafik, Mohamed Khalfallah, S.J. Teichner, Intermediate species on zirconia supported methanol aerogel catalysts. II. Adsorption of carbon monoxide on pure zirconia containing zinc oxide *Applied Catalysis A: General*, 105 (1993) 223-249.
- [64] A. Zecchina, S. Coluccia, G. Spoto, D. Scarano, L. Marchese, Revisiting MgO-CO surface chemistry: an IR investigation, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 86 (1990) 703-709.
- [65] S.K. Wirawan, D. Creaser, Multicomponent H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub> adsorption on BaZSM-5 zeolite, *Separation and Purification Technology*, 52 (2006) 224-231.
- [66] J. Słoczyński, R. Grabowski, A. Kozłowska, M. Lachowska, J. Skrzypek, Effect of additives and a preparation method on catalytic activity of Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> system in the carbon dioxide hydrogenation to methanol, in: J.-S.C. Sang-Eon Park, L. Kyu-Wan (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2004, pp. 161-164.
- [67] J. Hagen, L.D. Socaciu, M. Eljazyfer, U. Heiz, T.M. Bernhardt, L. Woste, Coadsorption of CO and O<sub>2</sub> on small free gold cluster anions at cryogenic temperatures: Model complexes for catalytic CO oxidation, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4 (2002) 1707-1709.
- [68] Z.-H. Lu, Q. Xu, CO-promoted N<sub>2</sub> adsorption on copper atoms, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12 (2010) 7077-7082.
- [69] H.-J. Zhai, B. Kiran, B. Dai, J. Li, L.-S. Wang, Unique CO Chemisorption Properties of Gold Hexamer: Au<sub>6</sub>(CO)<sub>n</sub><sup>-</sup> (n = 0-3), *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 12098-12106.
- [70] K. Tan, S. Zuluaga, Q. Gong, Y. Gao, N. Nijem, J. Li, T. Thonhauser, Y.J. Chabal, Competitive coadsorption of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub> in M-MOF-74 (M = Mg, Co, Ni): The role of hydrogen bonding, *Chemistry of Materials*, 27 (2015) 2203-2217.
- [71] K.S. Rutkowski, S.M. Melikova, T.D. Kolomiitsova, N.N. Filippov, A. Koll, Infrared studies of CO<sub>2</sub> doped Xe solutions in gas, liquid and solid phases. The fundamental ν<sub>3</sub> band and the Coriolis perturbed Fermi doublet (ν<sub>1</sub>+ν<sub>21</sub>, ν<sub>1</sub>+ν<sub>211</sub>), *Journal of Molecular Structure*, 596 (2001) 179-183.
- [72] V.P. Skripov, Surface tension of carbon dioxide, Dortmund Data Bank, consulté le 17/07/2015, [http://www.ddbst.com/en/EED/PCP/SFT\\_C1050.php](http://www.ddbst.com/en/EED/PCP/SFT_C1050.php).
- [73] A. Liquide, L'encyclopédie des gaz, Air Liquide, consulté le 17/07/2015, <http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp?LanguageID=2&GasID=26>.
- [74] M.S. Gordon, Hydrogen transfer in 7-azaindole, *The journal of physical chemistry*, 100 (1996) 3974-3979.
- [75] A. Berná, A. Rodes, J.M. Feliu, F. Illas, A. Gil, A. Clotet, J.M. Ricart, Structural and spectroelectrochemical study of carbonate and bicarbonate adsorbed on Pt(111) and Pd/Pt(111) electrodes, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 17928-17939.
- [76] J. Baltrusaitis, J.H. Jensen, V.H. Grassian, FTIR spectroscopy combined with isotope labeling and quantum chemical calculations to investigate adsorbed bicarbonate formation following reaction of carbon dioxide with surface hydroxyl groups on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 12005-12016.
- [77] V.V. Ordonsky, V.L. Sushkevich, I.I. Ivanova, Study of acetaldehyde condensation chemistry over magnesia and zirconia supported on silica, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 333 (2010) 85-93.
- [78] C.H. Dai, S.D. Worley, Decomposition of methanol, acetaldehyde, and acetone on supported rhodium catalysts, *Langmuir*, 4 (1988) 326-329.

- [79] M. El-Maazawi, A.N. Finken, A.B. Nair, V.H. Grassian, Adsorption and photocatalytic oxidation of acetone on TiO<sub>2</sub>: An in-situ transmission FT-IR study, *Journal of Catalysis*, 191 (2000) 138-146.
- [80] J.M. Coronado, S. Kataoka, I. Tejedor-Tejedor, M.A. Anderson, Dynamic phenomena during the photocatalytic oxidation of ethanol and acetone over nanocrystalline TiO<sub>2</sub>: simultaneous FTIR analysis of gas and surface species, *Journal of Catalysis*, 219 (2003) 219-230.
- [81] W. Xu, D. Rafferty, J.S. Francisco, Effect of irradiation sources and oxygen concentration on the photocatalytic oxidation of 2-propanol and acetone studied by in-situ FTIR, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 4537-4544.
- [82] C. Barakat, P. Gravejat, O. Guaitella, F. Thevenet, A. Rousseau, Oxidation of isopropanol and acetone adsorbed on TiO<sub>2</sub> under plasma generated ozone flow: Gas phase and adsorbed species monitoring, *Applied Catalysis B: Environmental*, 147 (2014) 302-313.
- [83] R.P. Young, N. Sheppard, Infrared spectroscopic studies of adsorption and catalysis: IV. Aliphatic ketones on silica-supported nickel, *Journal of Catalysis*, 20 (1971) 333-339.
- [84] C.L. Bianchi, S. Gatto, C. Pirola, A. Naldoni, A. Di Michele, G. Cerrato, V. Crocellà, V. Capucci, Photocatalytic degradation of acetone, acetaldehyde and toluene in gas-phase: Comparison between nano and micro-sized TiO<sub>2</sub>, *Applied Catalysis B: Environmental*, 146 (2014) 123-130.
- [85] L.F. de Mello, F.B. Noronha, M. Schmal, NO reduction with ethanol on Pd–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Journal of Catalysis*, 220 (2003) 358-371.
- [86] K.S. Kim, M.A. Barteau, Structure and composition requirements for deoxygenation, dehydration, and ketonization reactions of carboxylic acids on TiO<sub>2</sub>(001) single-crystal surfaces, *Journal of Catalysis*, 125 (1990) 353-375.
- [87] Z. Topalian, B.I. Stefanov, C.G. Granqvist, L. Österlund, Adsorption and photo-oxidation of acetaldehyde on TiO<sub>2</sub> and sulfate-modified TiO<sub>2</sub>: Studies by in situ FTIR spectroscopy and micro-kinetic modeling, *Journal of Catalysis*, 307 (2013) 265-274.
- [88] M.A. Vannice, *Kinetics of catalytic reactions*, Springer US, 2005.
- [89] M.R. Nimlos, E.J. Wolfrum, M.L. Brewer, J.A. Fennell, G. Bintner, Gas-phase heterogeneous photocatalytic oxidation of ethanol: Pathways and kinetic modeling, *Environmental Science & Technology*, 30 (1996) 3102-3110.

## Chapitre 5 - Effet de la température et de l'ozone sur l'oxydation de l'acétaldéhyde adsorbé sur un catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanostructuré

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié l'affinité et la réactivité de la surface, en absence de décharge, vis-à-vis de l'acétaldéhyde et des sous-produits majoritaires, CO et CO<sub>2</sub>, issus de sa minéralisation par le procédé diphasique plasma-catalyse. Nous avons ainsi mis en évidence le fait que l'interaction surface/acétaldéhyde est plus forte que celle ayant lieu avec CO et CO<sub>2</sub> et, qu'Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> est réactif envers l'acétaldéhyde, uniquement, mais pas suffisamment pour permettre sa minéralisation en CO et CO<sub>2</sub> gazeux. En outre, l'étude des modes d'adsorption de CH<sub>3</sub>CHO a permis d'identifier le crotonaldéhyde, l'acétone et des carboxylates en phase adsorbée. Un schéma cinétique global de l'adsorption de l'acétaldéhyde, faisant intervenir ces espèces, a été proposé.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à l'effet de l'apport d'une source d'énergie thermique ou d'une espèce à fort pouvoir oxydant (O<sub>3</sub>), sur la minéralisation de l'acétaldéhyde en présence du catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

L'effet de la température sur une surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> préalablement saturée en acétaldéhyde sera tout d'abord étudié. Pour cela, des expériences de Désorption en Température Programmée (TPD) seront réalisées. L'évolution de l'état de surface sera analysée par spectroscopie DRIFT ainsi que la nature des espèces produites en phase gazeuse, par GCMS. Un schéma global de la cinétique de décomposition de l'acétaldéhyde par TPD sera alors proposé et mis en parallèle avec les résultats obtenus lors de la minéralisation de CH<sub>3</sub>CHO par le procédé plasma-catalyse.

L'effet de l'ozone sera étudié dans un second temps avec, tout d'abord, l'étude de l'adsorption de mélanges binaires CO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> et CO/O<sub>3</sub> sur la surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Ces expériences permettront de mettre en évidence les modes d'interaction des sous-produits majoritaires (CO et CO<sub>2</sub>) formés en plasma-catalyse et de l'ozone avec la surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

L'influence de l'ozone sur la décomposition de l'acétaldéhyde adsorbé sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> sera ensuite étudiée à température ambiante et pression atmosphérique. L'état de surface et la composition de la phase gaz seront analysés afin d'identifier les intermédiaires et sous-produits formés par le procédé d'ozonation catalytique. Un schéma global de la cinétique d'ozonation de CH<sub>3</sub>CHO sera proposé et l'effet de l'argent sera mis en évidence en comparant les résultats obtenus avec les différentes surfaces SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> et Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

Finalement, les résultats obtenus lors de l’oxydation de CH<sub>3</sub>CHO par O<sub>3</sub>, en phase hétérogène, seront comparés à ceux obtenus lors de sa minéralisation par le procédé plasma-catalyse. Des processus physico-chimiques dus à l’interaction de l’acétaldéhyde et de l’ozone sur la surface au sein du procédé plasma-catalyse seront alors proposés.

## 5.1 Effet de la température sur l’interaction acétaldéhyde/surface

Dans le Chapitre 3 , nous avons observé un effet de synergie lors de la minéralisation de l’acétaldéhyde, à température ambiante, par un procédé diphasique couplant une DBD à pression atmosphérique et un catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanostructuré. Du point de vue du procédé global, l’effet d’augmentation de la température induit par la décharge est très limité. En effet, les électrons mis en jeu au sein du procédé servent essentiellement à générer une forte réactivité chimique [1].

Avec le procédé utilisé au cours de cette étude, la SIE de 168 J.L<sup>-1</sup> nécessaire à la conversion de 100 % de l’acétaldéhyde initial (*cf.* Chapitre 3 paragraphe 3.1.3) représente une puissance injectée dans le réacteur de 280 mW, soit une énergie de 2,8 mJ.

La capacité calorifique massique de l’air vaut 1 006 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, celle des billes de SiO<sub>2</sub> utilisées vaut 830 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> et celle de l’argent vaut 240 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. En supposant que la totalité de l’énergie apportée à la décharge est transférée à la phase gaz et au matériau sous forme d’énergie thermique, on peut estimer une élévation de la température du gaz et du matériau inférieure à 1 K. Dans une autre mesure, si l’on suppose que l’intégralité de l’énergie apportée est transférée aux nanoclusters d’argent, on estime une élévation de la température de l’argent d’environ 3 100 K.

L’hypothèse selon laquelle la puissance injectée dans la décharge ne serait transférée que sous forme thermique n’est pas réaliste. Néanmoins, même si seulement 5 % des 2,8 mJ injectés sont convertis en énergie thermique, l’élévation de la température de l’argent est estimée à 160 K, environ. Compte tenu de ces résultats, il semble légitime d’étudier si un effet thermique pourrait expliquer l’effet de synergie observé en plasma-catalyse.

L’objectif de cette section est donc de déterminer les voies principales de décomposition de l’acétaldéhyde adsorbé, à haute température et, d’identifier les principaux sous-produits qui en résultent. Pour cela, la Désorption en Température Programmée de l’acétaldéhyde a été réalisée sous un flux d’azote pur.

Plusieurs conditions expérimentales ont été testées en faisant varier le temps de saturation de la surface (entre 10 minutes et 3 heures) et également la gamme de température utilisée pour la phase de désorption (entre 40 et 240 °C ou entre 40 et 500 °C). Dans tous les cas, les résultats obtenus quant aux espèces présentes en surface et aux espèces désorbées sont sensiblement les mêmes. C’est la raison pour laquelle les résultats d’une seule des conditions expérimentales utilisées seront présentés dans cette section.

### 5.1.1 Désorption de l’acétaldéhyde en Température Programmée : Evolution de l’état de surface

Pour cette expérience, CH<sub>3</sub>CHO a été adsorbé sur la surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> pendant 3 heures puis désorbé pendant 10 minutes sous un flux d’azote pur à température ambiante et pression atmosphérique. La TPD de l’acétaldéhyde sous N<sub>2</sub> a ensuite été réalisée entre 40 et 500 °C. Les différentes rampes de température ont été réalisées avec un  $\Delta T$  de 50 °C, une vitesse de chauffe de 50 °C.min<sup>-1</sup> et un palier de 15 minutes. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 5-1.

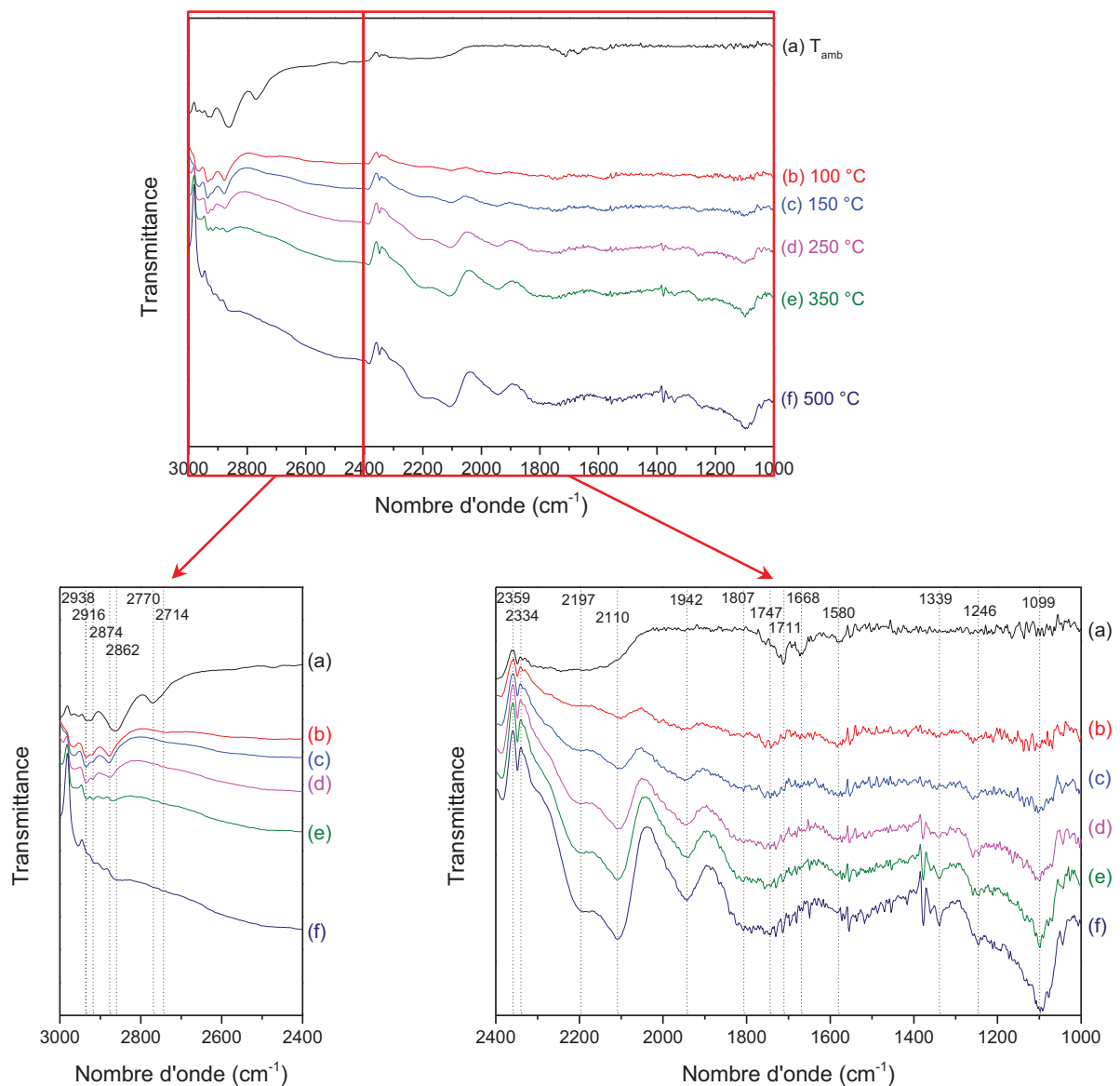


Figure 5-1 : Spectres DRIFTS obtenus après saturation de la surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> en CH<sub>3</sub>CHO pendant 3 heures et désorption sous N<sub>2</sub> pendant 10 minutes à température ambiante (a) puis augmentation de la température sous flux de N<sub>2</sub> : 100 °C (b), 150 °C (c), 250 °C (d), 350 °C (e) et 500 °C (f)

Cette figure présente les spectres DRIFTS de la surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> obtenus, entre 3 000 et 1 000 cm<sup>-1</sup>, après 3 heures de saturation avec CH<sub>3</sub>CHO et 10 minutes de désorption sous N<sub>2</sub> (spectre a) puis augmentation de la température sous flux d’azote pur jusqu’à 100 °C (spectre b), 150 °C (spectre c), 250 °C (spectre d), 350 °C (spectre e) et 500 °C (spectre f). Un zoom de la zone située aux hauts nombres d’onde (3 000-2 400 cm<sup>-1</sup>) et aux plus faibles nombres d’onde (2 400-1 000 cm<sup>-1</sup>) est également présenté.

Afin de faciliter la description et l’interprétation des résultats obtenus, le Tableau 5-1 regroupe l’ensemble des bandes observées durant cette étude ainsi que leur attribution et leur évolution avec la température. Les références utilisées pour chaque attribution sont également présentées.

**Tableau 5-1 : Tableau récapitulatif des bandes d’absorption détectées et identifiées au cours de la TPD de CH<sub>3</sub>CHO entre 40 et 500 °C et évolution de l’intensité de ces bandes en fonction de la température**

Bande n°	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Attribution	T <sub>amb</sub>	Evolution de la bande d’absorption avec la température					Réf.
				100 °C	150 °C	250 °C	350 °C	500 °C	
1	2 938	Crotonaldéhyde	✓	+	+	+	-	0	[2-6]
2	1 685	Crotonaldéhyde	✓	+	+	-	0	0	[2-6]
3	2 862	Acétaldéhyde	✓	-	0	0	0	0	[2-7]
4	2 741	Acétaldéhyde	✓	-	0	0	0	0	[2-7]
5	1 711	Acétaldéhyde	✓	0	0	0	0	0	[2-7]
6	2 770	Acétone	✓	-	0	0	0	0	[8-12]
7	1 693	Acétone	✓	-	0	0	0	0	[8-12]
8	1 722	Carboxylates	✓	-	0	0	0	0	[13-17]
9	1 668	Carboxylates	✓	-	0	0	0	0	[13-17]
10	1 580	Carboxylates	✓	-	-	0	0	0	[13-17]
11	2 359	CO <sub>2</sub>	✓	-	-	-	-	-	[18-22]
12	2 334	CO <sub>2</sub>	✓	-	-	-	-	-	[18-22]
13	2 916	Acétates et/ou éthoxydes	✗	+	+	+	-	0	[23-26]
14	2 874	Formiates et/ou éthoxydes	✗	+	+	+	-	0	[24-27]
15	1 339	Carbonates	✗	0	0	+	+	+	[28, 29]

Tableau 5-1 (suite)

Bande n°	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Attribution	T <sub>amb</sub>	Evolution de la bande d’absorption avec la température					Réf.
				100 °C	150 °C	250 °C	350 °C	500 °C	
16	1 099	Carbonates	✗	0	+	+	+	+	[28, 29]
17	1 246	Carbonates	✗	0	+	+	+	+	[28, 29]
18	2 197	CO linéaire sur Ag <sup>+</sup>	✗	+	+	+	+	+	[4, 30-32]
19	2 110	CO linéaire sur Ti <sup>4+</sup>	✗	+	+	+	+	+	[4, 30-32]
20	1 942	CO bidentate	✗	+	+	+	+	+	[4, 30-32]
21	1 807	CO tridentate	✗	+	+	+	+	+	[4, 30-32]

Dans ce tableau, les bandes numérotées de 1 à 12 sont celles présentes à température ambiante (symbole ✓) une fois que la surface est saturée en acétaldéhyde (Figure 5-1 spectre a). Les bandes numérotées de 13 à 21 sont celles qui apparaissent lorsque la température augmente (symbole ✗). Les symboles « + », « - » et « 0 » indiquent une augmentation, une diminution et une disparition/absence de la bande d’absorption considérée, respectivement.

D’après les spectres DRIFTS (Figure 5-1) et le Tableau 5-1, on peut observer que les rampes de température, réalisées sous azote, entraînent une évolution des bandes d’absorption présentes sur le spectre de la surface saturée en acétaldéhyde à température ambiante, reflétant une modification de l’état de surface.

En effet, l’intensité des bandes relatives à l’acétaldéhyde et à l’acétone (bandes n° 3 à 7) diminue avec la température, jusqu’à devenir nulle à partir de 150 °C. En revanche, l’intensité des bandes d’absorption relatives au crotonaldéhyde (bandes n°1 et 2) augmente légèrement avec la température jusqu’à 250 °C puis diminue considérablement pour les températures plus élevées.

En parallèle, les bandes d’absorption relatives aux acétates, formiates et/ou éthoxydes apparaissent avec la température (bandes n°13 et 14). Leur intensité augmente entre 100 et 250 °C puis diminue entre 350 et 500 °C jusqu’à devenir nulle. Dans le cas des carbonates, la majeure partie des bandes d’absorption observées apparaît à partir de 150 °C et leur intensité augmente jusqu’à 500°C (bandes n°15 à 17). Finalement, les bandes relatives au CO adsorbé en surface (bandes n°18 à 21) apparaissent dès 100 °C et leur intensité augmente avec la température.

Raskó *et al.* ont étudié les modes d’adsorption et de réactivité de l’acétaldéhyde sur une surface de TiO<sub>2</sub> [5] et des catalyseurs métalliques (Pt, Rh et Au nanométriques – taille moyenne de particule = 3 nm) supportés sur TiO<sub>2</sub> [4] entre 25 et 400 °C. Dans leur étude, les supports et



catalyseurs utilisés ont été préalablement réduits par un traitement sous H<sub>2</sub> à 300 °C pendant 1 heure puis refroidis à température ambiante. L’acétaldéhyde a ensuite été adsorbé à température ambiante sur la surface de TiO<sub>2</sub> et les différents catalyseurs supportés sur TiO<sub>2</sub>. Un certain nombre d’espèces identifiées dans leur étude, en phase adsorbée, se retrouve dans nos propres résultats. En effet, en plus de l’acétaldéhyde adsorbé, ils ont pu observer la formation de crotonaldéhyde en surface dès 25 °C, que ce soit sur le support TiO<sub>2</sub> seul ou sur les catalyseurs métalliques supportés sur TiO<sub>2</sub>. A cette même température, ils observent également les bandes d’absorption infrarouge relatives aux espèces acétates, éthoxydes et CO adsorbées. Dans notre cas, les éthoxydes et CO n’ont pas été identifiés sur la surface à température ambiante. Cependant, lors de l’augmentation de la température, ces différentes espèces sont formées sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

Ainsi, l’apport d’une source d’énergie thermique pourrait permettre d’activer le catalyseur d’argent, ayant pour rôle d’abaisser l’énergie d’activation de la réaction d’oxydation des espèces adsorbées et favoriser leur décomposition sur la surface.

En outre, l’énergie d’activation nécessaire à la décomposition d’un composé chimique peut diminuer considérablement lorsque celui-ci se trouve en phase adsorbée. Le fait que les différentes espèces identifiées en surface (principalement l’acétaldéhyde, le crotonaldéhyde et l’acétone) soient décomposées de façon purement thermique sans effet catalytique peut donc également être envisagé.

En l’état actuel de notre étude, il n’est pas possible de différencier un effet catalytique d’un effet purement thermique lors de l’oxydation des différentes espèces adsorbées sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Néanmoins, **l’apport d’une source d’énergie thermique à une surface d’argent nanostructurée préalablement saturée en acétaldéhyde permet de décomposer partiellement les espèces présentes en phase adsorbée.**

Différentes voies réactionnelles peuvent expliquer la formation d’acétates et d’éthoxydes en surface. Les acétates peuvent être formés suite à l’oxydation de l’acétaldéhyde par les sites oxygènes de la surface selon la réaction [33] :



Les éthoxydes, quant à eux, peuvent être le produit de la réduction de l’acétaldéhyde par l’abstraction d’un proton provenant des groupements hydroxyles de surface [2, 4, 5] :



Cette réduction de CH<sub>3</sub>CHO adsorbé peut être d’autant plus favorisée que la présence d’acétaldéhyde adsorbé implique une réduction partielle de la surface [34].

En outre, la formation de CO adsorbé pourrait être dû à la décomposition directe de l’acétaldéhyde en CO<sub>(ads)</sub> et CH<sub>3(ads)</sub> et/ou à la décomposition du crotonaldéhyde sur la surface [4].



### 5.1.2 Sous-produits formés en phase gaz lors de la Désorption en Température Programmée

Durant la désorption en température programmée de l’acétaldéhyde, la phase gazeuse en sortie de cellule DRIFTS a également été analysée à l’aide de l’analyseur de CO/CO<sub>2</sub>. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 5-2.

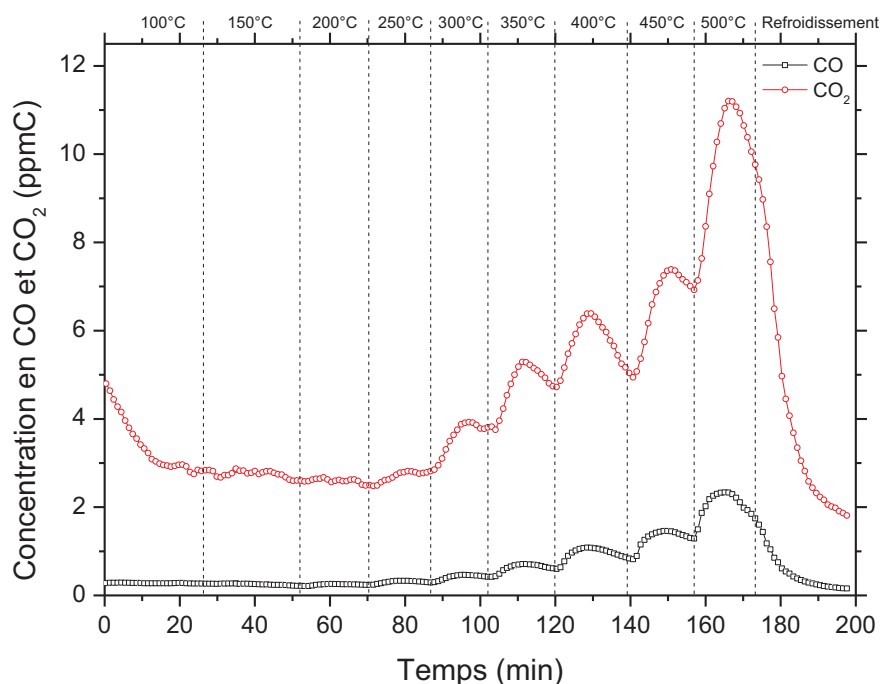


Figure 5-2 : Concentrations en CO et CO<sub>2</sub> détectées en sortie de cellule DRIFTS lors de la montée en température jusqu'à 500 °C sous flux de N<sub>2</sub>

Cette figure présente les concentrations en CO et CO<sub>2</sub> détectées en sortie de cellule DRIFTS en fonction du temps et de la température lors de la TPD de l’acétaldéhyde sous N<sub>2</sub>. On peut remarquer que la concentration en CO et CO<sub>2</sub> est relativement stable entre 100 et 250 °C, quelques traces seulement sont détectées dans la phase gaz. En revanche, à partir de 300 °C, la quantité de CO et de CO<sub>2</sub> augmente jusqu'à atteindre, à 500 °C, un maximum de 2 ppmC et 11 ppmC, respectivement.

D'après ces résultats, il semble qu'une partie de l'acétaldéhyde ou des molécules issues de son adsorption soit minéralisée en CO<sub>2</sub> et en CO. Cependant, compte tenu de la précision de l'appareil de mesure utilisé, nous pouvons seulement considérer que CO est détecté à l'état de traces pendant toute la durée de la désorption. En outre, d'après les spectres DRIFTS reportés dans la Figure 5-1, l'intensité des bandes d'absorption infrarouge correspondant aux molécules de CO adsorbées sur la surface ne fait qu'augmenter entre 100 et 500 °C. Ceci peut vouloir dire que CO est formé en continu sur la surface avec la température et que sa désorption est limitée, entraînant son accumulation en surface.

Ces résultats diffèrent par rapport à ceux obtenus par Raskó *et al.* [4, 5], puisqu’au cours de leurs études menées sur la réactivité de CH<sub>3</sub>CHO en phase adsorbée, CO et CO<sub>2</sub> n’ont pas été détectés en phase gazeuse, même en augmentant la température jusqu’à 400 °C.

Néanmoins, différentes études ont montré que la présence d’argent favorise l’oxydation de CO en CO<sub>2</sub> à relativement basse température (entre 50 et 150 °C) [32, 35, 36]. Parmi celles-ci, Keulks *et al.* [35] ont, par exemple, étudié la cinétique d’oxydation de CO en CO<sub>2</sub> sur un catalyseur d’argent pulvérulent à une température de 100 °C. Yu *et al.* [36] ont également observé l’oxydation de CO en CO<sub>2</sub> sur des nanoparticules d’argent de 3-5 nm de diamètre supportées sur SiO<sub>2</sub> à partir de 50 °C. Un taux de conversion de 100 % a été atteint pour une température d’environ 150 °C.

Compte tenu de la faible quantité d’acétaldéhyde adsorbée en début de TPD (quelques centaines de  $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ ) et malgré le fait que l’intensité des bandes du CO adsorbé augmente jusqu’à 500 °C et que les quantités de CO<sub>2</sub> détectées en sortie de cellule DRIFTS soient faibles, l’hypothèse selon laquelle une partie du CO adsorbé en surface est oxydée et désorbe sous forme de CO<sub>2</sub> gazeux ne peut pas être exclue. Cette hypothèse pourrait être vérifiée en adsorbant CO sur la surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> puis en augmentant la température afin de favoriser l’oxydation du CO chimisorbé. Néanmoins, compte tenu des faibles quantités de CO pouvant être chimisorbées lorsqu’il est présent dans l’effluent gazeux à une concentration de 250 ppmC ( $15 \pm 6 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$  - *cf.* Chapitre 4 paragraphe 4.2.1.1.3) et du fait que le signal du monoxyde de carbone chimisorbé n’est pas observé par spectroscopie DRIFTS lors de l’adsorption du mélange unitaire (*cf.* Chapitre 4 paragraphe 4.2.1.1.2), cette expérience n’a pas été réalisée.

Finalement, l’analyse de la phase gazeuse par GCMS a également permis de mettre en évidence la présence d’acétaldéhyde jusqu’à 350 °C et de crotonaldéhyde jusqu’à 100 °C en sortie de cellule DRIFTS.

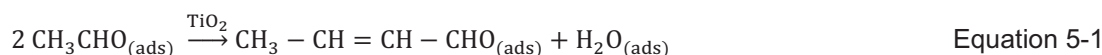
La présence d’acétaldéhyde en phase gaz nous indique que seule une partie de l’acétaldéhyde adsorbé est oxydée. Il s’agit très probablement des molécules les plus fortement chimisorbées. Les molécules d’acétaldéhyde les plus faiblement adsorbées sont, quant à elles, désorbées en phase gaz sous l’effet du balayage par le flux d’azote et de l’augmentation de la température.

Comme détaillé précédemment dans le Chapitre 4 et d’après les données de la littérature, le crotonaldéhyde est issu de la réaction de condensation de deux molécules d’acétaldéhyde adsorbées. Il est présent dès les premières minutes d’adsorption de CH<sub>3</sub>CHO. Il semble que l’augmentation progressive de la température permette de le désorber en partie, voire totalement. Néanmoins, il est également possible que sa formation en phase adsorbée soit favorisée avec la température [37]. L’augmentation de l’intensité de la bande située à 2 938 cm<sup>-1</sup> entre 100 et 250 °C semble être cohérente avec cette hypothèse. Pour les températures supérieures à 100 °C, le crotonaldéhyde possiblement formé serait alors soit décomposé en surface, soit désorbé en quantités inférieures au seuil de détection du GCMS.

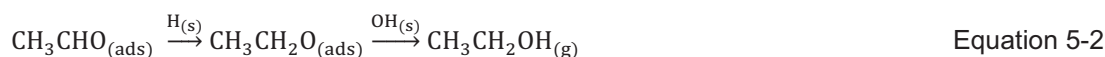
Raskó *et al.* [4, 5] ont observé, durant leurs études portant sur la réactivité de l’acétaldéhyde entre 25 et 400 °C sur TiO<sub>2</sub> et M/TiO<sub>2</sub> (où M = Pt, Rh ou Au nanométrique), la formation du crotonaldéhyde en phase gaz mais également d’autres produits tels que le benzène, l’hydrogène, l’éthylène, l’acétylène et le méthane. La formation de ces sous-produits dépend notamment de la nature du métal supporté sur TiO<sub>2</sub> et également de la température de réaction.

Une étude similaire a été menée par Idriss *et al.* [2] au cours de laquelle les auteurs ont dégagé quatre chemins réactionnels pour la décomposition de CH<sub>3</sub>CHO sur TiO<sub>2</sub> entre 25 et 450 °C. Il s’agit de :

- La β-aldolisation de CH<sub>3</sub>CHO en crotonaldéhyde :



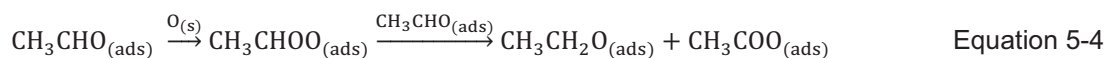
- La réduction de CH<sub>3</sub>CHO en éthanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) :



- Du couplage réductif de CH<sub>3</sub>CHO menant à la formation de butène :



- La réaction de Cannizzaro permettant de former des espèces éthoxydes et acétates :



Parmi ces chemins réactionnels, la β-aldolisation en crotonaldéhyde et la réduction en éthanol constituent, selon eux, les principales voies de décomposition de l’acétaldéhyde sur TiO<sub>2</sub>.

**Dans notre cas, il semble que la réaction de β-aldolisation soit une des réactions principales ayant lieu lors de la désorption en température de CH<sub>3</sub>CHO sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> puisqu’en plus de CO<sub>2</sub> et de quelques traces de CO, seul le crotonaldéhyde est détecté en phase gaz en sortie de cellule DRIFTS.** Cependant, l’éthanol pourrait être présent en surface sous sa forme moléculaire ou sous la forme d’éthoxydes C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>(ads)</sub>, et d’espèces de type acétate. Ainsi, les réactions menant à la formation de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH<sub>(ads)</sub>, proposées par Idriss *et al.* [2], peuvent difficilement être exclues aux vues des spectres DRIFTS obtenus.

### 5.1.3 Désorption en température vs. procédé plasma-catalyse

Afin de comparer de façon qualitative les cinétiques potentielles de décomposition de l’acétaldéhyde par TPD et par le procédé plasma-catalyse, les intermédiaires réactionnels et sous-produits identifiés au sein de chacun des procédés ont été regroupés dans le Tableau 5-2.

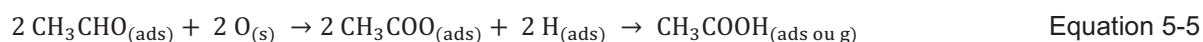
**Tableau 5-2 : Comparaison des intermédiaires réactionnels et sous-produits identifiés lors de la décomposition de l’acétaldéhyde par désorption en température et par le procédé plasma-catalyse**

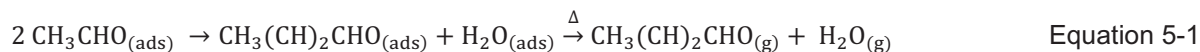
Composé chimique identifié	Procédé plasma-catalyse	TPD
Phase gazeuse		
Formiate de méthyle	✓	
Acétate de méthyle	✓	
Méthanol	✓	
Nitrate de méthyle	✓	
Nitrométhane	✓	
Acide acétique	✓	
1,2-Ethanediol, monoformiate	✓	
1,2-Ethanediol, diformiate	✓	
CO	✓	(traces)
CO <sub>2</sub>	✓	(traces)
Crotonaldéhyde		✓
Phase adsorbée		
Acétate		✓
Carbonate		✓
Ethoxyde		✓
Crotonaldéhyde		✓
Acétone		✓
CO		✓

Les données de ce tableau indiquent qu’un certain nombre de sous-produits est commun aux deux procédés. En effet, la décomposition de CH<sub>3</sub>CHO sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> à haute température et par le procédé plasma-catalyse mène à la formation de CO et CO<sub>2</sub> en phase gazeuse. Le monoxyde de carbone a également été identifié en phase adsorbée entre 100 et 500 °C lors de la TPD.

De plus, l’acide acétique fait partie des sous-produits intermédiaires détectés en quantité importante en phase gaz au sein du procédé plasma-catalyse (*cf.* Chapitre 3 ). Ce composé peut être lié à sa base conjuguée, une espèce de type acétate CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, présente en phase adsorbée lors de la décomposition de l’acétaldéhyde par TPD.

D’après l’étude menée précédemment, **la décomposition de l’acétaldéhyde sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> à haute température laisse entrevoir trois chemins réactionnels majoritaires.** Ces chemins réactionnels sont les suivants :





De plus, d’après les données de la littérature [7, 11, 38-40], chacun des composés formés par ces chemins réactionnels (Equations 5-1, 5-2 et 5-5) peut mener à la formation de CO et CO<sub>2</sub> en phase gazeuse. Ces trois chemins réactionnels peuvent donc potentiellement avoir lieu au sein du procédé plasma-catalyse.

Néanmoins, de nombreux autres sous-produits ne sont pas communs aux deux procédés utilisés. Une partie est due à l’interaction du plasma avec l’azote et l’oxygène présents dans le mélange contenant l’acétaldéhyde. Cette interaction entraîne la formation de composés azotés tels que NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, différents métastables de l’azote, etc. L’interaction de ces composés avec l’acétaldéhyde et/ou les espèces issues de sa décomposition au sein du procédé plasma-catalyse peut être à l’origine de la formation de certains sous-produits intermédiaires tels que le nitrate de méthyle et le nitrométhane. Ces deux composés chimiques ne peuvent donc pas être formés durant la désorption en température.

Le crotonaldéhyde, détecté en phase gazeuse lors de la TPD, n’apparaît pas dans le cas du procédé plasma-catalyse. Il est donc probable qu’il soit décomposé, soit en phase adsorbée soit en phase gazeuse, en présence du plasma.

Les composés carbonés restants identifiés en plasma-catalyse peuvent être issus de voies de décomposition supplémentaires, voire totalement différentes de celles proposées précédemment (Equations 5-1, 5-2 et 5-5).

**En conclusion, l’apport d’une source d’énergie thermique sur une surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> préalablement saturée en acétaldéhyde, à température ambiante, permet de d’oxyder partiellement ce composé en CO et CO<sub>2</sub>. Néanmoins, comparé au procédé plasma-catalyse, pratiquement aucun sous-produit secondaire n’est détecté en phase gaz.**

Cela peut signifier que :

- Ces sous-produits n’ont pas été désorbés et s’accumulent sur la surface,
- Ces sous-produits ont été minéralisés en CO et CO<sub>2</sub>,
- La désorption en température favorise des voies de décomposition de l’acétaldéhyde totalement différentes de celles ayant lieu en plasma-catalyse.

Afin de comprendre quelles sont les mécanismes physico-chimiques intervenant au sein du procédé plasma-catalyse lors de la minéralisation de l’acétaldéhyde, il nous faut donc explorer d’autres pistes. C’est la raison pour laquelle nous nous focaliserons, dans la suite de ce chapitre, sur l’étude de l’interaction entre l’ozone, composé formé en quantité importante en plasma-catalyse (plusieurs milliers de ppm), et une surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> saturée en acétaldéhyde.

## 5.2 Ozonation catalytique sur un catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanostructuré

Avant d’étudier précisément quelles sont les interactions entre l’ozone et l’acétaldéhyde adsorbé sur la surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, nous nous sommes intéressés à l’interaction entre les sous-produits majoritaires détectés en plasma-catalyse, CO<sub>2</sub> et CO, et l’ozone sur cette même surface.

### 5.2.1 Etude préliminaire : Adsorption et réactivité de CO et CO<sub>2</sub> sur la surface d’argent en présence d’ozone

L’adsorption des mélanges binaires CO/O<sub>3</sub> et CO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> dans N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (20 %) a été réalisée sur le catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, dans la cellule DRIFTS.

Les bandes d’absorption obtenues dans les spectres DRIFTS suite à l’adsorption des mélanges unitaires CO et CO<sub>2</sub> et du mélange binaire CO/CO<sub>2</sub> dans N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (20 %) sur la surface (Chapitre 4 ) étant faibles, le catalyseur a été prétraité thermiquement avant de commencer l’adsorption afin de maximiser l’intensité du signal obtenu.

#### 5.2.1.1 Adsorption du mélange binaire CO/O<sub>3</sub>

##### 5.2.1.1.1 Courbes de perçage et sous-produits formés

Les résultats obtenus lors de l’adsorption du mélange binaire CO/O<sub>3</sub> (250 ppmC/1500 ppm) dans N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (20 %) quant aux courbes de perçage et aux sous-produits détectés en phase gaz sont présentés dans la Figure 5-3.

Cette figure présente les courbes de perçage de CO, CO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> obtenues après 3 heures d’adsorption du mélange binaire sur la surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. L’état stationnaire étant atteint après environ 30 minutes d’adsorption de ce mélange, nous présenterons les courbes de perçage obtenues durant les 70 premières minutes.

Les premiers ppmC de CO sont détectés après environ 2 minutes d’adsorption du binaire CO/O<sub>3</sub>. Une fois détecté en phase gaz en sortie de cellule, sa concentration augmente pendant toute la durée d’adsorption jusqu’à atteindre 95 % de la concentration injectée dans la cellule DRIFTS au bout de 8 minutes et 98 % de la concentration injectée au bout de 52 minutes. De la même façon pour l’ozone, les premiers ppm sont détectés après 3 minutes d’adsorption du mélange binaire et, la quantité d’ozone détectée en sortie de cellule DRIFTS augmente ensuite jusqu’à atteindre 95 % de la quantité injectée au bout de 22 minutes.

Durant l’adsorption du mélange binaire CO/O<sub>3</sub>, la formation de CO<sub>2</sub> est observée. Dans ce cas, la concentration C<sub>0</sub> considérée pour tracer la courbe de perçage de CO<sub>2</sub> est la concentration en CO

injectée puisque, dans cette expérience, CO<sub>2</sub> n’a pas été introduit dans la cellule DRIFTS. La détection des premiers ppmC de CO<sub>2</sub> coïncide avec celle des premiers ppmC de CO. En outre, la concentration en CO<sub>2</sub> détectée en sortie de cellule DRIFTS augmente entre 2 et 15 minutes jusqu’à atteindre un maximum d’environ 0,06.C<sub>0</sub>(CO). Pour des temps d’adsorption supérieurs à 15 minutes, pour lesquels la surface peut être considérée comme saturée, la concentration en CO<sub>2</sub> détectée en sortie de cellule DRIFTS diminue jusqu’à devenir nulle à la fin de l’adsorption.

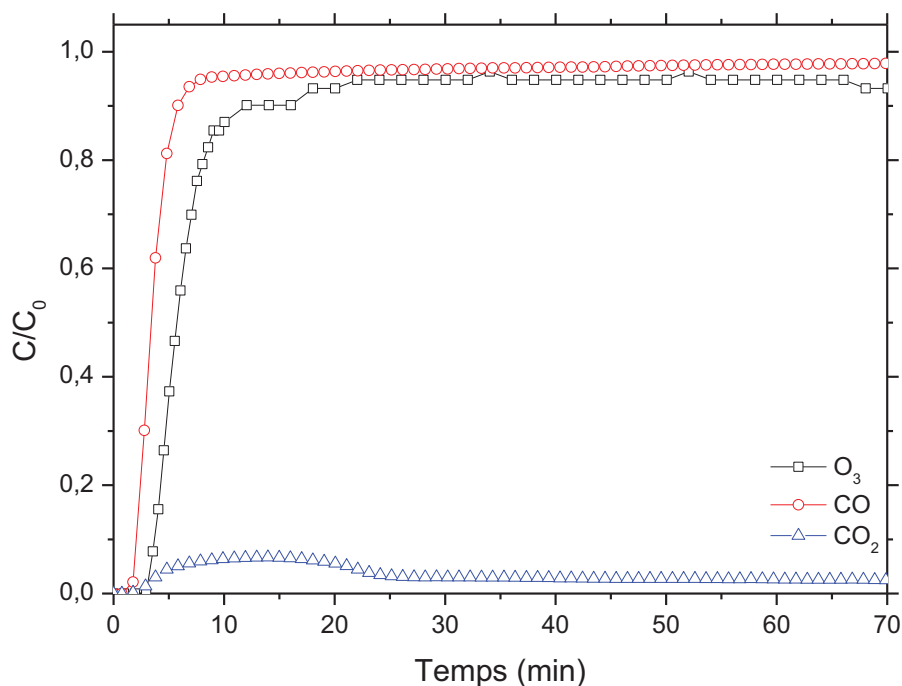


Figure 5-3 : Courbes de percage de CO, CO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> obtenues lors de l’adsorption du mélange binaire CO (250 ppmC) + O<sub>3</sub> (~ 1 500 ppm) dans N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (20 %) sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> pendant 3 heures à température ambiante et pression atmosphérique

Afin de comprendre l’origine des quantités de CO<sub>2</sub> détectées en sortie de cellule DRIFTS, nous nous intéresserons, dans la suite de cette section, aux mécanismes de formation de ce composé pouvant avoir lieu en phase gazeuse ou en phase adsorbée.

Dans nos conditions expérimentales, aucune réaction n’a été observée en phase gazeuse lors de la stabilisation du mélange binaire CO/O<sub>3</sub> avant injection dans la cellule DRIFTS. D’après les données de la littérature, la réaction d’oxydation de CO par O<sub>3</sub> est très lente en phase gaz, sa constante de vitesse est estimée à  $4.10^{-25} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$  à 23 °C [41-43]. L’utilisation de cette constante nous permet de remonter à une vitesse de consommation de CO par O<sub>3</sub> en phase gaz égale à  $3.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . La quantité de CO consommée au bout de 3 heures de mise en contact de CO et O<sub>3</sub> en phase gazeuse est donc de  $32 \text{ molécules.cm}^{-3}$ , ce qui représente environ  $10^{-18} \text{ ppmC}$  de monoxyde de carbone sur les 250 ppmC présents dans le mélange binaire. La réaction d’oxydation de CO par O<sub>3</sub> en phase gaz peut donc être négligée.

Ainsi, le CO<sub>2</sub> formé durant l’adsorption du binaire CO/O<sub>3</sub> provient de l’oxydation de CO par O<sub>3</sub> sur la surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

La réaction à la surface peut se dérouler selon :

- Un mécanisme de Eley-Rideal (ER), impliquant qu’une des deux molécules soit présente en phase adsorbée et l’autre en phase gazeuse,
- Un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (LH), au sein duquel les deux molécules réagissent en phase adsorbée.

De nombreux travaux se sont précédemment intéressés à l’étude de la réaction d’oxydation de CO par le dioxygène et/ou l’oxygène atomique sur des surfaces contenant des métaux nobles [44-48]. Les données collectées dans ces études mettent en évidence le fait que la réaction d’oxydation de CO sur un matériau catalytique suit très probablement un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood. En l’occurrence, un tel mécanisme est proposé lorsque CO est oxydé par O<sub>2</sub> et O<sub>(ads)</sub> sur une surface d’argent à des températures proches de l’ambiante [46]. Un tel résultat peut être étendu à notre étude, ce qui impliquerait que la réaction d’oxydation de CO par O<sub>3</sub>, dans nos conditions expérimentales suit un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood.

Chacune des deux molécules considérées, CO et O<sub>3</sub>, sera donc, dans un premier temps adsorbée sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> puis, dans un second temps, les deux composés adsorbés pourront interagir. La compréhension de la cinétique d’oxydation du monoxyde de carbone par l’ozone passe donc par la compréhension des phénomènes physico-chimiques ayant lieu lors de l’interaction de ces deux molécules avec la surface.

Dans le cas de l’adsorption de l’ozone sur une surface, sa décomposition en O<sub>2</sub> + O<sup>•</sup> à température ambiante est un phénomène qui a déjà été observé à de nombreuses reprises. En l’occurrence, Naydenov *et al.* [49] ont mesuré une énergie d’activation pour la décomposition de l’ozone sur Ag/SiO<sub>2</sub> (taille moyenne des clusters d’Ag = 0,5 μm) d’environ 65 kJ.mol<sup>-1</sup> à température ambiante. Comparativement, une barrière énergétique d’environ 112 kJ.mol<sup>-1</sup> a été mesurée pour la dissociation d’O<sub>2</sub> sur des nanoclusters d’argent [47]. La formation d’oxygène atomique en phase adsorbée sur un catalyseur d’argent est donc particulièrement favorable suite à la décomposition de l’ozone sur la surface, à température ambiante. **Certains auteurs [50] ont d’ailleurs proposé la formation d’un complexe Ag<sup>+</sup>O<sup>-</sup> très réactif lors de la décomposition d’O<sub>3</sub> sur une surface d’oxydes d’argent.**

Cependant, en conditions oxydantes, des phénomènes d’instabilité et de désactivation de catalyseurs d’argent supportés ont également été observées [51-53].

Karuppiah *et al.* [50], ont étudié les modes d’adsorption d’O<sub>3</sub> sur une surface AgO<sub>x</sub>, à température ambiante. Selon eux, l’ozone s’adsorbe de façon dissociative sur l’argent contenu dans AgO<sub>x</sub>, ce qui peut entraîner la formation d’espèces O<sub>(ads)</sub> très actives dans les processus d’oxydation comparées à celles formées sur d’autres oxydes de métaux de transition. En outre, la formation d’oxygène atomique chimisorbé est un processus thermodynamiquement favorable sur les oxydes massiques



( $\Delta H = - 177,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) par rapport à la formation d’oxydes d’argent ( $\Delta H = - 60,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) [54]. C’est donc seulement une fois que la surface est totalement recouverte par les espèces O<sub>(ads)</sub> que la formation d’oxydes d’argent, catalytiquement inactifs, devient un processus thermodynamiquement favorable.

Cette étude laisse donc penser que, dans nos conditions expérimentales, la dissociation de l’ozone sur la surface n’entraînera pas de phénomènes de désactivation dus à l’oxydation de l’argent en oxyde d’argent Ag<sub>2</sub>O.

De façon plus générale, les études portant sur les procédés d’ozonation catalytique de composés chimiques sur des surfaces de type M/M’O<sub>x</sub>, où M est un métal noble et M’O<sub>x</sub> est un oxyde métallique, avancent souvent l’hypothèse selon laquelle une espèce active issue de la décomposition de l’ozone peut être formée sur la surface pour expliquer l’efficacité de tels procédés [50, 55-57]. Ainsi, dans leur étude portant sur l’oxydation catalytique de CO par l’ozone sur CoO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Konova *et al.* [55] proposent la formation de complexes actifs de type M<sup>+</sup>-O<sup>-</sup>, où M est un site actif du catalyseur, lors de la décomposition d’O<sub>3</sub> sur l’oxyde de cobalt. Cette étude montre, en outre, que le taux de décomposition de l’ozone sur une surface dépend de la nature des sites actifs M et de leur capacité à changer de degré d’oxydation. Ceci implique que le mécanisme proposé concerne essentiellement les oxydes de métaux de transition.

La Figure 5-4 présente un schéma illustrant le mécanisme de formation de ce type de complexe actif à partir de la décomposition de l’ozone sur des oxydes de métaux de transition.

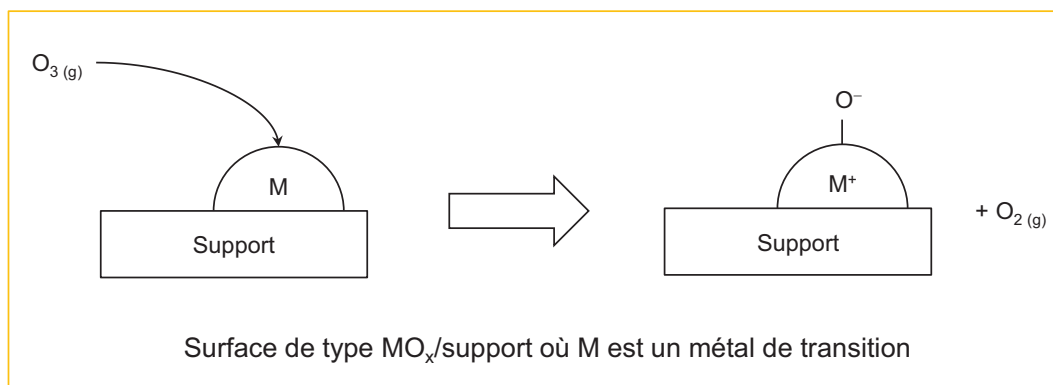
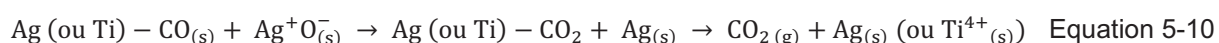


Figure 5-4 : Schéma illustrant le mécanisme de décomposition de l’ozone sur une surface d’oxydes de métaux de transition

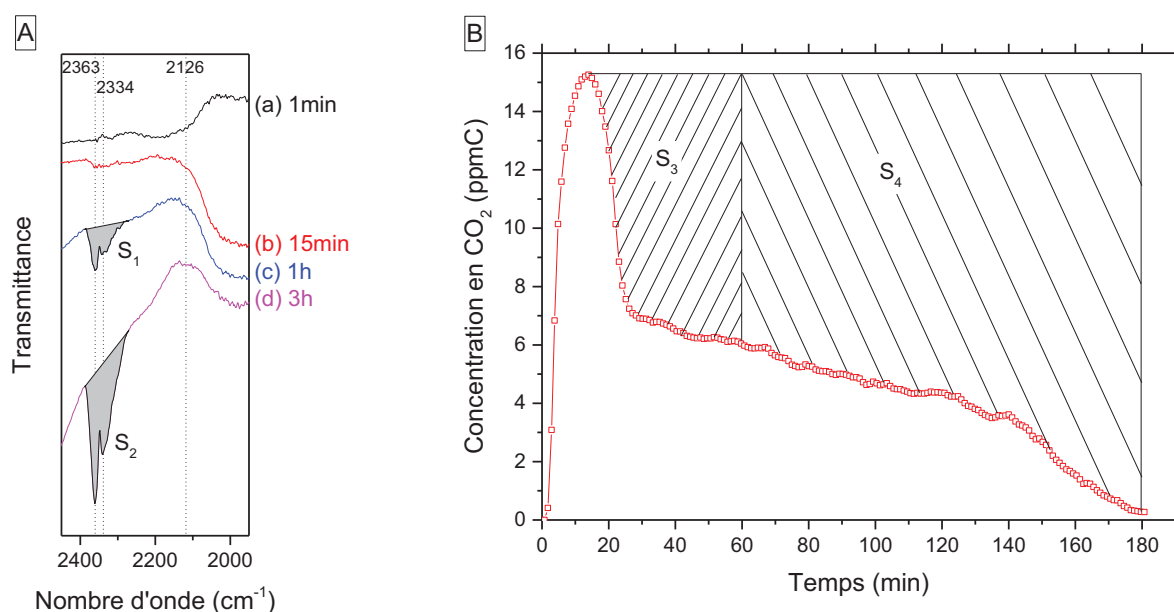
Par ailleurs, les données de la littérature ont montré que lors de l’adsorption du monoxyde de carbone sur une surface de type M/M’O<sub>x</sub>, **CO s’adsorbe sur les sites métalliques composant la surface sous forme de groupements carbonyles unidentates, bidentates et/ou tridentates** (*cf.* Chapitre 4 paragraphe 4.2.1.1.2) [14, 30, 58-62]. Dans notre cas, CO s’adsorbe donc sur les nanoclusters d’argent mais peut-être également sur les ions Ti<sup>4+</sup> composant la monocouche de TiO<sub>2</sub>.

A partir des résultats obtenus et des données de la littérature, le mécanisme global suivant peut être proposé pour expliquer l’oxydation de CO par l’ozone sur la surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> [42, 45, 63]:



Les équations 5-9 et 5-10 ont toutes deux été proposées afin d’expliquer le mécanisme d’oxydation de CO par l’ozone sur un catalyseur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [45, 63].

Dans le but de déterminer laquelle de ces deux voies est prépondérante dans nos conditions expérimentales, l’évolution du signal correspondant à CO<sub>2</sub> a été suivi par DRIFTS tout au long de cette expérience. Les résultats correspondants, mis en relation avec le profil de concentration de CO<sub>2</sub> détectée en phase gaz en sortie de cellule, sont présentés dans la Figure 5-5.



**Figure 5-5 : Spectres DRIFTS (A) obtenus après 1 minute (a), 15 minutes (b), 1 heure (c) et 3 heures (d) et concentration en CO<sub>2</sub> en sortie de cellule (B) durant l’adsorption du binaire CO/O<sub>3</sub> sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> à température ambiante et pression atmosphérique**

Cette figure présente les spectres DRIFTS (Figure 5-5 (A)), dans la zone 2 450-1 950 cm<sup>-1</sup>, obtenus après 1 minute (spectre a), 15 minutes (spectre b), 1 heure (spectre c) et 3 heures (spectre d) d’adsorption du binaire CO/O<sub>3</sub> sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> à température ambiante. Cette figure est

accompagnée du profil de concentration obtenu pour CO<sub>2</sub> en phase gaz en sortie de cellule DRIFTS (Figure 5-5 (B)).

Nous avons vu précédemment que le doublet situé à 2 363 et 2 334 cm<sup>-1</sup> peut être attribué aux modes de vibration asymétriques de CO<sub>2</sub> physisorbé et la bande large négative centrée à 2 126 cm<sup>-1</sup> peut correspondre aux modes de vibration de CO adsorbé de façon monodentate sur la surface. Le signal correspondant à la présence de CO<sub>2</sub> physisorbé ne commence à apparaître qu’après 15 minutes d’adsorption de mélange binaire CO/O<sub>3</sub> et son intensité ne fait qu’augmenter jusqu’à 3 heures (spectre d). Le ratio des aires du doublet du CO<sub>2</sub> après 1 heure et 3 heures d’adsorption ( $S_1/S_2$ ) a été calculé et vaut 0,30.

L’absence du doublet caractéristique de CO<sub>2</sub> physisorbé sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, jusqu’à 15 minutes, peut être reliée à la courbe de perçage obtenue pour ce composé lors de l’adsorption du binaire CO/O<sub>3</sub> (Figure 5-3). En effet, en phase gazeuse, la concentration maximale en CO<sub>2</sub> n’est détectée que lors des 15 premières minutes d’adsorption. Après cela, sa concentration diminue jusqu’à devenir nulle à la fin de l’adsorption (Figure 5-5 (B)). En supposant que le taux de production de CO<sub>2</sub> soit constant entre 15 minutes et 3 heures d’adsorption, le ratio de l’aire au-dessus de la courbe de perçage de CO<sub>2</sub> de 15 minutes à 1 heure et de 15 minutes à 3 heures ( $S_3/(S_3 + S_4)$ ) a également été calculé et vaut 0,24.

Les valeurs obtenues à partir des spectres DRIFTS ( $S_1/S_2 = 0,30$ ) et du profil de concentration de CO<sub>2</sub> détectée en phase gaz en sortie de cellule ( $S_3/(S_3 + S_4) = 0,24$ ) sont donc du même ordre de grandeur, ce qui signifie que la quantité de CO<sub>2</sub> non détectée en phase gazeuse entre 15 minutes et 3 heures d’adsorption est probablement accumulée sur la surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

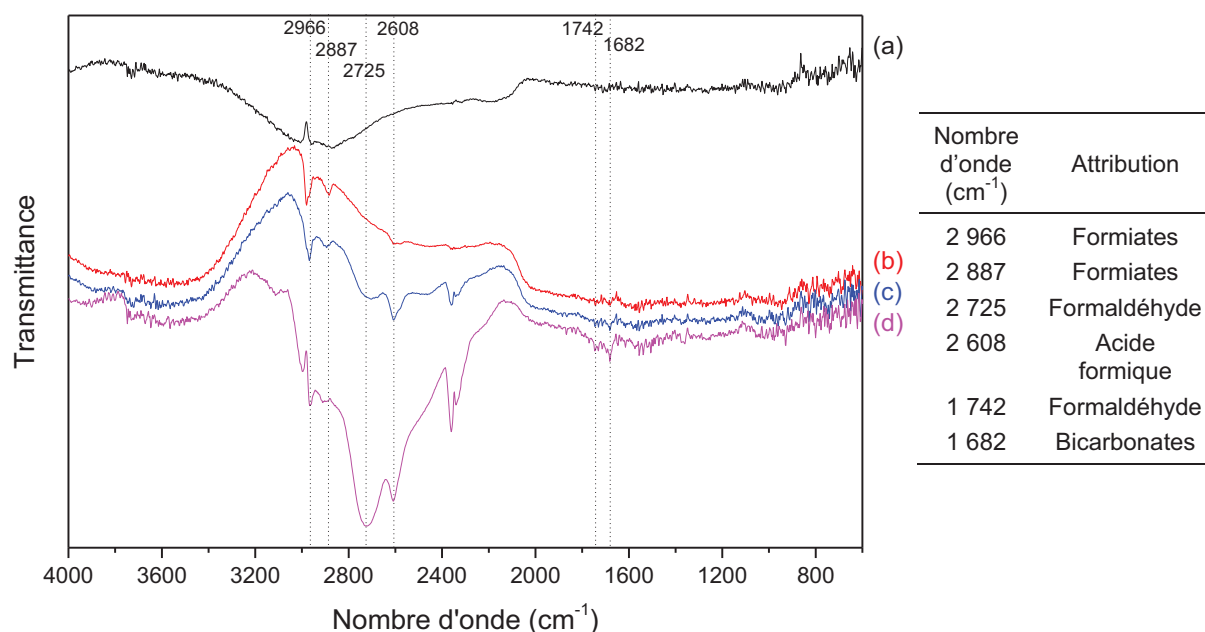
Un tel phénomène peut peut-être indiquer un **changement dans la cinétique d’oxydation de CO par l’ozone sur la surface**. Ainsi, pendant les 15 premières minutes d’adsorption, l’oxydation directe de CO en CO<sub>2</sub> pourrait avoir lieu sur la surface selon le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood proposé précédemment (Equation 5-6 à 5-9), le CO<sub>2</sub> formé se dégageant directement dans la phase gaz. Pour des temps supérieurs, l’oxydation de CO par O<sub>3</sub> sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> pourrait donner lieu à la formation du dioxyde de carbone adsorbé (Equation 5-10).

Les résultats obtenus pour des temps supérieurs à 15 minutes d’adsorption peuvent laisser penser que la désorption de CO<sub>2</sub>, suivant l’Equation 5-10, deviendrait par la suite l’étape limitante dans la cinétique d’oxydation du monoxyde de carbone. Cette hypothèse a été proposée par Chang *et al.* [64] lors de l’oxydation de CO sur une surface Au/TiO<sub>2</sub> nanométrique entre - 30 et 90 °C. En effet, leurs résultats expérimentaux ont montré que l’adsorption d’un mélange unitaire CO dans He/O<sub>2</sub> ne permettait pas d’observer sur la surface les bandes d’absorption infrarouge caractéristiques de CO<sub>(ads)</sub>. En revanche, ils ont pu observer une apparition rapide des bandes d’absorption de CO<sub>2 (ads)</sub>, qu’ils interprètent comme la preuve d’une oxydation rapide de CO<sub>(ads)</sub> sur la surface Au/TiO<sub>2</sub>. A la fin de l’adsorption du mélange unitaire CO dans He/O<sub>2</sub>, ils ont observé que la désorption de CO<sub>2 (ads)</sub> est un phénomène lent puisque la bande d’absorption correspondante est toujours présente sur le spectre

DRIFTS après plusieurs minutes de désorption. Cette observation semble donc appuyer le fait que la désorption de CO<sub>2</sub> peut devenir l’étape limitante dans la cinétique d’oxydation de CO sur la surface.

#### 5.2.1.1.2 Intermédiaires réactionnels formés en surface

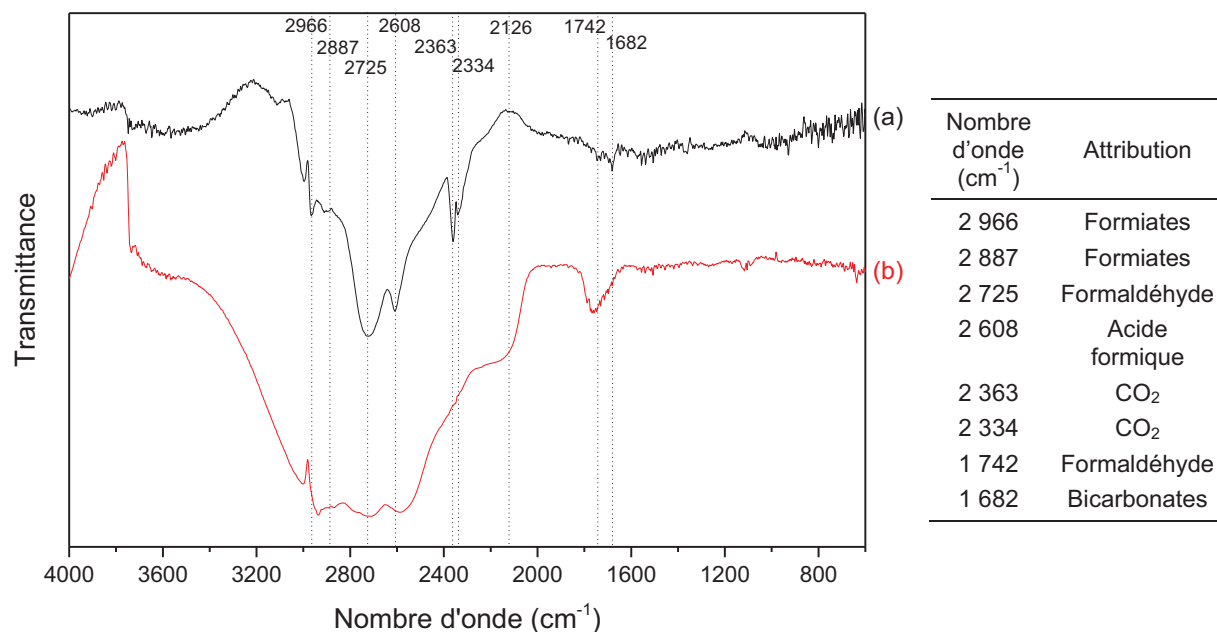
Afin d’identifier la nature des intermédiaires réactionnels pouvant potentiellement être formés lors de l’interaction entre CO et O<sub>3</sub> sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, l’état de surface a été étudié par DRIFTS durant l’adsorption du binaire CO/O<sub>3</sub>. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 5-6.



**Figure 5-6 :** Spectres DRIFTS obtenus durant l’adsorption du binaire CO (250 ppmC) + O<sub>3</sub> (~ 1 500 ppm) dans N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (20 %) pendant 1 minute (a), 15 minutes (b), 1 heure (c) et 3 heures (d) à température ambiante et pression atmosphérique

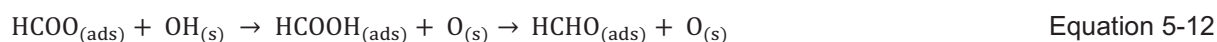
Cette figure présente les spectres DRIFTS de la surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> obtenus après 1 minute (spectre a), 15 minutes (spectre b), 1 heure (spectre c) et 3 heures (spectre d) d’adsorption du mélange binaire CO/O<sub>3</sub>, à température ambiante et pression atmosphérique, entre 4 000 et 600 cm<sup>-1</sup>. Sur ces spectres, on peut observer l’apparition progressive de plusieurs bandes d’absorption avec le temps d’adsorption. Il s’agit des bandes correspondant aux formiates [65], à l’acide formique [66], au formaldéhyde [27, 67] et aux bicarbonates [68].

Afin d’avoir une idée plus précise des mécanismes de formation de ces espèces en surface, le spectre obtenu après 3 heures d’adsorption du mélange binaire CO/O<sub>3</sub> a été comparé à celui obtenu lors de l’adsorption de l’acide formique (HCOOH) pur sur la surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Ces résultats sont présentés dans la Figure 5-7.



**Figure 5-7 : Spectres DRIFTS obtenus après 3 heures d’adsorption du binaire CO/O<sub>3</sub> dans N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (20 %) (a) et après 10 minutes d’adsorption de HCOOH (1 120 ppmC) dans N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (20 %) (b) à température ambiante et pression atmosphérique**

Cette figure présente les spectres DRIFTS (entre 4 000 et 600 cm<sup>-1</sup>) obtenus après 3 heures d’adsorption du binaire CO/O<sub>3</sub> (spectre a) et 10 minutes d’adsorption de l’acide formique pur (spectre b) sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Le spectre correspondant à l’acide formique adsorbé sur la surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (spectre b) montre que les bandes d’absorption situées à 2 725 et 1 742 cm<sup>-1</sup> et attribuées au formaldéhyde sont présentes après 10 minutes d’adsorption. Cette observation nous permet de suggérer que le formaldéhyde est formé en partie, voire totalement, à partir de l’acide formique adsorbé ou d’une des espèces issues de son adsorption :



Très peu d’études de la littérature, voire aucune, se focalisent sur les intermédiaires de surface formés lors de l’ozonation catalytique du monoxyde de carbone. En revanche, un grand nombre d’études porte sur le suivi de l’état de surface lors de l’oxydation de CO par catalyse thermique [28, 45, 64, 68-70] et également lors de la décomposition de HCOOH [27, 71-74].

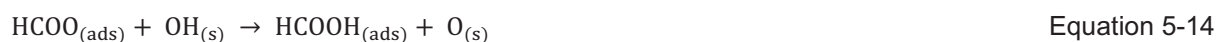
Leba *et al.* [70] ont étudié l’oxydation sélective de CO sur un catalyseur d’or supporté sur  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 25 et 110 °C à pression atmosphérique. L’analyse XPS, menée au préalable sur leur catalyseur, leur a permis d’observer la présence d’or métallique, Au<sup>0</sup>, et d’or ionique, Au<sup>+</sup>, sur le support Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les études DRIFTS réalisées par la suite leur ont permis de proposer un mécanisme d’oxydation de CO sur la surface valable dès 25 °C. D’après les auteurs, les groupements hydroxyles de surface de type Au<sup>0</sup>/Au<sup>+</sup>-OH réagissent dans un premier temps avec le CO gazeux injecté dans la cellule

DRIFTS pour former un complexe CO–Au<sup>0</sup>/Au<sup>+</sup>–OH. Un réarrangement de ce complexe aboutit ensuite à la formation de Au<sup>0</sup>/Au<sup>+</sup>–COOH et donc la formation de formiates sur la surface.

Dans le cas de notre étude, le catalyseur d’argent utilisé est composé d’un mélange Ag<sup>0</sup>/Ag<sup>+</sup> déposé sur une monocouche de TiO<sub>2</sub>, elle-même supportée sur SiO<sub>2</sub>. En s’appuyant sur l’étude de Leba *et al.* [70], et sachant que la présence d’espèces oxydantes issues de la décomposition de l’ozone sur la surface permet de favoriser la réaction d’oxydation de CO, nous pouvons proposer une réaction de surface pour expliquer la présence de formiates sur le catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> lors de l’adsorption du binaire CO/O<sub>3</sub>.



Ces espèces HCOO<sup>-</sup> adsorbées pourraient ensuite partiellement réagir avec l’un des groupements hydroxyles de surface pour former l’acide formique [65] :



Ou alors être décomposées en CO<sub>2</sub>, ce qui pourrait expliquer l’accumulation de ce composé sur la surface [38] :



Une fois formé, l’acide formique, dont la désorption n’est favorisée qu’en absence d’oxygène [38], peut être désoxygéné pour former le formaldéhyde :



Kecskés *et al.* [27] ont, en effet, suggéré cette voie pour expliquer l’apparition de formaldéhyde durant l’adsorption de HCOOH sur une surface de type M/TiO<sub>2</sub>, avec M = Pt, Au ou Rh nanométrique, à 25 °C. Ils ont néanmoins pondéré leur propos en précisant que la quantité de formaldéhyde produit dépendait de la capacité du métal constituant le catalyseur à extraire l’oxygène contenu dans une molécule.

Finalement, les espèces de type bicarbonate identifiées après 3 heures d’adsorption du mélange binaire CO/O<sub>3</sub> pourraient provenir de l’interaction de CO<sub>2</sub> adsorbé avec de l’eau résiduelle pouvant se trouver en surface :



**L’adsorption d’un mélange binaire CO/O<sub>3</sub>, dans lequel O<sub>3</sub> est présent en large excès, sur une surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> entraîne l’oxydation partielle de CO en CO<sub>2</sub> gazeux. La présence d’ozone induit donc une réactivité de CO sur la surface, contrairement à ce qui est observé lors de l’adsorption de CO seul (cf. Chapitre 4 paragraphe 4.2.1.1.2). La formation de CO<sub>2</sub> en phase gaz peut être expliquée par un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood, faisant intervenir CO<sub>(ads)</sub>**

et le complexe Ag<sup>+</sup>-O<sup>-</sup>, issu de la décomposition de O<sub>3</sub> sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. En outre, plusieurs espèces issues de l’oxydation de CO ont été identifiées en phase adsorbée. Il s’agit de l’acide formique, du formaldéhyde, des formiates et des bicarbonates.

### 5.2.1.2 Adsorption du mélange binaire CO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>

Lors de l’adsorption du mélange binaire CO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> (250 ppmC/1 500 ppm) dilué dans N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (20 %) sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> prétraité thermiquement, l’état stationnaire est atteint après 10 minutes. En outre, aucune espèce autre que CO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> n’est détectée en phase gaz pendant toute la durée de l’adsorption.

L’évolution de l’état de surface a été suivie par spectroscopie DRIFT tout au long de l’adsorption du mélange binaire CO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> sur la surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Les résultats correspondant sont présentés dans la Figure 5-8.

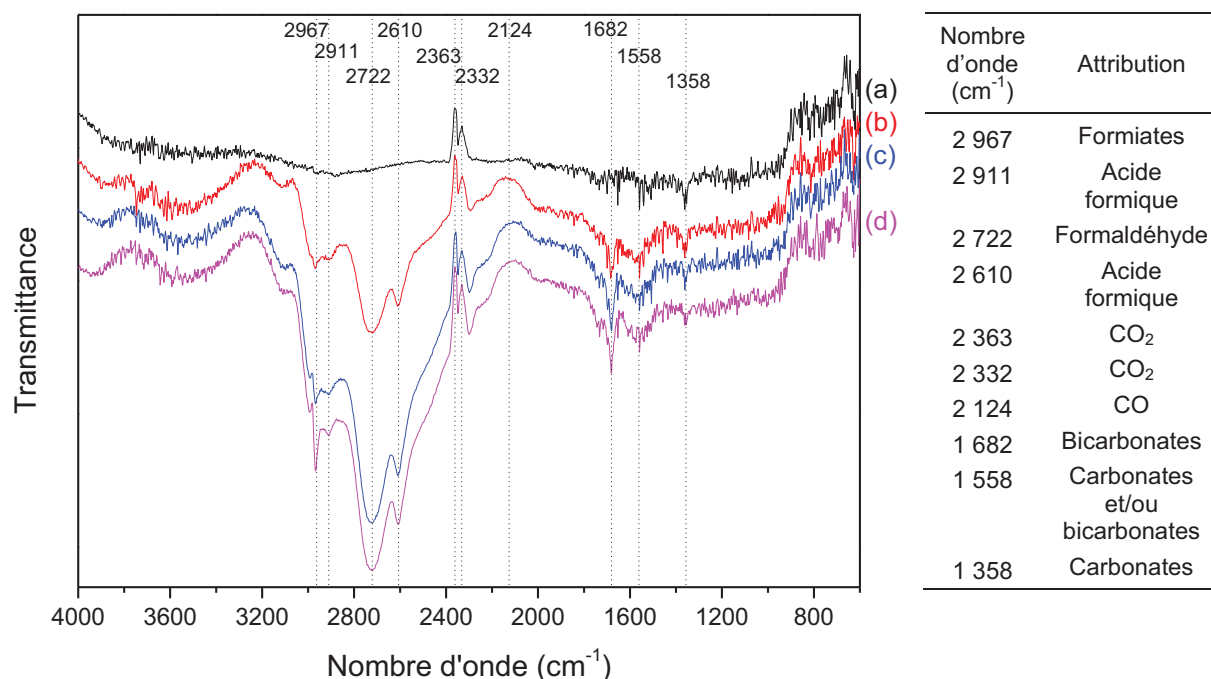


Figure 5-8 : Spectres DRIFTS obtenus durant l’adsorption du binaire CO<sub>2</sub> (250 ppmC) + O<sub>3</sub> (~ 1 500 ppm) dans N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (20 %) pendant 1 minute (a), 20 minutes (b), 1 heures (c) et 3 heures (d) à température ambiante et pression atmosphérique

Cette figure présente les spectres DRIFTS obtenus après 1 minute (spectre a), 20 minutes (spectre b), 1 heure (spectre c) et 3 heures (spectre d) d’adsorption du mélange binaire CO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> dilué dans un flux d’air synthétique sur la surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> à température ambiante et pression atmosphérique entre 4 000 et 600 cm<sup>-1</sup>.



Un certain nombre de bandes d’absorption infrarouge apparaît avec le temps d’adsorption. Il s’agit notamment des bandes caractéristiques des formiates [65], de l’acide formique [66], du formaldéhyde [27, 67] et des espèces carbonates ou bicarbonates adsorbées [68, 75]. En outre, ces bandes sont accompagnées du doublet négatif correspondant au CO<sub>2</sub> physisorbé dès 1 minute d’adsorption, ainsi que d’une large bande négative pouvant correspondre à CO adsorbé de façon linéaire dès 20 minutes d’adsorption.

A notre connaissance, aucune étude concernant l’adsorption d’un mélange binaire CO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> sur un catalyseur métallique supporté n’a été reportée dans la littérature. Néanmoins, d’après les spectres DRIFTS obtenus (Figure 5-8) et les résultats obtenus lors de l’adsorption du binaire CO/O<sub>3</sub> (paragraphe 5.2.1.1), nous proposerons, dans la suite de cette section, un schéma cinétique permettant d’expliquer les phénomènes physico-chimiques pouvant avoir lieu lors de l’adsorption du binaire CO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> sur la surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

La présence du doublet négatif correspondant à CO<sub>2</sub> et de la bande d’absorption caractéristique des carbonates, après 1 minute d’adsorption (Figure 5-8), laisse penser que ces espèces peuvent être formées lors de l’interaction de CO<sub>2</sub> avec un oxygène très réactif issu de la décomposition de l’ozone sur la surface.



En présence d’humidité résiduelle et/ou de groupements hydroxyles (OH) de surface, il est envisageable qu’au moins une partie de ces carbonates soit protonée et forme des espèces de type bicarbonate.

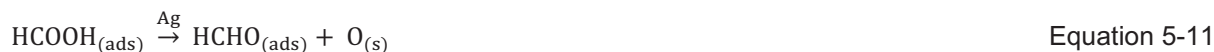


Cette réaction semble cohérente avec la présence de bandes d’absorption attribuables aux bicarbonates adsorbés (1 682 et 1 558 cm<sup>-1</sup>) à partir de 20 minutes d’adsorption du mélange binaire CO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>.

La présence des formiates, de l’acide formique et du formaldéhyde adsorbés pourrait être reliée à la bande négative des groupements CO adsorbés de façon monodentate, observée à partir de 20 minutes d’adsorption. En effet, on peut supposer qu’une partie du CO<sub>2</sub> physisorbé soit décomposée en CO<sub>(ads)</sub> + O<sub>(ads)</sub> au contact de la surface recouverte de O<sub>(ads)</sub> [76]. La présence de CO et d’espèces oxygénées réactives, issues de la décomposition de l’ozone pourrait alors donner lieu à la formation de HCOO<sub>(ads)</sub>, HCOOH<sub>(ads)</sub> et HCHO<sub>(ads)</sub> selon le schéma cinétique proposé dans le cas de l’adsorption du binaire CO/O<sub>3</sub> sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.







### 5.2.1.3 Adsorption de CO/O<sub>3</sub> et CO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> vs. procédé plasma-catalyse

La minéralisation de l’acétaldéhyde par le procédé plasma-catalyse à température ambiante mène principalement à la formation de CO et CO<sub>2</sub>. D’après l’étude menée dans cette section, il est possible qu’une partie du CO<sub>2</sub> formé soit issue de l’oxydation de CO – issu de la décomposition de l’acétaldéhyde et des sous-produits intermédiaires formés au sein du procédé – par l’ozone sur la surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

En outre, au cours de la décomposition de l’acétaldéhyde par le procédé diphasique plasma-catalyse, l’acide formique n’a pas été formellement identifié parmi les sous-produits intermédiaires formés en phase gazeuse. Néanmoins, nous avons pu identifier et quantifier le formiate de méthyle (HCOOCH<sub>3</sub>) comme faisant partie des principaux sous-produits intermédiaires formés. Ce composé pourrait être formé en surface à partir des espèces de type formiate et d’hydrogène généré au sein du procédé plasma-catalyse selon le schéma réactionnel suivant [65] :



Les espèces de type formiate considérées pourraient notamment provenir de l’interaction ayant lieu entre CO et/ou CO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> et la surface d’argent.

**L’étude préliminaire, concernant l’adsorption des binaires CO/O<sub>3</sub> et CO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, menée dans cette section a mis en évidence le fait que la présence d’ozone peut induire une réactivité de CO et CO<sub>2</sub> sur la surface, même à température ambiante et pression atmosphérique. En plus du CO<sub>2</sub> détecté en phase gazeuse dans le cas du binaire CO/O<sub>3</sub>, l’analyse DRIFTS de l’état de surface a permis de mettre en évidence différents intermédiaires réactionnels. Il semble que la majeure partie des espèces formées sur la surface soit identique dans les deux cas. Parmi elles, les formiates, issus de l’interaction CO/CO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>/catalyseur, pourraient potentiellement faire partie des composés à l’origine de la formation de formiate de méthyle (cf. Chapitre 3 Figure 3-8) comme sous-produit dans la décomposition de CH<sub>3</sub>CHO par le procédé plasma-catalyse.**

## 5.2.2 Oxydation de l’acétaldéhyde adsorbé sur une surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanostructurée par ozonation catalytique

Dans cette section, l’ozonation catalytique de l’acétaldéhyde adsorbé sur la surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> a été réalisée à température ambiante et pression atmosphérique.

Afin de se rapprocher au maximum des conditions expérimentales utilisées lors de la minéralisation de CH<sub>3</sub>CHO par le procédé diphasique plasma-catalyse, l’acétaldéhyde a été adsorbé sur la surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> non prétraitée thermiquement pendant 30 minutes, les espèces les plus faiblement adsorbées ont été désorbées sous N<sub>2</sub> pendant 10 minutes puis l’ozone a été mis en contact avec la surface. Ces expériences ont été réalisées dans la cellule DRIFTS.

### 5.2.2.1 Minéralisation partielle de l’acétaldéhyde adsorbé par ozonation catalytique sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanostructuré

Les courbes de perçage obtenues lors de l’oxydation de CH<sub>3</sub>CHO par l’ozone sur la surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> sont présentées dans la Figure 5-9.

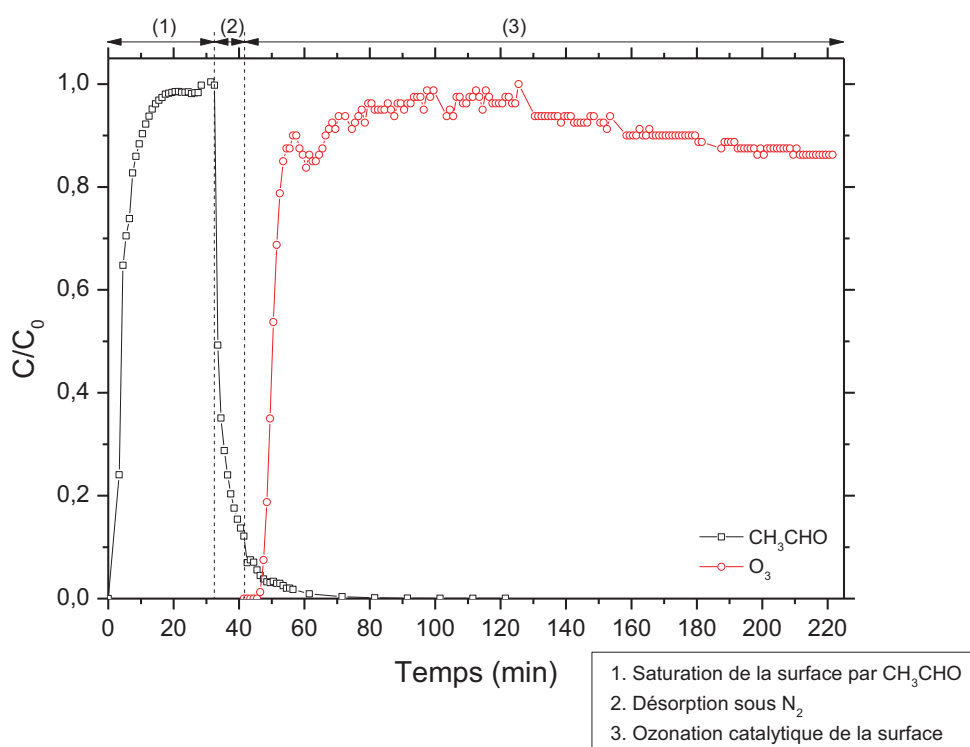


Figure 5-9 : Courbes de perçage de l’acétaldéhyde et de l’ozone obtenues durant l’ozonation catalytique de CH<sub>3</sub>CHO sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> à température ambiante et pression atmosphérique

Cette figure présente les courbes de perçage de l’acétaldéhyde et de l’ozone obtenues après 30 minutes de saturation de la surface par CH<sub>3</sub>CHO (1 000 ppmC dans N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (20 %)), 10 minutes de désorption sous N<sub>2</sub> et 3 heures d’injection de l’ozone (~ 1 500 ppm).

La saturation de la surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> par CH<sub>3</sub>CHO est atteinte rapidement puisque l’on détecte, en phase gazeuse en sortie de cellule DRIFTS, 95 % de la concentration en acétaldéhyde injectée au bout de 13 minutes et 98 % de la concentration injectée au bout de 17 minutes. Le calcul de la quantité d’acétaldéhyde adsorbée durant la phase de saturation et de la quantité d’acétaldéhyde réversiblement adsorbée durant la phase de désorption nous permet d’estimer la quantité irréversiblement adsorbée à  $273 \pm 7 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ , ce qui est tout à fait cohérent avec les mesures d’adsorption précédentes (cf. Chapitre 4 Tableau 4-3).

La courbe de perçage de l’ozone montre, quant à elle, que les premiers ppm d’ozone sont détectés, en sortie de cellule DRIFTS, 5 minutes après le début de l’injection. Suite à cela, la concentration en ozone augmente jusqu’à atteindre 0,95C<sub>0</sub> au bout de 36 minutes d’injection et 0,98C<sub>0</sub> au bout de 52 minutes. La quantité d’ozone adsorbée (physisorbée + chimisorbée) sur la surface est estimée à  $11,8 \pm 0,3 \text{ mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ . Ce composé est donc en large excès par rapport à la quantité d’acétaldéhyde chimisorbée.

Afin d’évaluer la capacité du procédé d’ozonation catalytique à minéraliser l’acétaldéhyde à température ambiante et pression atmosphérique, l’évolution des concentrations en CO et CO<sub>2</sub> en sortie de cellule DRIFTS a été suivie pendant les 3 heures d’ozonation. Ces résultats sont présentés dans la Figure 5-10.

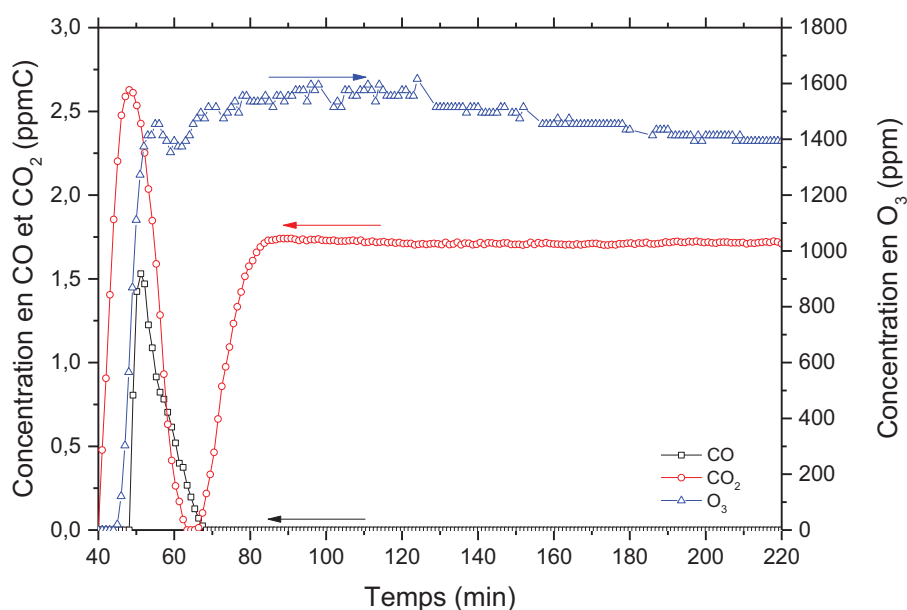


Figure 5-10 : Concentrations en CO, CO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> détectées en sortie de cellule DRIFTS pendant l’ozonation de la surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> préalablement saturée en acétaldéhyde

Cette figure présente les profils de concentrations obtenus pour CO, CO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> lors de l’ozonation de la surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> saturée en acétaldéhyde. Les concentrations en CO et CO<sub>2</sub> détectées dans la phase gaz en sortie de cellule DRIFTS sont très faibles (de l’ordre du ppmC), notamment celles en CO. Une première approximation de la quantité de CO<sub>x</sub> formée lors de l’ozonation a été mesurée à environ 30 % de la quantité d’acétaldéhyde adsorbé en début d’ozonation. Néanmoins, compte tenu de la précision de l’appareil de mesure utilisé, il nous est difficile de considérer les quantités de CO<sub>x</sub> détectées autrement qu’à l’état de traces.

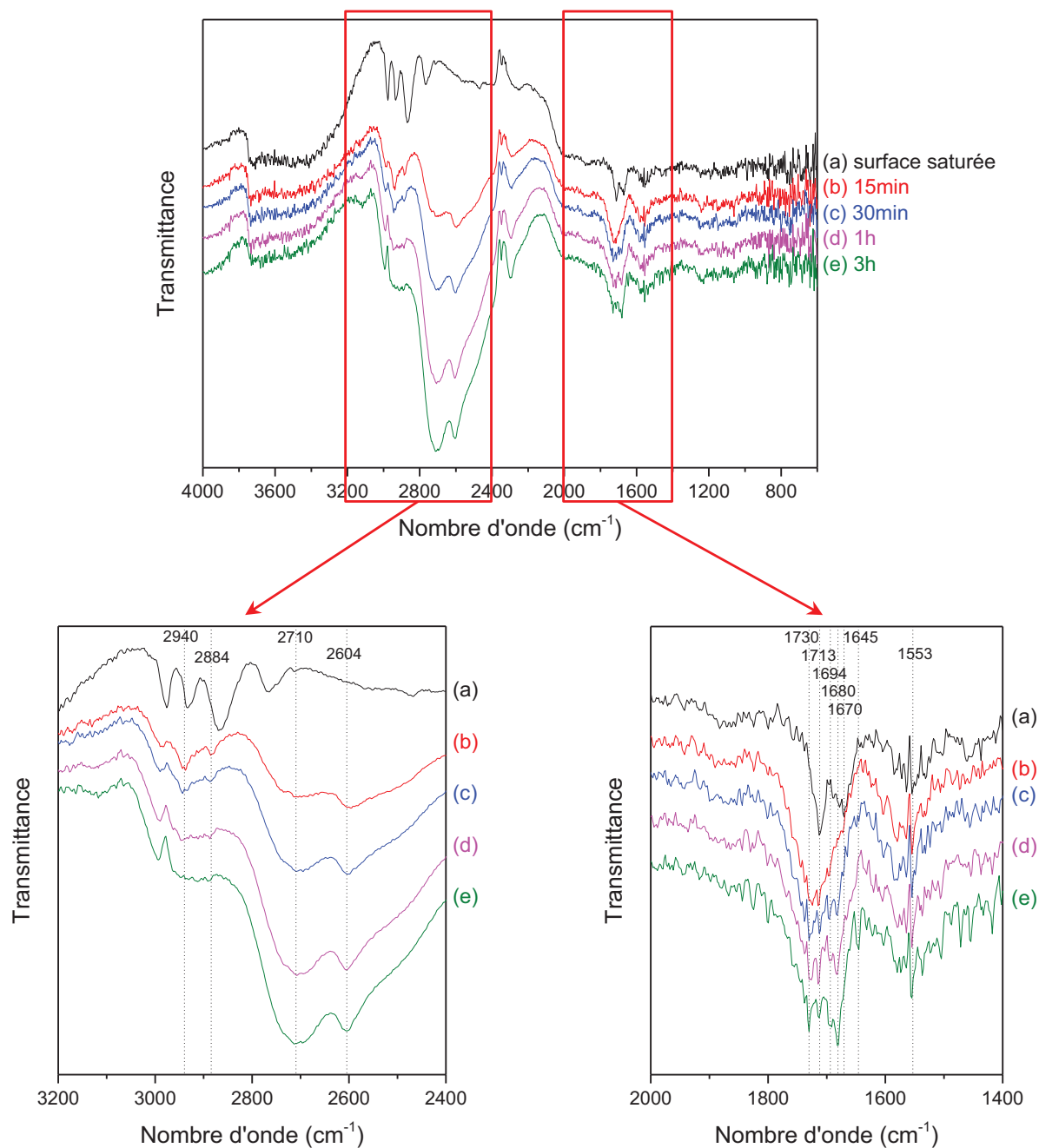
Dans la Figure 5-10, les traces de CO gazeux apparaissent 8 minutes après le début de l’ozonation, soit environ 3 minutes après la détection des premiers ppm d’ozone en phase gaz. Contrairement à CO et O<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> est détecté en sortie de cellule DRIFTS dès que l’ozone y est injecté.

**Ces résultats montrent qu’une minéralisation partielle de l’acétaldéhyde adsorbé sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> par l’ozone est possible dans nos conditions expérimentales**, contrairement à ce qui a été observé lors de l’adsorption de l’acétaldéhyde sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> à température ambiante et pression atmosphérique sous flux d’air (*cf.* Chapitre 4 paragraphes 4.2.1.1.3 et 4.2.2). En outre, la présence de CO<sub>2</sub> en sortie de cellule DRIFTS, dès que l’ozone y est injecté, peut laisser supposer que ce composé est initialement formé lors de l’interaction, en phase hétérogène, de l’ozone et d’une espèce adsorbée déjà présente à la fin de l’adsorption de CH<sub>3</sub>CHO et de la désorption sous N<sub>2</sub>. Dans la même logique, on peut imaginer que les traces de CO détectées seraient dues à un intermédiaire de surface formé durant les premières minutes d’ozonation du catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> saturé.

### 5.2.2.2 Evolution de l’état de surface lors de ozonation de CH<sub>3</sub>CHO sur une surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

Dans le but d’identifier les intermédiaires de surface formés lors de l’oxydation de l’acétaldéhyde par l’ozone sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, une analyse par spectroscopie DRIFT a été réalisée en simultanée avec les analyses de la phase gaz en sortie de cellule. Les résultats correspondants sont présentés dans la Figure 5-11.

Cette figure présente les spectres DRIFTS de la surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, entre 4 000 et 600 cm<sup>-1</sup>, après saturation par l’acétaldéhyde (spectre a), puis après 15 minutes (spectre b), 30 minutes (spectre c), 1 heure (spectre d) et 3 heures (spectre e) d’ozonation de la surface à température ambiante. Un zoom des zones 3 200-2 400 cm<sup>-1</sup> et 2 000-1 400 cm<sup>-1</sup> est également présenté.



**Figure 5-11 : Spectres DRIFTS obtenus après saturation de la surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> en CH<sub>3</sub>CHO (a) puis 15 minutes (b), 30 minutes (c), 1 heure (d) et 3 heures (e) d’ozonation de la surface ([O<sub>3</sub>] ~ 1 500 ppm) à température ambiante et pression atmosphérique**

Afin de faciliter la description de ces résultats, le Tableau 5-3 regroupe l’ensemble des bandes observées durant cette étude ainsi que leur attribution et leur évolution avec la durée d’ozonation.

Dans ce tableau, les bandes numérotées de 1 à 10 sont celles présentes à température ambiante (symbole ✓) une fois que la surface est saturée en acétaldéhyde (Figure 5-11 spectre a). Les bandes numérotées de 11 à 15 sont celles qui apparaissent lors de l’ozonation de la surface (symbole ✕) (Figure 5-11 spectre b à e). Les symboles « + », « - », « = » et « 0 » indiquent, respectivement, une

augmentation, une diminution, une non-évolution et une disparition/absence de la bande d’absorption considérée.

**Tableau 5-3 : Tableau récapitulatif des bandes d’absorption détectées et identifiées au cours de l’ozonation de CH<sub>3</sub>CHO adsorbé sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> et évolution de l’intensité de ces bandes en fonction de la durée d’ozonation**

Bande n°	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Attribution	Evolution de la bande d’absorption avec la durée d’ozonation					Ref.
			t <sub>0</sub>	15 min	30 min	60 min	180 min	
1	2 934	Crotonaldéhyde	✓	–	–	–	0	[2-6]
2	1 680	Crotonaldéhyde	✓	–	+	+	+	[2-6]
3	2 924	Acétaldéhyde	✓	0	0	0	0	[2-7]
4	2 868	Acétaldéhyde	✓	0	0	0	0	[2-7]
5	2 745	Acétaldéhyde	✓	0	0	0	0	[2-7]
6	1 713	Acétaldéhyde	✓	=	–	–	–	[2-7]
7	2 766	Acétone	✓	–	0	0	0	[8-12]
8	1 694	Acétone	✓	+	=	=	–	[8-12]
9	1 670	Carboxylates	✓	–	–	+	+	[13-17]
10	1 553	Carboxylates	✓	+	=	=	–	[13-17]
11	2 884	Formiates	✗	+	–	–	0	[65, 77]
12	2 710	Formaldéhyde	✗	+	+	+	+	[27, 67]
13	2 604	Acide formique	✗	+	+	+	+	[66]
14	1 730	Acétates	✗	+	=	=	=	[78]
15	1 645	Bicarbonates	✗	0	0	0	+	[68]

A la fin de la saturation et après 10 minutes de désorption sous N<sub>2</sub> (spectre a), l’acétaldéhyde, le crotonaldéhyde, l’acétone et les espèces de type carboxylate sont présents en phase adsorbée sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (cf. Chapitre 4 paragraphes 4.2.1.1.3 et 4.2.2.3).

Après 15 minutes d’ozonation de la surface saturée, aux hauts nombres d’ondes, les bandes correspondant à l’acétaldéhyde disparaissent et l’intensité des bandes correspondant au crotonaldéhyde et à l’acétone diminue. En parallèle, de nouvelles espèces sont formées sur la surface. Il s’agit des formiates, du formaldéhyde et de l’acide formique. Aux nombres d’onde plus

faibles, dans la zone 1 800-1 600 cm<sup>-1</sup>, l’intensité des bandes d’absorption du crotonaldéhyde et des espèces carboxylates (bande n° 9) diminue tandis que celle des bandes liées à l’acétone, aux espèces acétates et carboxylates (bande n° 10) augmente. Ceci semble cohérent avec le CO<sub>2</sub> gazeux détecté en sortie de cellule DRIFTS lors des 15 premières minutes d’ozonation (Figure 5-10). Cette diminution de l’intensité des bandes du crotonaldéhyde et des espèces carboxylates est accompagnée de l’augmentation de la bande correspondant à l’acétone et de l’apparition d’acétates sur la surface.

Après 30 minutes, 1 heure et 3 heures d’ozonation, aux hauts nombres d’onde, les bandes attribuées au crotonaldéhyde et aux formiates diminuent jusqu’à disparaître au bout de 3 heures. En parallèle, l’intensité des bandes d’absorption du formaldéhyde et de l’acide formique augmente. Aux plus faibles nombres d’onde, on peut également observer une très légère diminution de la bande correspondant à l’acétone, l’augmentation de l’intensité de la bande du crotonaldéhyde, ainsi que l’apparition, au bout de trois heures, d’une bande caractéristique des espèces bicarbonates.

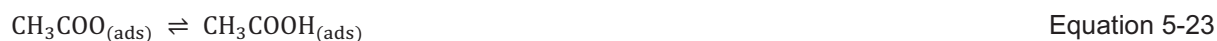
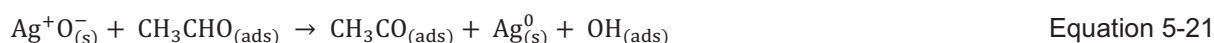
**Ainsi, l’ozonation, à température ambiante, d’une surface préalablement saturée en acétaldéhyde semble permettre de décomposer la majeure partie des espèces issues de l’adsorption de CH<sub>3</sub>CHO (crotonaldéhyde et acétone, notamment) au profit d’autres espèces telles que l’acide formique, le formaldéhyde, les acétates et les espèces de type carbonate.**

Les données de la littérature recensées dans cette étude montrent que peu d’auteurs s’intéressent à l’ozonation catalytique de l’acétaldéhyde sur une surface d’argent et à la cinétique qui en découle. En revanche, un certain nombre a étudié la décomposition de l’acétaldéhyde et de l’éthanol (s’oxydant majoritairement en acétaldéhyde) par photocatalyse à température ambiante [7, 79-84]. Dans tous les cas, l’oxydation de l’acétaldéhyde adsorbé ou formé sur le photocatalyseur donne lieu à la formation d’intermédiaires réactionnels majoritaires : le crotonaldéhyde, l’acide acétique et l’acide formique. L’ensemble de ces données nous a donc permis de proposer les attributions regroupées dans le Tableau 5-3. En outre, l’analyse DRIFTS des modes d’adsorption de chacun des produits purs (crotonaldéhyde, acide formique et acide acétique) sur la surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> a confirmé leur présence en phase adsorbée dans nos conditions expérimentales. Ces résultats sont discutés dans le Chapitre 2 (paragraphe 2.3.2.3).

L’ensemble des résultats obtenus lors de l’oxydation de l’acétaldéhyde adsorbé sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> par l’ozone et les données collectées dans la littérature nous permettent de proposer un schéma cinétique global illustrant la décomposition de l’acétaldéhyde par le procédé d’ozonation catalytique [7, 39, 79, 80, 85-87].

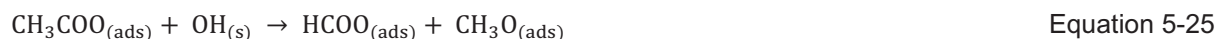
Comme proposé précédemment (paragraphe 5.2.1.1), **l’adsorption de l’ozone sur la surface permettrait de générer des espèces oxydantes très réactives, dont le complexe Ag<sup>+</sup>-O<sup>-</sup>, permettant une décomposition plus poussée de l’acétaldéhyde que celle observée lors de sa simple adsorption.**

Dans leur étude portant sur l’oxydation photocatalytique de l’éthanol à température ambiante, Nimlos *et al.* [80] ont identifié 4 intermédiaires réactionnels importants : l’acétaldéhyde, l’acide acétique, le formaldéhyde et l’acide formique. Selon eux, l’éthanol s’oxyderait majoritairement en acétaldéhyde et cet intermédiaire serait à l’origine de la formation de l’acide acétique, du formaldéhyde et de l’acide formique détectés. Le schéma cinétique de l’oxydation photocatalytique de l’acétaldéhyde en acide acétique, qu’ils ont proposé, fait principalement intervenir des radicaux hydroxyles  $\cdot\text{OH}$  et des atomes d’oxygène O ainsi que des photons. Nous proposons d’étendre ce mécanisme réactionnel à notre propre étude, sachant qu’en règle générale, **le premier intermédiaire réactionnel issue de l’oxydation d’un aldéhyde catalysée par un ion métallique est un acide carboxylique** [86].

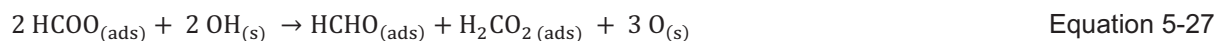


**Ce schéma cinétique de l’ozonation catalytique de CH<sub>3</sub>CHO en CH<sub>3</sub>COOH peut constituer une des voies de formation des espèces acétates (Tableau 5-3 bande n°14) identifiées sur la surface (Equations 5-16 et 5-17).**

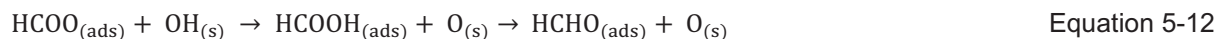
Hauchecorne *et al.* [7] ont eux aussi cherché à élucider le schéma cinétique de l’oxydation photocatalytique de l’acétaldéhyde à température ambiante et pression atmosphérique. L’analyse de la surface par FTIR *in-situ* leur a permis d’aller plus loin et de proposer plusieurs voies réactionnelles pouvant expliquer la formation d’acide formique, formiates et formaldéhyde sur la surface à partir de l’acétaldéhyde. En effet, une fois l’acétaldéhyde oxydé en acide acétique et sa base conjuguée (Equations 5-16 à 5-18), ces deux espèces peuvent à leur tour être décomposées pour former l’acide formique (Tableau 5-3 bande n° 13) et sa base conjuguée HCOO<sup>-</sup> (Tableau 5-3 bande n° 11) :



Finalement, **les formiates présents sur la surface peuvent être convertis en formaldéhyde adsorbé (Tableau 5-3 bande n° 12) [7, 27] :**







Ou bien minéralisés en CO<sub>2</sub> [7, 38] :



Dans le cas de notre étude, le dioxyméthylène H<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> n’a pas été identifié en phase adsorbée. Il est possible qu’il soit présent en très faibles quantités, ou décomposé par l’argent en CO ou CO<sub>2</sub>. Néanmoins, les résultats obtenus ne nous permettent pas de le confirmer.

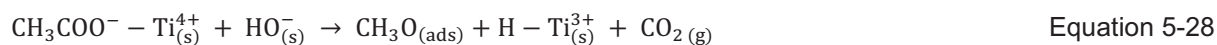
Bien que l’intensité de la bande d’absorption correspondant au formaldéhyde augmente tout au long de l’ozonation (Figure 5-11, Tableau 5-3 bande n° 12), sa décomposition sur la surface pourrait potentiellement former CO<sub>2</sub> en phase gaz [77, 88, 89].

D’autre part, le **crotonaldéhyde** (Tableau 5-3 bandes n°1 et 2) issu de la réaction de β-aldolisation de l’acétaldéhyde sur la surface peut également être décomposé en acétates (Tableau 5-3 bande n°14) et formiates (Tableau 5-3 bande n° 11) adsorbés de façon monodentate et bidentate sur la surface, pouvant à leur tour être convertis en HCOOH (Tableau 5-3 bande n°13) et CO<sub>2</sub> [7]. Cette consommation du crotonaldéhyde est cohérente avec la présence de CO<sub>2</sub> en phase gazeuse en sortie de cellule ainsi qu’avec le spectre DRIFTS observé après 15 minutes d’ozonation (Figure 5-11 spectre b) et la diminution de l’intensité de la bande d’absorption présente à 1 680 cm<sup>-1</sup>. Néanmoins, l’augmentation de cette même bande d’adsorption entre 30 minutes et 3 heures d’ozonation laisse penser que la condensation de deux molécules d’acétaldéhyde en crotonaldéhyde continue d’avoir lieu sur la surface.

L’**acétone** (Tableau 5-3 bandes n° 7 et 8), détecté à la fin de la saturation de la surface par l’acétaldéhyde, pourrait aussi être décomposé durant l’ozonation catalytique. En effet, El Maazawi *et al.* [8] ont montré qu’à faible taux de recouvrement, l’acétone est principalement oxydé en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. De plus, Barakat *et al.* [11], ont mis en évidence la formation de CO et CO<sub>2</sub> en phase gazeuse lors de l’ozonation de CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> sur TiO<sub>2</sub>. Néanmoins, la bande d’absorption correspondant à cette espèce (1 694 cm<sup>-1</sup>) semble augmenter avec la durée d’ozonation (Figure 5-11 spectre b). Cela peut vouloir dire que l’un des intermédiaires de surface peut être converti en acétone dans nos conditions expérimentales, en plus de l’acétaldéhyde. En outre, l’acétone pourrait également se décomposer pour former à nouveau de l’acétaldéhyde en présence d’argent [90]. Ceci pourrait expliquer qu’une des bandes de l’acétaldéhyde n’ait pas disparu après 3 heures d’ozonation (Tableau 5-3 bande n° 6).

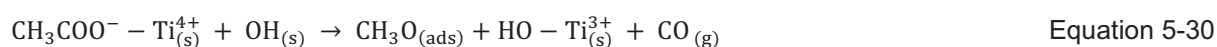
Dans leur étude concernant la conversion de l’acide acétique sur des surfaces de TiO<sub>2</sub> et CeO<sub>2</sub>, Hasan *et al.* [39] ont tout d’abord montré que l’acide acétique, à température ambiante, pouvait s’adsorber sur la surface de TiO<sub>2</sub> de façon moléculaire ou dissociative, entraînant la formation d’espèces acétates, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>. Des mesures de TPD leur ont ensuite permis de mettre en évidence la formation d’acétone en phase gaz comme sous-produit majoritaire, ainsi que la formation d’isobutène,

CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> comme sous-produits minoritaires. A partir de ces observations et des données de la littérature, ils ont proposé une voie de **formation de l’acétone à partir des acétates sur TiO<sub>2</sub>** :



Du fait de la présence d’espèces O<sub>(ads)</sub> réactives sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, ces deux équations peuvent être considérées dans le cas de notre propre étude.

**Les espèces acétates adsorbées** sur un catalyseur supporté sur TiO<sub>2</sub> peuvent également être décomposées selon la réaction suivante [40] :



Cette réaction pourrait expliquer la provenance des traces de CO détectées en sortie de cellule DRIFTS en début d’ozonation catalytique. Néanmoins, au vu des résultats obtenus, cette voie de décomposition des acétates n’est certainement pas majoritaire.

L’absence de CO en phase gazeuse après 20 minutes d’ozonation et la présence d’une large bande négative centrée à 2 131 cm<sup>-1</sup> sur les spectres DRIFTS obtenus (Figure 5-11) pourraient être corrélées à la bande située à 1 645 cm<sup>-1</sup> détectée après 3 heures d’ozonation de la surface et assignée aux bicarbonates HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Tableau 5-3 bande n° 15). En effet, nous avons vu précédemment que les formiates pouvaient être formés sur la surface en présence de CO et d’ozone. L’oxydation partielle de ces formiates pourrait mener à la formation de bicarbonates et/ou carbonates sur la surface [77] pouvant ensuite se décomposer et désorber sous forme de CO<sub>2</sub> gazeux [71] ou sous forme de CO + CO<sub>2</sub> gazeux [91].

Dans cette partie, l’ozonation catalytique d’une surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> saturée en acétaldéhyde a été réalisée à température ambiante et pression atmosphérique. Ce procédé mène à une minéralisation partielle de l’acétaldéhyde en CO<sub>2</sub>, essentiellement. **L’analyse de la surface a permis de mettre en évidence 5 intermédiaires réactionnels principaux mis en jeu lors de l’oxydation de l’acétaldéhyde : le crotonaldéhyde et l’acétone, déjà présents lors de l’adsorption de CH<sub>3</sub>CHO sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, ainsi que le formaldéhyde, l’acide formique et l’acide acétique et leurs bases conjuguées.** Les quantités de CO<sub>2</sub> détectées en phase gaz semblent provenir principalement de la décomposition des formiates (Equation 5-11) et des acétates (Equation 5-23), bien que, d’après les données de la littérature, chacun des autres intermédiaires identifiés puisse donner lieu à la formation de dioxyde de carbone.

### 5.2.2.3 Contributions des différents matériaux constituant la surface lors de l’ozonation catalytique de CH<sub>3</sub>CHO

Dans cette section, l’adsorption de l’acétaldéhyde et son oxydation par l’ozone a été réalisée sur les différents constituants de la surface (SiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>) et suivie par spectroscopie DRIFT. Ces expériences ont été réalisées sur des surfaces non prétraitées thermiquement et, dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées lors de l’ozonation catalytique de CH<sub>3</sub>CHO adsorbé sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, *i. e.* 30 minutes d’adsorption de CH<sub>3</sub>CHO sur la surface, 10 minutes de désorption sous N<sub>2</sub> puis 3 heures d’ozonation de la surface. L’objectif de ce paragraphe est de mettre en évidence un effet de l’argent sur le procédé d’ozonation catalytique.

#### 5.2.2.3.1 Etude de l’état de surface au cours de l’ozonation de CH<sub>3</sub>CHO

Les résultats obtenus après 3 heures d’ozonation des surfaces SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> et Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> préalablement saturées en acétaldéhyde pendant 30 minutes sont présentés dans la Figure 5-12.

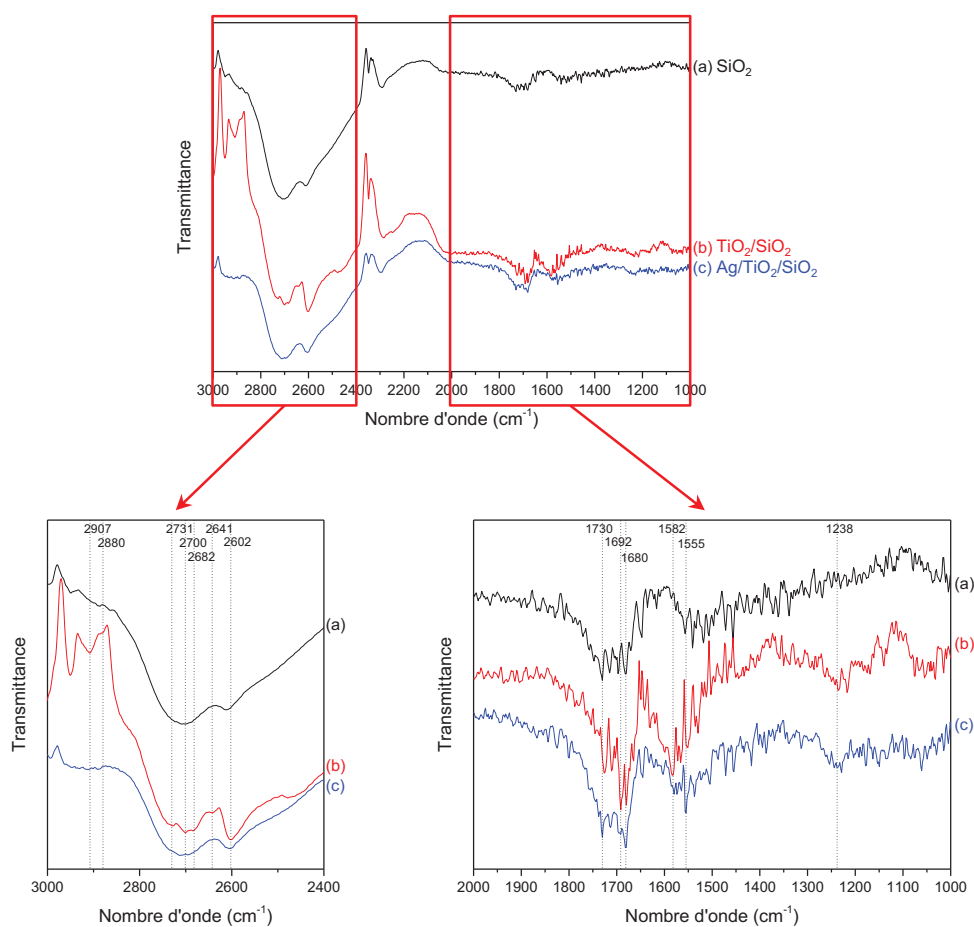


Figure 5-12 : Spectres DRIFTS obtenus après 3 heures d’ozonation ([O<sub>3</sub>] ~ 1 500 ppm) de la surface SiO<sub>2</sub> (a), TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (b) et Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (c) saturée en CH<sub>3</sub>CHO à température ambiante et pression atmosphérique

Cette figure présente les spectres DRIFTS obtenus entre 3 000 et 1 000 cm<sup>-1</sup> après 3 heures d’ozonation, à température ambiante et pression atmosphérique, des surfaces SiO<sub>2</sub> (spectre a), TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (spectre b) et Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (spectre c) préalablement saturées en acétaldéhyde. Un zoom des zones 3 000-2 400 cm<sup>-1</sup> et 2 000-1 000 cm<sup>-1</sup> est également présenté.

Les bandes d’absorption observées après 3 heures d’ozonation de CH<sub>3</sub>CHO sur ces trois surfaces ainsi que leurs attributions sont présentées dans le Tableau 5-4.

**Tableau 5-4 : Récapitulatif et comparaison des bandes d’absorption observées après 3 heures d’ozonation des surfaces SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> et Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> préalablement saturées en acétaldéhyde**

Bande n°	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Attribution	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	Ref.
1	2 602	Acide formique	✓	✓	✓	[66]
2	1 730	Acétates	✓	✓	✓	[78]
3	1 692	Acétone	✓	✓	✓	[8-12]
4	1 680	Crotonaldéhyde	✓	✓	✓	[2-6]
5	2 907	Ethoxydes		✓		[26, 92, 93]
6	2 880	Formiates et/ou éthoxydes		✓		[26, 65, 77, 92, 93]
7	2 731	Formaldéhyde		✓		[27, 67]
8	2 710	Formaldéhyde	✓		✓	[27, 67]
9	2 700	(?)		✓		
10	2 682	(?)		✓		
11	2 641	(?)		✓		
12	1 238	Acide formique		✓	✓	[27]

Les spectres d’ozonation de CH<sub>3</sub>CHO présentent un certain nombre de bandes d’absorption communes aux trois surfaces étudiées (Tableau 5-4 bandes n° 1 à 4). Cela signifie qu’une partie des intermédiaires réactionnels formés en surface est identique quelle que soit la surface considérée. Il s’agit de l’acide formique, de l’acétone, du crotonaldéhyde et des acétates.

La formation de crotonaldéhyde sur SiO<sub>2</sub> en présence d’ozone est remarquable car ce composé n’est pas formé en surface lors de l’adsorption de l’acétaldéhyde sur le support à température ambiante et pression atmosphérique (*cf.* Chapitre 4 paragraphe 4.1.2). Il semble donc que la présence d’espèces actives issues de la décomposition de l’ozone sur SiO<sub>2</sub> favorise la réaction de condensation de l’acétaldéhyde sur cette surface.

Aux hauts nombres d’onde, l’allure des spectres obtenus dans le cas de la silice et du catalyseur d’argent est similaire, avec notamment la présence des bandes caractéristiques de l’acide formique et du formaldéhyde (Tableau 5-4 bandes n° 1 et 8).

Aux faibles nombres d’onde, les bandes d’absorption observées sont sensiblement les mêmes pour les trois surfaces et il semble que seule l’intensité relative de ces bandes évolue lorsque l’on passe de SiO<sub>2</sub> à TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> puis à Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Dans le cas de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> et Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, une bande supplémentaire est observée et centrée à 1 238 cm<sup>-1</sup>. Cette bande peut correspondre aux modes de déformation du groupement OH de l’acide formique présent en surface et être reliée à la bande observée à 2 602 cm<sup>-1</sup> [27].

Les différences majeures observées entre ces trois spectres sont situées aux hauts nombres d’onde sur le spectre de la surface TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. En effet, après 3 heures d’oxydation de l’acétaldéhyde adsorbé par l’ozone, on peut observer la présence de bandes d’absorption que l’on ne détecte pas sur SiO<sub>2</sub> et Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (Tableau 5-4 bandes n° 5 à 7 et 9 à 11). Parmi elles, certaines ont déjà été attribuées (paragraphe 5.2.2.2) et peuvent correspondre aux bandes caractéristiques des formiates ( $\nu = 2\ 880\text{ cm}^{-1}$ ) et du formaldéhyde ( $\nu = 2\ 731\text{ cm}^{-1}$ ).

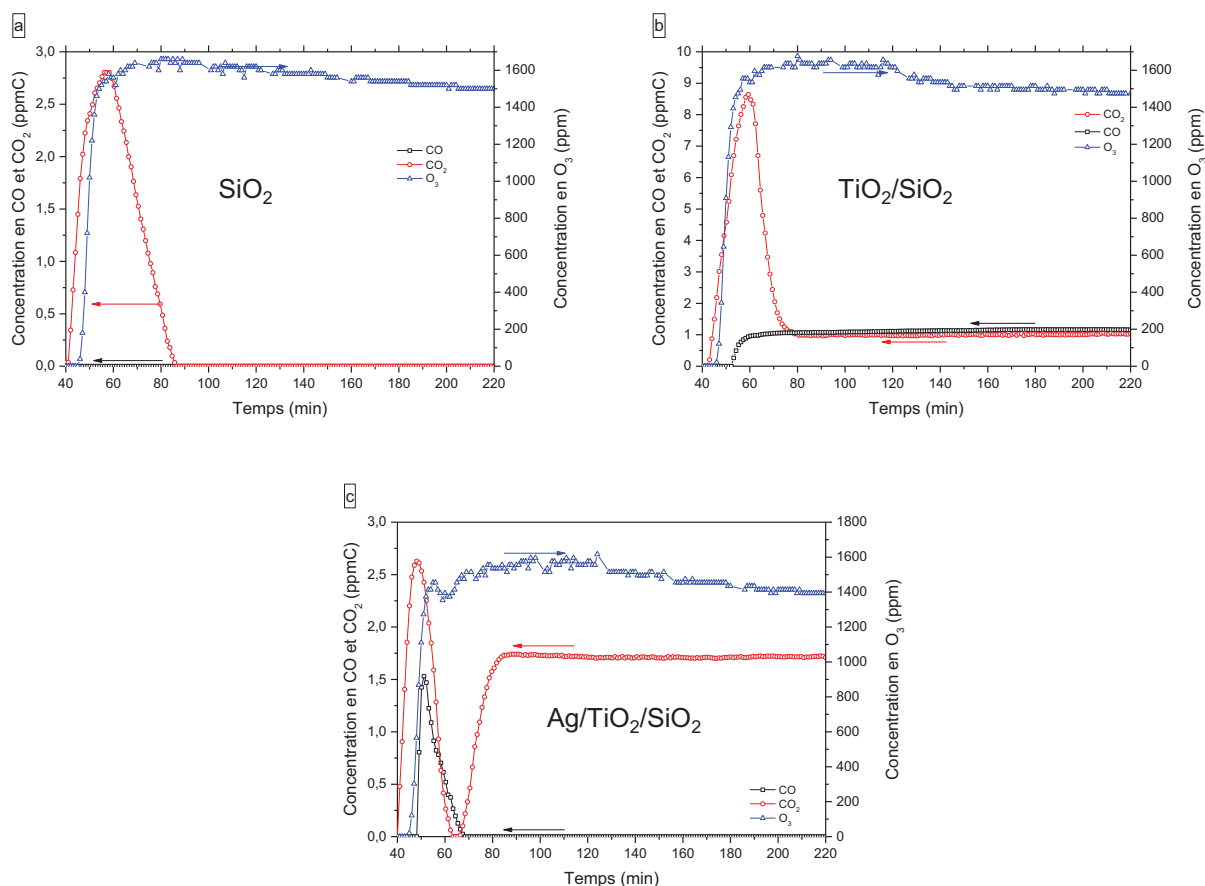
La bande située à 2 907 cm<sup>-1</sup>, quant à elle, peut correspondre aux modes de vibration des groupements CH<sub>3</sub> présents dans les espèces éthoxydes [26, 92, 93]. En l’occurrence, cette bande pourrait être associée à la bande observée à 2 880 cm<sup>-1</sup>. Cette dernière, déjà attribuée, pourrait donc être, à la fois, caractéristique des éthoxydes et des formiates adsorbés en surface. Ces deux propositions sont cohérentes avec les données de la littérature puisque l’adsorption et la décomposition de l’acétaldéhyde sur une surface de TiO<sub>2</sub> peut donner lieu à la formation de ces espèces en phase adsorbée [2, 4, 5, 7].

**Considérant ces résultats, on peut supposer que l’argent permet soit de décomposer les espèces formées sur TiO<sub>2</sub> (notamment les éthoxydes), soit de favoriser d’autres voies de décomposition de l’acétaldéhyde, empêchant ainsi leur formation.**

#### 5.2.2.3.2 Sous-produits formés durant l’ozonation catalytique de CH<sub>3</sub>CHO

L’analyse de la phase gazeuse en sortie de cellule DRIFTS a été réalisée lors de l’ozonation catalytique de l’acétaldéhyde sur chacune des trois surfaces SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> et Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

Les résultats obtenus en matière de concentrations en CO, CO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> détectées en phase gaz pendant toute la durée de l’ozonation sont présentés dans la Figure 5-13.



**Figure 5-13 : Concentrations en CO, CO<sub>2</sub> (en ppmC) et O<sub>3</sub> (en ppm) obtenues en sortie de cellule DRIFTS lors de l’ozonation catalytique de CH<sub>3</sub>CHO sur SiO<sub>2</sub> (a), TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (b) et Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (c) à température ambiante et pression atmosphérique**

Cette figure présente les profils de concentration obtenus pour CO, CO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> lors de l’ozonation catalytique de l’acétaldéhyde sur SiO<sub>2</sub> (Figure 5-13 (a)), TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (Figure 5-13 (b)) et Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (Figure 5-13 (c)).

Les quantités d’acétaldéhyde préalablement adsorbées sur chacune des trois surfaces ont été mesurées à  $189 \pm 6$ ,  $246 \pm 7$  et  $273 \pm 7 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$  pour SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> et Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, respectivement, elles sont donc du même ordre de grandeur.

Quelle que soit la surface utilisée dans ce procédé, on peut remarquer que les premiers ppm d’ozone sont détectés entre 5 et 6 minutes après le début de l’ozonation. En outre, les quantités d’O<sub>3</sub> adsorbées ont été estimées à  $5,5 \pm 0,1$  ;  $14,5 \pm 0,4$  et  $11,8 \pm 0,3 \text{ mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}$  sur SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> et Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, respectivement. Ainsi, les quantités d’ozone adsorbées sur TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> et Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> sont du même ordre de grandeur, tandis qu’une quantité 2 fois moins importante est adsorbée sur le support SiO<sub>2</sub>.

En outre, l’utilisation du support SiO<sub>2</sub> n’entraîne pas la formation, en phase gazeuse, de CO. Des traces de CO<sub>2</sub> sont uniquement détectées durant les 45 premières minutes d’ozonation. Dans le cas où la vitesse de la réaction d’oxydation de CH<sub>3</sub>CHO aux temps longs n’est pas modifiée par rapport

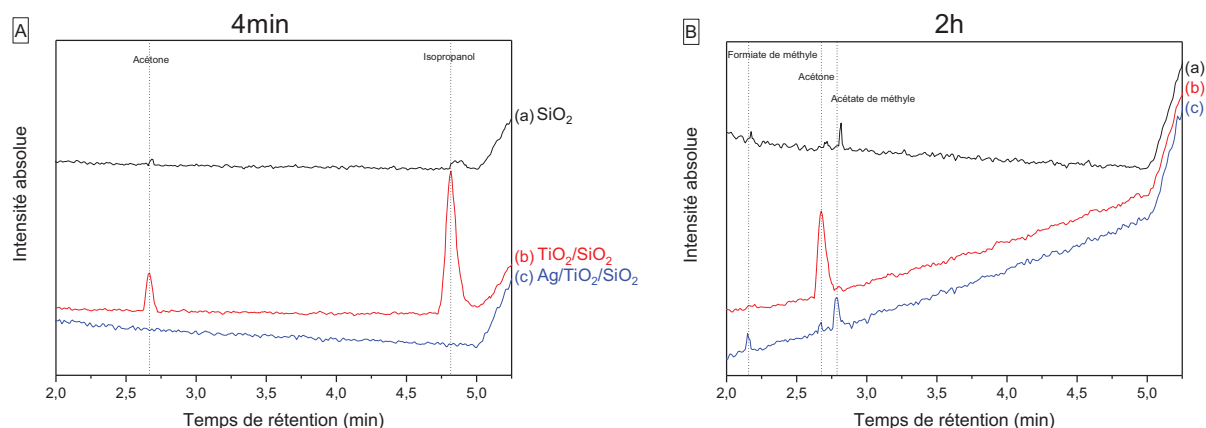
aux temps courts, ceci peut vouloir dire que le CO et CO<sub>2</sub> issus de l’oxydation de l’acétaldéhyde sont simplement accumulés sur le support. Une seconde interprétation de ce phénomène serait, qu’au bout de 45 minutes, un état stationnaire est atteint et les espèces présentes en phase adsorbée ne sont plus décomposées en CO<sub>x</sub>.

Dans le cas de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, la concentration en CO<sub>2</sub> en sortie de cellule DRIFTS augmente à partir de 3 minutes d’ozonation jusqu’à atteindre un maximum d’environ 9 ppmC après 19 minutes d’ozonation puis diminue jusqu’à atteindre un plateau (environ 1 ppmC) à partir de 35 minutes d’ozonation. De plus des traces de CO sont observées entre 15 minutes et 3 heures d’ozonation.

Le profil de concentration de CO<sub>2</sub> dans le cas d’Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> est différent de celui observé pour TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub> puisque deux maxima sont observés : un premier est tout d’abord atteint après 8 minutes d’ozonation puis la concentration en CO<sub>2</sub> diminue jusqu’à zéro avant d’atteindre un second maximum et de se stabiliser à partir de 45 minutes jusqu’à 3 heures d’ozonation. En outre, les traces de CO observées dans le cas de l’argent n’apparaissent qu’au cours des 30 premières minutes d’ozonation.

**Ainsi, d’après ces résultats, le support SiO<sub>2</sub> ne semble pas contribuer à la minéralisation de CH<sub>3</sub>CHO sous forme de CO gazeux lors de son oxydation par l’ozone.**

L’analyse de la phase gaz en sortie de cellule DRIFTS a également été réalisée par GCMS. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 5-14.



**Figure 5-14 : Sous-produits détectés en phase gazeuse par GCMS après 4 minutes (A) et 2 heures (B) d’ozonation des espèces adsorbées sur SiO<sub>2</sub> (a), TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (b) et Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (c) à température ambiante et pression atmosphérique**

Cette figure présente les spectres GCMS de la phase gazeuse en sortie de cellule DRIFTS obtenus après 4 minutes (Figure 5-14 (A)) et 2 heures (Figure 5-14 (B)) d’ozonation catalytique de l’acétaldéhyde sur SiO<sub>2</sub> (spectre a), TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (spectre b) et Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (spectre c).

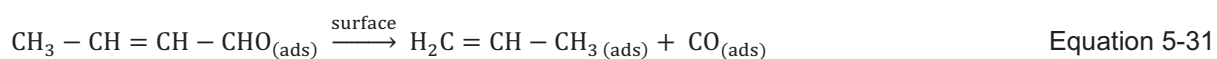


Après 4 minutes d’ozonation, l’acétone et l’isopropanol (*i*-PrOH) sont détectés dans la phase gaz dans le cas de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Des traces de ces sous-produits sont également détectées dans le cas de SiO<sub>2</sub> alors qu’ils ne sont pas du tout détectés dans le cas d’Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

Après 2 heures d’ozonation, quelle que soit la surface, l’isopropanol n’est plus détecté. En revanche, l’acétone est toujours détecté dans le cas de SiO<sub>2</sub> (traces) et TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> et quelques traces sont également présentes dans le cas de l’argent. En outre, certains sous-produits détectés en sortie de réacteur DBD lors de la minéralisation de CH<sub>3</sub>CHO par plasma-catalyse sont observés lors de l’ozonation catalytique de CH<sub>3</sub>CHO sur SiO<sub>2</sub> (à l’état de traces) et Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Il s’agit du formiate de méthyle (HCOOCH<sub>3</sub>) et de l’acétate de méthyle (CH<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub>).

La présence d’isopropanol en phase gaz en sortie de cellule DRIFTS lors de l’ozonation catalytique de CH<sub>3</sub>CHO sur TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> n’a, a priori, pas été observée dans les différentes études portant sur la dégradation photocatalytique de l’acétaldéhyde à température ambiante et pression atmosphérique. Néanmoins, dans le but d’expliquer sa formation et basé sur les études recensées dans la littérature, nous pouvons proposer un chemin réactionnel global.

Comme proposé précédemment dans le paragraphe 5.2.2.2, le crotonaldéhyde, produit de condensation de deux molécules d’acétaldéhyde adsorbées, peut être converti en acétates et formiates adsorbés sur une surface de TiO<sub>2</sub>. Ces deux composés peuvent ensuite être consommés et former de l’acide formique et du dioxyde de carbone. Une seconde voie de consommation du crotonaldéhyde serait sa décarbonylation, à température ambiante, en propène et en monoxyde de carbone comme observé par Lee *et al.* [94] au cours de leur étude portant sur l’oxydation sélective de l’alcool crotylique (CH<sub>3</sub>(CH)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) sur Pd(111).



En outre, ces auteurs ont également observé que la majeure partie du propène formée reste adsorbée à température ambiante, ce qui implique qu’il peut continuer à interagir avec la surface et les molécules qui y sont adsorbées.

La formation d’isopropanol à partir du propène sur une surface acide contenant du TiO<sub>2</sub> a déjà été observée à plusieurs reprises [95, 96]. Marci *et al.* [96] ont étudié la réaction d’hydratation du propène assistée par catalyse et par photocatalyse sur des catalyseurs métalliques de type polyoxométalates (POM) supportés sur SiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>. L’utilisation de ces catalyseurs supportés sur SiO<sub>2</sub> et sur TiO<sub>2</sub> permet l’hydratation du propène en isopropanol à pression atmosphérique et à des températures comprises entre 50 et 85 °C. Yuzawa *et al.* [95] ont également étudié la réaction d’hydratation de différents alcènes (de C<sub>4</sub> à C<sub>7</sub>) sur un catalyseur 0,1 %-Pt/TiO<sub>2</sub> synthétisé par photodéposition. Selon eux, les radicaux oxygènes de surface, présents suite à l’illumination du TiO<sub>2</sub> par un rayonnement UV, peuvent attaquer la double liaison C=C de l’alcène considéré. La réaction de l’intermédiaire réactionnel formé avec un radical de type H<sup>•</sup> mènerait ensuite à la formation d’un alcool adsorbé sur TiO<sub>2</sub>.



Le cycle catalytique proposé par Yuzawa *et al.* [95] pour illustrer le mécanisme réactionnel de formation d’un alcool à partir d’un alcène par photocatalyse est présenté dans la Figure 5-15.

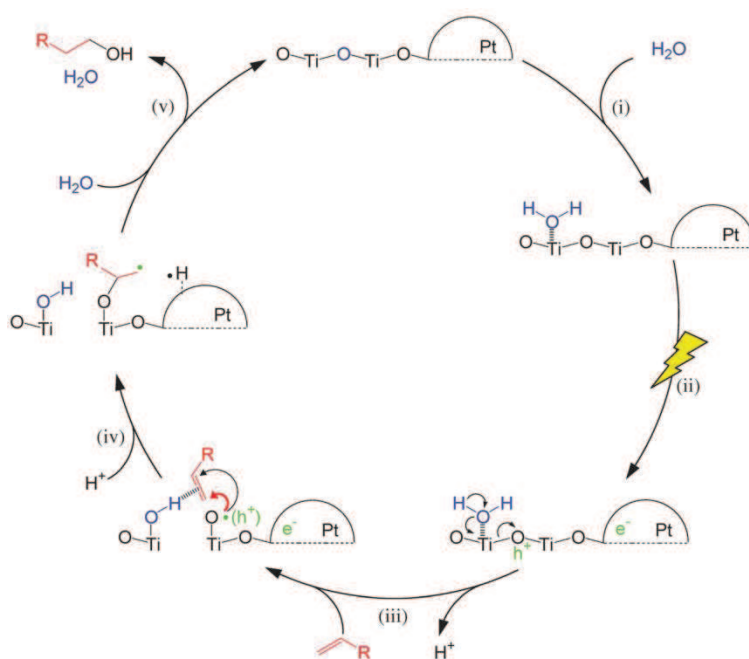
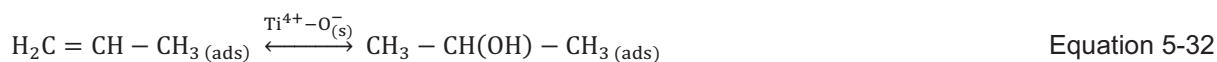


Figure 5-15 : Mécanisme réactionnel proposé par Yuzawa *et al.* [95] pour l’hydratation photocatalytique des alcènes en alcools

Dans le cas de l’ozonation catalytique, l’adsorption et la décomposition de l’ozone sur la surface TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> entraîne la formation d’espèces oxygène très actives sur Ti, pouvant probablement jouer le même rôle que les radicaux O<sup>•</sup> générés sur la surface du photocatalyseur (Figure 5-15). Dans notre cas, la réaction d’hydratation du propène, issu de la décomposition du crotonaldéhyde sur la surface, en isopropanol pourrait donc s’écrire :



L’oxydation plus poussée de l’isopropanol sur une surface de TiO<sub>2</sub> entraîne la formation d’acétone, par déshydrogénation oxydante, qui est ensuite décomposé en CO et CO<sub>2</sub> [11, 97, 98]. Ceci est cohérent avec les sous-produits détectés en phase gaz lors de l’ozonation catalytique de CH<sub>3</sub>CHO sur TiO<sub>2</sub> (Figure 5-13 et Figure 5-14).

L’absence d’isopropanol et d’acétone, en quantités non négligeables, en phase gaz dans le cas de l’ozonation catalytique de CH<sub>3</sub>CHO sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> peut signifier soit qu’*i*-PrOH n’est pas formé en présence d’argent, soit qu’il est consommé par des voies réactionnelles différentes de celle suggérée dans le cas de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

Le fait que la quantité d’argent déposée sur la surface TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> soit faible (0,97 mg.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> soit 8,9 mmol.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>) semble jouer en faveur de la seconde hypothèse. Il est donc fort probable que la

présence d’argent supporté sur TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> favorise des voies de décomposition supplémentaires de l’acétaldéhyde et ses intermédiaires de surface, par rapport au support seul et au dioxyde de titane supporté sur silice.

### 5.2.3 Part de l’ozonation catalytique lors de la dégradation de CH<sub>3</sub>CHO par le procédé diphasique plasma-catalyse

Afin de pouvoir estimer la part de l’ozonation catalytique dans le procédé plasma-catalyse, CH<sub>3</sub>CHO a été oxydé par O<sub>3</sub> dans le réacteur plasma-catalyse en absence de décharge à l’aide du catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub> supporté sur des billes de SiO<sub>2</sub> de 1 mm de diamètre.

La procédure expérimentale utilisée pour l’ozonation de CH<sub>3</sub>CHO sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> dans le réacteur plasma-catalyse en absence de plasma est réalisée en deux étapes : la surface, non activée et non prétraitée thermiquement, est tout d’abord saturée en acétaldéhyde et balayée sous N<sub>2</sub> pour ne conserver que la part de CH<sub>3</sub>CHO chimisorbée ; puis, l’ozone dilué dans un flux d’air synthétique est injecté dans le réacteur DBD.

A la fin de l’adsorption et de la désorption de l’acétaldéhyde, la quantité irréversiblement adsorbée a été mesurée à  $4,04 \pm 0,02 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ . L’injection de l’ozone dans le réacteur entraîne la désorption de  $0,0463 \pm 0,0002 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}^{-1}$  d’acétaldéhyde, soit environ 1 % de la quantité présente en début d’ozonation. Des traces de CO et CO<sub>2</sub> ont été observées dans la phase gazeuse en sortie de réacteur plasma-catalyse et ont été mesurées à  $0,37 \pm 0,01$  et  $0,35 \pm 0,01 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ , respectivement. Une partie de l’acétaldéhyde chimisorbé est donc décomposée à 5 % en CO et 4 % en CO<sub>2</sub>.

Les sous-produits intermédiaires formés en phase gaz durant l’ozonation catalytique de l’acétaldéhyde et sa minéralisation par le procédé diphasique ont été suivis par GCMS. Les résultats correspondant sont présentés dans la Figure 5-16.

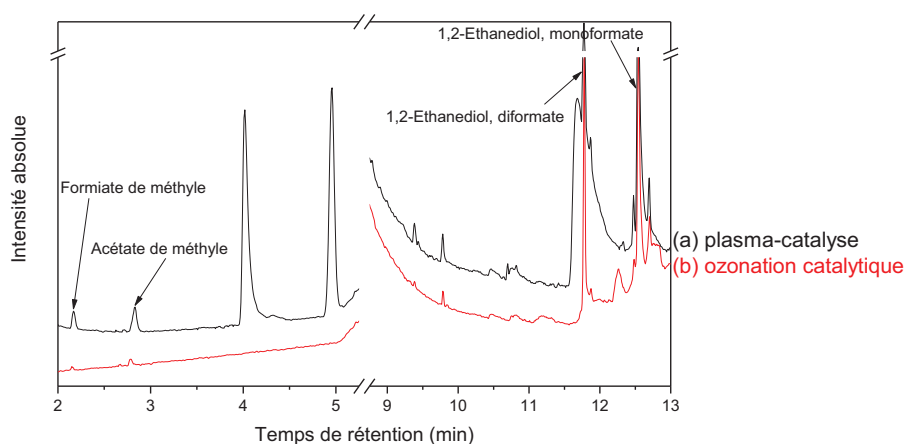


Figure 5-16 : Sous-produits détectés en phase gazeuse par GCMS durant la dégradation de l’acétaldéhyde par plasma-catalyse à 80 J.L<sup>-1</sup> (a) et par ozonation catalytique (b) à température ambiante

Cette figure présente les spectres GCMS de la phase gazeuse en sortie de réacteur plasma-catalyse lors de la décomposition de CH<sub>3</sub>CHO par le procédé diphasique en configuration électro-fluidisée (spectre a) et par ozonation catalytique en lit fixe (spectre b).

Sur ces deux spectres, on peut observer la présence de sous-produits intermédiaires communs aux deux procédés. Il s’agit du formiate de méthyle (HCOOCH<sub>3</sub>), de l’acétate de méthyle (H<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub>), du 1,2-éthanediol, diformiate (CHOO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCHO) et du 1,2-éthanediol, monoformiate (CHOO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH).

Excepté le méthanol, qui est très certainement formé en phase gazeuse au sein du procédé plasma-catalyse, et les sous-produits nitrés dus à l’interaction entre l’acétaldéhyde, la décharge et le flux d’air synthétique, on remarque que **les mêmes sous-produits oxygénés sont formés, que l’on dégrade l’acétaldéhyde par plasma-catalyse ou par ozonation catalytique. Cette observation, purement qualitative, supporte le fait que l’ozone semble avoir un rôle important dans le procédé diphasique.**

La comparaison directe de l’efficacité de décomposition de CH<sub>3</sub>CHO par ozonation catalytique en lit fixe et par plasma-catalyse en lit électro-fluidisé implique plusieurs hypothèses importantes puisque l’on compare un procédé semi-continu en lit fixe avec un procédé continu en lit fluidisé.

L’utilisation d’un lit électro-fluidisé permet à la fois une homogénéisation du flux circulant dans le réacteur et un meilleur contact entre les billes de catalyseur et le polluant à dégrader. Les conditions optimales sont donc réunies pour maximiser l’efficacité du procédé par rapport à un procédé en lit fixe.

Afin de s’affranchir de ce paramètre, les résultats obtenus en ozonation catalytique ont été comparés à ceux obtenus en plasma-catalyse en configuration lit fixe (Tableau 5-5).

**Tableau 5-5 : Comparaison des quantités d’acétaldéhyde, de CO et de CO<sub>2</sub> (en ppmC) obtenues lors de l’ozonation catalytique de CH<sub>3</sub>CHO sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> et de sa minéralisation par le procédé plasma-Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> en configuration lit fixe**

Procédé semi-continu Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> -1 mm Ozonation catalytique pendant 3 heures		Procédé continu Ag/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> -1 mm + DBD 260 J.L <sup>-1</sup> – lit fixe – 30 minutes	
CH <sub>3</sub> CHO <sub>adsorbé</sub> (μmol.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )	4,04 ± 0,02	CH <sub>3</sub> CHO <sub>initial</sub> (ppmC)	1 000
O <sub>3</sub> <sub>adsorbé + consommé</sub> (mmol.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )	24,8 ± 0,4	O <sub>3</sub> <sub>formé</sub> (ppm)	2 230
CH <sub>3</sub> CHO <sub>désorbé</sub> (μmol.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )	0,0463 ± 0,0002	CH <sub>3</sub> CHO <sub>résiduel</sub> (ppmC)	150
CO <sub>formé</sub> (μmol.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )	0,37 ± 0,01	CO <sub>formé</sub> (ppmC)	143
CO <sub>2</sub> <sub>formé</sub> (μmol.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )	0,35 ± 0,01	CO <sub>2</sub> <sub>formé</sub> (ppmC)	204
Sélectivité en CO <sub>x</sub> (%)	9	Sélectivité en CO <sub>x</sub> (%)	41

D’après le Tableau 5-5, on peut constater que la sélectivité en CO<sub>x</sub> obtenue par le procédé diphasique en lit fixe est largement supérieure à celle obtenue par le procédé d’ozonation catalytique (41 % vs. 9 %). En outre, ces résultats sont atteints après 3 heures d’ozonation catalytique contre seulement 30 minutes d’utilisation du procédé plasma-catalyse. Ainsi, même dans une configuration moins favorable (lit fixe + alimentation continue en acétaldéhyde), le procédé plasma-catalyse reste plus efficace que l’ozonation catalytique.

**De tels résultats laissent penser que les processus physico-chimiques ayant lieu lors de l’interaction entre la surface, l’ozone et l’acétaldéhyde ne sont pas responsables, à eux seuls, de l’efficacité du procédé diphasique plasma-catalyse vis-à-vis de la minéralisation de CH<sub>3</sub>CHO.**

**Ainsi, comme mis en évidence dans le Chapitre 3 (paragraphe 3.1.2), l’ozone n’est pas responsable de la dégradation de l’acétaldéhyde en phase homogène. En outre, malgré sa réactivité en phase hétérogène, il ne peut pas non plus être considéré comme seul responsable de l’efficacité du procédé diphasique vis-à-vis de la minéralisation de CH<sub>3</sub>CHO.**

#### 5.2.4 Schéma cinétique d’oxydation de CH<sub>3</sub>CHO par l’ozone sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

L’ozone est un composé très réactif et formé en quantité importante au sein du procédé diphasique plasma-catalyse. Les processus physico-chimiques ayant lieu lors de l’interaction entre CH<sub>3</sub>CHO, O<sub>3</sub> et le catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> ont un rôle non négligeable dans le procédé, dans le sens où ils permettent d’expliquer la présence de certains sous-produits oxygénés en phase gazeuse en sortie du réacteur plasma-catalyse.

Les résultats obtenus tout au long de ce chapitre nous permettent de proposer un schéma récapitulatif de la cinétique globale de décomposition de l’acétaldéhyde par l’ozone sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (Figure 5-17). En outre, ce schéma cinétique fait intervenir celui proposé pour l’adsorption de l’acétaldéhyde sur la surface d’argent (*cf.* Chapitre 4 paragraphe 4.2.2.3).

Cette figure met en évidence les intermédiaires réactionnels détectés en phase adsorbée et en phase gazeuse lors de l’ozonation catalytique de l’acétaldéhyde à température ambiante. Parmi les sous-produits secondaires identifiés en phase gazeuse, on retrouve notamment le formiate de méthyle, également identifié en plasma-catalyse. Les résultats obtenus lors de l’adsorption des binaires CO/O<sub>3</sub> et CO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> (section 5.2.1) sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> mettent en évidence le fait que ce composé pourrait également être formé suite à l’interaction de CO<sub>x</sub>, en présence d’ozone, avec la surface.

En outre, une voie de décomposition de l’acétaldéhyde en 1,2-éthanediol, mono- et diformiate, eux aussi détectés en phase gazeuse, peut être proposée. Lien *et al.* [99] ont étudié l’adsorption et la réactivité de l’oxyde d’éthylène sur TiO<sub>2</sub>. L’augmentation de la température jusqu’à 100 °C, suite à l’adsorption de ce composé à température ambiante, entraîne la formation d’espèces de type éthylène

glycol sur la surface et également de crotonaldéhyde via un intermédiaire acétaldéhyde issu de la réaction d’isomérisation de l’oxyde d’éthylène. En s’appuyant sur cette étude, nous proposons la formation d’une espèce dérivée de l’oxyde d’éthylène issue de l’isomérisation de l’acétaldéhyde sur la surface en présence d’ozone. L’interaction de cette espèce avec les formiates de surface pourrait mener à la formation de 1,2-éthanediol, mono- et diformiate détectés en phase gaz en sortie de réacteur plasma-catalyse suite à l’oxydation de  $CH_3CHO$  par chacun des deux procédés.

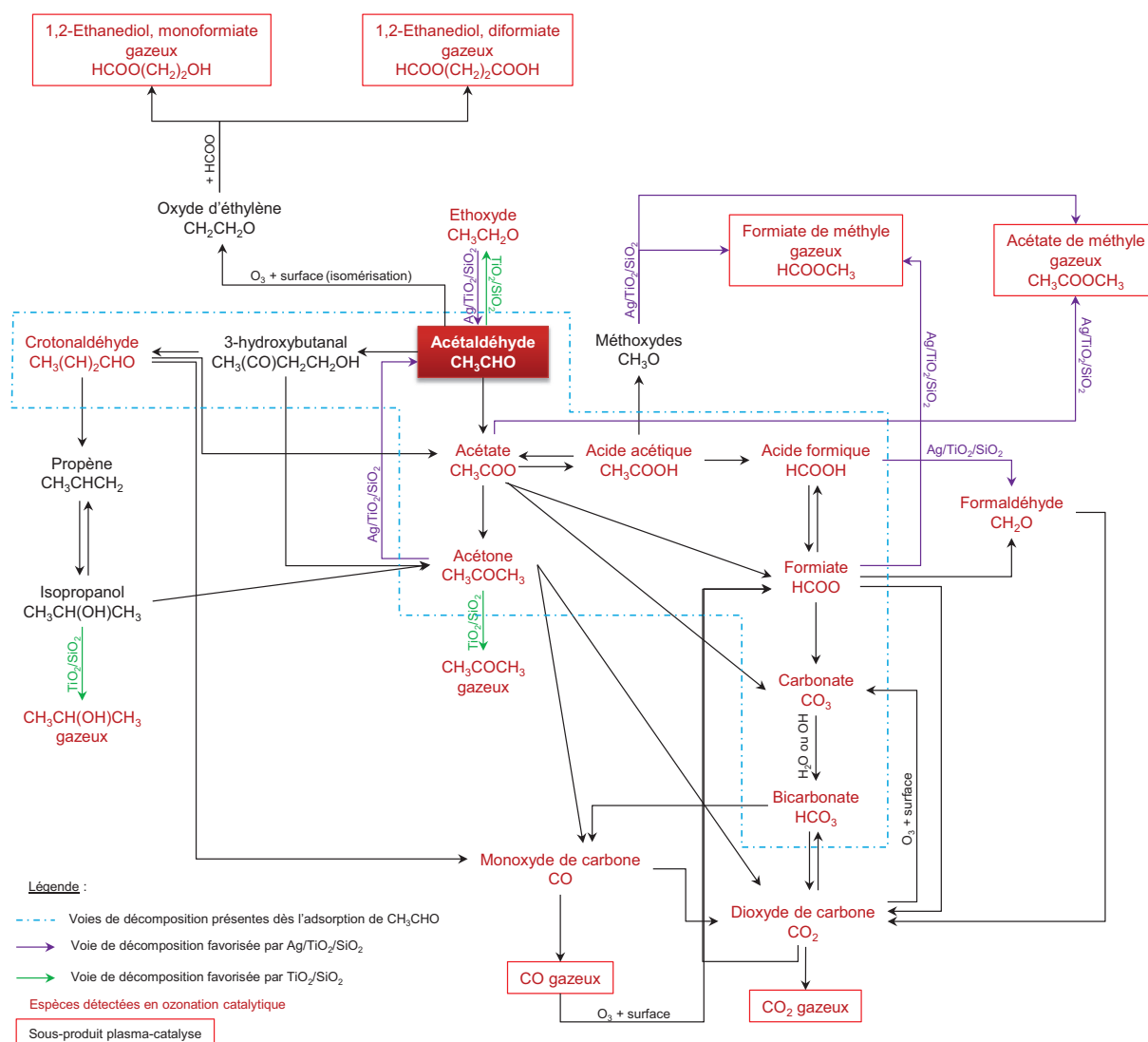


Figure 5-17 : Schéma global de décomposition de l’acétaldéhyde adsorbé sur  $Ag/TiO_2/SiO_2$  par l’ozone proposé pour cette étude

Le schéma cinétique d’oxydation de l’acétaldéhyde par l’ozone montre donc que les sous-produits intermédiaires oxygénés détectés en plasma-catalyse peuvent provenir de l’interaction entre l’acétaldéhyde, l’ozone et  $Ag/TiO_2/SiO_2$ . Néanmoins, encore une fois, malgré une cinétique d’oxydation relativement poussée, **l’ozone seul ne permet pas d’expliquer pourquoi ni comment la décomposition de l’acétaldéhyde par le procédé diphasique plasma-catalyse est si efficace.**

**D’autres processus tels que des phénomènes d’interaction physique et/ou chimique entre le plasma et la surface doivent également être pris en compte si l’on veut comprendre l’origine de l’effet de synergie observé.** Les premiers mettent notamment en jeu les électrons générés par la décharge tandis que les seconds font intervenir l’ensemble des espèces réactives (ioniques, radicalaires, métastables, O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, etc.) générées au sein du plasma d’air.

### 5.3 Etat d’oxydation de la surface et nature des sites actifs après exposition plasma : résultats préliminaires

Les résultats obtenus tout au long de ce travail de thèse montrent que la compréhension des phénomènes physico-chimiques pouvant expliquer l’effet de synergie observé au sein du procédé plasma-catalyse lors de la minéralisation de l’acétaldéhyde passe nécessairement par la mise en œuvre de nouvelles techniques permettant l’analyse *in-situ* de ce procédé.

De telles techniques permettraient, idéalement :

- L’analyse des phénomènes d’adsorption et de réactivité ayant lieu sur un catalyseur sous exposition plasma,
- L’étude dynamique de l’interaction entre les espèces réactives à courte durée de vie, générées par le plasma, et la surface,
- La prise en compte de l’impact des collisions électroniques sur la surface,
- L’analyse des modifications de la morphologie et de l’état d’oxydation d’un matériau catalytique lorsqu’il est soumis à un plasma.

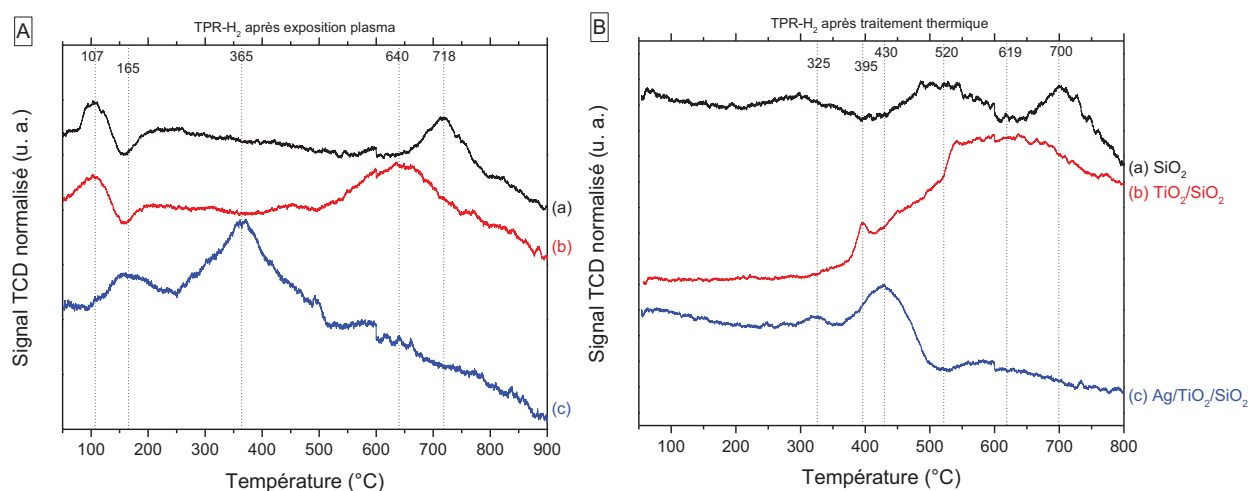
Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l’étude de la surface après exposition à un plasma non-thermique d’air synthétique généré à pression atmosphérique. L’objectif est, notamment, d’évaluer quelles sont les modifications de surface engendrées lors de l’interaction entre le plasma et Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Pour cela, nous avons développé une expérience de TPR-H<sub>2</sub> *in-situ* en ajoutant un dispositif permettant de générer une DBD à l’intérieur de la cellule TPR, à partir de l’appareil préexistant et utilisé auparavant pour étudier la nature des sites actifs présents sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (cf. Chapitre 4 paragraphe 4.1.1). Une telle expérience nous permet de prendre en compte à la fois les interactions physiques et chimiques pouvant avoir lieu entre le plasma et la surface.

La nature des différents sites actifs constituant le catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub> supporté sur SiO<sub>2</sub> (d ~ 150 µm) après exposition plasma a donc été étudiée par des mesures de TPR-H<sub>2</sub> *in-situ*. Afin d’évaluer la contribution de chacun des matériaux constituant cette surface, SiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> ont également été étudiés.

La procédure expérimentale utilisée pour chacun des trois échantillons est la suivante : l’échantillon ( $50 \leq m_{\text{échantillon}} \leq 70$  mg) est introduit dans la cellule TPR et est soumis à un plasma d’air

synthétique, généré à pression atmosphérique, pendant 2 heures. Le débit d’air utilisé est fixé à 50 mL.min<sup>-1</sup> et l’énergie injectée dans la décharge est estimée à 120 J.L<sup>-1</sup>, au maximum. Une fois le prétraitement plasma effectué, la réduction en température est réalisée sous un flux d’Ar/H<sub>2</sub> (5 %) (50 mL.min<sup>-1</sup>) entre 60 et 950 °C (7,5 °C.min<sup>-1</sup>). Afin de s’affranchir du signal parasite pouvant être dû à l’humidité résiduelle désorbée et/ou formée lors de l’expérience, un piège à eau est systématiquement installé à l’entrée du réacteur TCD.

Les résultats TPR obtenus suite à l’exposition des échantillons SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> et Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> à un plasma d’air synthétique sont présentés dans la Figure 5-18. Afin de pouvoir comparer de façon quantitative ces trois résultats, les signaux TCD obtenus ont été normalisés par rapport à la masse d’échantillon correspondante. En outre, ces résultats sont comparés à ceux obtenus lors de la TPR des mêmes échantillons prétraités thermiquement (Chapitre 4 paragraphe 4.1.1).



**Figure 5-18 : Spectres obtenus suite à la TPR sous Ar/H<sub>2</sub> (5 %) de SiO<sub>2</sub> (a), TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (b) et Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (c) après exposition à un plasma d’air synthétique généré à pression atmosphérique (A) et après traitement thermique à 400 °C sous flux d’argon (B) pendant 2 heures**

La Figure 5-18 (A) présente les spectres obtenus, entre 60 et 900 °C, suite à la TPR-H<sub>2</sub> des échantillons SiO<sub>2</sub> (spectre a), TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (spectre b) et Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (spectre c) après exposition plasma. Dans les trois cas, plusieurs pics de réduction sont observables et situés à des températures différentes selon la nature de l’échantillon étudié.

Pour l’échantillon SiO<sub>2</sub> après traitement plasma, on observe deux pics situés à 107 °C et 718 °C, respectivement. On remarque également que, par rapport à l’échantillon traité thermiquement, le pic de réduction situé à 520 °C n’apparaît pas.

Aux plus hautes températures, le pic de réduction centré à 718 °C pourrait correspondre aux espèces silicates, Si-O<sup>-</sup> [100], comme dans le cas de l’échantillon traité thermiquement (Figure 5-18 (B), spectre a). En outre, la quantité d’hydrogène consommée dans le cas de SiO<sub>2</sub> après traitement plasma et après traitement thermique s’élève à 0,005 et 0,004 mmol.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>, respectivement.



Ces quantités étant du même ordre de grandeur, la même part d’espèces silicates a été réduite dans chacun des deux échantillons. Cela signifie que le traitement plasma n’a, à priori, pas transformé les groupements Si-O<sup>-</sup> initialement présents ni formé de nouveaux silicates de surface à partir des autres sites actifs constituant l’échantillon.

Le pic situé à 520 °C, dans le cas de SiO<sub>2</sub> traité thermiquement, a été précédemment attribué à la présence de groupements hydroxyles OH de surface. Son absence après exposition plasma peut soit vouloir dire que la silice a perdu l’intégralité des groupements OH situés à sa surface, soit que ces groupements ont été transformés en d’autres espèces réductibles à plus basse ou plus haute température. La seconde hypothèse est envisageable compte tenu des résultats de certains articles traitant de l’influence du plasma sur l’état d’oxydation des matériaux. Holzer *et al.* [101] ont notamment observé, par des études spectroscopiques de résonance paramagnétique électronique, que l’exposition d’une surface d’alumine poreuse à un plasma non-thermique pouvait modifier la structure de cette surface. En effet, dans ces conditions expérimentales, les auteurs ont identifié de nouvelles espèces paramagnétiques de type peroxydes d’aluminium (Al-O-O<sup>•</sup>) sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ces espèces sont formées en présence ou en absence de dioxygène dans l’effluent au sein duquel est générée la décharge et sont particulièrement stables, même en présence d’agents réducteurs. La formation de telles espèces (Si-O-O<sup>•</sup>), dans nos conditions expérimentales, à partir des groupements OH de la silice pourrait expliquer la disparition du pic de réduction situé à 520 °C.

Un autre pic de réduction situé à plus basse température (107 °C) est observé après exposition de l’échantillon SiO<sub>2</sub> au plasma. En outre, ce même pic est également observé dans le cas de TiO<sub>2</sub> (Figure 5-18 (A), spectre b). Cela signifie que les mêmes espèces sont réduites dans les deux cas. Ainsi, l’hypothèse selon laquelle le pic situé à 107 °C correspondrait à la réduction des groupements Si-O-O<sup>•</sup> potentiellement formés en surface peut d’ores-et-déjà être écartée. En revanche, **il est possible que ce pic corresponde à la réduction des espèces oxydantes générées par le plasma (O<sub>3</sub>, O<sup>•</sup>, O<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>3</sub><sup>-</sup>, etc.) et ayant une faible interaction avec SiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>.**

L’autre pic détecté dans le cas de TiO<sub>2</sub> après exposition plasma apparaît entre 500 et 800 °C, comme dans le cas de cet échantillon après traitement thermique (Figure 5-18 (B), spectre b). Ce signal est caractéristique de la réduction partielle du dioxyde de titane amorphe et, plus particulièrement, des ions Ti<sup>4+</sup> en Ti<sup>3+</sup>. On observe également l’absence du pic situé à 395 °C (Figure 5-18 (B), spectre b), qui avait été précédemment attribué à la réduction partielle de cristaux de TiO<sub>2</sub> pouvant se former suite au traitement thermique à 400 °C. Cette absence semble pouvoir être expliquée par le fait que le traitement de la surface par plasma, dans nos conditions expérimentales, ne permet pas de cristalliser, même partiellement, la monocouche nanostructurée de TiO<sub>2</sub> amorphe.

Dans le cas de l’échantillon Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> après exposition plasma (Figure 5-18 (A), spectre c), deux pics de réduction sont observés et centrés à 165 et 365 °C, respectivement. A 365 °C, le signal obtenu apparait dans la même gamme de température que pour l’échantillon Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> traité thermiquement (Figure 5-18 (B), spectre c), c’est-à-dire entre 250 et 500 °C. Le ratio  $n_{H_2}/n_{Ag}$  calculé



pour ce pic de réduction vaut 1. Cette valeur étant supérieure à la valeur maximale théorique ( $n_{H_2}/n_{Ag} = 0,5$ ) (cf. Chapitre 4 paragraphe 4.1.1), nous pouvons conclure que ce pic ne correspond pas uniquement à la réduction de l’argent. En l’occurrence, il est probable que la consommation d’hydrogène détectée entre 250 et 500 °C soit caractéristique d’un effet catalytique de l’argent dans la réaction de réduction de TiO<sub>2</sub> [102-104].

Le pic centré à 165 °C, quant à lui, apparait dans la même gamme de température que celle de la réduction de l’oxyde d’argent Ag<sub>2</sub>O [105-107] et uniquement suite à l’exposition plasma. Le ratio  $n_{H_2}/n_{Ag}$  calculé pour ce pic vaut 0,26, il est donc possible qu’il corresponde uniquement à une réduction de l’argent présent en surface.

L’étude menée par Karupiah *et al.* [50] suggère que la mise en contact d’un catalyseur d’argent avec un effluent gazeux contenant de l’ozone favorise la formation d’un complexe Ag<sup>+</sup>O<sup>-</sup> issu de l’adsorption dissociative d’O<sub>3</sub> sur Ag<sup>+</sup>(s) contenu dans les espèces AgO<sub>x</sub> ( $\Delta H = - 177,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). En outre, une fois que la surface est totalement recouverte par ce complexe, la formation d’Ag<sub>2</sub>O devient un processus thermodynamiquement favorable ( $\Delta H = - 60,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Dans nos conditions expérimentales, le pic centré à 165 °C peut donc correspondre à la réduction d’Ag<sup>+</sup> présent dans Ag<sup>+</sup>O<sup>-</sup> et/ou dans Ag<sub>2</sub>O. En l’occurrence, même s’il s’agit uniquement du pic de réduction d’Ag<sub>2</sub>O, les données de la littérature laissent penser que la formation de cet oxyde passe forcément par la formation du complexe Ag<sup>+</sup>O<sup>-</sup>.

Les espèces oxydantes détectées sur le catalyseur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> après traitement plasma peuvent donc être des espèces de type Ag<sup>+</sup>O<sup>-</sup> et/ou Ag<sub>2</sub>O issues, notamment, de l’interaction entre l’ozone – formé en quantité importante au sein d’un plasma d’air synthétique – et la surface. Néanmoins, les autres espèces générées par la décharge (O<sup>•</sup>, O<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>x</sub>, états métastables de l’azote et de l’oxygène, ...) peuvent aussi potentiellement contribuer aux signaux TPR obtenus.

**En conclusion, cette première étude *in-situ* réalisée pour déterminer la nature des sites actifs présents sur la surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> suite à son exposition à un plasma non-thermique d’air synthétique présente des résultats encourageants et montre un changement de l’état d’oxydation de la surface après traitement plasma.** Les propositions quant à la nature précise des sites actifs contenant de l’argent considèrent principalement l’interaction entre l’ozone et la surface. Néanmoins, des études supplémentaires sont nécessaires afin de confirmer ces propositions et d’analyser l’impact des NO<sub>x</sub>, des électrons et des espèces à courte durée de vie générées par le plasma sur l’état d’oxydation du catalyseur.

## 5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons cherché promouvoir l’oxydation de l’acétaldéhyde adsorbé sur la surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> afin de permettre sa minéralisation partielle en CO<sub>x</sub> gazeux et de dégager les voies de décomposition potentielles de ce polluant sur la surface.

Pour cela, des expériences de Désorption en Température Programmée (TPD), sous flux d’azote, d’une surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> saturée en acétaldéhyde ont tout d’abord été réalisées et suivies par spectroscopie infrarouge à réflexion diffuse. Comme mis en évidence dans le Chapitre 4, l’adsorption de l’acétaldéhyde sous un flux d’air synthétique permet d’initier la décomposition du polluant sur la surface avec la formation de crotonaldéhyde, d’acétone et d’espèces de type carboxylates en phase adsorbée. L’analyse de l’état de surface durant la TPD (entre 40 et 500 °C) nous a permis d’observer la décomposition de ces espèces et la formation d’acétates et d’éthoxydes. En outre, la détection de CO<sub>2</sub> en phase gazeuse en sortie de cellule DRIFTS, lorsque la température augmente (uniquement), a montré une minéralisation partielle des espèces présentes en phase adsorbée. L’analyse de la phase gazeuse par GCMS a également permis d’identifier l’acétaldéhyde et le crotonaldéhyde en sortie de cellule DRIFTS.

Une cinétique de décomposition de l’acétaldéhyde par désorption en température, faisant intervenir essentiellement le crotonaldéhyde, les acétates et les éthoxydes, a alors été proposée. Néanmoins, elle n’est pas suffisante pour expliquer la formation des sous-produits intermédiaires identifiés lors de la minéralisation de l’acétaldéhyde par le procédé diphasique plasma-catalyse. C’est la raison pour laquelle l’effet de l’ozone, espèce oxydante très réactive et formée en quantité importante en plasma-catalyse, a ensuite été étudié.

L’adsorption des mélanges binaires CO/O<sub>3</sub> et CO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> a, dans un premier temps, permis de mettre en évidence une réactivité de la surface vis-à-vis de CO et CO<sub>2</sub> en présence d’O<sub>3</sub> à température ambiante et pression atmosphérique. En effet, la mise en contact d’un mélange d’air synthétique contenant CO, ou CO<sub>2</sub>, et O<sub>3</sub> entraîne la formation de formiates, d’acide formique, de formaldéhyde et d’espèces de type carbonates en phase adsorbée. En outre, CO<sub>2</sub> est détecté en phase gaz en sortie de cellule DRIFTS lors de l’adsorption du binaire CO/O<sub>3</sub> sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> à température ambiante, mettant en évidence l’oxydation de CO en CO<sub>2</sub> sur la surface. Une telle réactivité n’a pas été observée lors de l’adsorption de CO et CO<sub>2</sub> sous un flux d’air synthétique (cf. Chapitre 4).

Ces résultats ont permis de proposer une voie de formation du formiate de méthyle (HCOOCH<sub>3</sub>), sous-produit intermédiaire issu de la décomposition de CH<sub>3</sub>CHO par plasma-catalyse, à partir de l’interaction pouvant avoir lieu entre CO, CO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> sur la surface.

Dans un second temps, l’adsorption de l’ozone sur une surface Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> saturée en acétaldéhyde a permis de mettre en évidence une minéralisation partielle de CH<sub>3</sub>CHO en CO et CO<sub>2</sub>

gazeux dans ces conditions expérimentales. L’apport d’une espèce oxydante très réactive permet donc une décomposition plus poussée des espèces identifiées en surface lors de l’adsorption de CH<sub>3</sub>CHO sous un flux d’air synthétique. Ceci a été confirmé par l’analyse de la surface, au cours de laquelle plusieurs intermédiaires réactionnels ont été identifiés : le crotonaldéhyde et l’acétone, déjà présents lors de l’adsorption de CH<sub>3</sub>CHO sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, ainsi que le formaldéhyde, l’acide formique et l’acide acétique et leurs bases conjuguées.

L’analyse de la phase gazeuse par GCMS durant l’ozonation a montré que les mêmes sous-produits oxygénés sont identifiés lors de la minéralisation de CH<sub>3</sub>CHO par ozonation catalytique et par plasma-catalyse. Ces résultats, couplés à ceux obtenus par DRIFTS lors du suivi de l’évolution de l’état de surface, ont été utilisés pour proposer un schéma global de la cinétique d’oxydation de l’acétaldéhyde sur la surface, valable à la fois pour le procédé d’ozonation catalytique et pour le procédé plasma-catalyse.

Cependant, un bilan carbone global des deux procédés, permettant l’estimation de leur efficacité, nous montre que l’effet de l’ozone sur la décomposition de l’acétaldéhyde ne suffit pas à expliquer pourquoi ni comment le procédé plasma-catalyse est si efficace. La réponse à cette question nécessite des études supplémentaires à l’aide d’appareils d’analyse *in-situ* afin de réaliser une étude dynamique des phénomènes physico-chimiques ayant lieu lors de l’interaction entre le plasma, Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> et l’acétaldéhyde.

Des résultats préliminaires ont été obtenus suite à des expériences de TPR-H<sub>2</sub> *in-situ* pour lesquelles nous sommes parvenus à adapter un dispositif permettant de générer une DBD à pression atmosphérique dans le réacteur TPR. Ces résultats montrent un changement de l’état d’oxydation de la surface, et notamment de l’argent, suite à l’exposition d’un échantillon Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> à un plasma d’air synthétique. Nous avons proposé d’attribuer ce phénomène à l’ozone, produit en quantité importante au sein du procédé. Néanmoins, les autres espèces actives générées par la décharge ne peuvent pas être négligées et des études supplémentaires sont nécessaires pour identifier l’effet que chacune de ces espèces peut avoir sur la surface et la décomposition de CH<sub>3</sub>CHO.

## Références

- [1] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, P. Leprince, Atmospheric pressure plasmas: A review, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61 (2006) 2-30.
- [2] H. Idriss, K.S. Kim, M.A. Barteau, Carbon-carbon bond formation via aldolization of acetaldehyde on single crystal and polycrystalline TiO<sub>2</sub> surfaces, *Journal of Catalysis*, 139 (1993) 119-133.
- [3] J.E. Rekoske, M.A. Barteau, Competition between acetaldehyde and crotonaldehyde during adsorption and reaction on anatase and rutile titanium dioxide, *Langmuir*, 15 (1999) 2061-2070.
- [4] J. Raskó, T. Kecskés, J. Kiss, FT-IR and mass spectrometric studies on the interaction of acetaldehyde with TiO<sub>2</sub>-supported noble metal catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 287 (2005) 244-251.
- [5] J. Raskó, J. Kiss, Adsorption and surface reactions of acetaldehyde on TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Applied Catalysis A: General*, 287 (2005) 252-260.
- [6] M. Singh, N. Zhou, D.K. Paul, K.J. Klabunde, IR spectral evidence of aldol condensation: Acetaldehyde adsorption over TiO<sub>2</sub> surface, *Journal of Catalysis*, 260 (2008) 371-379.
- [7] B. Hauchecorne, D. Terrens, S. Verbruggen, J.A. Martens, H. Van Langenhove, K. Demeestere, S. Lenaerts, Elucidating the photocatalytic degradation pathway of acetaldehyde: An FTIR in situ study under atmospheric conditions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 106 (2011) 630-638.
- [8] M. El-Maazawi, A.N. Finken, A.B. Nair, V.H. Grassian, Adsorption and photocatalytic oxidation of acetone on TiO<sub>2</sub>: An in-situ transmission FT-IR study, *Journal of Catalysis*, 191 (2000) 138-146.
- [9] J.M. Coronado, S. Kataoka, I. Tejedor-Tejedor, M.A. Anderson, Dynamic phenomena during the photocatalytic oxidation of ethanol and acetone over nanocrystalline TiO<sub>2</sub>: simultaneous FTIR analysis of gas and surface species, *Journal of Catalysis*, 219 (2003) 219-230.
- [10] W. Xu, D. Raftery, J.S. Francisco, Effect of irradiation sources and oxygen concentration on the photocatalytic oxidation of 2-propanol and acetone studied by in-situ FTIR, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 4537-4544.
- [11] C. Barakat, P. Gravejat, O. Guaitella, F. Thevenet, A. Rousseau, Oxidation of isopropanol and acetone adsorbed on TiO<sub>2</sub> under plasma generated ozone flow: Gas phase and adsorbed species monitoring, *Applied Catalysis B: Environmental*, 147 (2014) 302-313.
- [12] R.P. Young, N. Sheppard, Infrared spectroscopic studies of adsorption and catalysis: IV. Aliphatic ketones on silica-supported nickel, *Journal of Catalysis*, 20 (1971) 333-339.
- [13] C.D. Zeinalipour-Yazdi, A.L. Cooksy, A.M. Efstathiou, A Diffuse Reflectance Infrared Fourier-Transform spectra and Density Functional Theory study of CO adsorption on Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 13872-13878.
- [14] A. Erdöhelyi, K. Fodor, G. Suru, Reaction of carbon monoxide with water on supported iridium catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 139 (1996) 131-147.
- [15] F. Solymosi, A. Erdöhelyi, M. Kocsis, Surface interaction between H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> on Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, studied by adsorption and infrared spectroscopic measurements, *Journal of Catalysis*, 65 (1980) 428-436.
- [16] Daniel Bianchi, Tarik Chafik, Mohamed Khalfallah, S.J. Teichner, Intermediate species on zirconia supported methanol aerogel catalysts. II. Adsorption of carbon monoxide on pure zirconia containing zinc oxide *Applied Catalysis A: General*, 105 (1993) 223-249.
- [17] A. Zecchina, S. Coluccia, G. Spoto, D. Scarano, L. Marchese, Revisiting MgO-CO surface chemistry: an IR investigation, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 86 (1990) 703-709.
- [18] M. Dalibart, L. Servant, Spectroscopie dans l'infrarouge, *Techniques de l'ingénieur*, 2845 (2000) 1-25.

- [19] D.L. Blaney, Does adsorbed carbon dioxide contribute to the infrared spectrum of Mars?, Abstracts of the Lunar and Planetary Science Conference, 23 (1992) 121.
- [20] Y. Liu, Q. Ma, H. He, Comparative study of the effect of water on the heterogeneous reactions of carbonyl sulfide on the surface of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO, Atmos. Chem. Phys., 9 (2009) 6273-6286.
- [21] Y. Amenomiya, Y. Morikawa, G. Pleizier, Infrared spectroscopy of C<sup>18</sup>O<sub>2</sub> on alumina, Journal of Catalysis, 46 (1977) 431-433.
- [22] J.B. Peri, Oxygen exchange between carbon dioxide (oxygen-18) and acidic oxide and zeolite catalysts, The journal of physical chemistry, 79 (1975) 1582-1588.
- [23] M.A. Natal-Santiago, J.M. Hill, J.A. Dumesic, Studies of the adsorption of acetaldehyde, methyl acetate, ethyl acetate, and methyl trifluoroacetate on silica, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 140 (1999) 199-214.
- [24] A.M. Nadeem, G.I.N. Waterhouse, H. Idriss, The reactions of ethanol on TiO<sub>2</sub> and Au/TiO<sub>2</sub> anatase catalysts, Catalysis Today, 182 (2012) 16-24.
- [25] P.Y. Sheng, G.A. Bowmaker, H. Idriss, The reactions of ethanol over Au/CeO<sub>2</sub>, Applied Catalysis A: General, 261 (2004) 171-181.
- [26] Z. Yu, S.S.C. Chuang, In situ IR study of adsorbed species and photogenerated electrons during photocatalytic oxidation of ethanol on TiO<sub>2</sub>, Journal of Catalysis, 246 (2007) 118-126.
- [27] T. Kecskés, J. Raskó, J. Kiss, FTIR and mass spectrometric study of HCOOH interaction with TiO<sub>2</sub> supported Rh and Au catalysts, Applied Catalysis A: General, 268 (2004) 9-16.
- [28] M.A. Debeila, N.J. Coville, M.S. Scurrrell, G.R. Hearne, DRIFTS studies of the interaction of nitric oxide and carbon monoxide on Au–TiO<sub>2</sub>, Catalysis Today, 72 (2002) 79-87.
- [29] C. Morterra, G. Magnacca, A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species, Catalysis Today, 27 (1996) 497-532.
- [30] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, L. Ilieva, V. Iadakov, Gold, silver and copper catalysts supported on TiO<sub>2</sub> for pure hydrogen production, Catalysis Today, 75 (2002) 169-175.
- [31] F. Solymosi, A. Erdöhelyi, M. Lancz, Surface interaction between H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> over palladium on various supports, Journal of Catalysis, 95 (1985) 567-577.
- [32] S. Royer, D. Duprez, Catalytic oxidation of carbon monoxide over transition metal oxides, ChemCatChem, 3 (2011) 24-65.
- [33] L.F. de Mello, F.B. Noronha, M. Schmal, NO reduction with ethanol on Pd–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, Journal of Catalysis, 220 (2003) 358-371.
- [34] J.J. Plata, V. Collico, A.M. Márquez, J.F. Sanz, Understanding acetaldehyde thermal chemistry on the TiO<sub>2</sub>(110) rutile surface: From adsorption to reactivity, The Journal of Physical Chemistry C, 115 (2011) 2819-2825.
- [35] G.W. Keulks, C.C. Chang, Kinetics and mechanism of carbon monoxide oxidation over silver catalysts, The journal of physical chemistry, 74 (1970) 2590-2595.
- [36] L. Yu, Y. Shi, Z. Zhao, H. Yin, Y. Wei, J. Liu, W. Kang, T. Jiang, A. Wang, Ultrasmall silver nanoparticles supported on silica and their catalytic performances for carbon monoxide oxidation, Catalysis Communications, 12 (2011) 616-620.
- [37] R.P. Young, N. Sheppard, Infrared spectroscopic studies of adsorption and catalysis: Acetone and acetaldehyde on silica and silica-supported nickel, Journal of Catalysis, 7 (1967) 223-233.
- [38] C. Cao, K.L. Hohn, Study of reaction intermediates of methanol decomposition and catalytic partial oxidation on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Applied Catalysis A: General, 354 (2009) 26-32.
- [39] M.A. Hasan, M.I. Zaki, L. Pasupulety, Oxide-catalyzed conversion of acetic acid into acetone: an FTIR spectroscopic investigation, Applied Catalysis A: General, 243 (2003) 81-92.

- [40] D. Gong, V.P. Subramaniam, J.G. Highfield, Y. Tang, Y. Lai, Z. Chen, In-situ mechanistic investigation at the liquid/solid interface by attenuated total reflectance FTIR: Ethanol photo-oxidation over pristine and platinumized TiO<sub>2</sub> (P25), *ACS Catalysis*, 1 (2011) 864-871.
- [41] O. Horie, G.K. Moortgat, The effect of the addition of CO on the reaction of ozone with ethene, *Chemical Physics Letters*, 288 (1998) 464-472.
- [42] C. Klett, X. Duten, S. Tieng, S. Touchard, P. Jestin, K. Hassouni, A. Vega-González, Acetaldehyde removal using an atmospheric non-thermal plasma combined with a packed bed: Role of the adsorption process, *Journal of Hazardous Materials*, 279 (2014) 356-364.
- [43] L.M. Arin, P. Warneck, Reaction of ozone with carbon monoxide, *The journal of physical chemistry*, 76 (1972) 1514-1516.
- [44] T. Engel, G. Ertl, Elementary Steps in the Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Platinum Metals, in: H.P. D.D. Eley, B.W. Paul (Eds.) *Advances in Catalysis*, Academic Press, 1979, pp. 1-78.
- [45] A. Bourane, D. Bianchi, Oxidation of CO on a Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst: From the Surface Elementary Steps to Light-Off Tests: I. Kinetic Study of the Oxidation of the Linear CO Species, *Journal of Catalysis*, 202 (2001) 34-44.
- [46] U. Burghaus, L. Vattuone, P. Gambardella, M. Rocca, HREELS study of CO oxidation on Ag(001) by O<sub>2</sub> or O, *Surface Science*, 374 (1997) 1-8.
- [47] D. Tang, Z. Chen, J. Hu, G. Sun, S. Lu, C. Hu, CO oxidation catalyzed by silver nanoclusters: mechanism and effects of charge, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 (2012) 12829-12837.
- [48] T. Engel, G. Ertl, A molecular beam investigation of the catalytic oxidation of CO on Pd (111), *The Journal of Chemical Physics*, 69 (1978) 1267-1281.
- [49] A. Naydenov, P. Konova, P. Nikolov, F. Klingstedt, N. Kumar, D. Kovacheva, P. Stefanov, R. Stoyanova, D. Mehandjiev, Decomposition of ozone on Ag/SiO<sub>2</sub> catalyst for abatement of waste gases emissions, *Catalysis Today*, 137 (2008) 471-474.
- [50] J. Karuppiyah, E. Linga Reddy, P. Manoj Kumar Reddy, B. Ramaraju, R. Karvembu, C. Subrahmanyam, Abatement of mixture of volatile organic compounds (VOCs) in a catalytic non-thermal plasma reactor, *Journal of Hazardous Materials*, 237–238 (2012) 283-289.
- [51] J.J. Spivey, Complete catalytic oxidation of volatile organics, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 26 (1987) 2165-2180.
- [52] K.-I. Shimizu, M. Katagiri, S. Satokawa, A. Satsuma, Sintering-resistant and self-regenerative properties of Ag/SnO<sub>2</sub> catalyst for soot oxidation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 108–109 (2011) 39-46.
- [53] P. Forzatti, L. Lietti, Catalyst deactivation, *Catalysis Today*, 52 (1999) 165-181.
- [54] C.I. Carlisle, T. Fujimoto, W.S. Sim, D.A. King, Atomic imaging of the transition between oxygen chemisorption and oxide film growth on Ag(001), *Surface Science*, 470 (2000) 15-31.
- [55] P. Konova, M. Stoyanova, A. Naydenov, S. Christoskova, D. Mehandjiev, Catalytic oxidation of VOCs and CO by ozone over alumina supported cobalt oxide, *Applied Catalysis A: General*, 298 (2006) 109-114.
- [56] M. Stoyanova, P. Konova, P. Nikolov, A. Naydenov, S. Christoskova, D. Mehandjiev, Alumina-supported nickel oxide for ozone decomposition and catalytic ozonation of CO and VOCs, *Chemical Engineering Journal*, 122 (2006) 41-46.
- [57] S. Imamura, M. Ikebata, T. Ito, T. Ogita, Decomposition of ozone on a silver catalyst, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30 (1991) 217-221.
- [58] A. Erdöhelyi, F. Solymosi, Effects of the support on the adsorption and dissociation of CO and on the reactivity of surface carbon on Rh catalysts, *Journal of Catalysis*, 84 (1983) 446-460.
- [59] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, FTIR study of the electronic effects of CO adsorbed on gold nanoparticles supported on titania, *Surface Science*, 454–456 (2000) 942-946.



- [60] G. Jacobs, L. Williams, U. Graham, D. Sparks, B.H. Davis, Low-temperature water-gas shift: In-situ DRIFTS–reaction study of a Pt/CeO<sub>2</sub> catalyst for fuel cell reformer applications, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 10398-10404.
- [61] J.-D. Grunwaldt, A. Baiker, Gold/Titania interfaces and their role in carbon monoxide oxidation, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 1002-1012.
- [62] E.M. Cordi, J.L. Falconer, Oxidation of volatile organic compounds on a Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 151 (1997) 179-191.
- [63] M. Petersson, D. Jonsson, H. Persson, N. Cruise, B. Andersson, Ozone promoted carbon monoxide oxidation on platinum/ $\gamma$ -alumina catalyst, *Journal of Catalysis*, 238 (2006) 321-329.
- [64] B.-K. Chang, B.W. Jang, S. Dai, S.H. Overbury, Transient studies of the mechanisms of CO oxidation over Au/TiO<sub>2</sub> using time-resolved FTIR spectroscopy and product analysis, *Journal of Catalysis*, 236 (2005) 392-400.
- [65] A. Gazsi, G. Schubert, P. Pusztai, F. Solymosi, Photocatalytic decomposition of formic acid and methyl formate on TiO<sub>2</sub> doped with N and promoted with Au. Production of H<sub>2</sub>, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 7756-7766.
- [66] G.C. Cabilla, A.L. Bonivardi, M.A. Baltanás, Infrared study of the adsorption of formic acid on clean and Ca-promoted Pd/SiO<sub>2</sub> catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 255 (2003) 181-195.
- [67] S. Nishiyama, T. Hara, S. Tsuruya, M. Masai, Infrared spectroscopy study of aldehydes adsorbed on Rh–Sn bimetallic systems: Selective activation of aldehydes by tin, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 4431-4439.
- [68] S. Gaur, H. Wu, G.G. Stanley, K. More, C.S.S.R. Kumar, J.J. Spivey, CO oxidation studies over cluster-derived Au/TiO<sub>2</sub> and AUROLite™ Au/TiO<sub>2</sub> catalysts using DRIFTS, *Catalysis Today*, 208 (2013) 72-81.
- [69] Y. Hao, M. Mihaylov, E. Ivanova, K. Hadjiivanov, H. Knözinger, B.C. Gates, CO oxidation catalyzed by gold supported on MgO: Spectroscopic identification of carbonate-like species bonded to gold during catalyst deactivation, *Journal of Catalysis*, 261 (2009) 137-149.
- [70] A. Leba, T. Davran-Candan, Z.I. Önsan, R. Yıldırım, DRIFTS study of selective CO oxidation over Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Catalysis Communications*, 29 (2012) 6-10.
- [71] C. Li, K. Domen, K.-i. Maruya, T. Onishi, Spectroscopic identification of adsorbed species derived from adsorption and decomposition of formic acid, methanol, and formaldehyde on cerium oxide, *Journal of Catalysis*, 125 (1990) 445-455.
- [72] M.A. Henderson, Complexity in the decomposition of formic acid on the TiO<sub>2</sub> (110) surface, *Journal of Physical Chemistry B*, 101 (1997) 221-229.
- [73] T. Chen, G. Wu, Z. Feng, G. Hu, W. Su, P. Ying, C. Li, In Situ FT-IR Study of Photocatalytic Decomposition of Formic Acid to Hydrogen on Pt/TiO<sub>2</sub> Catalyst, *Chinese Journal of Catalysis*, 29 (2008) 105-107.
- [74] G.J. Millar, C.H. Rochester, K.C. Waugh, An FTIR study of the adsorption of formic acid and formaldehyde on potassium-promoted Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts, *Journal of Catalysis*, 155 (1995) 52-58.
- [75] K.Y. Ho, K.L. Yeung, Effects of ozone pretreatment on the performance of Au/TiO<sub>2</sub> catalyst for CO oxidation reaction, *Journal of Catalysis*, 242 (2006) 131-141.
- [76] S. Ma, Y. Lan, G.M.J. Perez, S. Moniri, P.J.A. Kenis Silver supported on titania as an active catalyst for electrochemical carbon dioxide reduction, *ChemSusChem*, 7 (2014) 866-874.
- [77] B.-B. Chen, C. Shi, M. Crocker, Y. Wang, A.-M. Zhu, Catalytic removal of formaldehyde at room temperature over supported gold catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 132–133 (2013) 245-255.
- [78] K. Rintramee, K. Föttinger, G. Rupprechter, J. Wittayakun, Ethanol adsorption and oxidation on bimetallic catalysts containing platinum and base metal oxide supported on MCM-41, *Applied Catalysis B: Environmental*, 115–116 (2012) 225-235.

- [79] M.L. Sauer, D.F. Ollis, Photocatalyzed oxidation of ethanol and acetaldehyde in humidified air, *Journal of Catalysis*, 158 (1996) 570-582.
- [80] M.R. Nimlos, E.J. Wolfrum, M.L. Brewer, J.A. Fennell, G. Bintner, Gas-phase heterogeneous photocatalytic oxidation of ethanol: Pathways and kinetic modeling, *Environmental Science & Technology*, 30 (1996) 3102-3110.
- [81] C.L. Bianchi, S. Gatto, C. Pirola, A. Naldoni, A. Di Michele, G. Cerrato, V. Crocellà, V. Capucci, Photocatalytic degradation of acetone, acetaldehyde and toluene in gas-phase: Comparison between nano and micro-sized TiO<sub>2</sub>, *Applied Catalysis B: Environmental*, 146 (2014) 123-130.
- [82] E.A. Kozlova, N.S. Kozhevnikova, S.V. Cherepanova, T.P. Lyubina, E.Y. Gerasimov, V.V. Kaichev, A.V. Vorontsov, S.V. Tsybulya, A.A. Rempel, V.N. Parmon, Photocatalytic oxidation of ethanol vapors under visible light on CdS–TiO<sub>2</sub> nanocatalyst, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 250 (2012) 103-109.
- [83] D.S. Muggli, K.H. Lowery, J.L. Falconer, Identification of adsorbed species during steady-state photocatalytic oxidation of ethanol on TiO<sub>2</sub>, *Journal of Catalysis*, 180 (1998) 111-122.
- [84] D.S. Muggli, J.T. McCue, J.L. Falconer, Mechanism of the photocatalytic oxidation of ethanol on TiO<sub>2</sub>, *Journal of Catalysis*, 173 (1998) 470-483.
- [85] M.J. Backes, A.C. Lukaski, D.S. Muggli, Active sites and effects of H<sub>2</sub>O and temperature on the photocatalytic oxidation of 13C-acetic acid on TiO<sub>2</sub>, *Applied Catalysis B: Environmental*, 61 (2005) 21-35.
- [86] P. Kolar, J.R. Kastner, J. Miller, Low temperature catalytic oxidation of aldehydes using wood fly ash and molecular oxygen, *Applied Catalysis B: Environmental*, 76 (2007) 203-217.
- [87] C.A. Taatjes, O. Welz, A.J. Eskola, J.D. Savee, D.L. Osborn, E.P.F. Lee, J.M. Dyke, D.W.K. Mok, D.E. Shallcross, C.J. Percival, Direct measurement of Criegee intermediate (CH<sub>2</sub>OO) reactions with acetone, acetaldehyde, and hexafluoroacetone, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 (2012) 10391-10400.
- [88] C. Zhang, H. He, K.-i. Tanaka, Catalytic performance and mechanism of a Pt/TiO<sub>2</sub> catalyst for the oxidation of formaldehyde at room temperature, *Applied Catalysis B: Environmental*, 65 (2006) 37-43.
- [89] H. Gao, T. Yan, DFT and DRIFTS study on the vibrational spectra of formate species adsorbed on the Cu–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Journal of Molecular Structure*, 889 (2008) 191-196.
- [90] Y. Li, X. Zhang, H. He, Y. Yu, T. Yuan, Z. Tian, J. Wang, Y. Li, Effect of the pressure on the catalytic oxidation of volatile organic compounds over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 89 (2009) 659-664.
- [91] K.S. Kim, M.A. Barteau, Structure and composition requirements for deoxygenation, dehydration, and ketonization reactions of carboxylic acids on TiO<sub>2</sub>(001) single-crystal surfaces, *Journal of Catalysis*, 125 (1990) 353-375.
- [92] A. Gazsi, A. Koós, T. Bánsági, F. Solymosi, Adsorption and decomposition of ethanol on supported Au catalysts, *Catalysis Today*, 160 (2011) 70-78.
- [93] M.A. Natal-Santiago, J.A. Dumesic, Microcalorimetric, FTIR, and DFT studies of the adsorption of methanol, ethanol, and 2,2,2-trifluoroethanol on silica, *Journal of Catalysis*, 175 (1998) 252-268.
- [94] A.F. Lee, Z. Chang, P. Ellis, S.F.J. Hackett, K. Wilson, Selective oxidation of crotyl alcohol over Pd(111), *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 18844-18847.
- [95] H. Yuzawa, S. Yoneyama, A. Yamamoto, M. Aoki, K. Otake, H. Itoh, H. Yoshida, Anti-Markovnikov hydration of alkenes over platinum-loaded titanium oxide photocatalyst, *Catalysis Science & Technology*, 3 (2013) 1739-1749.
- [96] G. Marci, E.I. García-López, L. Palmisano, Comparison between catalytic and catalytic photo-assisted propene hydration by using supported heteropolyacid, *Applied Catalysis A: General*, 421-422 (2012) 70-78.
- [97] T. Bürgi, R. Wirz, A. Baiker, In Situ Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy: A Sensitive Tool for the Investigation of Reduction–Oxidation Processes on Heterogeneous Pd Metal Catalysts, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 6774-6781.



- [98] S.A. Larson, J.A. Widegren, J.L. Falconer, Transient studies of 2-propanol photocatalytic oxidation on titania, *Journal of Catalysis*, 157 (1995) 611-625.
- [99] C.-F. Lien, C.-H. Ho, C.-Y. Shieh, C.-L. Tseng, J.-L. Lin, FTIR study of adsorption and reactions of ethylene oxide on powdered TiO<sub>2</sub>, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 8365-8371.
- [100] S.A. Gardezi, J.T. Wolan, B. Joseph, Effect of catalyst preparation conditions on the performance of eggshell cobalt/SiO<sub>2</sub> catalysts for Fischer-Tropsch synthesis, *Applied Catalysis A: General*, 447–448 (2012) 151-163.
- [101] U. Roland, F. Holzer, A. Pöpl, F.-D. Kopinke, Combination of non-thermal plasma and heterogeneous catalysis for oxidation of volatile organic compounds - Part 3. Electron paramagnetic resonance (EPR) studies of plasma-treated porous alumina, *Applied Catalysis B: Environmental*, 58 (2005) 227-234.
- [102] P. Panagiotopoulou, A. Christodoulakis, D.I. Kondarides, S. Boghosian, Particle size effects on the reducibility of titanium dioxide and its relation to the water–gas shift activity of Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts, *Journal of Catalysis*, 240 (2006) 114-125.
- [103] S.S. Kim, K.H. Park, S.C. Hong, A study of the selectivity of the reverse water-gas-shift reaction over Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts, *Fuel Processing Technology*, 108 (2013) 47-54.
- [104] K.J.A. Raj, M.G. Prakash, R. Mahalakshmy, T. Elangovan, B. Viswanathan, Selective hydrogenation of acetophenone over nickel supported on titania, *Catalysis Science & Technology*, 2 (2012) 1429-1436.
- [105] W.-L. Dai, Y. Cao, L.-P. Ren, X.-L. Yang, J.-H. Xu, H.-X. Li, H.-Y. He, K.-N. Fan, Ag-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite as highly active catalyst for the formation of formaldehyde from the partial oxidation of methanol, *Journal of Catalysis*, 228 (2004) 80-91.
- [106] M.-f. Luo, X.-x. Yuan, X.-m. Zheng, Catalyst characterization and activity of Ag–Mn, Ag–Co and Ag–Ce composite oxides for oxidation of volatile organic compounds, *Applied Catalysis A: General*, 175 (1998) 121-129.
- [107] A. Musi, P. Massiani, D. Brouri, J.-M. Trichard, P. Da Costa, On the characterisation of silver species for SCR of NO<sub>x</sub> with ethanol, *Catalysis Letters*, 128 (2009) 25-30.

## Conclusion générale et perspectives

Dans le contexte de la dégradation de COV présents en faibles concentrations (de quelques ppb<sub>v</sub> à quelques centaines de ppb<sub>v</sub>) dans l'air intérieur, les procédés diphasiques, couplant une DBD générée à pression atmosphérique et un matériau catalytique, constituent une technologie adaptée et prometteuse. En effet, ils sont peu coûteux en énergie, relativement simples à mettre en œuvre et permettent de générer une réactivité chimique importante. Selon les conditions expérimentales, une telle réactivité peut entraîner des effets de synergie entre le plasma et la surface vis-à-vis de l'effluent à traiter.

Le procédé plasma-catalyse met en jeu un procédé en phase homogène, contrôlé par la chimie du plasma, et un procédé en phase hétérogène, contrôlé par la chimie ayant lieu à la surface du matériau catalytique. En phase homogène, les collisions se produisant entre les électrons et les molécules présentes dans la phase gazeuse permettent de générer des espèces réactives à courte et longue durée de vie (ions, des radicaux, des états métastables, O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, etc.). Dès lors qu'un matériau est introduit au sein de la phase homogène, des espèces produites par la décharge peuvent diffuser vers la surface et des phénomènes d'adsorption et de réactivité en phase hétérogène s'ajoutent à la chimie homogène du plasma.

Au LSPM, la dégradation de l'acétaldéhyde en phase homogène par un plasma non thermique a été étudiée au cours de la thèse de Charles Klett [1]. Les principaux processus physico-chimiques mis en jeu durant la décharge et la post-décharge ont été identifiés et un mécanisme global de décomposition de CH<sub>3</sub>CHO a été proposé. La cinétique de dégradation de l'acétaldéhyde se déroulant en phase homogène est donc relativement connue et maîtrisée.

Par la suite, l'étude menée lors de la thèse de Zixian Jia [2], au sein de l'équipe d'A. Kanaev, s'est focalisée sur l'élaboration de matériaux composites nanostructurés Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Ces matériaux ont été couplés à un plasma non thermique, et le procédé diphasique ainsi mis au point a été utilisé pour décomposer l'acétaldéhyde. Au cours de cette étude, un effet de synergie entre le plasma et la surface vis-à-vis de ce polluant a été mis en évidence.

Au vu de ces résultats, il est évident que le rôle des processus se déroulant en phase hétérogène ne peut pas être négligé. L'objectif de ce travail de thèse est donc d'étudier de façon plus spécifique les phénomènes de surface pouvant avoir lieu lorsque l'on introduit un matériau nanostructuré Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> au sein d'une décharge à barrière diélectrique.

Pour répondre à cet objectif, une étude globale de chacun des procédés impliqués a été menée.

Nous avons montré que la cinétique homogène se déroulant au sein d'un plasma d'air synthétique donne lieu à la dégradation de 92 % de l'acétaldéhyde initial avec une énergie de 629 J.L<sup>-1</sup>. La quantité de CH<sub>3</sub>CHO ainsi décomposée est convertie à 30 % en CO et à 29 % en CO<sub>2</sub>. En outre, la formation de polluants secondaires, en phase gazeuse, et d'une quantité importante d'ozone a également été observée.

Du point de vue de la cinétique hétérogène sans plasma, nous avons montré qu'une faible quantité d'acétaldéhyde s'adsorbe sur la surface nanostructurée Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, à température ambiante et pression atmosphérique. Néanmoins, cette adsorption ne s'accompagne pas d'une minéralisation en CO<sub>x</sub>. Dans ces conditions, les phénomènes de cinétique hétérogène sont donc inefficaces pour la décomposition du polluant en CO et CO<sub>2</sub> gazeux.

Le couplage de la cinétique homogène et de la cinétique hétérogène permet, quant à lui, de décomposer 100 % de l'acétaldéhyde initial avec une SIE réduite à 168 J.L<sup>-1</sup>. Cette dégradation s'accompagne de la formation de différents sous-produits en phase gazeuse, CO et CO<sub>2</sub> étant majoritaires. Comparativement, à cette même énergie, les processus physico-chimiques se déroulant uniquement en phase homogène ne permettent de décomposer que 58 % de CH<sub>3</sub>CHO. Les processus ayant lieu au sein du procédé diphasique mènent donc à une dégradation de CH<sub>3</sub>CHO autrement meilleure que l'ensemble des cinétiques mises en œuvre lorsque l'on regarde chacun des deux procédés séparément.

Néanmoins, cet effet de synergie est plus ou moins important selon conditions expérimentales utilisées. Par exemple, l'utilisation d'un matériau Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, au sein duquel les nanoclusters d'argent sont sous forme d'agrégats répartis de façon non homogène sur TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, entraîne une diminution des performances du procédé. Ce même phénomène a été observé lorsque l'on diminue le volume occupé par le matériau au sein de la zone de décharge. Ces résultats nous ont donc permis de mettre en évidence le **caractère primordial des processus hétérogènes : seul un effet de surface, ou un effet de synergie issu de l'interaction entre la décharge et la surface, peut expliquer une telle efficacité du procédé diphasique.**

Compte tenu de l'importance des phénomènes de surface, nous avons choisi de débiter notre étude par l'analyse de l'interaction acétaldéhyde/surface en absence de plasma.

La caractérisation de l'état de surface, réalisée en collaboration avec l'équipe de P. Da Costa, a permis de conclure, dans un premier temps, que le matériau nanostructuré Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> est partiellement oxydé. Les sites actifs identifiés correspondent majoritairement aux ions Ti<sup>4+</sup> de la matrice de TiO<sub>2</sub> et, dans une moindre mesure, aux nanoclusters d'argent, déposés en faible quantité sur la surface. En plasma-catalyse, un effet de synergie est observé malgré la faible quantité d'argent contenue dans le matériau utilisé. Nous en avons déduit que certains processus physico-chimiques existant au sein du procédé diphasique peuvent permettre d'activer les nanoclusters d'argent déposés sur le matériau Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

Afin de comprendre comment ces sites actifs peuvent potentiellement être activés, nous avons étudié l'adsorption de composés majoritairement présents dans la phase homogène :  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ . Les capacités d'adsorption mesurées, et plus particulièrement de d'adsorption irréversible, ont montré que l'affinité de l'acétaldéhyde avec la surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  est environ 10 fois supérieure à celle de  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ .

En outre, l'analyse de l'état de surface par DRIFTS (Diffuse-Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) durant l'adsorption de ces différents composés a mis en évidence le fait qu'à température ambiante, la surface est uniquement réactive vis-à-vis de l'acétaldéhyde. Cette réactivité permet d'initier la décomposition de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  sur la surface. En effet, nous avons observé la présence de crotonaldéhyde, d'acétone et d'espèces carboxylates en phase adsorbée. Ces espèces sont formées une fois la saturation atteinte ( $t_{\text{sat}} < 30$  min), avec ou sans prétraitement thermique du matériau  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . En l'occurrence, suite aux mesures réalisées sur une surface non prétraitée thermiquement, nous avons identifié les espèces bicarbonates en phase adsorbée. Ces composés peuvent être formés dès lors que des groupements hydroxyles sont présents. **Néanmoins, malgré la mise en évidence d'une réactivité de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , aucune minéralisation de ce composé en  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  n'a été observée à température ambiante.**

Le fait que l'acétaldéhyde réagisse très peu sur la surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , à température ambiante, suggère que des phénomènes supplémentaires, s'ajoutant aux processus d'adsorption, ont lieu au sein du procédé diphasique et permettent de générer un effet de synergie. Parmi ces phénomènes, on peut considérer :

- Un apport de chaleur très localisé sur la surface : en effet, nous avons estimé une augmentation moyenne de la température des nanoclusters d'argent de 160 K durant l'utilisation du procédé diphasique ;
- L'interaction d'espèces à fort pouvoir oxydant avec la surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  : parmi les espèces générées par le plasma,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}^*$ , (etc.) peuvent diffuser vers la surface, s'y adsorber et potentiellement permettre de générer une réactivité vis-à-vis de la dégradation de l'acétaldéhyde.

Compte tenu de ces phénomènes, nous avons choisi d'étudier l'effet d'une augmentation de la température, ainsi que l'effet de l'ozone, sur la décomposition de l'acétaldéhyde en phase hétérogène.

Au cours des mesures de désorption en température de l'acétaldéhyde adsorbé sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , nous avons montré que les espèces présentes en phase adsorbée suite à l'adsorption de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  peuvent être décomposées sous la forme d'acétates, d'éthoxydes et de carbonates. En outre, une minéralisation partielle de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  en  $\text{CO}_2$  est observée à haute température. A partir de ces résultats, **une cinétique de la décomposition thermique de l'acétaldéhyde en phase adsorbée a été proposée. Cependant, une telle cinétique ne suffit pas pour expliquer l'effet de synergie observé au sein procédé diphasique plasma-catalyse, et l'efficacité qui en découle.**

Malgré une très faible réactivité de l’ozone en phase homogène, les études menées en phase hétérogène ont montré qu’en présence d’ozone, une décomposition plus poussée de l’acétaldéhyde a lieu sur la surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , à température ambiante. En effet, dans ces conditions expérimentales, en plus des composés issus de l’adsorption de  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , nous avons observé la formation de formaldéhyde, d’acide formique, d’acide acétique, d’acétates et de formiates sur la surface. Ces phénomènes de surface pourraient être dus à la formation d’un complexe  $\text{Ag}^+-\text{O}^-$  très réactif, issu de la décomposition de l’ozone sur les nanoclusters d’argent.

En outre, l’ozonation catalytique de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  s’accompagne de la formation de  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  en phase gazeuse, ainsi que de différents sous-produits secondaires oxygénés. Ces derniers sont identiques à ceux observés lors de la dégradation de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  par le procédé diphasique. Nous en avons donc déduit que la cinétique d’oxydation de l’acétaldéhyde par l’ozone sur  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  peut constituer une part importante de la cinétique se déroulant au sein du procédé plasma-catalyse.

Néanmoins, à travers un bilan carbone des procédés d’ozonation catalytique et plasma-catalyse, nous avons montré que **l’ozone seul n’est pas suffisant pour expliquer l’efficacité du procédé diphasique vis-à-vis de la minéralisation de l’acétaldéhyde.**

**Ainsi, l’étude des phénomènes de surface, réalisée au cours de cette thèse, a montré que l’effet de synergie, observé au sein du procédé diphasique plasma-catalyse, ne peut pas être réduit à une somme d’effets (adsorption + température + ozone) indépendants les uns des autres.** En conséquence, il nous semble indispensable d’introduire la phase plasma lors de l’étude des processus physico-chimiques pouvant avoir lieu en phase hétérogène. De telles études nécessitent l’utilisation d’instruments de mesure *in-situ*, permettant d’apporter des données supplémentaires pour comprendre la cinétique de dégradation de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  au sein du procédé plasma-catalyse.

Des résultats préliminaires ont d’ailleurs été obtenus suite à des expériences de TPR- $\text{H}_2$  *in-situ* au cours desquelles l’état d’oxydation de la surface  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  a été évalué après exposition à un plasma d’air synthétique. Ces résultats, comparés aux mesures de TPR- $\text{H}_2$  standards réalisées, ont montré **un changement de l’état d’oxydation de la surface, et notamment de l’argent, lorsqu’elle est soumise au plasma.** Ces résultats sont cohérents avec l’hypothèse selon laquelle l’interaction  $\text{Ag}/\text{O}_3$  peut entraîner la formation d’un complexe  $\text{Ag}^+-\text{O}^-$  très réactif à l’origine de la minéralisation de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  en  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ . Néanmoins, les autres espèces actives générées par la décharge ne peuvent pas être négligées et les données de la littérature laissent penser qu’elles peuvent avoir un impact considérable sur le matériau catalytique et le plasma.

Considérant l’ensemble des résultats obtenus, plusieurs perspectives peuvent être envisagées pour compléter ce travail de thèse :

- L’étude de **l’interaction plasma/surface/acétaldéhyde** par des mesures DRIFTS *in-situ* : compte tenu du nombre important d’espèces générées au sein de la décharge, cette étude

devrait probablement être envisagée de façon globale et comparée aux études sans plasma, notamment à celle réalisées au cours de ce travail. En outre, afin de déterminer la contribution des espèces nitrées (ou oxygénées, respectivement), nous pouvons proposer de fragmenter une telle étude en considérant, dans un premier temps, un plasma d'azote pur (ou d'oxygène pur, respectivement) ;

- L'étude approfondie des **modifications ayant lieu sur la surface et au sein de la décharge lors de la mise en contact d'Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> avec le plasma** : une telle étude peut notamment passer par des expériences de TPR/H<sub>2</sub> suite à l'oxydation de la surface par O<sub>3</sub> ou des espèces stables telles que les NO<sub>x</sub>, ou encore, après exposition à un plasma d'azote pur ;
- L'étude des **phénomènes pouvant être à l'origine d'une plus grande sélectivité en CO qu'en CO<sub>2</sub>** lorsque l'intégralité de l'acétaldéhyde est dégradée par le procédé diphasique : pour cela, l'étude de l'oxydation de CO et l'étude de la dissociation de CO<sub>2</sub> par un plasma d'air synthétique pourront, notamment, être menées ;
- L'étude de **l'effet des NO<sub>x</sub> sur la décomposition de l'acétaldéhyde** en phase hétérogène : une telle étude permettrait, notamment, d'estimer l'importance des processus physico-chimiques mis en jeu lors de l'oxydation de CH<sub>3</sub>CHO par NO et NO<sub>2</sub> par rapport à ceux identifiés en ozonation catalytique. En outre, elle permettrait de proposer une cinétique de formation des espèces nitrées détectées en phase gaz en sortie de réacteur plasma-catalyse.

## Références

[1] C. Klett, Etude de la dégradation d'un Composé Organique Volatil modèle, l'acétaldéhyde, par des procédés diphasiques utilisant des techniques de décharges électriques non-thermiques à pression atmosphérique couplées à un lit fixe, Thèse de doctorat en Génie des Procédés, Université Paris 13, 2011.

[2] Z. Jia, Elaboration des matériaux composites nanostructurés Ag, Au/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> pour la dépollution des effluents gazeux avec une activation par plasma, Thèse de doctorat en Génie des Procédés, Université Paris 13, 2013.

---

Ce travail de thèse s'intéresse aux phénomènes de surface ayant lieu lorsque l'on combine un procédé en phase homogène – contrôlé par la chimie d'un plasma non-thermique – et un procédé en phase hétérogène – contrôlé par la chimie ayant lieu à la surface d'un matériau nanostructuré Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> – lors de la dégradation de l'acétaldéhyde, CH<sub>3</sub>CHO.

Il a été montré que le procédé diphasique permet de convertir 100 % de l'acétaldéhyde à traiter avec une SIE de 168 J.L<sup>-1</sup> (soit une puissance de 280 mW). Dans ces conditions, CH<sub>3</sub>CHO est converti en CO<sub>x</sub> à plus de 60 %. Une telle efficacité n'est pas atteinte avec les procédés en phase homogène et en phase hétérogène seuls. Les processus se déroulant au sein du procédé diphasique mènent donc à une dégradation de CH<sub>3</sub>CHO autrement meilleure que l'ensemble des cinétiques mises en œuvre lors de l'utilisation des deux procédés seuls.

Afin de comprendre quels processus physico-chimiques permettent d'obtenir un tel effet de synergie, l'étude de l'interaction acétaldéhyde/surface a été initiée, par spectroscopie infrarouge à réflexion diffuse (DRIFTS), et constitue le cœur de ce travail de thèse. Une attention particulière a été portée à l'étude des modes d'adsorption de l'acétaldéhyde sur Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> en absence de plasma. Puis, l'effet de l'apport d'une source thermique et d'une espèce à fort pouvoir oxydant (l'ozone) sur l'acétaldéhyde présent en phase adsorbé a été évalué.

---

### **Study of the activation mechanisms of a nanostructured Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst into a non-thermal plasma during the decomposition of a model VOC: acetaldehyde**

---

This thesis investigates the surface phenomena which occur when combining a homogeneous phase process – governed by the chemistry of a non-thermal plasma – and a heterogeneous phase process – controlled by the chemistry taking place on the surface of a nanostructured Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> material – during acetaldehyde (CH<sub>3</sub>CHO) removal.

It has been shown that acetaldehyde can be removed up to 100 % with a 168 J.L<sup>-1</sup> SIE consumption, by using the diphasic process. In these conditions, CH<sub>3</sub>CHO is converted into 60 % of CO<sub>x</sub>. Such efficiency is not achieved when using the homogeneous and heterogeneous phase processes alone. Thus, the physico-chemical phenomena occurring in the diphasic process allow a higher CH<sub>3</sub>CHO removal compared to the whole kinetics involved in the homogeneous and heterogeneous phase processes alone.

So as to understand which physico-chemical processes are involved in this synergistic effect, the study of the acetaldehyde/surface interaction has been started, by Diffuse-Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS), in this thesis. The acetaldehyde adsorption modes on the Ag/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> surface, without plasma, have been pointed out. Moreover, the effect of bringing a thermal energy source or an oxidizing species (like ozone) on adsorbed acetaldehyde has been evaluated.

---

Discipline : Génie des Procédés

---

Mots clés : acétaldéhyde, décharge à barrière diélectrique, matériau nanostructuré, procédé diphasique plasma-catalyse, spectroscopie DRIFT

Keywords: acetaldehyde, dielectric barrier discharge, DRIFT spectroscopy, nanostructured material, plasma-catalysis diphasic process

---

Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux, LSPM-CNRS, UPR 3407 – Université Paris 13 – Sorbonne Paris Cité – 99 avenue Jean-Baptiste Clément 93430 Villetaneuse